

**TUNGSTEN OKSİT VE KATKILI TUNGSTEN OKSİT
İNCE FİLMLERİN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

126647

DOKTORA TEZİ
Esra ÖZKAN ZAYİM
(509952031)

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 04 Şubat 2002
Tezin Savunulduğu Tarih : 21 Haziran 2002

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Z. Fatma TEPEHAN
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Önder PEKCAN (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Mustafa ÜRGEN (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Ülker ONBAŞLI (M.Ü.)
Prof.Dr. Yani SKARLATOS (B.Ü.)

T. Tepahan
Önder Pekcan
Mustafa Uergen
Ülker Onbaşlı
Yani Skarlatos

HAZİRAN 2002

126647

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince bilgisi ve tecrübesi ile bana yardımcı olan tez danışmanım sayın Prof. Dr. Fatma Z. TEPEHAN ve Prof. Dr. Galip TEPEHAN'a teşekkür ederim. İnce Film Laboratuvarı'ndaki çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen tüm çalışma arkadaşlarıma da teşekkür ederim.

Deneysel ölçümlerimi aldığım ve tez çalışmalarımı tamamladığım NREL (National Renewable Energy Laboratory in Coloroda) laboratuvarı elemanlarına, sonsuz destekleri ile çalışmalarımı yönlendiren NREL Basic Science Direktörü Dr. Satyen K. Deb'e, Elektrokromik grup lideri Dr. Roland Pitts'e ve Edwin Tracy'e ve çalışma arkadaşlarım Dr. Ping Liu ve Dr. Se-Hee Lee'ye sonsuz teşekkürler.

Tezim boyunca her türlü desteği esirgemeyen aileme, sevgili eşim Ercüment Zayim'e ve yaşamımın her döneminde desteğini benden esirgemeyen sevgili anneme teşekkür ederim.

Esra ÖZKAN ZAYİM

Şubat 2002

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	xvi
ÖZET	xvii
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	6
2.1 İNCE FİLM OPTİĞİ	6
2.1.1 Soğurucu Ortam	6
2.1.2 Saydam Bir Ortamda Işığın Yansıması ve Geçirmesi	8
2.1.3 Absorblayıcı Bir Ortamın Yüzeyinden Yansıma	11
2.1.4 Tek Bir Filmden Işığın Yansıması ve Geçışı (Toplama Metodu)	13
2.2 İnce Film Kaplama Yöntemleri	17
2.2.1 Buharlaştırma	18
2.2.2 Elektro Kaplama (Elektrodepozisyon)	19
2.2.3 Sol-jel Yöntemi	20
2.3 SWANEPOEL YÖNTEMİ	26
2.3.1 Swanepoel Yöntemi ile Film Kalınlığı ve Optik Sabitlerin Hesaplanması	27
2.4 ELEKTROKROMİZM	31
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	36
3.1 Taşıyıcılar ve Temizliği	36
3.2 Filmlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler	37

3.3	Sol-jel Yöntemi Kullanılarak Hazırlanmış Filmler	37
3.3.1	Tungsten Oksit Filmler	38
3.3.2	Titanyum Oksit Katkılı Tungsten Oksit Filmler	62
3.3.3	Vanadyum Oksit Katkılı Tungsten Oksit Filmler	76
3.3.4	Zirkonyum Oksit Katkılı Tungsten Oksit Filmler	80
3.4	Sol-jel Yöntemi Kullanılarak Kaplanmış Tungsten Oksit ve Gözenekli (mesoporous) Tungsten Oksit Filmler	92
3.4.1	3.4.1. BASF Pluronic P ₁₂₃ (p ₁) Blok Kopolimeri Kullanılarak Hazırlanmış Gözenekli Tungsten Oksit Filmler	92
3.4.2	3.4.2. Farklı Tip Polimerler Kullanılarak Hazırlanmış Gözenekli (mesoporous) Tungsten Oksit Filmler	109
3.5	Elektrodepozisyon Tekniği Kullanılarak Hazırlanmış Tungsten Oksit ve Gözenekli Tungsten Oksit Filmler	124
3.5.1	H ₂ O ₂ ve Toz W Metali Kullanılarak Elektrodepozisyon Tekniğiyle Tungsten Oksit ve Gözenekli Tungsten Oksit Filmlerin Hazırlanması	126
3.5.2	Yeni Geliştirilen Elektrodepozisyon Tekniğiyle WO ₃ ve Gözenekli WO ₃ Filmlerin Hazırlanması	142
3.6	Buharlaştırma Yöntemi ile Kaplanmış Tungsten Oksit Filmler	147
3.6.1	Elektrokromik Amorf ve Kristal Tungsten Oksit Filmlerin Kıyaslanması	147
3.6.2.	Elektrokromik Cihaz (ECD) Yapımı	158
4.	SONUÇLAR	162
	KAYNAKLAR	169
	ÖZGEÇMİŞ	174

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1 EC tabaka olarak kullanılan geçiş metallerinin renklenme özellikleri	33
Tablo 3.1 Tungsten oksit filmlerin farklı kaplama hızlarındaki kalınlıkları	40
Tablo 3.2 4000 dev/dak. kaplama hızında kaplanmış filmlerin kalınlıkları	40
Tablo 3.3 $\lambda=650$ nm dalgaboyunda titanyum oksit katkılı tungsten oksit filmlerin renklenme etkinliği değerleri	69
Tablo 3.4 %10 mol titanyum oksit katkılı WO_3 filmlerin atomik konsantrasyonu	70
Tablo 3.5 %1 - % 15 mol titanyum oksit katkılı tungsten oksit filmlerin atomik konsantrasyonu ve W/Ti oranı	70
Tablo 3.6 Bu çalışma da kullanılan tungsten oksit malzemelerin özeti	94
Tablo 3.7 650 nm dalgaboyunda tungsten oxide filmlerin renklenme etkinliği	109
Tablo 3.8 650 nm dalgaboyunda tungsten oksit filmlerin renklenme etkinliği	123
Tablo 3.9 Bu çalışma da hazırlanan tungsten oksit malzemelerin özeti	129
Tablo 3.10 Tungsten oksit filmlerin farklı ısıtım işlem sıcaklıklarındaki bant aralıkları	153

ŞEKİL LİSTESİ

		<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1	Sınır bölgesindeki gelen, geçen ve yansıyan EM dalga	9
Şekil 2.2	Bir filme gelen ışığın çoklu yansıma ve geçişleri	14
Şekil 2.3	İnce film hazırlama yöntemlerinin sınıflandırılması	17
Şekil 2.4	Daldırarak film kaplama yönteminin aşamaları	24
Şekil 2.5	Döndürerek film kaplama yönteminin aşamaları	25
Şekil 2.6	Taşıyıcı üzerine kaplı ince film sistemi	27
Şekil 2.7	Geçirgenliğin dalgaboyuna göre değişimi grafiği	28
Şekil 2.8	Elektrokromik cihazın şematik gösterimi	34
Şekil 3.1	Tungsten oksit ve geçiş metal oksit katkılı tungsten oksit sollerinin hazırlanması	39
Şekil 3.2	Döndürme kaplama metodu ile 1000-4000 dev/dak. kaplama hızlarında hazırlanmış WO_{3-x} filmlerin dalgaboyuna karşı geçirgenlik ve yansıma eğrileri	41
Şekil 3.3	Tungsten oksit filmlere Li^+ iyonu enjekte edildikten sonra foton enerjisine karşı soğurma eğrisi	41
Şekil 3.4	İki farklı sıcaklıkta, 4000 dev/dak. kaplama hızında 7 katman olarak kaplanmış filmlerin dalgaboyuna karşı geçirgenlik ve yansıma eğrileri	42
Şekil 3.5	1000-4000 dev/dak. döndürme hızlarında 5 katman olarak kaplanmış tungsten oksit ince filmlerin dalgaboyuna (λ) karşı kırma indisi (n) değişimi.	43
Şekil 3.6	Döndürme kaplama yöntemi ile 4000 dev/dak. hızında 3, 5 ve 7 katman olarak hazırlanan filmlerin dalgaboyu geçirgenlik ve yansıma eğrileri verilmiştir.	44
Şekil 3.7	4000 dev/dak. döndürme hızlarında 3,5 ve 7 katman olarak kaplanmış ince filmlerin dalgaboyuna karşı kırma indisi değişimi	44

Şekil 3.8	4000 dev/dak. döndürme hızlarında 150 ve 400°C sıcaklıklarında ısıtıl işlem uygulanmış ince filmlerin dalgaboyuna karşı kırma indisi değişimi	45
Şekil 3.9	Farklı devir hızlarında kaplanmış filmlerin geçirgenlik - dalgaboyu grafiği (a) 1000 dev/dak. (b) 2000 dev/dak.	46
Şekil 3.10	WO ₃ filmlerde ölçülen ve teorik olarak hesaplanan kırma indisi değerlerinin dalgaboyuna göre değişimleri (a) 1000 dev/dak. hızda kaplanmış filmler (b) 2000 dev/dak. hızda kaplanmış filmler.	47
Şekil 3.11	(a) Tungsten oksit filmler için potansiyel adımlarındaki elektriksel akım cevabı (b) Tungsten oksit filmlerin zamanın fonksiyonu olarak geçirgenlik eğrisi ($\lambda = 650$ nm)	48
Şekil 3.12	Tungsten oksit filmler için tipik dönüşümlü voltametri eğrisi.	49
Şekil 3.13	1000 dev/dak. devir hızında kaplanmış filmlerin farklı tarama hızlarında (10-100 mV/s) alınmış dönüşümlü voltametri eğrileri.	50
Şekil 3.14	2000 dev/dak. devir hızında kaplanmış filmlerin farklı tarama hızlarında (10-100 mV/s) alınmış dönüşümlü voltametri eğrileri.	50
Şekil 3.15	3000 dev/dak. devir hızında kaplanmış filmlerin farklı tarama hızlarında (10-100 mV/s) alınmış dönüşümlü voltametri eğrileri.	51
Şekil 3.16	4000 dev/dak. devir hızında kaplanmış filmlerin farklı tarama hızlarında (10-100 mV/s) alınmış dönüşümlü voltametri eğrileri.	51
Şekil 3.17	1000–4000 dev/dak. devir hızlarında kaplanmış filmlerin dönüşümlü voltametri eğrileri (tarama hızı:10mV/s).	52
Şekil 3.18	4000 dev/dak. devir hızında kaplanmış filmlerin 400-450°C-2 saat ısıtıl işlem uygulanmış filmlerin CV eğrileri (tarama hızı: 10 mV/s, 1 M LiClO ₄ /PC)	53
Şekil 3.19	3000 dev/dak. devir hızında kaplanmış filmlerin 200 çevrim boyunca alınmış dönüşümlü voltametri eğrileri (10 mV/s).	53
Şekil 3.20	Tungsten oksit ince filmlerin $\lambda=650$ nm dalgaboyunda alınmış geçirgenlik zaman grafiği.	54

Şekil 3.21	4000 dev/dak. kaplama hızında kaplanmış filmlerin farklı tarama hızlarında alınmış dönüşümlü voltametri eğrileri (0.1 M H ₂ SO ₄).	56
Şekil 3.22	Tungsten oksit filmlerinin oda sıcaklığında, 300°C ve 400°C'de 2 saat süreyle ısıtılma işlemi uygulandıktan sonra alınan X-ışını difraktometre sonuçları	57
Şekil 3.23	WO _{3-x} filmlerin direnç ve mobilite değerleri	59
Şekil 3.24	4000 dev/dak. hızla kaplanmış filmlerin AFM fotoğrafları (a) 3 katman (b) 5 katman (c) 7 katman	60
Şekil 3.25	4000 dev/dak. kaplama hızında 7 katman olarak hazırlanmış filmlerin 3 boyutlu AFM fotoğrafı	60
Şekil 3.26	4000 dev/dak. kaplama hızında 5 katman olarak kaplanmış filmlerin kalınlık ölçümü için yüzey profilometreleri	61
Şekil 3.27	%5 mol titanyum oksit katkılı tungsten oksit filmlerin kalınlık ölçümü	64
Şekil 3.28	Titanyum oksit katkılı tungsten oksit filmlerin SEM fotoğrafları %1 mol, %5 mol, %10 mol, %15 mol TiO ₂ katkılı WO ₃ filmler	65
Şekil 3.29	Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış WO ₃ -TiO ₂ filmlerin 400°C'de ısıtılma tabi tutulduktan sonra çekilmiş XRD grafikleri (A) %1 mol (B) %5 mol (C) %10 mol (D) %15 mol TiO ₂ katkılı filmler	66
Şekil 3.30	%1 mol TiO ₂ katkılı tungsten oksit filmlerin 1000 çevrim boyunca alınmış dönüşümlü voltametri eğrileri	67
Şekil 3.31	%10 mol TiO ₂ katkılı tungsten oksit filmlerin 1000 çevrim boyunca alınmış dönüşümlü voltametri eğrileri	67
Şekil 3.32	%1 ve %10 mol TiO ₂ katkılı tungsten oksit filmlerin farklı çevrimlerin sonunda alınmış dönüşümlü voltametri eğrileri	68
Şekil 3.33	Titanyum oksit katkılı tungsten oksit filmlerin zamana karşı geçirgenlik eğrileri	68
Şekil 3.34	%10 mol titanyum oksit katkılı tungsten oksit filmlerin XPS ölçümü alınan bölgelerinin numaralanmış olarak gösterimi	69
Şekil 3.35	WO ₃ -TiO ₂ %1 (sputter 2 min 1 keV) filmlerin XPS sonuçları	71

Şekil 3.36	WO ₃ -TiO ₂ %15 (sputter 1 min 1 keV) filmlerin XPS sonuçları	71
Şekil 3.37	%1 mol titanyum oksit katkılı tungsten oksit filmlerin farklı ısıtım işlem sıcaklıklarının uygulandıktan sonra alınmış geçirgenlik ve yansıma eğrileri	72
Şekil 3.38	%1 titanyum oksit katkılı tungsten oksit filmlerin farklı ısıtım işlem sıcaklıkları uygulandıktan sonra alınmış dalgaboyuna karşı kırma indisi değerleri	73
Şekil 3.39	%1 titanyum oksit katkılı tungsten oksit filmlerin farklı ısıtım işlem sıcaklıkları uygulandıktan sonra alınmış dalgaboyuna karşı söndürme katsayısı	73
Şekil 3.40	%10 titanyum oksit katkılı tungsten oksit filmlerin farklı ısıtım işlem sıcaklıkları uygulandıktan sonra alınmış geçirgenlik ve yansıma eğrileri	74
Şekil 3.41	%10 titanyum oksit katkılı tungsten oksit filmlerin farklı ısıtım işlem sıcaklıkları uygulandıktan sonra alınmış dalgaboyuna karşı kırma indisi değerleri	74
Şekil 3.42	% 50 Vanadyum oksit katkılı tungsten oksit filmlerin CV eğrileri (a) 10 mV/s (b) 10, 25, 50, 100 mV/s tarama hızlarında	77
Şekil 3.43	Farklı potansiyel aralıklarında taranmış Vanadyum oksit katkılı tungsten oksit (% 50) filmlerin CV eğrileri (50 mV/s tarama hızında)	78
Şekil.3.44	(a) Vanadyum katkılı tungsten oksit filmlerinin (%50) voltaj adımına karşı akım cevabını gösteren (I-t) eğrileri (b) filmlerin zamanın fonksiyonu olarak geçirgenlik eğrileri	78
Şekil 3.45	SEM fotoğrafları (a) tungsten oksit filmler (b) vanadyum oksit-tungsten oksit (1:1) filmler	79
Şekil 3.46	400°C ısıtım işlem sıcaklığında 1 saat süreyle ısıtım işlem uygulanmış filmlerin XRD grafikleri (a) WO ₃ -VO ₂ (% 20) (b) WO ₃ (c) WO ₃ -VO ₂ (% 50)	80
Şekil 3.47	Sol-jel yöntemi ile kaplanmış zirkonyum katkılı tungsten oksit filmlerin farklı ısıtım işlem sıcaklıklarına tabi tutulduktan sonra çekilmiş SEM fotoğrafları (a) 200°C (b) 300°C (c) 400°C (d) 500°C	83

Şekil 3.48	Filmlerin SEM fotoğrafları (a) 9 katman olarak kaplanmış 100°C'de ısıtıl işlem uygulanmış zirkonyum oksit film (b) 7 katman olarak kaplanmış 100°C'de ısıtıl işlem uygulanmış tungsten oksit film	84
Şekil 3.49	300°C'de ısıtıl işlem uygulandıktan sonra çekilmiş XRD grafikleri (a) hacimce %10 (b) hacimce % 30 zirkonyum katkılı tungsten oksit filmler	85
Şekil 3.50	%10 zirkonyum katkılı tungsten oksit filmlerin 400°C'de XRD grafiği	85
Şekil 3.51	Zirkonyum katkılı tungsten oksit filmlerin 500°C'de alınmış XRD grafikleri (a) % 10 WO ₃ -ZrO ₂ (b) % 30 WO ₃ -ZrO ₂	86
Şekil 3.52	Tungsten oksit filmlerinin 400°C'de ısıtıl işlem uygulandıktan sonra alınmış XRD sonuçları	87
Şekil 3.53	%10 zirkonyum katkılı tungsten oksit filmlerin farklı ısıtıl işlem sıcaklıkları uygulandıktan sonra alınmış CV eğrileri (tarama hızı: 10 mV/s)	88
Şekil 3.54	Zirkonyum katkılı tungsten oksit filmlerin farklı tarama hızlarında alınmış CV eğrileri	88
Şekil 3.55	Farklı ısıtıl işlem sıcaklıkları uygulanmış WO ₃ -ZrO ₂ ve WO ₃ filmlerin dalgaboyuna karşı (a) geçirgenlik spektrumu (b) kırma indisi değerleri	89
Şekil 3.56	Döndürme kaplama metodu ile kaplanmış WO ₃ ve WO ₃ -ZrO ₂ filmlerinin h _v 'ye karşı ($\alpha h\nu$) ^{1/2}	90
Şekil 3.57	(a) 300°C (b) 400°C ısıtıl işlem sıcaklıkları uygulandıktan sonra deneysel ve teorik olarak hesaplanmış WO ₃ -ZrO ₂ filmlerinin dalgaboyuna karşı kırma indisi değerleri	91
Şekil 3.58	WO ₃ filmlerin FTIR spektrumları (a) cam taşıyıcılar üzerine kaplanmış s _{1_300} , s _{1_uv} ve s _{1_RT} (b) cam taşıyıcılar üzerine kaplanmış p _{1_300} , p _{1_uv} ve p _{1_RT} (c) Saydam iletken cam taşıyıcılar üzerine kaplanmış s _{1_uv} ve p _{1_uv}	95
Şekil 3.59	(a) 300°C'de 2 saat süreyle ısıtıl işlem uygulanmış s _{1_300} ve p _{1_300} filmlerin XRD spektrumları (b) 350°C'de 2 saat süreyle ısıtıl işlem uygulanmış s _{1_350} ve p _{1_350} filmlerin XRD spektrumları (c) 400°C'de ısıtıl işlem uygulanmış s _{1_400} ve p _{1_400} filmlerin XRD spektrumları	97
Şekil 3.60	Tungsten oksit ince filmlerin Raman Spektrumları : (a) oda sıcaklığında (s ₁), (b) p _{1_uv} , (c) s _{1_300} , (d) p _{1_300}	98

Şekil 3.61	(a-c) UV aydınlatma (UV illumination) işlemi kullanılarak uzaklaştırılmış p_1 “surfactant”lı gözenekli tungsten oksit filmlerin TEM fotoğrafları	99
Şekil 3.62	AFM fotoğrafları (a, b) standart sol-jel yöntemiyle kaplanmış tungsten oksit filmler, s_{1_300} (c, d) ısıtılarak uzaklaştırılmış (calcination) p_{123} surfactant'lı gözenekli tungsten oksit filmler, p_{1_300}	100
Şekil 3.63	AFM fotoğrafları (a) s_{1_uv} (b) p_{1_uv}	100
Şekil 3.64	SEM fotoğrafları (a) s_{1_300} (b) p_{1_300}	101
Şekil 3.65	(a, b) s_{1_uv} filmlerin ellipsometre kullanılarak elde edilmiş optik sabitleri	101
Şekil 3.66	(a, b) p_{1_uv} filmlerin ellipsometre kullanılarak elde edilmiş optik sabitleri	102
Şekil 3.67	Isıl işlem ve uv işlem uygulanmış filmlerin geçirgenlik spektrumları	103
Şekil 3.68	Isıl işlem ve uv işlem uygulanmış filmlerin dalgaboyuna karşı kırma indisi değerleri	104
Şekil 3.69	s_{1_300} ve p_{1_300} filmlerinin 10mV/s tarama hızında alınmış dönüşümlü voltametri eğrileri 1 °C/dak. (ramp rate) hızla ısıtılarak sıcaklığı artırılmıştır	104
Şekil 3.70	(a) s_{1_uv} ve p_{1_uv} filmlerinin 10 mV/s tarama hızında alınmış CV eğrileri (b) “Extraction” yöntemi kullanılarak “surfactant”ı uzaklaştırılmış gözenekli tungsten oksit filmlerin 10 mV/s tarama hızında alınmış dönüşümlü voltametri eğrisi	105
Şekil 3.71	(a) s_{1_uv} ve p_{1_uv} filmlerinin voltaj adımına karşı akım cevabını gösteren (I-t) eğrileri (b) s_{1_uv} ve p_{1_uv} filmlerinin zamanın fonksiyonu olarak geçirgenlik eğrileri	106
Şekil 3.72	(a) Standart sol-jel tungsten oksit filmlerin, s_{1_uv} farklı tarama hızlarında alınmış dönüşümlü voltametri eğrileri (b) Gözenekli tungsten oksit filmlerin, p_{1_uv} farklı tarama hızlarında alınmış dönüşümlü voltametri eğrileri	108
Şekil 3.73	Oda sıcaklığında cam taşıyıcı üzerine kaplanmış standart ve gözenekli WO_3 filmlerin FTIR spektrumları	111

- Şekil 3.74** Cam taşıyıcı üzerine kaplanmış WO₃ filmlerin FTIR 111
spektrumları (a) s_{1_300}, s_{1_uv} ve s_{1_RT} (b) p_{1_300}, p_{1_uv}
ve p_{1_RT} (c) p_{2_300}, p_{2_uv} ve p_{2_RT} Şekil 3.128 Cam
taşıyıcı üzerine kaplanmış WO₃ filmlerin FTIR spektrumları
(d) p_{3_300}, p_{3_uv} ve p_{3_RT} (e) p_{4_300}, p_{4_uv} ve p_{4_RT}
- Şekil 3.75** s_{1_uv}, p_{1_uv} ve p_{4_uv} filmlerin geçirgen ve iletken cam 114
taşıyıcılar üzerine kaplanmış WO₃ filmlerinin FTIR
spektrumları
- Şekil 3.76** (a) 350°C’de 2 saat süreyle ısıtılmış s_{1_350}, 115
p_{1_350}, p_{2_350}, p_{3_350}, p_{4_350} filmlerin XRD spektrumları
(b) 400°C’de 2 saat süreyle ısıtılmış s_{1_400},
p_{1_400}, p_{2_400}, p_{3_400}, p_{4_400} filmlerin XRD
spektrumları
- Şekil 3.77** Gözenekli tungsten oksit filmlerin TEM fotoğrafları (a) 116
p_{1_uv} (b) p_{2_uv} (c) p_{3_300} (d) p_{4_uv}
- Şekil 3.78** Isıl işlem uygulanarak (calcination)“surfactant” 117
uzaklaştırılmış filmlerin SEM fotoğrafları (a) s_{1_300} (b)
p_{1_300} (c) p_{2_300} (d) p_{3_300} (e) p_{4_300}
- Şekil3.79** Isıl işlem uygulanmış s_{1_300}, p_{1_300}, p_{2_300}, p_{3_300}, 119
p_{4_300} ve p_{4_uv} tungsten oksit filmlerin AFM fotoğrafları
- Şekil 3.80** (a) s_{1_uv}, p_{1_uv}, p_{2_uv}, p_{3_uv} filmlerin ellipsometre 121
kullanılarak ölçülmüş dalgaboyuna karşı kırma indisi
değerleri (b) s_{1_uv}, p_{1_uv}, p_{2_uv}, p_{3_uv} filmlerin
ellipsometre kullanılarak ölçülmüş dalgaboyuna karşı
söndürme katsayısı değerleri
- Şekil 3.81** s_{1_300}, p_{1_300}, p_{2_300}, p_{3_300}, p_{4_300_350} filmlerinin 122
10mV/s tarama hızında alınmış CV eğrileri
- Şekil 3.82** Elektrodepozisyon yöntemi ile hazırlanmış tungsten oksit 127
filmlerin akış diagramı
- Şekil 3.83** (a, b) 30 dakika süreyle ethanol içine daldırılarak 128
(extraction) uzaklaştırılmış %5 p₁₂₃ surfactant’lı filmlerin
TEM fotoğrafları
- Şekil 3.84** Li⁺ iyonları kullanılarak 10 mV/s tarama hızında alınmış 130
CV eğrileri (a) elt_s (b) elt_s_{uv}
- Şekil 3.85** Elektrodepozisyon yöntemiyle kaplanmış filmlerin, elt_s (a) 131
voltaj adımına karşı akım cevabını gösteren (I-t) eğrisi (b)
zamanın fonksiyonu olarak geçirgenlik (T-t) eğrisi

Şekil 3.86	UV aydınlatma işlemi uygulanmış filmlerin, elt_{suV} CV eğrileri alınırken 650 nm dalgaboyunda zamana karşı geçirgenlik grafiği	133
Şekil 3.87	Elektrodepozisyon yöntemiyle kaplanmış filmlerin I-t zaman grafiği; elt_{sLi} ve elt_{p5Li} filmler	134
Şekil 3.88	(a) Elektrodepozisyon yöntemiyle ITO taşıyıcılar üzerine kaplanmış standart tungsten oksit filmlerin, elt_{sH} (b) elt_{p5H} filmlerin (c) elt_{p10H} filmlerin 0.1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı tarama hızlarında alınmış CV eğrileri	135
Şekil 3.89	Elektrodepozisyon yöntemiyle kaplanmış standart tungsten oksit filmlerin (a) voltaj adımına karşı akım cevabını gösteren (I-t) eğrileri (b) zamanın fonksiyonu olarak geçirgenlik (T-t) eğrileri	137
Şekil 3.90	Elektrodepozisyon yöntemiyle kaplanmış gözenekli tungsten oksit filmlerin, elt_{p5} (c) I-t eğrisi alınırken alınmış eğrileri	138
Şekil 3.91	Elektrodepozisyon yöntemiyle kaplanmış gözenekli tungsten oksit filmlerin elt_{p10} , I-t eğrisi alınırken alınmış zamanın fonksiyonu olarak geçirgenlik (T-t) eğrileri	139
Şekil 3.92	0.1 M H_2SO_4 çözeltisi içinde 50 mV/s tarama hızında elt_{s} , elt_{p5H} ve elt_{p10H} filmlerinin CV eğrileri	139
Şekil 3.93	0.1 M H_2SO_4 çözeltisi içinde 50 mV/s tarama hızında elt_{p20H} filminin CV eğrisi (b) I-t eğrisi alınırken, alınmış zamanın fonksiyonu olarak geçirgenlik (T-t) eğrileri	140
Şekil 3.94	0.1 M H_2SO_4 çözeltisi içinde 50 mV/s tarama hızında elt_{p20H} filminin zamanın fonksiyonu olarak geçirgenlik (T-t) eğrileri	140
Şekil 3.95	1 M $\text{LiClO}_4/\text{PC} + \text{H}_2\text{O}$ çözeltisi içinde elt_{sHLi} , $\text{elt}_{\text{p5HLi}}$ ve $\text{elt}_{\text{p10HLi}}$ filmlerinin CV eğrileri (a) 50 mV/s (b) 200 mV/s	141
Şekil 3.96	Yeni geliştirilen elektrodepozisyon tekniğiyle hazırlanmış tungsten oksit filmlerin SEM fotoğrafları	143
Şekil 3.97	Yeni geliştirilen elektrodepozisyon tekniğiyle hazırlanmış gözenekli tungsten oksit filmlerin SEM fotoğrafları	143
Şekil 3.98	Standart ve p_{123} surfactant katkılı filmlerin FTIR sonuçları	144

- Şekil 3.99** Yeni geliştirilen elektrodpozisyon kaplama tekniğiyle hazırlanmış filmlerin 1 M LiClO₄/PC çözeltisi içinde farklı tarama hızlarında alınmış CV eğrileri 144
- Şekil 3.100** Yeni geliştirilen elektrodpozisyon kaplama tekniğiyle hazırlanmış filmlerin 0.1 M H₂SO₄ çözeltisi içinde farklı tarama hızlarında alınmış CV eğrileri 145
- Şekil 3.101** Yeni geliştirilen elektrodpozisyon kaplama tekniğiyle hazırlanmış gözenekli tungsten oksit filmlerin 1 M LiClO₄/PC çözeltisi içinde, farklı tarama hızlarında alınmış CV eğrileri 146
- Şekil 3.102** Yeni geliştirilen elektrodpozisyon kaplama tekniğiyle hazırlanmış standart ve gözenekli filmlerin 1 M LiClO₄/PC çözeltisi içinde alınmış CV eğrileri (tarama hızı: 10 mV/s) 146
- Şekil 3.103** Paslanmaz çelik üzerine kaplandıktan sonra farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemi tabi tutulmuş tungsten oksit ince filmlerin XRD grafikleri: (a) oda sıcaklığı (RT), (b) 350, (c) 385, (d) 390, (e) 400 ve (f) 450°C 149
- Şekil 3.104** Tungsten oksit ince filmlerin farklı sıcaklıklardaki Raman Spektrumları: (a) oda sıcaklığı, (b) 350, (c) 385, (d) 390, (e) 400 ve (f) 450°C 150
- Şekil 3.105** (a) Oda sıcaklığında (RT) ve 450°C'de WO₃ filmlerin dalgaboyuna göre geçirgenlik spektrumları (b) Oda sıcaklığında (RT) ve 450°C'de WO₃ filmlerin dalgaboyuna göre yansıma spektrumları 151
- Şekil 3.106** Farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemi uygulandıktan sonra lityum enjekte (doped) edilmiş WO₃ filmlerin soğurma spektrumu (□) oda sıcaklığı, (○) 350, (Δ) 385, (▽) 390, (◇) 400, (+) 450°C 152
- Şekil 3.107** Farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemi uygulanmış tungsten oksit filmlerin renklenme etkinliği spektrumundaki pik pozisyonu değerleri (Ep) 154
- Şekil 3.108** Optik soğurma spektrumunun dekonvolusyonu (a) oda sıcaklığı (b) 350°C (c) 385 °C sıcaklıklarında. Alan oranları (I/II) değerleri de grafiklerde verilmiştir 154
- Şekil 3.109** Farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemi uygulanmış tungsten oksit filmlerin dönüşümlü voltametri (CV) grafikleri: Oda sıcaklığında, 385°C'de ve 400°C sıcaklıklarda (1M LiClO₄/PC) 156

Şekil. 3.110 (a) Oda sıcaklığında (b) 385°C’de ısıtıl işlem uygulanmış (c) 157 400°C’de ısıtıl işlem uygulanmış tungsten oksit filmlerin dönüşümlü voltametrisi (tarama hızı: 10 mV/s)

Şekil 3.111 Buharlaştırma yöntemi ile hazırlanmış elektrokromik 161 cihazın (ECD) şematik gösterimi



SEMBOL LİSTESİ

η	Viskozite
u	Taşıyıcı hızı
x_{LV}	Sıvı-buhar yüzeyindeki gerilim
g	Yer çekimi ivmesi
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	Dalgaboyu
α	Soğurma katsayısı
s	Taşıyıcının kırma indisi
T_s	Taşıyıcının geçirgenliği
T	Geçirgenlik
R	Yansıtma
T_M	Geçirgenlik spektrumundaki maximum noktaları
T_m	Geçirgenlik spektrumundaki minimum noktaları

TUNGSTEN OKSİT VE KATKILI TUNGSTEN OKSİT İNCE FİLMLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Tungsten oksit filmler (WO_3) bugüne kadar üzerinde en çok çalışılan elektrokromik malzeme olmuştur. Tungsten oksit filmler gerilim uygulandığında tersinir olarak saydam halden mavi hale dönerler. Deb tarafından 1969'da ilk defa tungsten oksitin elektrokromik özellikleri rapor edildiğinden bu yana pek çok farklı elektrokromik malzeme farklı kaplama yöntemleri ile kaplanmıştır. Renklenme mekanizmasının esaslarını anlamak için tungsten oksit filmler en ideal malzemelerdir, çünkü; tungsten oksit filmler; termokromizm, fotokromizm ve elektrokromizm gibi çeşitli tiplerde renklenme özellikleri gösterirler; diğer elektrokromik malzemelerden çok daha detaylı çalışılmışlardır; bugüne kadar çalışılan çoğu elektrokromik cihazda en uygun optik fonksiyon gösteren tabaka olmuştur. Elektrokromik özellik gösteren diğer metal oksitlerin pek çoğunun fizik ve kimyası oldukça benzerdir; bu nedenlerle tungsten oksit filmler, optik olarak aktif tabakaların ana özelliklerini açıklayabilmek için güvenilir bir modeldir. Bütün bu nedenlerden ötürü tungsten oksit filmlere olan ilgi hala sürmektedir. Bugüne kadar tungsten oksit kadar iyi performans gösteren elektrokromik bir malzeme daha bulunamamıştır.

Özellikle son yıllarda elektrokromik tungsten oksit filmlerin hazırlama yöntemlerinin iyileştirilmesi üzerine dayalı pek çok çalışma yapılmıştır. Çünkü bilinen kaplama yöntemlerinin hepsi uygulama alanı açısından önemli olan, büyük alanların homojen kaplanması için uygun değildir. Elektrokromik tungsten oksit filmler binalarda (büyük pencere camlarında) ve arabalarda içerdeki ışık miktarını ve sıcaklığı regüle etmek için, güneş gözlüklerinde aktif optik filtre olarak veya araba aynaları, gösterge panoları, sensör veya dedektörler, yol işaret levhaları gibi değişik yansıtıcı sistemlerde kullanılabilirler.

Tungsten oksit filmler kaplama yöntemine ve kaplama parametrelerine bağlı olarak çok farklı elektriksel ve optik özellikler sergilemektedir. Bundan ötürü bu çalışmada farklı yöntemlerle filmler kaplanmış ve kaplama parametreleri değiştirilip tungsten oksit filmlerin yapısal, optik ve elektrokromik özellikleri araştırılmıştır. Deneysel kısmın üçüncü bölümünde filmler sol-jel yöntemlerinden olan döndürme yöntemi ile kaplanmıştır. Sol-jel yöntemi diğer kaplama yöntemlerine kıyasla daha basit, hızlı ve daha az malzeme kullanıldığı için ekonomiktir. Sol-jel yöntemi ile metal oksitleri birbirine karıştırarak kaplama yapmak mümkündür. Daha gözenekli filmler de

kolaylıkla elde edilmektedir. Bu avantajlarından ötürü sol-jel yöntemi ile tungsten oksit ve katkılı tungsten oksit filmler deneysel bölümün üçüncü kısımda tartışılmıştır. Bu kısımda sol-jel yöntemi ile katkısız olarak hazırlanan ve özellikleri araştırılan tungsten oksit filmlere farklı geçiş metal oksitler farklı miktarlarda katkılanarak sol-jel kaplı katkılı tungsten oksit filmler çalışılmıştır. Katkılı filmler hazırlanarak filmlerin özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Geçiş metal oksit ince filmlerinin pek çok ilgi çekici özelliği vardır. En önemli özelliklerinden birisi belli koşullar altında tersinir optik soğurma özelliğinin olmasıdır. Işığın soğurmasının, geçirgenliğinin ve yansımalarının kontrolü değişik potansiyel uygulamalar için çok önemlidir. Deb'in 1973'teki elektrokromik etki ile ilgili deneyinden sonra, bir çok elektrokromik madde değişik teknikler kullanılarak kaplanmıştır. Tungsten trioksit-metal oksit (MO_x) sistemleri üzerinde yapılan çalışmalar elektrokromik tungsten oksitin gelişmesini sağlamıştır. Elektrokromik karışımların kimyası ve yapısı kinetiklerini, tersinirliğini, renklenme etkinliğini ve yüklenme kapasitesini etkiler. Bu nedenle bu çalışmada tungsten oksit filmlere farklı geçiş metalleri katkılanarak filmlerin özellikleri incelenmiştir.

Vanadyum, titanyum ve zirkonyum oksit katkılı filmler hazırlanmış ve optik, yapısal, elektrokromik özellikleri farklı konsantrasyonlar ve ısı işlem sıcaklıklarına bağlı olarak araştırılmıştır. Tungsten oksit filmlere titanyum oksit katkılarak tersinirliğin iyileştirildiğini gösteren çalışmalar bulunmaktadır. Renklenme etkinliği az miktarda azalmış olsa da saf WO_3 filmlere kıyasla, WO_3-TiO_2 filmlerinin beş kat daha uzun ömürlü olduklarını gösteren çalışmalar vardır. Bu nedenle bu çalışmada farklı oranlarda TiO_2 katkılanarak hazırlanmış tungsten oksit filmlerin özellikleri araştırılmaya çalışılmıştır. Tungsten oksit filmlere farklı mol oranlarında titanyum oksit katkılanmış ve filmlerin karakterizasyonu yapılmıştır. Titanyum katkı oranının artırılması ile filmlerin kristalleşmesinin geciktirildiği gözlenmiştir. Bilindiği gibi amorf ve kristal filmlerin elektrokromik özellikleri farklılık göstermektedir. Amorf filmler daha yüksek yük yoğunluğu göstermektedir. Renk değişikliğinin cevap süresi elektrokromik malzemelerde iyonların difüzyon katsayısına bağlıdır. İyonların difüzyon katsayısı amorf malzemelerde kristal malzemelere göre çok daha hızlıdır, çünkü amorf malzemelerin yoğunluğu daha düşüktür. Eğer bir ince film daha düşük yoğunluğa sahipse göstergelerdeki cevap süresi (response speed) daha hızlıdır. Dolayısıyla filmlerin kristalleşme sıcaklığının geciktirilmesi EC özellikler açısından önemlidir. Bunun yanında tungsten oksit filmlerin renklenme etkinliği katkılı filmlerden daha iyidir. Titanyum katkı oranı arttıkça renklenme etkinliği değeri azalmıştır.

Vanadyum ve zirkonyum katkılı tungsten oksit filmler döndürme yöntemi ile hazırlanmıştır. Bu çalışmada sol-jel yöntemi kullanılarak tungsten trioksit-zirkonyum ve Vanadyum oksit filmleri kaplanmıştır. Katkılı metal oksit filmlerin sol-jel sentezi, kaplanması ve zirkonyum katkılı tungsten oksit filmlerin elektrokromik performansı araştırılmıştır. Tungsten oksit filmlere zirkonyum ve vanadyum oksit katkılanmanın etkisi detaylı olarak incelenmiştir.

Diğer taraftan bu çalışmada gözenekli tungsten oksit filmler hazırlanmış ve kaplanan filmlerin özellikleri araştırılmıştır. "Surfactant-templated mesoporous" malzemelerin keşfinden bu yana, templating metotlar geçiş metal oksitlerinde geniş olarak kullanılmaktadır. Gözenekli metal oksitler, katalizör, elektrokatalizör ve elektrokromik malzemelerde geniş olarak kullanılmaktadırlar. Uygulama açısından iyon giriş işlemi sırasında, gözenekli filmlerin geniş yüzey alanı sayesinde kinetik

performansını düzeltmesi beklenmektedir. Gözenekli tungsten oksit filmler döndürme ve elektrodepozisyon teknikleri ile başarı ile hazırlanmıştır. Sol-jel yöntemlerinden olan döndürme tekniği ile gözenekli filmler hazırlanmış ve standart tungsten oksit filmlerle kıyaslanmıştır. Gözenekli filmler dört farklı polimer kullanılarak döndürme yöntemi ile kaplanmıştır.

Bu bölümün ikinci aşamasında filmler elektrodepozisyon tekniği ile kaplanmış ve tek bir tip polimer kullanılarak gözenekli filmler hazırlanmıştır. Elektrodepozisyon tekniği geniş alanlı filmler oluşturma kolaylığının yanında en ekonomik kaplama yöntemlerinden biridir. Metal oksitlerin elektrodepozisyonla kaplamalarına karşı olan ilgi son zamanlarda daha da artmıştır. Çünkü elektrodepozisyon tekniği kullanıldığında hem metal oksit ikili sistemlerinde bazik nitratlar, bazik fosfatlar gibi farklı tip malzemeler kullanılabilen hem de kaplanacak malzemenin kalitesi artmaktadır. Elektrodepozisyon tekniği ile homojen filmler elde edilmiş ve film kalınlığının kontrol edilmesi kolay olmuştur. Gözenekli filmler elektrodepozisyon tekniği ile kolaylıkla hazırlanmıştır. Filmlerdeki polimer miktarı değiştirilerek gözenekli yapı değiştirilmiş ve EC özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bütün bu gözenekli filmler, filmlerin kinetik performansında iyileşmeye neden olmuştur. Filmlerin oksitlenmesi ve polimerin uzaklaştırılması literatürde kullanılan ısı işlem (calcination) ve etanol içine 30 dakika filmlerin daldırılması (extraction) yöntemleri ile başarılmıştır. Bunlara ilave olarak yeni geliştirilen UV aydınlatma metodu ile filmlerin oksitlenmesi ve polimerin filmlerden başarı ile uzaklaştırılması sağlanmıştır. Yeni elektrodepozisyon tekniği geliştirilmiş ve filmler az malzeme ile çok hızlı olarak ve homojen yapıda bu yeni geliştirilen metotla kaplanmıştır.

Elektroaktif malzemelerde “elektron-transfer” reaksiyonları, yeni optik soğurma bantları oluşturur. Bu olay bilindiği gibi “elektrokromizm” olarak adlandırılmaktadır. Lityum iyonlarının WO_3 filmlerine enjeksiyonu (insertion) ile optik soğurma bantındaki değişimle ilgili pek çok farklı açıklama yapılmıştır. Farklı mikroyapılardaki tungsten oksit filmlerin elektrokromik mekanizması ile ilgili pek çok model önerilmiştir. Düzenli bir yapıya sahip olmayan (disordered) filmlerde elektrokromik soğurulma “F-like renk merkezleri” ve “küçük polaron soğurulması (small polaron absorbtion)” ya da “intervalence geçiş” ile açıklanmıştır. Diğer taraftan, kristal tungsten oksit filmlerdeki temel renklenme mekanizması, “Drude serbest elektron soğurulma (Drude-like free electron absorption)” modeli ile açıklanmaktadır. Bu modellere rağmen hala bu mekanizmaların tam olarak anlaşılması için çözülmesi gereken bazı önemli noktalar vardır. Öte yandan WO_3 filmlere enjekte (insert) edilen Li^+ iyonları ile mikro yapının değişimi ve optik soğurulma (optik absorption) arasındaki ilişki tam olarak hala açık değildir. Bu çalışmanın diğer kısmında buharlaştırma tekniği kullanılarak tungsten oksit filmler kaplanmış ve filmlere sistematik olarak farklı ısı işlem sıcaklıkları uygulanarak filmlerin amorf ve kristal yapıda kalması sağlanmış ve bu şekilde tungsten oksit filmlerin elektrokromik mekanizması daha iyi anlaşılmasına çalışılmıştır.

Son olarak bu çalışmada elektrokromik katı cihaz buharlaştırma yöntemi ile kaplanmış ve Li iyonlarının katı elektrokromik cihazın aktif tungsten oksit elektrokromik tabakasına girmesi sağlanarak renklenme ve saydam hale gelmesi sağlanmıştır.

Bu çalışmaya konu olan elektrokromik tungsten oksit filmler sol-jel, elektrodepozisyon ve vakum buharlaştırma teknikleri kullanılarak hazırlanmıştır.

Tungsten oksit ve katkılı tungsten oksit filmler çalışılmış farklı kaplama parametreleri ve ısıt işlem sıcaklığına bağı olarak optik, yapısal ve elektrokromik özellikleri kayıt edilmiştir. Bu şekilde kaplama yöntemini ve parametrelerini değıştirerek optik ve yapısal özellikleri kontrol etmek mümkün olmuştur. Farklı geğış metal oksitler katkılamaak filmlerin yapısal özelliklerinde değışikliğe neden olmuştur. Gözenekli filmler, filmlerin kinetik performansında iyileşmeye neden olmuştur.



PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF TUNGSTEN OXIDE AND DOPED TUNGSTEN OXIDE THIN FILMS

SUMMARY

Tungsten oxide films are by far the most extensively studied electrochromic materials. They switch from transparent to blue upon application of a voltage. After Deb's report of electrochromic properties of tungsten oxide in 1969, various electrochromic materials have been produced from different deposition techniques. To understand and investigate the essential electrochromic coloration mechanism, a study of tungsten oxide films is an ideal choice. In this respect, tungsten oxide films exhibit different types of chromogenism such as thermochromism, photochromism and electrochromism. These films have been studied in much greater detail than any other chromogenic material and they represent the most relevant optically functioning layer in most electrochromic devices studied. The physics and chemistry of many other optically active oxides are fairly similar, so that tungsten oxide can serve as a more convenient model for elucidating salient properties of electrochromic materials in general. Because of these there has still been a great interest in tungsten oxide films. So far no material has been discovered that matches electrochromic performance of tungsten oxide.

Especially during recent years, many efforts have been done to improve the deposition techniques of electrochromic tungsten oxide films. Homogenous deposition for large area applications are an important application area in the study of tungsten oxide films. Electrochromic tungsten oxide films may be utilized to regulate the throughput of radiation energy for windows in buildings and cars, to maintain comfortable lighting and temperature, in sun glasses, as an optically active filter, or in systems with variable reflectance (as automotive rear-view mirrors), in displays, in sensors, detectors, as road signs, etc.

Tungsten oxide films exhibit different electrical and optical properties depending upon deposition technique and deposition parameters. Consequently, different deposition techniques were used and deposition parameters were varied in order to compare the structural, optical and electrochromic properties of tungsten oxides films. In the first part of this work the films were deposited by spin coating which is based on the sol-gel deposition technique. Sol-jel deposition technique is simpler, faster, needs less material, and also cheaper than the other deposition techniques. Also, mesoporousity of the films can be easily manipulated by this technique.

Because of these advantages, tungsten oxide films and mixed tungsten oxide films (tungsten mixed with other transition metals) were considered in the second part of this work. In this part, the properties of the pure tungsten oxide films that have been made by sol-jel deposition technique were determined and compared with mixed tungsten oxide films which were mixed with different ratios of transition metal oxides. Mixed films were made to improve the properties of the films.

Thin films of the transition metal oxides have many interesting properties. One of the most significant properties of these films is reversible optical absorption under certain conditions. Materials with controllable light absorptance, transmittance, or reflectance possess a great technical relevance, because of their high potential for use in electro-optic applications. After the Debye's experiments describing the electrochromic effect in 1973, a wide variety of electrochromic materials have been deposited by various types of deposition techniques. Studies on mixed tungsten trioxide-metal oxide (MO_x) systems have improved the electrochromic properties of tungsten oxide. The structure and the chemical composition of the electrochromic compounds affect the kinetics, reversibility, coloration efficiency and voltage capacity. Therefore in this study, tungsten oxide films were mixed with different species of transition metal oxides and the properties of the mixed films were determined. Properties of the vanadium, titanium and zirconium mixed films were investigated according to the concentration rate and annealing temperature. Several authors have shown that reversibility can be improved by adding titanium oxide to the tungsten oxide. The coloration efficiency decreases slightly but the life time of $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ thin films can be five times longer than that of pure WO_3 . For this reason, in this study, the properties of the mixed tungsten oxide films with different concentrations of TiO_2 were determined. Different concentrations of titanium oxide were doped into tungsten oxide films and the characterization of the mixed films were done. It was seen that at higher concentrations of titanium oxide, the crystallization of the films were impaired.

It is known that the electrochromic properties of the amorphous and crystal films are different. Amorphous films show a higher voltage density. Color change response depends on the diffusion coefficient of the ions in the electrochromic material. The ion diffusion coefficient of an amorphous material is higher than that of a crystalline material, because the density of an amorphous material is lower. If a thin film having low density is fabricated, the response speed of the display will be high. Consequently, impairment of the crystallization of the films is important. Besides, the coloration efficiency of the pure tungsten oxide films are still better than the mixed films. As the titanium concentration is increases the coloration efficiency values decrease. (Higher amounts of titanium caused a decrease in the coloration efficiency value.)

Vanadium and zirconium mixed tungsten oxide films were made by spin coating. In this study, tungsten trioxide-zirconium and vanadium oxide films were deposited by using the sol-jel deposition technique. Sol-jel synthesis and deposition of the mixed metal oxide films and electrochromic performance of the zirconium mixed tungsten oxide films were investigated. A detailed determination of the effect of adding zirconium and vanadium to tungsten oxide films were made.

In addition, mesoporous tungsten oxide films were made and the characteristics of these films were determined. Since the discovery of surfactant-templated

mesoporous materials, the templating method has been extended to a range of transition metal oxides. Applications of these mesoporous metal oxides include their use as catalysts, electrocatalysts and electrochromic materials. For applications involving ion insertion processes such as in batteries and electrochromic devices, porous films with a large surface area are desirable and can lead to improved kinetic performance. Mesoporous tungsten oxide films were produced successfully by spin coating and electrodeposition techniques. Mesoporous films were prepared by the spin coating technique using four different kinds of polymer and compared with standard macroporous tungsten oxide films.

In the second part of this work, tungsten oxide films were deposited by the electrodeposition technique and mesoporous films were prepared by using one kind of polymer. The electrodeposition technique is very economical and large area films can easily be prepared. Recent interest in the deposition of metal oxides by electrodeposition is increasing. This technique allows the use of different kinds of starting materials such as basic phosphates and basic nitrates in dual metal oxide systems with a resultant high quality thin films. Homogeneous films were made by electrodeposition and the thickness of these films can be controlled easily. Mesoporous films can also be prepared easily by this technique. The mesoporous structure could be altered by changing of the polymer concentration and the effect of this treatment on the electrochromic properties was investigated. The kinetic performance of all of these mesoporous films was improved. The oxidation of these films and removal of the polymer template was done by annealing and extraction methods as described in the literature (immersing the films in ethanol for 30 minutes). In addition to these methods, oxidation of the films and removal of the polymer template was successfully accomplished by the UV-illumination method. A new electrodeposition technique was developed and the films were deposited rapidly with the use of less material.

New optical absorption bands result when electroactive species are presented in conjunction with an electron transfer reaction. This phenomenon is termed as electrochromism. Various attempts have been made to find a valid explanation for the nature of the optical absorption band arising in WO_3 films upon insertion of lithium ions. Several models have been proposed to explain the electrochromic mechanism in tungsten oxide having different microstructure. Electrochromic absorption has been examined in terms of F-like color centres, small polaron absorption, or an intervalence transition for disordered films. On the other hand, the basic coloration mechanism in crystalline tungsten oxide films is attributed to a Drude-like free electron absorption with a behavior very similar to a heavily doped semiconductor with ionized impurities. There are still some issues to be resolved. It has been reported that the optical absorption of the WO_3 films upon H^+ or Li^+ ion insertion is influenced by the crystallinity, micro-structure and composition of the film. The exact mechanism that can explain the relationship between optical absorption and micro structural changes of the $\alpha\text{-WO}_3$ films with lithium insertion is not clear as yet. In the first part of this study, tungsten oxide films were deposited by evaporation techniques and in order to examine the effects of the crystal structure. In the second part, a detailed systematic study of the films was carried out after they were annealed at progressively increasing temperatures. From an analyses of these studies, a better understanding of the electrochromic mechanism has been achieved.

Finally in this study, a complete electrochromic solid state device was deposited by the evaporation technique. The device exhibited coloring and bleaching characteristics upon insertion and extraction of Li^+ ions into the tungsten oxide electrochromic layer.

The electrochromic tungsten oxide films which are the subject of this study were prepared by sol-jel, electrodeposition and vacuum evaporation techniques. Tungsten oxide and mixed tungsten oxide films were investigated. Depending upon the various deposition parameters and annealing temperatures, the optical, structural and electrochromic characteristics of these films were determined. By changing the deposition technique and its parameters it was possible to control the optical and structural characteristics of the films. Mixing the different types of transition metal oxides permitted modifications to the electro-optical characteristics of the films. An amorphous structure exhibits improved kinetic performance when compared to crystalline films.



1. GİRİŞ

İnce filmlerin kullanım alanları oldukça geniştir. Diyot yapımında, koruyucu tabakaların yapımında [1], girişim filtresi yapımında [2], güneş pilleri [3] ve güneş kollektörlerinde [4], yansıtımayıcı tabaka yapımında [5], saydam iletken tabaka yapımında [6], elektrokromik, fotokromik, termokromik (sırasıyla elektrik alanın, ışığın, ısının etkisiyle renk ve dolayısıyla optik özellikleri değişen) devre elemanlarının yapımında teknolojik açıdan oldukça önemli alanlarda kullanılmaktadırlar [7-8].

Optik olarak aktif olan ince film kaplamaları, dış koşullardaki değişiklikler sonucunda optik özelliklerini değiştirebilirler. Bu değişebilir özellikler bir çok madde de farklı fiziksel ve kimyasal işlemlerle elde edilebilir. Hem inorganik hem de organik olabilen bu maddeler kromojenik (chromogenics) [9] olarak adlandırılmaktadır. Filmlerin optik özelliklerinin tersinir olarak değişmesinden sorumlu olan mekanizma temel olarak üçe ayrılmaktadır.

1.) Termokromik filmler özelliklerini ısıya bağlı olarak değiştirirler. Isıtılınca tersinir olarak özelliklerini değiştiren bu filmler, başlangıçtaki sıcaklıklarına soğutulunca orijinal hallerine geri dönerler.

2.) Fotokromizm farklı ışık ışınlarına, ışıma tiplerine maruz kalan filmlerde tetiklenen tersinir soğurma değişimi şeklinde tarif edilebilir. Işıma ortadan kalktığı zaman bu filmler orijinal hallerine dönerler.

3.) Elektrokromizm ince film veya ince film sistemlerinin potansiyel uygulamasına bağlı renk değiştirme özelliğidir ve ters potansiyel uygulandığında bu filmler orijinal hallerine geri dönerler. Teknolojik açıdan bakıldığında, elektrokromik ince filmlerin iyi araştırılmış olduğu ve gelecekte değişik uygulama alanları için en önemli aday oldukları görülür.

Işığın soğurma, geçirme veya kırma özellikleri kontrol edilebilen maddeler, uygulama alanlarının çok olması nedeniyle ilgi çekmektedirler. Tek tabaka veya tabakalardan oluşan sistemler çeşitli araçlarda kullanılabilir. Böylece bu araçların optik karakterleri sıcaklığın, ışık yoğunluğunun, uygulanan dış potansiyelin, gazların, vb fonksiyonu olarak kontrol edilebilir. Optik olarak aktif filmler binalarda ve arabalarda içerdeki ışık miktarını ve sıcaklığı regüle etmek için, güneş gözlüklerinde aktif optik filtre olarak, araba aynaları, gösterge panoları, sensörler, dedektörler, yol işaret levhaları gibi değişik yansıtıcı sistemlerde kullanılabilirler.

Kromojenik maddeler ve cihazlarda oluşan fiziksel ve kimyasal olaylar fizik alanında belirgin bir ilgi çekmektedir. Elektronik ve iyonik geçiş, malzemenin içeriğindeki değişiklikler, yapısal veya kimyasal potansiyellerdeki değişimler, renk merkezinin oluşumu, veya küçük polaranlar ve yüzeyler arası bariyer etkileri gibi pek çok olay bu süreçle ilgili olduğu için tersinir optik değişim ileri derecede karmaşıktır. Bu çok çeşitli süreç, etki ve mekanizmaları anlayabilmek için katıhal kimya ve fiziği, ince film bilim ve teknolojisi, katı-hal yüzeylerle gaz ve sıvıların etkileşimini inceleyen yüzey ve yüzeyler arası fizik bilgisi, elektrokimya, malzemelerin karakterizasyon teknikleri ve bazen de polimer fiziği hakkında temel bilgilere sahip olmak gereklidir.

Bugüne kadar, optik olarak aktif olan çok çeşitli kaplamalar bulunmuştur ve ince filmler yapmak için değişik alternatifler vardır. Araştırmaların çoğu geçiş metallerinin oksit filmleri ile ilgilidir ve genel olarak elektrokromizm (EC) daha detaylı olarak çalışılmıştır. Çoğu yayında kromojenizmin tek tipi üzerinde durulmuştur. Bir film malzemesi üzerindeki farklı kromojenik etkileri, sürecin temeline inerek sorgulayan bir çalışma henüz yoktur. Farklı renklenme süreçleriyle gelişen optik özelliklerdeki değişimle ilgili sonuçların karşılaştırmalı analizi kromojenik sürecin esaslarının daha iyi anlaşılmasını sağlayabilir. Renklenme mekanizmasının esaslarını aydınlatmak üzere bu çalışmada da kullanılan tungsten oksit filmleri, böyle bir yaklaşım için ideal bir seçimdir çünkü;

(i) tungsten oksit filmler termokromizm, fotokromizm ve elektrokromizm gibi çeşitli tiplerde kromojenizm ve ek olarak bazı tersinir olmayan renklenme süreçleri gösterirler;

- (ii) tungsten oksit filmler diğer kromojenik maddelerden çok daha detaylı çalışılmıştır;
- (iii) tungsten oksit filmler, bugüne kadar çalışılan çoğu elektrokromik araçta en uygun optik fonksiyon gösteren tabaka olmuştur;
- (iv) diğer birçok optik olarak aktif olan oksitlerin fizik ve kimyası oldukça benzerdir; bu nedenlerle tungsten oksit filmler, optik olarak aktif tabakaların belirgin özelliklerini açıklayabilmek için daha güvenilir bir model olacaktır.

Elektroaktif malzemelerde “elektron-transfer” reaksiyonları, yeni optik soğurma bantları oluşturur. Bu olay bilindiği gibi “elektrokromizm” olarak adlandırılmaktadır. Lityum iyonlarının WO_3 filmlerine enjeksiyonu ile optik soğurma bandındaki değişimle ilgili farklı açıklamalar yapılmıştır. Farklı mikroyapılardaki tungsten oksit filmlerin elektrokromik mekanizması ile ilgili pek çok model önerilmiştir. Düzenli bir yapıya sahip olmayan filmlerde elektrokromik soğurma “F-like renk merkezleri” [10] ve “küçük polaron soğurulması” [11, 12] ile açıklanmıştır. Diğer taraftan, kristal tungsten oksit filmlerdeki temel renklenme mekanizması, “Drude serbest elektron soğurulma” modeli [12, 13] ile açıklanmaktadır. Bu modellere rağmen hala bu mekanizmaların tam olarak anlaşılması için çözülmesi gereken bazı önemli noktalar vardır. Öte yandan WO_3 filmlere enjekte edilen Li^+ iyonları ile mikro yapının değişimi ve optik soğurma arasındaki ilişki tam olarak hala açık değildir.

Tez, dört bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde ince filmler genel hatlarıyla tanıtılmıştır. İkinci bölümde, teorik kısım verilmiştir. Bu bölümde, ince film kaplama yöntemleri, optik sabitleri hesaplamak için kullanılan Swanepoel yöntemi hakkında bilgi verilmiştir. Teorik kısımda son olarak elektrokromizm hakkında bilgi verilmiştir. Üçüncü bölümde yaptığımız deneyleri ve elde edilen verilerle çizilen grafikleri içermektedir.

Bu çalışmanın 3.1’inci bölümlerinde taşıyıcılardan ve taşıyıcıların temizliğinden bahsetilmiştir. Bölüm 3.2’de ise hazırlanan filmlerin karakterizasyonunda kullanılan cihazlardan bahsetilmiştir. Bu çalışmanın 3.3 bölümünde sol-jel yöntemi kullanılarak kaplanmış geçiş metal oksitleri ile katkılanmış tungsten oksit filmlerden bahsedilmiştir. Geçiş metal oksit ince filmlerinin pek çok ilgi çekici özelliği vardır. En önemli özelliklerinden birisi belli koşullar altında tersinir optik soğurma

özelliğinin olmasıdır. Işığın soğurmasının, geçirgenliğinin ve yansımalarının kontrolü değişik potansiyel uygulamalar için çok önemlidir. Deb'in 1973'teki elektrokromik etki ile ilgili deneyinden [10] sonra, bir çok elektrokromik madde değişik teknikler kullanılarak kaplanmıştır. Geçiş metal oksitleri, inorganik elektrokromik maddeler olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu geçiş metal oksitleri arasında tungsten oksit en iyi elektrokromik malzeme olarak görülmektedir. Avantajları yüksek renklenme etkinliği, dayanıklılığı ve ucuz olmasıdır.[14] Tungsten trioksit-metal oksit (MO_x) sistemleri üzerinde yapılan çalışmalar elektrokromik tungsten oksitin gelişmesini sağlamıştır. Kompozit WO_3 - MO_x filmler vakum buharlaştırma, elektrodepozisyon, sputtering, elektron-beam depozisyon, sol-jel depozisyon gibi tekniklerle hazırlanırlar. Stokiyometri ve film yapısı açısından sol-jel tekniğinin diğer konvansiyonel kaplama tekniklerine göre pek çok avantajı vardır. Elektrokromik karışımların kimyası ve yapısı, kinetiklerini, tersinirliğini, renklenme etkinliğini ve yüklenme kapasitesini etkiler. Bu nedenle bu çalışmada tungsten oksit filmlere farklı geçiş metalleri katkılanarak filmlerin optik, yapısal ve elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Tungsten oksit filmlere titanyum oksit katkılarak tersinirliğin iyileştirildiğini gösteren çalışmalar bulunmaktadır [15-18]. Renklenme etkinliği az miktarda azalmış olsa da saf WO_3 filmlere kıyasla, WO_3 - TiO_2 filmlerinin beş kat daha uzun ömürlü olduklarını gösterilmiştir [19, 20]. Bu nedenle bu çalışmada farklı oranlarda TiO_2 katkılanarak hazırlanmış tungsten oksit filmlerin optik, yapısal ve elektrokromik özellikleri araştırılmaya çalışılmıştır (bölüm 3.3.2). Bölüm 3.3.1 ve bölüm 3.3.2'de sırasıyla tungsten oksit ve titanyum katkılı tungsten oksit filmlerin özellikleri incelenmiştir. Bölüm 3.3.3 ve 4'de döndürme yöntemi ile hazırlanmış vanadyum ve zirkonyum katkılı tungsten oksit filmler anlatılmıştır. Tungsten trioksit-metal oksit (MO_x) sistemleriyle ilgili yapılan çalışmalar, tungsten oksitin elektrokromik özelliklerinde iyileşme göstermiştir [21]. Son yıllarda Granqvist, katkılı metal oksitleri yeniden değerlendirmiş ve WO_3 veya V_2O_5 filmlere katkılanan değişik malzemelerden oluşan geniş bir çalışma yapmıştır [13, 22]. WO_3 - MO_x filmleri farklı tekniklerle hazırlanmaktadır. Bu çalışmada sol-jel yöntemi kullanılarak tungsten trioksit-zirkonyum oksit filmleri ITO ve cam taşıyıcılar üzerine kaplanmıştır. Katkılı metal oksit filmlerin sol-jel sentezi, kaplanması ve zirkonyum katkılı tungsten oksit filmlerin elektrokromik performansı araştırılmıştır. Zirkonyumun oksit ince filmleri optik uygulamalarda, koruyucu kaplama yapımında ve mikroelektronik gibi bir çok önemli alanda uygulandığı halde

[23, 24], Zr katkılı tungsten oksit filmlerle ilgili literatürde fazla çalışma yoktur. Bu nedenle tungsten oksit filmlere zirkonyum oksit katkılamanın etkisi bölüm 3.3.4’de detaylı olarak incelenmiştir.

Bölüm 3.4’de gözenekli tungsten oksit filmler sol-jel yöntemi ile hazırlanmış ve kaplanan filmlerin özellikleri araştırılmıştır. “Surfactant-templated mesoporous” malzemelerin keşfinden bu yana, templating metotlar geçiş metal oksitlerinde geniş olarak kullanılmaktadırlar [25]. Gözenekli (mesoporous) metal oksitler, katalizör, elektrokatalizör ve elektrokromik malzemelerde geniş olarak kullanılmaktadırlar. Uygulama açısından iyon giriş işlemi sırasında, gözenekli filmlerin geniş yüzey alanı sayesinde kinetik performansını düzeltmesi beklenmektedir. Bu çalışmada standart sol-jel kaplı filmlerle, gözenekli filmlerin elektrokromik özellikleri kıyaslanmıştır.

Bölüm 3.5’de tungsten oksit filmleri elektrodpozisyon yöntemi kullanılarak kaplanmıştır. Bilindiği gibi tungsten trioksit filmler (WO_3) pek çok farklı fiziksel vakum teknikleri kullanılarak hazırlanmaktadır. Bu metotlar genelde pahalı tekniklerdir ve geniş alanlı filmler oluşturmak bu tekniklerin pek çoğuyla zordur. Elektrodpozisyon tekniği geniş alanlı filmler oluşturma kolaylığının yanında en ekonomik kaplama yöntemlerinden biridir. Metal oksitlerin elektrodpozisyonla kaplamalarına karşı olan ilgi son zamanlarda daha da artmıştır. Çünkü elektrodpozisyon tekniği kullanıldığında hem metal oksit ikili sistemlerinde bazik nitratlar, bazik fosfatlar gibi farklı tip malzemeler kullanılabilmekte hem de kaplanacak malzemenin kalitesi artmaktadır [26].

Bölüm 3.2.1’de tungsten oksit filmler vakum buharlaştırma yöntemiyle hazırlanmış ve sistematik olarak ısıtma işlemi uygulandıktan sonra optik, yapısal ve elektrokromik özellikleri incelenmiştir.

Son olarak bölüm 3.2.2’de buharlaştırma tekniği ile katı elektrokromik cihazı yapılmıştır.

Dördüncü bölümde ise, elde edilen sonuçlar hakkında yorum yapılmıştır.

Tez kaynaklarla bitmektedir.

2. TEORİK KISIM

2.1 İNCE FİLM OPTİĞİ

İnce filmler, kalınlığı $1\mu m$ 'den az olan filmler olarak tanımlanmıştır. Kalınlığın alt sınırı ise, atomların tek tabaka olarak sıralandığı durumdur. Bu durumda kalınlık yaklaşık olarak 0.1 nm 'dir. İnce filmler, diyot yapımı, suya [1], neme, asite, baza, mekanik aşınmaya [2] karşı koruyucu tabakaların yapımı ve böylece malzemenin ömrünün uzatılması, sadece belirli dalgaboyundaki ışığı geçiren girişim filtresi yapımı [3], güneş pilleri [4] ve güneş kollektörleri için en fazla ışığı alacak ama yansımayı engelleyecek olan yansıtımayıcı tabaka yapımı [5], hem ışığı hem de elektrik akımını geçirdikleri için optoelektronikte oldukça önemli bir yer tutan saydam iletken tabaka yapımı [6], elektrokromik [7, 8], fotokromik, termokromik (sırasıyla elektrik alanın, ışığın, ısının etkisiyle renk ve dolayısıyla optik özellikleri değişen) devre elemanlarının yapımı gibi teknolojik açıdan oldukça önemli alanlarda kullanılırlar. İnce filmler, az malzeme kullanıldığı için ekonomiktirler. Kaplama koşulları, kaplama kalınlığı, kaplanacak katman sayısı gibi değişkenlerin kontrol edilebilir olması, istenilen özellikte film yapmayı kolaylaştırır.

Maxwell eşitlikleri kullanılarak tek katlı veya çok katlı filmlerden yansıyan ve geçen ışık demetlerinin şiddetleri ve genlikleri uygun sınır şartları kullanılarak belirlenir. Bu eşitliklerin sonuçları karmaşıktır ve filmlerin verilen kombinasyonlarının özelliklerinin değerlendirilmesi oldukça ayrıntılı hesaplamaları gerektirir [26].

2.1.1 Soğurucu Ortam

Saydam ortamda, ışığın yansıması için kullanılan eşitliklerde kırma indisi n yerine kompleks kırma indisi $\tilde{n}$ yazılarak soğurucu ortamda ışığın yayılması açıklanır. İmajiner kısım ortamın enerji soğurması ile ilişkilidir. Soğurma bölgesine izotropik

sınır düzlemine giren düzlem dalga için ortamda dalganın eşit yüzey düzlemi yayılmanın doğrultusu için diktir.

Ortamdaki dalganın genliğindeki indirgeme, ortamda alınan yola doğrudan bağlıdır. Kırma indisi n olan geçirgen bir ortamda açısal frekansı ω olan bir dalganın elektrik vektörü

$$E = E_0 \exp \left\{ i\omega \left[t - \frac{n(\lambda x + \mu y + \nu z)}{c} \right] \right\} \quad (2.1)$$

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

$$E = E_0 \exp \left\{ i\omega \left[t - \frac{n(\lambda x + \mu y + \nu z)}{c} + \frac{i\beta(\lambda' x + \mu' y + \nu' z)}{c} \right] \right\} \quad (2.2)$$

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

$$E = E_0 \exp \left\{ i\omega \left[t - \frac{(n - ik)(\lambda x + \mu y + \nu z)}{c} \right] \right\} \quad (2.3)$$

halini alır. Bu durumda maksimum azalma yönü, yayılmanın yönü ile aynıdır. Denklem (2.3)'te n ; boşluktaki dalga hızının ortamdaki dalga hızına oranıdır. k ise enerji soğurmasını temsil eder. Ortamdaki bir vakum dalga boyunun geçişi için dalganın genliğindeki zayıflama miktarı $e^{(-2\pi k)}$ 'dir. Bunun aynı fazlı aynı genlikli düzlemlere paralel olan dalga için uygulandığı söylenmelidir. Denklem (2.2)'deki β ortamdaki yayılma yönüne ve bundan dolayı geliş açısına bağlıdır. Eğer geliş açısı θ , sabit fazlı ve sabit genlikli düzlemler arasındaki açı φ ise dalga denklemleri

$$\alpha^2 - \beta^2 = n^2 - k^2 \quad (2.4)$$

$$\alpha\beta \cos \varphi = nk \quad (2.5)$$

$$\sin \theta = \alpha \sin \varphi \quad (2.6)$$

şeklinde yazılabilir. Gerçekte soğurucu bir ortama giren dalganın yayılma denklemleri; saydam ortamın reel kırma indisi n yerine, kompleks kırma indisi $(n-ik)$ yerleştirilmesi ile benzer formda ifade edilir.

2.1.2 Saydam Bir Ortamda Işığın Yansıması ve Geçirmesi

İzotropik bir ortam için elektromagnetizma kanunları aşağıdaki bağıntılar ile verilir.

$$\text{div} \vec{D} = \epsilon \text{div} \vec{E} = 4\pi\rho \quad (2.7)$$

$$\text{div} \vec{B} = \mu \text{div} \vec{H} = 0 \quad (2.8)$$

$$\text{curl} \vec{E} = -\frac{\mu}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (2.9)$$

$$\text{curl} \vec{H} = \frac{4\pi\sigma\vec{E}}{c} + \frac{\epsilon}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (2.10)$$

Elektriksel nicelikler elektrostatik birimlerde ve magnetik nicelikler elektromagnetik birimde ölçülür. Uzay yükü olmayan bir ortam için ortamdaki elektromanyetik dalganın yayılmasını temsil eden bağıntılar doğrudan Maxwell eşitliklerini gösterir.

$$\frac{\epsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\mu\sigma}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \nabla^2 \vec{E} \quad (2.11)$$

$$\frac{\epsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\mu\sigma}{c^2} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = \nabla^2 \vec{H} \quad (2.12)$$

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

$$\frac{\epsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \nabla^2 \vec{E} \quad (2.13)$$

$$\frac{\epsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} = \nabla^2 \vec{H} \quad (2.14)$$

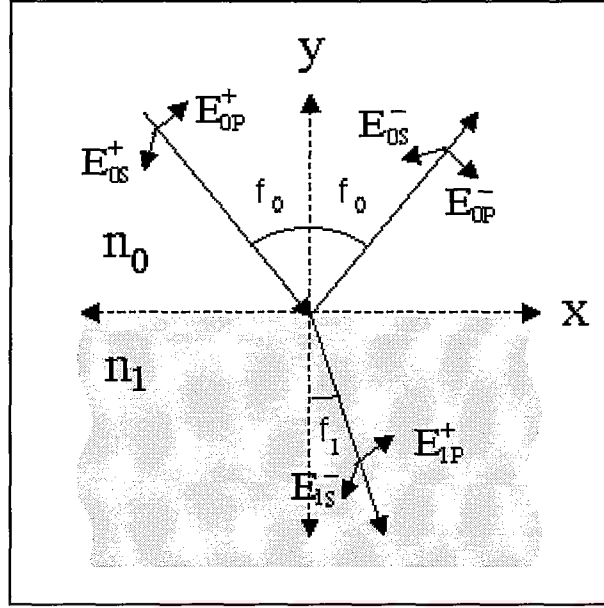
olarak indirgenir. Dalga denkleminin iyi bilinen basit şekli, dalganın $\frac{c}{\sqrt{\mu\epsilon}}$ ile

yayıldığını gösterir. Optik frekanslarda μ 'nun değeri tüm malzemeler için 1'den

farklıdır. Yayılma hızı $\frac{c}{\sqrt{\epsilon}}$ dir ve ϵ ışık dalgasının frekansındaki dielektrik sabittir.

Kırma indisinin tanımından $n = \sqrt{\epsilon}$ 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-z düzlemi olsun. φ_0 geliş açısı ve φ_1 kırma açısıdır. Koordinat sistemi Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Sınır bölgesindeki gelen, geçen ve yansıyan EM dalga

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,

$$\exp\left[i\left(\omega t - \frac{2\pi n_0 x \sin \varphi_0}{\lambda} - \frac{2\pi n_0 z \cos \varphi_0}{\lambda}\right)\right] \quad (2.15)$$

ve yansıyan dalga için,

$$\exp\left[i\left(\omega t - \frac{2\pi n_0 x \sin \varphi_0}{\lambda} + \frac{2\pi n_0 z \cos \varphi_0}{\lambda}\right)\right] \quad (2.16)$$

şeklindedir. Geçen dalga için ise

$$\exp\left[i\left(\omega t - \frac{2\pi n_1 x \sin \varphi_1}{\lambda} - \frac{2\pi n_1 z \cos \varphi_1}{\lambda}\right)\right] \quad (2.17)$$

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

$$\begin{aligned}
E_{0x} &= (E_{0P}^+ + E_{0P}^-) \cos \varphi_0 \\
E_{0y} &= E_{0S}^+ + E_{0S}^- \\
H_{0x} &= n_0 (-E_{0S}^+ + E_{0S}^-) \cos \varphi_0 \\
H_{0y} &= n_0 (E_{0P}^+ - E_{0P}^-)
\end{aligned} \tag{2.18}$$

alınır. Birinci ortam için

$$\begin{aligned}
E_{1x} &= E_{1P}^+ \cos \varphi_1 \\
E_{1y} &= E_{1S}^+ \\
H_{1x} &= -n_1 E_{1S}^+ \cos \varphi_1 \\
H_{1y} &= n_1 E_{1P}^+
\end{aligned} \tag{2.19}$$

yazılır. Geçen ve yansıyan dalgaların genlikleri, gelen dalga vektörüne sınır koşulları uygulanarak bulunur.

$$\frac{E_{0P}^-}{E_{0P}^+} = \frac{n_0 \cdot \cos \varphi_1 - n_1 \cdot \cos \varphi_0}{n_0 \cdot \cos \varphi_1 + n_1 \cdot \cos \varphi_0} = r_{1P} \tag{2.20}$$

$$\frac{E_{1P}^+}{E_{0P}^+} = \frac{2n_0 \cdot \cos \varphi_0}{n_0 \cdot \cos \varphi_1 + n_1 \cdot \cos \varphi_0} = t_{1P} \tag{2.21}$$

$$\frac{E_{0S}^-}{E_{0S}^+} = \frac{n_0 \cdot \cos \varphi_0 - n_1 \cdot \cos \varphi_1}{n_0 \cdot \cos \varphi_0 + n_1 \cdot \cos \varphi_1} = r_{1S} \tag{2.22}$$

$$\frac{E_{1S}^+}{E_{0S}^+} = \frac{2n_0 \cdot \cos \varphi_0}{n_0 \cdot \cos \varphi_0 + n_1 \cdot \cos \varphi_1} = t_{1S} \tag{2.23}$$

r_{1P} ve r_{1S} Fresnel yansıma katsayıları, t_{1P} ve t_{1S} Fresnel geçirme katsayılarıdır. Çok katlı tabakalar, bu katsayılar yardımıyla çözülür. (2.20) – (2.23) denklemlerinde $t_{1P}=1+r_{1P}$ ve $t_{1S}=1+r_{1S}$ dir.

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

$$S = \frac{c}{4\pi} [E \times H] \tag{2.24}$$

$$S = \frac{c}{4\pi} n \cdot [E]^2 \tag{2.25}$$

Yansıma faktörü (yansıyan ve gelen enerjilerin oranı olarak tanımlanır).

$$R_P = \frac{(E_{0P}^-)^2}{(E_{0P}^+)^2} = r_{1P}^2 \quad R_S = \frac{(E_{0S}^-)^2}{(E_{0S}^+)^2} = r_{1S}^2 \quad (2.26)$$

ve geçirme faktörü

$$T_P = \frac{n_1 (E_{1P}^+)^2}{n_0 (E_{0P}^+)^2} = \frac{n_1}{n_0} t_{1P}^2 \quad T_S = \frac{n_1 (E_{1S}^+)^2}{n_0 (E_{0S}^+)^2} = \frac{n_1}{n_0} t_{1S}^2 \quad (2.27)$$

ile verilir. İzotropik bir ortama normal olarak gelen ışın için kırma indisinin terimleri ile ifade edilen yansıma ve geçirme katsayıları;

$$R_P = R_S = \left(\frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \right)^2 \quad (2.28)$$

$$T_P = T_S = \frac{4n_0 n_1}{(n_0 + n_1)^2} \quad (2.29)$$

dır. Geçiş için Snell kanunlarını kullanarak Fresnel katsayılarını yazabiliriz.

$$r_{1P} = \frac{\tan(\varphi_1 - \varphi_0)}{\tan(\varphi_1 + \varphi_0)} \quad (2.30)$$

$$t_{1P} = \frac{2 \sin \varphi_1 \cdot \cos \varphi_0}{\sin(\varphi_1 + \varphi_0) \cdot \cos(\varphi_1 - \varphi_0)} \quad (2.31)$$

$$r_{1S} = \frac{\sin(\varphi_1 - \varphi_0)}{\sin(\varphi_1 + \varphi_0)} \quad (2.32)$$

$$t_{1S} = \frac{2 \sin \varphi_1 \cdot \cos \varphi_0}{\sin(\varphi_1 + \varphi_0)} \quad (2.33)$$

2.1.3 Absorblayıcı Bir Ortamın Yüzeyinden Yansıma

Geçirgen bir ortama gelen ışığın yayılma denklemleri, gerçek kırma indisi yerine kompleks bir terim yerleştirilmesi ile soğurucu ortamda da kullanılabilir. Fresnel katsayıları için (Denklem (2.20-2.23)) ifadeleri daha kompleks ve karmaşık olur. n_1 yerine $\mathbf{n}_1 = n_1 - ik_1$ yerleştirilerek,

$$\sin \varphi_1 = \frac{n_0 \cdot \sin \varphi_0}{n_1 - ik_1} \quad (2.34)$$

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

$$r_p = r_s = \frac{n_0 - n_1 + ik_1}{n_0 + n_1 - ik_1} \quad (2.35)$$

Yüzeydeki yansıma için

$$R_p = R_s = \frac{(n_0 - n_1)^2 + k_1^2}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2} \quad (2.36)$$

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

$$R_p = \frac{(n^2 + k^2) \cos^2 \varphi_0 - 2n \cdot \cos \varphi_0 + 1}{(n^2 + k^2) \cos^2 \varphi_0 + 2n \cdot \cos \varphi_0 + 1} \quad (2.37)$$

$$R_s = \frac{(n^2 + k^2) - 2n \cdot \cos \varphi_0 + \cos^2 \varphi_0}{(n^2 + k^2) + 2n \cdot \cos \varphi_0 + \cos^2 \varphi_0} \quad (2.38)$$

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

$$r_{1p} = \sigma_{1p} \cdot e^{i\beta_{1p}} \quad (2.39)$$

$$r_{1s} = \sigma_{1s} \cdot e^{i\beta_{1s}} \quad (2.40)$$

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

$$\frac{1 + \sigma \cdot e^{i\beta}}{1 - \sigma \cdot e^{i\beta}} = \frac{\sin \varphi_0 \tan \varphi_0}{\left[(n - ik)^2 - \sin^2 \varphi_0 \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (2.41)$$

denklemini ile geliş açısı ve optik sabitlere bağlıdır.

2.1.4 Tek Bir Filmden Işığın Yansıması ve Geçiş (Toplama Metodu)

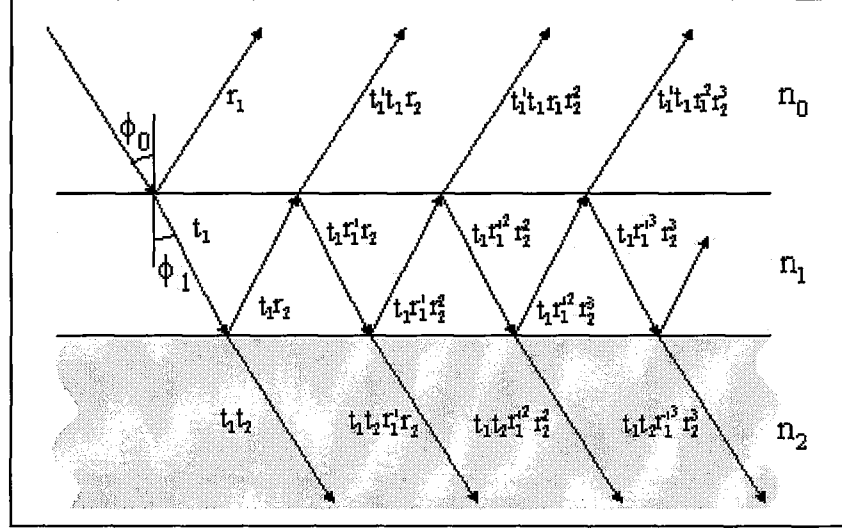
Film üzerine gelen bir ışın için yansıyan ve geçen kısımları ayırabiliriz. Her seferinde ara yüzeye gelen ışın da böyle bir ayırmanın olması ile yansıyan ve gelen ışınlar, çoklu yansıyan ve çoklu geçen elementlerin toplamı ile elde edilir. Tek katlı durum için ve yalnız bu durum için toplama kolayca yapılabilir. 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, 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 yansıma

katsayısı n_0 'dan gelen ışığın yansıması için $\frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}$ alınır. Geçirmeye karşılık

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 $\frac{2n_1}{n_0 + n_1}$ dır.

Tek katmanlı problemleri ele almak için (2.20-2.23) 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 ve t_1 olarak yazılır.



Şekil 2.2 Bir filme gelen ışığın çoklu yansıma ve geçişleri

n_0 ortamında yansıyan ardışık ışın demetlerinin genlikleri $r_1, t_1 t_1' r_2, -t_1 t_1' r_1 r_2^2, t_1 t_1' r_1^2 r_2^3, \dots$ 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 öbür yana geçen ışığın faz değişimi δ_1

$$\delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot n_1 d_1 \cos \varphi_1 \quad (2.42)$$

yansıyan genlik,

$$R = r_1 + t_1 t_1' r_2 e^{-2i\delta_1} - t_1 t_1' r_1 r_2^2 e^{-4i\delta_1} + \dots = \frac{r_1 + t_1 t_1' r_2 e^{-2i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} \quad (2.43)$$

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 (Denklem (2.20-2.23))

$$t_1 t_1' = 1 - r_1^2 \quad (2.44)$$

yazılabilir. Böylece (2.43) denklemi

$$R = \frac{r_1 + r_2 e^{-2i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} \quad (2.45)$$

olur. Geçen genlik

$$T = t_1 t_2 e^{-i\delta_1} - t_1 t_2 r_1 r_2 e^{-3i\delta_1} + t_1 t_2 r_1^2 r_2^2 e^{-5i\delta_1} - \dots = \frac{t_1 t_2 e^{-i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} \quad (2.46)$$

ile verilir. (2.45) ve (2.46) 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 (2.20) ve (2.21) 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 (2.22) ve (2.23)'de verildiği gibi kullanılır. Eğer film soğurucu ise veya soğurucu ortamla 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.

$$n_0 R R^* = \frac{n_0 (r_1^2 + 2r_1 r_2 \cos(2\delta_1) + r_2^2)}{1 + 2r_1 r_2 \cos(2\delta_1) + r_1^2 r_2^2} \quad (2.47)$$

$$n_2 T T^* = \frac{n_2 t_1^2 t_2^2}{1 + 2r_1 r_2 \cos(2\delta_1) + r_1^2 r_2^2} \quad (2.48)$$

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

$$R = \frac{r_1^2 + 2r_1 r_2 \cos(2\delta_1) + r_2^2}{1 + 2r_1 r_2 \cos(2\delta_1) + r_1^2 r_2^2} \quad (2.49)$$

$$T = \frac{n_2}{n_0} \cdot \frac{t_1^2 t_2^2}{1 + 2r_1 r_2 \cos(2\delta_1) + r_1^2 r_2^2} \quad (2.50)$$

ile verilir.

(2.20)-(2.23) denklemlerinden Fresnel katsayılarının

$$r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \quad t_1 = \frac{2n_0}{n_0 + n_1} \quad (2.51)$$

$$r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad t_2 = \frac{2n_1}{n_1 + n_2} \quad (2.52)$$

denklemlerine indirgendiği görülür. Böylece (2.45) ve (2.46) denklemlerinden

$$R = \frac{(n_0 - n_1)(n_1 + n_2)e^{i\delta_1} + (n_0 + n_1)(n_1 - n_2)e^{-i\delta_1}}{(n_0 + n_1)(n_1 + n_2)e^{i\delta_1} + (n_0 - n_1)(n_1 - n_2)e^{-i\delta_1}} \quad (2.53)$$

$$T = \frac{4n_0n_1}{(n_0 + n_1)(n_1 + n_2)e^{i\delta_1} + (n_0 - n_1)(n_1 - n_2)e^{-i\delta_1}} \quad (2.54)$$

olur. Yansıma ve geçirgenlik

$$R = \frac{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) - 4n_0n_1n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2)\cos(2\delta_1)}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) + 4n_0n_1n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2)\cos(2\delta_1)} \quad (2.55)$$

$$T = \frac{8n_0n_1^2n_2}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) + 4n_0n_1n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2)\cos(2\delta_1)} \quad (2.56)$$

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.

Denklem 2.49 daki yansıtma bağıntısından yansıtmanın minimum değeri için

$$R = \left(\frac{n_1^2 - n_0n_2}{n_1^2 + n_0n_2} \right)^2 \quad (2.57)$$

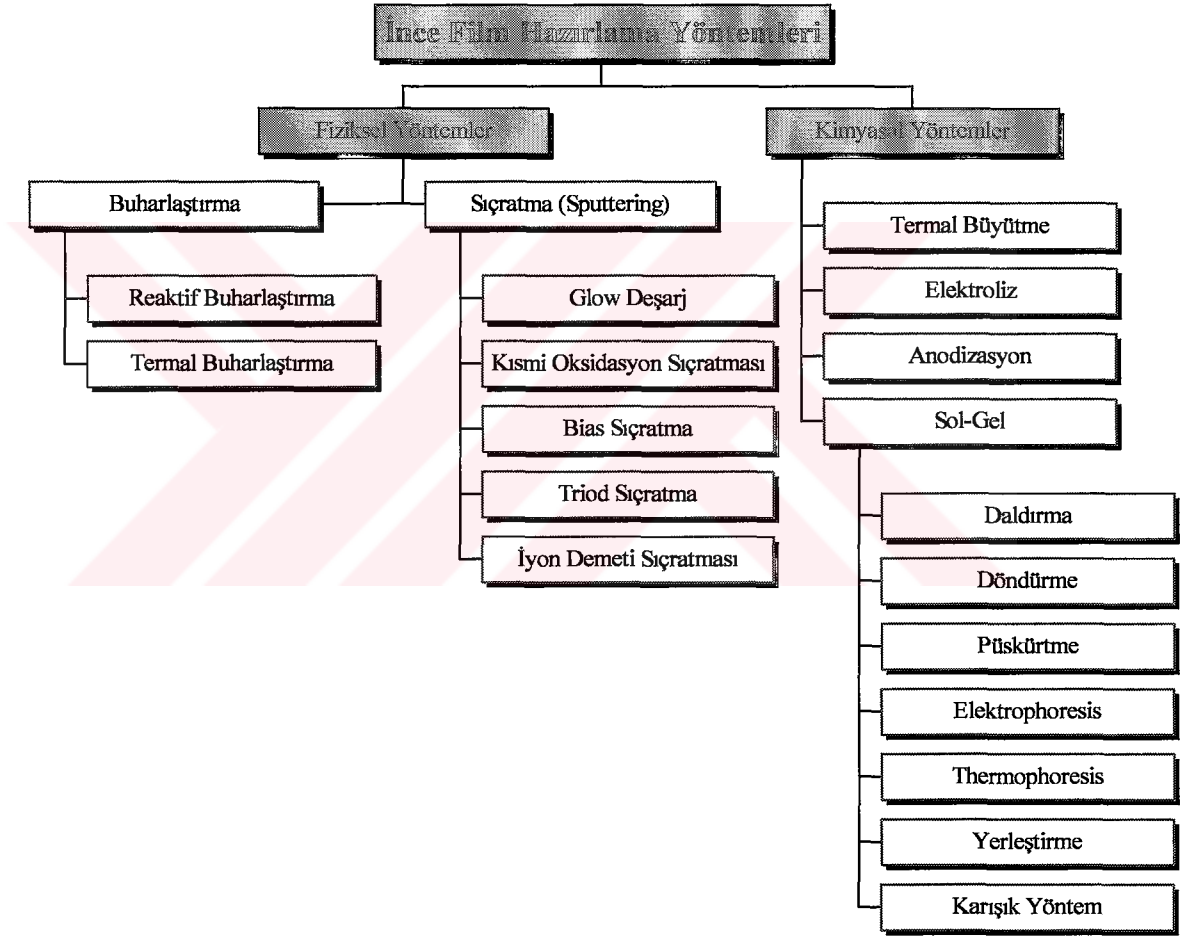
şeklini alır ve yansıtmayıcı tabakalarda $R=0$ halinde filmin kırma indisi

$$n_1^2 = n_0n_2 \quad (2.58)$$

olur. Burada n_0, n_1, n_2 sırasıyla ortamın (havanın), filmin ve taşıyıcının kırma indislerini göstermektedir.

2.2 İnce Film Kaplama Yöntemleri

Bu bölümde ince film kaplama yöntemlerinin bir sınıflandırılması yapılmış, kaplama malzemeleri ile kaplama yöntemi ilişkisi gözden geçirilmiş, kaplanan ince filmlerin özellikleri bulk haldeki malzeme ile karşılaştırılmış ve filmlerin kullanım alanları, istenen özellikler ve yöntem seçimi arasındaki ilişkilerden bahsedilmiştir. İnce film hazırlama yöntemlerinin sınıflandırılması, şekil 2.3’de verilmiştir. Fiziksel yöntemler, bir malzemenin buharlaştırılması esasına dayanır. Kimyasal yöntemler ise; kimyasal reaksiyonlar [28-31], elektrik akımı [32] veya termal etki ile yapılır.



Şekil 2.3 İnce film hazırlama yöntemlerinin sınıflandırılması

İnce filmler, tanım olarak “üç boyutlu malzemenin kalınlık boyutu sıfıra yaklaşırken ortaya çıkan iki boyutlu limit halidir” şeklinde verilebilir. Film kalınlığına, elde edilmiş şekli ve şartlarına, malzeme cinsine göre filmlerin özellikleri de bulk halinden farklıdır. Film kalınlaştıkça özelliklerinin bulk malzemenin özelliklerine yaklaşacağı beklenirse de bu her zaman doğru değildir. Filmin hazırlanışı sırasında oluşacak “iç gerilmeler” filmin başta yoğunluğu olmak üzere diğer özelliklerini de etkiler. Çok

ince filmler, 50 – 300 Å kalınlık aralığında ve süreksiz yapıdadır. Çok ince filmlerde, örneğin metal filmlerinde, iletkenlik düşüktür ve optik bakımdan da film daha ince filme eşdeğerdir. Orta kalınlıktaki filmler, 300-3000 Å bulk özelliğe daha yakın özelliktedir. Kalın filmler ise mekanik dayanıklılığı azalan, dayanıksız, buğulu görünümde, boşluklu yapıdaki malzemelerdir ve 1 mikronun üzerindeki kalınlıklar alışılmış yöntemlerle elde edilemez. Kalın filmlerin oluşturulması, ancak özel kaplama yöntemlerini gerektirir. Ayrıca film özellikleri yalnızca film kalınlığını değil film malzemesinin, seçilen kaplama yönteminin ve film oluşumu sırasındaki yöntem şartlarının da fonksiyonudur.

İnce filmler; kaplanacak taşıyıcının cinsine, kaplama malzemesine, çıkacak ürünün özelliklerine bağlı olarak çeşitli yöntemler ile kaplanabilir. Bu kaplama yöntemleri, kaplama tekniğinin dayandığı farklı prensipler açısından sınıflandırılabilir:

Fiziksel Yöntemler : Kısaca PVD (Physical Vapor Deposition) denilen, vakumda kaplama yöntemleridir.

Kimyasal Yöntemler : Kısaca CVD (Chemical Vapor Deposition) denilen, kimyasal reaksiyonlar sonucu başlangıç kaplama malzemesinin kimyasal formülünü değiştirerek kaplamanın yapıldığı yöntemlerdir.

Islak Kaplama Yöntemleri : Islak kaplama teknolojileri olarak kaplamaların taşıyıcı üzerine viskoz sıvı olarak kaplandığı, kaplamaların ikincil işlemle ısıtılarak kurutulduğu ve daha sonra sıcaklığın arttırılarak kaplama malzemesinin yoğunlaştırma sıcaklığında pişirildiği teknolojilerdir. Bunlar “sol-jel”, “silk screen baskı” ve “kimyasal kaplama” teknolojileridir.

Burada kullandığımız kaplama yöntemlerine kısaca değinilmiştir.

2.2.1 Buharlaştırma

2.2.1.1 Vakumda Buharlaştırma

Sistem basıncı, önce mekanik ardından turbo (diffüzyon) pompa ile 10^{-6} Torr mertebesine düşürülür. Ardından ısıtıcıya akım verilerek filmi oluşturulacak malzemenin buharlaşması ve taşıyıcıya yapışması sağlanır. Bu yöntemde kaplamayı

etkileyen başlıca faktörler, buharlaştırma basıncı, kaynak ile taşıyıcı arası uzaklık ve buharlaştırma hızı, yani birim zamanda oluşan kaplama kalınlığıdır.

2.2.1.2 Reaktif Buharlaştırma

Vakumda buharlaştırmadan farklı olarak bu yöntemde, kaplanacak malzeme buharlaşırken, 10^{-2} Torr basınç altında ortama oksijen verilir. Böylece buharlaşan malzemenin oksitlenmesi sağlanır. Bu yöntem ile metal oksitlerin saydam filmleri oluşturularak optik özellikleri incelenebilir.

Vakumda ısıtılarak buhar fazına geçirilen malzeme taşıyıcı yüzeyinde yoğunlaşarak kaplama malzemesinin filmini oluşturur. Kaplama malzemesini buhar fazına geçirilmesinde kullanılan ısıtma yöntemine göre “Termal buharlaştırma” ve “elektron demeti” kaplama teknikleri olarak sınıflandırılabilir. Isıtılarak buharlaştırma tekniği ile her tür malzeme (yaklaşık 2500°C 'ye kadar vakumda buharlaşabilen malzemeler) bükümlü yüzeylerde dahil, cam, plastik vs üzerine kaplanabilir. Termal buharlaştırma tekniğinde ısıtılarak buharlaştırılacak malzeme içinden elektrik akımı geçirilerek ısıtılan wolfram filamanlara, wolfram, tantalum veya molibden potalara veya wolfram sargılarla kaplı potalara yüklenir. Kaplama malzemesi tel, çubuk, tablet veya toz şeklinde olabilir. Isıtma kabıda malzeme özelliği ile uyacak şekilde seçilir. Burada kaplanacak malzeme cinsi metal, metal oksidi, metal sülfürü veya nitridi gibi çok çeşitli olabilir. Ancak kaplanan film başlangıç malzemesi ile aynı stokiometride olmayabilir. Mesela Ta_2O_5 yapısındaki oksit başlangıç malzemesi, kaplamada TaO_x olarak oluşur, yani oksijen kaybedebilir. Bu kaplamanın reaktif olmasını sağlayarak gaz karışımının kaplama sırasında kullanılması ile karşılanabilir.

2.2.2 Elektro Kaplama (Elektrodepozisyon)

Kaplanacak metal katoda, kaplayıcı malzeme anoda bağlanır. Kaplanan malzemenin miktarı, elektroliz yasaları ile belirlenir. Çözelti kullanıldığı için, kaplanacak malzemenin şeklinin nasıl olduğu önemsizdir. Bu yüzden sanayide oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Genel olarak yöntem basittir. Solüsyon içindeki iyonlar, uygulanan elektrik alanla elektrotlara doğru yönelirler. Elektrotlarda yükler nötralize olur ve kaplama oluşabilir yada oluşan atomlar veya radikaller ve elektrotlar veya

maddeler arasında reaksiyonlar oluşabilir. Katodda, metaldeki iyonlar ve yüzey tarafından soğurulan iyonlardan meydana gelen ikili bir tabaka oluşur. Bu bölgede katot ve elektrodun arasını dolduran bir difüzyon tabakası vardır. Elektrolit konsantrasyonu oldukça sabittir ve iyonların iletimi uygulanan elektrik alandan etkilenir. Sıcaklık ve elektrolitin hareket hali gibi faktörlerin, iyonların difüzyonu üzerindeki etkileri nedeniyle kaplama şartlarını etkiler.

2.2.3 Sol-jel Yöntemi

Sol-jel kaplama yönteminde, sıvı fazdaki malzemenin bir filmi cam veya başka bir taşıyıcı üzerine kaplanıp düşük sıcaklıkta ısıtılarak kurutulduktan sonra sıcaklık arttırılarak film yoğunluğu arttırılır. Kurutulmuş film zayıf ve gözenekli yapıdadır. Yoğunluğu arttırılan film sert ve dayanıklıdır. Sol-jel kaplama tekniği ile hemen hemen her tür oksit filmi elde edilebilir. Örnek olarak SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 ve istenilen kompozisyondaki oksit karışımları verilebilir. Film kalınlıkları 500-1000 Å kadardır. Daha kalın filmler sıvı viskozitesi ve kaplama parametreleri ile değiştirilebilir. Ard arda film kaplama-kurutma-yoğunlaştırma işlemleri uygulanarak kalın filmler elde edilir. Başka bir yöntemde sol-jel malzemelerin polimerlerle oluşturduğu kompozit yapılardır. Bu tip kompozitler ile çok kalın filmleri tek bir kaplama yöntemi ile elde etmek mümkündür. Kaplama yöntemi olarak daldırma ve döndürme kaplama yöntemleri uygulanabilir. Daldırma yönteminde, sol-jel sıvı bir kap içindedir. Kaplanacak cam eğik olarak sabit ve ayarlanabilen bir hızda sıvıya daldırılır veya sıvı içinden dışarıya çekilir. Kaplama, sıvının yüzey gerilimi ile taşıyıcıya tutunması ile oluşur. Döndürerek kaplama yönteminde ise, yatay konumda tutturulan ve hızla döndürülen taşıyıcı üzerine damlatılan sıvı haldeki kaplama malzemesi, sıvıya etkileyen merkez kaç kuvvetin etkisi ile kaplama malzemesinin ince bir filmi oluşturur. Film kalınlığı sıvının viskozitesi, taşıyıcı cinsi ve dönme hızına bağlıdır.

Sol-jel yöntemi, diğer yöntemlere oranla daha düşük sıcaklıklar (400-1000°C) gerektirir. Sol-jel yöntemi, özellikle organik olmayan ince film kaplamalarında kullanılmaktadır. Sol-jel yönteminin teknolojik açıdan en önemli uygulama alanı ince film oluşturma olarak söylenebilir. Sol-jel yöntemi ile, düşük kırma indisine sahip kaplamalar yapılır. Hem sol hem de jel, filmin hazırlanması için ideal birer malzemedir. Filmler daldırma, döndürme, ya da spray yöntemleri ile kaplanabilmektedir. Bu yöntemlerin yanı sıra başka yöntemler de mevcuttur. Diğer

film kaplama yöntemleri ile kıyaslandığında sol-jel yönteminin birçok avantajları vardır; kullanılan düzeneğin basitliği, maliyetin düşük olması, kaplamanın homojen olması, düşük ısıda çalışılması, enerji tasarrufu sağlaması, gözenekli yapının oluşması gibi. En büyük avantajı ise, kaplanan filmin mikro yapısının (boşluk hacmi, boşluklu yapının boyutu, yüzey alanı) kolayca kontrol edilebilir olmasıdır [33].

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

Bir cismin yansıtma katsayısı

$$r = \left(\frac{n - n_H}{n + n_H} \right)^2 \quad (2.59)$$

şeklinde. $n_H = 1$, havanın kırma indisidir. Eğer $n = 1$ olursa yansıtma olmaz. Bunun için filmin gözenekli bir yapıya sahip olması gerekmektedir. Sol-jel yöntemi ile gözenekli yapı elde edilebilmektedir. Ayrıca kat kat kaplama yapmak mümkündür ve yöntem, cismin geometrisi ile sınırlı değildir.

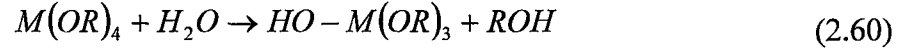
Sol-jel yöntemi, teknolojiye oldukça önemli bir yer tutmaktadır, bunun sebebi de diğer ince film kaplama yöntemlerine göre pek çok üstünlüğe sahip olmasıdır. Bunlar şöyle sıralanabilir: Kaplanan film, taşıyıcının her yerinde aynı kalınlıktadır, saftır, sol-jel yöntemi yüksek sıcaklıklar gerektirmez, normal laboratuvar şartlarında çalışılabilir, enerji tasarrufu sağlar, hava kirliliğine en az seviyede sebep olur, kullanılan kimyasal zararsız olduğu müddetçe yöntem tehlikesizdir, teknolojik açıdan kullanılabilir olan maddeleri bulmak kolaydır, gözenekli yapı oluşur, sol-jel yöntemi yüzey şekli ile sınırlı değildir. Bu üstünlüklerinin yanında, sol-jel yönteminin bazı dezavantajları da vardır. Kullanılan kimyasal malzeme zor bulunuyor ise maliyet yüksek olur, kaplama sırasında kayıp fazla olur, filmlerde karbon çökeltisi kalır, kullanılan kimyasal sağlığa zararlı olabilir.

2.2.3.1 Sol-jel Oluşumu

İki tür reaksiyon sonucunda sol hazırlanır:

Hidroliz Reaksiyonu

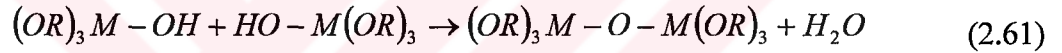
Hidroliz reaksiyonu,



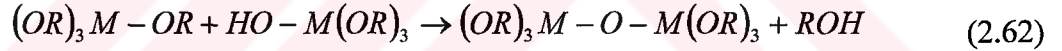
şeklinde yazılabilir. Burada ROH , bir alkol grubu bileşiktir. Hidroliz tepkimeleri su ve katalizör miktarına bağlı olarak tüm OR grupları OH olana kadar devam edebilir.

Yoğunlaştırma Reaksiyonu

Bu reaksiyonda, hidrolize uğrayan iki malzeme, oksijen köprüsü ile bağlanırlar.



Bileşenlerden biri hidrolize uğramamışsa reaksiyon



şeklinde gerçekleşir. Bu sefer, reaksiyonun ürünleri hidrolize uğramış olurlar. Bu ürünler tekrar birleşerek yoğunlaştırma reaksiyonunu gerçekleştirirler. Yoğunlaştırma tepkimesi ile büyük silikon bazlı moleküller elde etmek mümkündür. Bu olaya polimerizasyon denilir. Polimer; genel olarak büyük çaplı bir moleküldür ve monomerden oluşmuştur.

Tüm bu yöntemlere ek olarak, “karışık yöntem” olarak isimlendirilebilecek bir yöntem de mevcuttur. Bu yöntemde, her tabaka farklı bir yöntem ile kaplanır. Örneğin, döndürerek kaplama yapılmış bir katmanın üstüne yerleştirme yöntemi ile kaplama yapılır. Sol-jel ile film kaplamak için en kolay ve etkili yöntemlerin başında, daldırma (dip), döndürme (spin), ya da püskürtme (spray) yöntemleri gelmektedir.

2.2.3.2 Daldırma Yöntemi

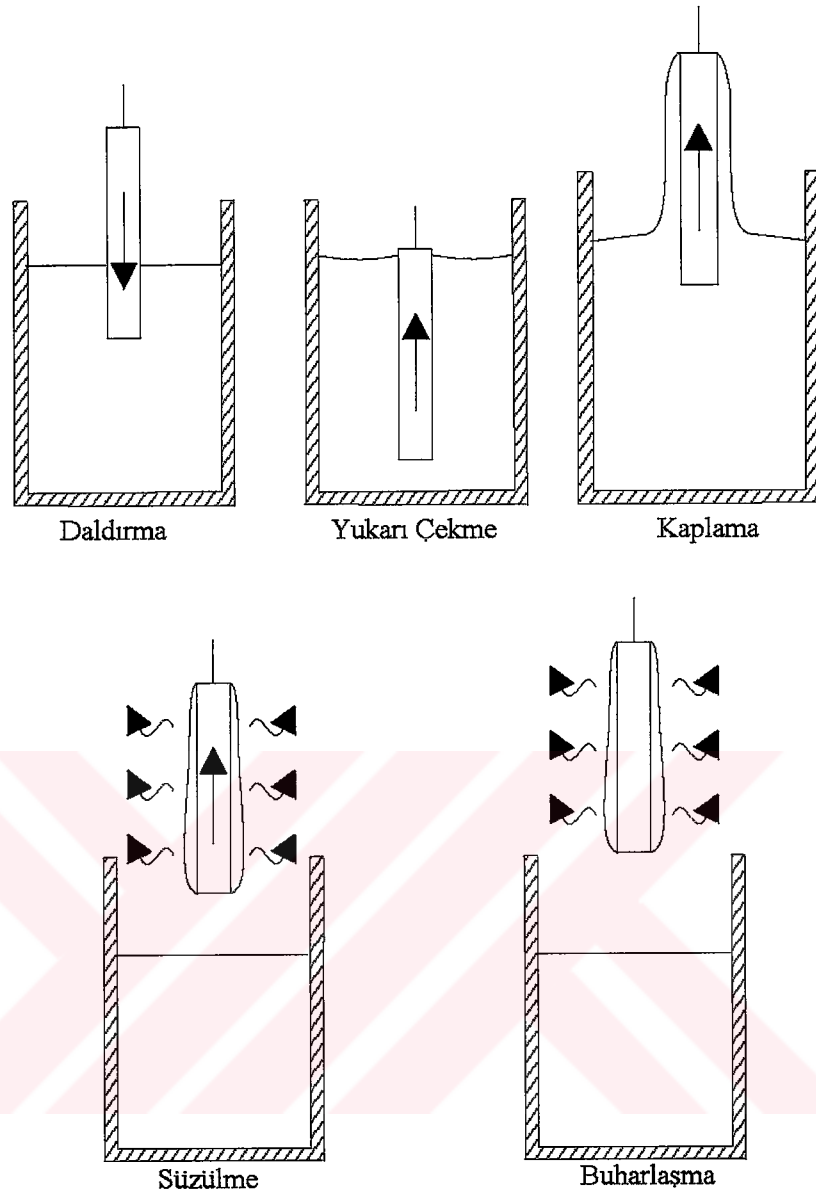
Sol-jel kaplamanın en önemli yöntemlerinden biridir. Hemen hemen sadece saydam iletken tabakaların üretilmesi için kullanılan bir yöntemdir. Bir cam taşıyıcının, hazırlanan sol içerisine belli bir hızda daldırılıp aynı hızda dışarı çekilmesi esasına dayanmaktadır. Yöntemin avantajları şunlardır : Düzgün kalınlık elde edilir, kalınlık kontrol edilebilir, çok katlı kaplamalara izin verir, fazla miktarda numune aynı anda ekonomik bir şekilde kaplanabilir, tüp, boru, çubuk gibi farklı geometriye sahip numuneler de kolaylıkla kaplanabilir.

Daldırma yöntemi, 5 aşamadan oluşur [34]. Bu aşamalar, şekil 2.4’de gösterilmiştir. Daldırma aşamasında, taşıyıcı malzeme (genelde cam) sabit bir hızla solün içine daldırılır. Daldırma bitince, taşıyıcı solün içinde bekletilmeden aynı hız ile hemen yukarı çekilmeye başlanır. Bu, yukarı çekme aşamasıdır. Kaplama aşamasında, taşıyıcının solden çıkan kısımları sol ile kaplanmış olur. Süzülme aşamasında, taşıyıcının üstüne kaplanan sol taşıyıcının kenarlarından damla damla süzülür. Buharlaşıma aşamasında ise; taşıyıcıdan damla damla süzülemeyen fazla sol, buharlaşarak uçar. Bu aşamalar sonucunda, taşıyıcının üstünde kalan sol, fırınlama işleminden sonra film olur.

Daldırarak kaplama yönteminde filmin kalınlığı,

$$h = 0.94 \frac{\left(\eta u^{\frac{2}{3}} \right)}{x_{Lv}^{\frac{1}{6}} (\rho g)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.63)$$

şeklinde verilen Landau–Levich bağıntısı ile belirlenebilir [35]. Bu ifadede h , filmin kalınlığı; η , solün viskozitesi; u , taşıyıcıyı solün içine daldırma hızı; ρ , solün yoğunluğu; x_{Lv} , sıvı buhar gerilimi (Sol, alkol içerdiği için buharlaşır, gaz olur. Sıvı faz ile gaz faz arasındaki gerilimin ölçüsü x_{Lv} ’dir.); g ise yerçekimi sabitidir. Daldırarak kaplama yönteminde taşıyıcının sol içine daldırılma hızı u ile film kalınlığı h doğru orantılıdır.



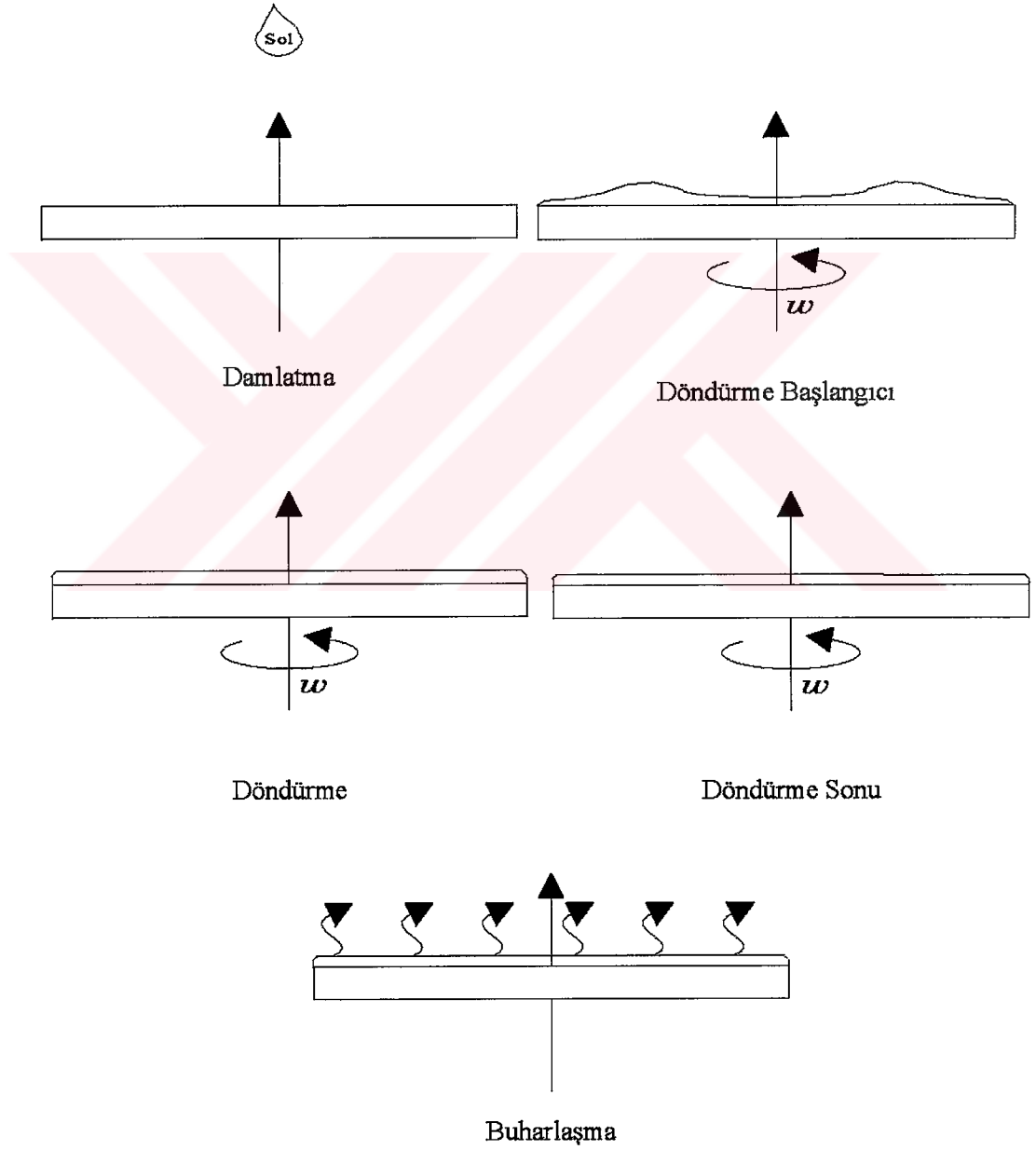
Şekil 2.4 Daldırarak film kaplama yönteminin aşamaları

Taşıyıcı sole ne kadar hızlı daldırılıp çıkartılırsa film o kadar kalın olur. Bu yöntemin üzerinde durulması gereken önemli bir özelliği de film kalınlığının taşıyıcıyı sole daldırıp çıkarma esnasında zamanla değişmemesidir.

2.2.3.3 Döndürme Yöntemi

Bu yöntem, taşıyıcının yatay olarak bir eksen etrafında döndürülürken üzerine sol damlatılması ve solün merkezkaç kuvvetinin etkisiyle taşıyıcı yüzeyine yayılması esasına dayanmaktadır. Döndürerek kaplama yöntemi 5 kısımdan oluşmaktadır [36]. Damlatma aşamasında, dönecek yüzeye sabitlenmiş olan taşıyıcı üzerine sol

damlatılır. Başlangıçta durmakta olan taşıyıcı döndürülür. Taşıyıcı, mümkün olan en kısa sürede istenilen dönme hızına ulaşmalıdır. Çünkü dönme hızının sabit olması, film kalınlığının düzgün olmasını etkileyecektir. Dönme sırasında, taşıyıcı üzerine damlatılmış sol, merkezkaç kuvvetinin etkisi ile taşıyıcının tüm yüzeyine yayılır. Eğer sol fazla miktarda damlatılmışsa, fazlalık sol taşıyıcı üzerinden savrulur. Dönme esnasında, filmin kalınlığı azalır. Dönme sonunda, filmin kalınlığı taşıyıcının her yüzeyinde aynı olur. Ardından buharlaşma aşaması gelir. Taşıyıcı bu işlemden sonra fırınlanır. Döndürme yönteminin aşamaları, şekil 2.5'te gösterilmiştir.



Şekil 2.5 Döndürerek film kaplama yönteminin aşamaları

Döndürerek kaplama yönteminde, kalınlık zamanla değişir. Kalınlığın zamana bağlı ifadesi,

$$h(t) = \frac{h_0}{\left(1 + \frac{4\rho\omega^2 h_0^2 t^2}{3\eta}\right)^{1/2}} \quad (2.64)$$

şeklindeir. Bu ifadede h_0 , başlangıç kalınlığı; ρ , solün yoğunluğu; ω , açısal frekans; η ise solün viskozitesidir. Döndürerek kaplama yönteminde taşıyıcının döndürölme hızı ω ile film kalınlığı h ters orantılıdır. Taşıyıcı ne kadar hızlı döndürölürse film o kadar ince olur. Çünkü; taşıyıcı çok hızlı döndürölürse taşıyıcı üzerine damlatılan sole etkiyen merkezkaç kuvveti o kadar büyük olur ve sol damlacıkları bu kuvvetin etkisi ile savrulur. Böylece taşıyıcı üzerinde daha az miktarda sol kalır ve film daha ince olur. Bu yöntemde ise; daldırarak kaplama yönteminin tersine, film kalınlığı dönme esnasında zamanla değişir. Döndürerek film kaplarken, taşıyıcıyı sabit hız ile döndürmek çok önemlidir. Dönme esnasında sol buharlaşır ve gaz olur. Böylece taşıyıcı üzerinde bulunan sıvı miktarı azalır. Bunun ölçüsü, kütle transfer katsayısıdır. Sabit hız ile taşıyıcıyı döndürmek, kütle transfer katsayısının düzenli olmasını sağlar. Dönme işlemi sonunda elde edilecek kalınlık; e , kütle transfer katsayısına bağlı bir değer; ρ_A , birim hacimdeki uçucu maddenin miktarı; ρ_A^0 ise ρ_A 'nın başlangıç değeri olmak üzere

$$h_{toplamlam} = \left(1 - \frac{\rho_A^0}{\rho_A}\right) \cdot \left(\frac{3\eta e}{2\rho_A^0 \omega^2}\right)^{1/3} \quad (2.65)$$

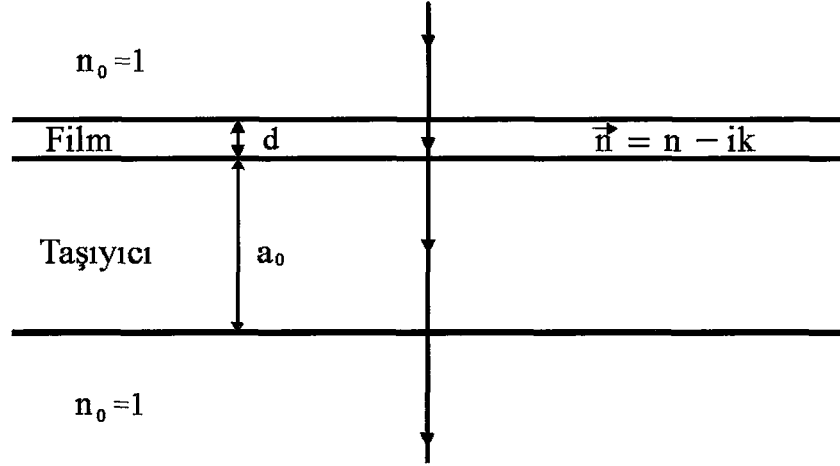
ifadesi ile bulunabilir [37].

2.3 SWANEPOEL YÖNTEMİ

Swanepoel yöntemi, girişim saçaklarının ekstrem noktalarını kullanarak,. filmlerin kalınlığını, real ve imajiner kırma indisini hesaplama da kullanılan bir yöntemdir. Saydam ince filmlerin kalınlık ölçümünde yaygın olarak kullanılan yöntemler, geçirgenlik ölçümüne dayanır [38, 39].

2.3.1. Swanepoel Yöntemi ile Film Kalınlığı ve Optik Sabitlerin Hesaplanması

Şekil 2.6’da, taşıyıcı olarak kullanılan cam ve kaplı soğurucu bir ince film sistemi görülmektedir.

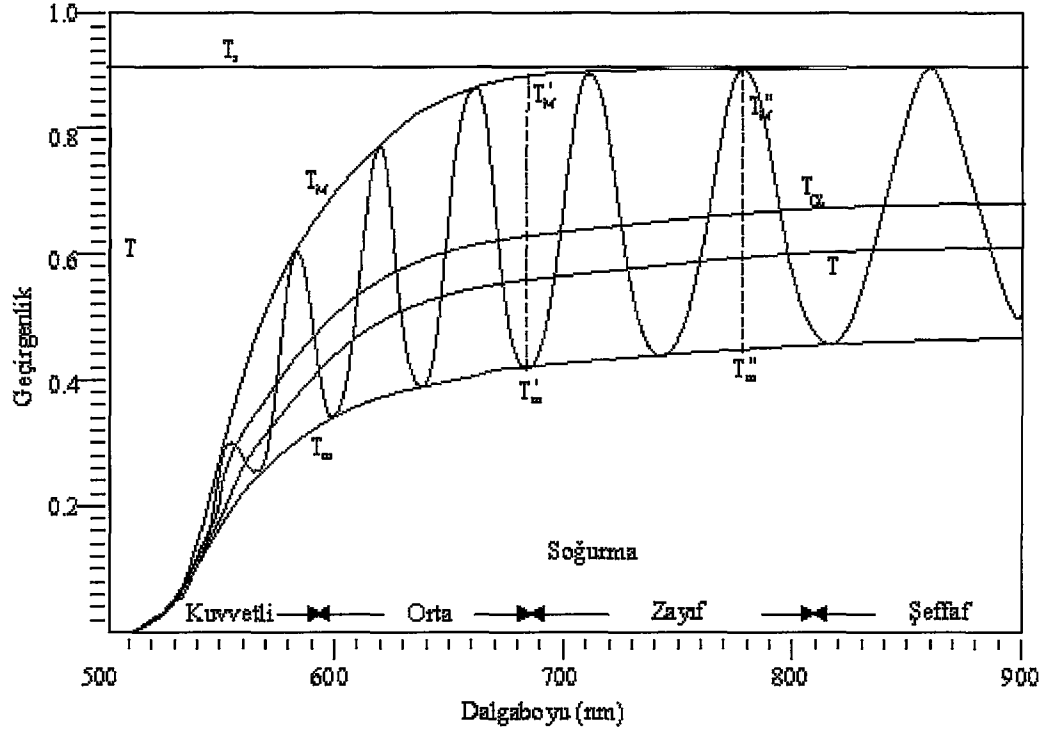


Şekil 2.6 Taşıyıcı üzerine kaplı ince film sistemi

Taşıyıcı üzerine kaplanan filmin kalınlığı d ’dir. k ; filmin söndürme katsayısı, n ise filmin kırma indisi olmak üzere filmin kompleks kırma indisi $\vec{n} = n - ik$ bağıntısı ile verilir. Filmin söndürme katsayısı k , dalga boyu λ ve soğurma katsayısı α cinsinden

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (2.66)$$

şeklinde yazılabilir. Saydam alt tabakanın kalınlığı film kalınlığından çok büyük, kırma indisi s , soğurma katsayısı $\alpha=0$ olup, havanın kırma indisi $n_0 = 1$ alınmıştır. Geçirgenlik spektrumu, film üzerine gönderilen ışığın frekansının değişiminden elde edilir.



Şekil 2.7 Geçirgenliğin dalgaboyuna göre değişimi grafiği

Eğer film kalınlığı d düzgün değil ise, girişim etkilerinin tümü yok olur ve geçirgenlik eğrisi düzgün bir eğri haline gelir (Şekil 2.7'deki T_α eğrisi). Geçirgenliğin dalgaboyuna göre değişimi grafiği, soğurmanın şiddeti bakımından 4 ana bölgeye ayrılabilir. Şeffaf (geçirgen) bölgede soğurma katsayısı $\alpha=0$ olup, geçirgenlik çoklu yansımalarla n ve s sabitlerinden belirlenir. Zayıf soğurma bölgesinde α küçüktür ve geçirgenlik azalmaya başlar. Orta soğurma bölgesinde α büyüktür ve geçirgenliğin azalmasının ana sebebidir. Kuvvetli soğurma bölgesinde geçirgenlik, orta derecede soğurma bölgesindeki geçirgenliğe oranla 5-10 kat daha küçüktür. Geçirgenlik, tamamı ile α 'nın etkisinde şiddetli bir şekilde azalmaktadır. Eğer film kalınlığı d düzgün ise, girişim etkilerinin meydana getirdiği desenler belirginleşir. Geçirgenlik eğrisindeki bu maksimum ve minimumlar, filmin optik sabitlerini hesaplamak için kullanılırlar. Üzerinde film olmayan kalın bir taşıyıcı tabaka düşünülürse, s taşıyıcının kırma indisi olmak üzere girişimin olmadığı bir geçirgenlik

$$T_s = \frac{2s}{s^2 + 1} \quad (2.67)$$

şeklinde verilir. Burada kırma indisi s

$$s = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s^2} - 1 \right)^{1/2} \quad (2.68)$$

olacaktır. Girişimin maksimum ve minimumları için temel eşitlik bilindiği üzere

$$2nd = m\lambda \quad (2.69)$$

olup burada m, maksimumlar için tamsayı, minimumlar için yarım tamsayıdır. Bu eşitlik, kırma indisi ve kalınlık hakkında bilgi saklamakla birlikte n ve d'yi ayrı ayrı belirlemek imkansızdır. T geçirgenliği ,sözü edilen parametrelerin fonksiyonudur:

$$T = T(\lambda, s, n, d, \alpha) \quad (2.70)$$

Alt tabakanın kırma indisi s bilinirse $n(\lambda)$ ve $x(\lambda)$ ($x = e^{-\alpha d}$) dalgaboyunun fonksiyonları olmak üzere $T = T(n, \lambda)$ şeklinde yazılabilir. $n=n$ -ik ifadesinde $k=0$ alınarak spektrumun her yerinde geçerli bir geçirgenlik bağıntısı

$$T = \frac{Ax}{B - Cx \cos \phi + Dx^2} \quad (2.71)$$

şeklinde verilebilir.

Burada A, B, C, D katsayıları ile ϕ açısı

$$\begin{aligned}
A &= 16n^2s \\
B &= (n+1)^3(n+s^2) \\
C &= 2(n^2-1)(n^2-s^2) \\
D &= (n-1)^3(n-s^2) \\
\phi &= \frac{4\pi nd}{\lambda} \\
x &= e^{-\alpha d} \\
k &= \frac{\alpha\lambda}{4\pi}
\end{aligned} \tag{2.72}$$

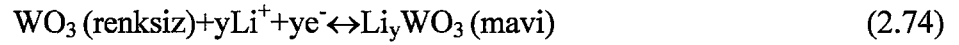
eşitlikleri ile belirlenir. Geçirgenlik grafiğindeki maksimum ve minimumlar

$$T_M = \frac{Ax}{B - Cx \cos \phi + Dx^2} \quad , \quad T_m = \frac{Ax}{B + Cx \cos \phi + Dx^2} \tag{2.73}$$

bağıntıları ile verilirler. Böylece artık T_M ve T_m ler λ 'ya bağımlı sürekli fonksiyonlar haline dönüşmüş olur. Herhangi bir dalgaboyundaki bir T_M değerine karşılık gelen bir T_m değeri mutlaka vardır. Aynı şekilde her T_m değerine karşı gelen bir T_M değeri de mutlaka vardır. Şekil 2.7'deki T_M' , T_m' 'ye karşılık gelmektedir. Benzer şekilde T_m'' , T_M'' 'ye karşılık gelmektedir.

2.4 ELEKTROKROMİZM

Elektrokromik malzemeler gerilim uygulandığında optik özelliklerini değiştirebilen malzemelerdir. Optik özellikler tersinir olmalıdır, gerilimin polaritesi değiştirildiği zaman ilk haline geri dönebilmelidir. Elektrokromik malzemeler temel iki katagoride toplanabilir : “intercalated” bileşikler içeren geçiş metal oksitler ve organik bileşiklerdir (polimer içerirler). İnorganik bileşiklerde elektrokromik etki, iyonların M^+ veya elektronların, e^- ikili (dual) girişi (injection, cathodik) veya çıkışı (ejection, anodik)’dır. Katotik renklenen malzemelerde, renklenme iyonları olarak lityum kullanıldığında tipik katotik reaksiyon aşağıdaki gibidir;



Tipik anodik reaksiyon ise;



Bu reaksiyonlar farklı iki tip malzeme kullanıldığında, bir tabaka iyon girişine bağlı olarak (intercalation) diğer tabaka ise iyon çıkışına bağlı olarak (deintercalation) cihazın her iki tarafı da daha büyük bir optik yoğunluk göstererek aynı anda renklenir. İnorganik malzemeler içinde en çok ilgi çeken malzemeler, WO_3 , NiO , MoO_3 ve IrO_x ’dır. EC cihaz, elektrik alan uygulandığında dağılımı sağlayacak geçirgen ve elektrokromik tabakalara yakın olan, iyon içeren bir malzemeye sahip olmalıdır. Bu şekilde dizayn edilen cihazlar, iyonların elektrokromik tabakaya giriş/çıkışını sağlamaktadır. Elektrokromik bir cihaz genelde, iki geçirgen tabaka, elektrolit veya iyon tabakası, sayıcı elektrot ve elektrokromik tabaka olmak üzere beş (ya da daha az) tabakadan üretilmektedir.

Bu özellikler, elektrokromik malzemelerin farklı optik cihazlarda kullanımını ilginç hale getirmektedir. EC cihazlar, gösterge panolarında, panjurlarda, akıllı camlarda, değişken yansıtıcı aynalarda, değişken yayıcı termal radyatörlerde kullanılmaktadır. Gösterge panoları, ışığı difüze olarak dağıtan pigmentlerden oluşmuş bir yüzeyin önündeki bir elektrokromik film içermektedir. Değişken yansıtma aynaları çok fazla uygulama alanı bulup özellikle otomobil aynalarında kullanılmaktadır.

Elektrokromik akıllı camlar ise görünür ışık ve güneş enerjisini geçirebilen mimari tasarımlarda veya otomobil camlarında kullanılmaktadır. Bu şekilde enerji verimliliği ve rahat bir iç iklimi sağlanmış olmaktadır. Değişken yansıtma yüzeyine sahip olan EC cihazların yüzeyinde kristal tungsten oksit film bulunmaktadır. İyonların giriş/çıkışı ile bu yüzey “infrared” yansıtıcı (veya absorplayıcı) etki yapmaktadır ve termal yayılma düşük veya yüksektir. Değişken yayılma yüzeyleri uzay araçlarında sıcaklık kontrolü için kullanılmaktadır. Elektrofotografi, yazma tahtası, ince film geciktirme levhaları, değişken yarıiletken diyotlar ve UV fotorezist gibi bir çok uygulama alanı daha vardır. Elektrokromizm elektrokimyasal reaksiyon sonucu malzemenin optik özelliklerini değiştirme yeteneği olarak tanımlanır. EC malzemeler oksitlenmeleri veya indirgenmelerine bağlı olarak farklı optik özellikler göstermektedirler. EC etkiye neden olan elektrokimyasal reaksiyonlar, malzeme içindeki elektriksel potansiyel farktan ötürü meydana gelir. EC cihaz yapımında pek çok farklı hazırlama ve kaplama tekniği kullanılmaktadır. Vakum fiziksel buharlaştırma tekniği (buharlaştırma, sputtering) [40], kimyasal buharlaştırma tekniği [41], sol-jel [42, 43], elektrodpozisyon [44] bu tekniklerin en çok kullanılanlarındadır.

Elektrokromik madde ve filmleri ayırmada kullanılan önemli bir parametre cm^2C^{-1} şeklinde gösterilen renklenme etkinliğidir (CE). Bu değeri elde edebilmek için birim alanın fonksiyonu olarak giren/çıkan yük miktarı ve 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. Ölçümle elde edilen bilgilerden δOD şu şekilde (denklem 2.76) hesaplanabilir.

$$\delta\text{OD}(\lambda) = \log(T_o(\lambda)/T_c(\lambda)) \quad (2.76)$$

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

$$\text{CE}(\lambda) = \delta\text{OD}(\lambda)/Q \quad (2.77)$$

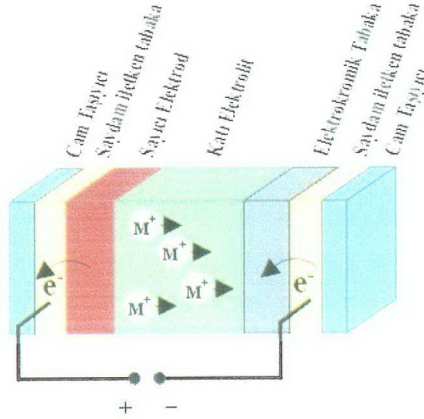
δOD ve Q aynı şekilde film kalınlığına bağlı olduğundan, CE film kalınlığından bağımsız bir değerdir. Genel olarak, düşük değerlerde yük giriş/çıkış aralığında sabittir (optik yoğunluktaki değişim uygulanan yüklerle doğru orantılıdır).

Elektrokromik malzemelerin hemen hepsi oksit halde ve ince film oluşturularak incelenmiştir. Bir çok 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.

Tablo 2.1 EC tabaka olarak kullanılan geçiş metallerinin renklenme özellikleri

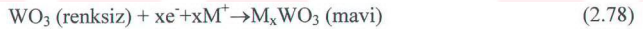
Malzeme	Renk Durumu	Renk Durumu
WO_3 (C)	Renksiz	Mavi
TiO_2 (C)	Renksiz	Gri veya mavi
Nb_2O_5 (C)	Renksiz	Kahverengi, gri
V_2O_5 (A/C)	Açık sarı	Kahverengi, yeşil
$Ni(OH)_2$ (A)	Açık yeşil	Kahverengi
$Co(OH)_2$ (A)	Açık kahverengi	Koyu kahverengi
CuO_x (A/C)	Renksiz	Kahverengi, mor

Tabloda gösterilen C ve A harfleri sırasıyla katotik ve anodik renklenmeyi göstermektedir. Bu sonuçlar 1 M $LiClO_4/PC$ elektrolit kullanılarak alınmıştır. Tabloda görülen oksit filmler ile uygun dizayn oluşturularak EC cihaz yapmak mümkündür. Bunların en yaygın olanı şekil 2.8’de gösterilmiştir. Gösterge cihazları veya akıllı camların dizaynı genel olarak şu katmanlardan oluşmalıdır ; (1) geçirgen iletken (İndiyum Kalay Oksit, ITO, $SnO_2 : F$, kalay oksit, TO), (2) elektrokromik tabaka, (3) katı elektrolit veya iyon iletken, (4) iyon depolayıcı tabaka ve (5) geçirgen veya opak iletken tabaka.



Şekil 2.8 Elektrokromik cihazın şematik gösterimi

Şekil 2.8’de görüldüğü gibi EC cihaz iki saydam iletken film arasında sandviçlenmiş EC film, iyon iletken (ion conductive, IC) film ve iyon depolayıcı (ion storage, IS) tabakalardan oluşmuştur. Sistemde, saydam ve elektriksel olarak iletken olan tabakalar arasında (2-3 V) gerilim uygulanarak, IS tabakada yerleşmiş olan H^+ veya Li^+ iyonları EC tabaka içine girerek renklenmeye neden olmaktadır. İnorganik bileşiklerin elektrokromik davranışı elektron ve iyonların filmlere girişi (katodik) veya çıkışı (anodik) ile oluşur. Çok tipik olan bu reaksiyon şu şekilde yazılabilir.



Burada $M^+ = Li^+, H^+, Na^+, K^+$ vb.’dir. Renklenme tersinir olup uygulanan voltaj ters çevrildiğinde tungsten oksit filmler tamamen saydam hale dönebilmektedirler. Kullanılan elektrokromik malzemeye bağlı olarak iyonların filme girmesi filmin geçirgenliğini azaltır ya da artırır. Katı inorganik veya organik malzeme kullanılarak yapılan cihazlar pratikte kullanılırken, araştırma ve deneysel bazda kullanılan cihazlar sıvı elektrolit içinde daha pratiktir. Elektrokromik özelliğe sahip olan ya da olmayan iyon depolayıcı (iyon storage veya counter electrode) filmler cihazın son elemanıdır. Cihazın her katmanı 1 mikrometreden daha küçük bir kalınlığa sahip olmalıdır ve pek çok farklı teknikler kullanılarak bu tabakalar kaplanabilir.

Şekil 2.8’de gösterildiği gibi saydam ve iletken tabakalar arasına gerilim uygulandığında sistemde bir elektrik alan meydana gelecek ve iyonlar elektrokromik filmlerin içine düzenli şekilde girip çıkabileceklerdir. Şekil 2.8’de dizayn edilen cihaz geçirgen sistemler için uygundur. Elektrokromik tabakanın arkasına ayna konularak sistem 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 iyonun akışıyla renklenir. İyonların girişiyle oluşan renklenme katotik 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.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu bölümde taşıyıcılardan ve taşıyıcıların temizliğinden, hazırlanan filmlerin karakterizasyonunda kullanılan cihazlardan bahsetilmiştir. Sol-jel, buharlaştırma ve elektrodpozisyon yöntemleri kullanılarak kaplanmış geçiş metal oksitleri ile katkılanmış tungsten oksit filmlerden elde edilen deneysel verilerden bahsedilmiştir.

3.1 Taşıyıcılar ve Temizliği

Taşıyıcılar, filmin kaplandığı malzemelerdir. Genelde mekanik olarak dayanıklı ve kaplanacak madde hariç diğer maddelere karşı duyarsız olması istenir.

Tüm taşıyıcılarda aranan ortak özellikler, kısaca şöyle sıralanabilir:

1. En az sayıda yüzey kusuru olmalı.
2. Isısal genleşme katsayısı, film ile uyum içinde olmalı.
3. Filme oranla daha küçük kristal sabitine sahip olmalı.
4. Kimyasal, ısısal ve mekanik açıdan dayanıklı olmalı.

İnce filmlerin kaplandıkları taşıyıcıların temizliği oldukça önemli bir aşamadır. Devre elemanının elektriksel veya optik karakteristiğini oldukça önemli derecede etkiler. Taşıyıcılar; organik kalıntılar, yağlar, metaller veya iyon haldeki atomlar tarafından kirletilmiş olabilirler. Temizliğin amacı, taşıyıcının elektriksel ya da optik özelliklerinin kirletici madde tarafından değiştirilmesini engellemektir. Eğer taşıyıcı cam ise amaç, camı tekrar kullanabilmektir. Temizliğe nereden başlanılacağı, kirliliğin tipine göre değişir. Eğer taşıyıcının üstü yağ ile kirletilmişse, önce yağ temizlenmelidir. Organik yağlar, kloroform veya metilen klorid ile temizlenebilir. Eğer taşıyıcı organik kalıntılar ile kirletilmişse; bu kalıntı organik çözücülerle eritilerek veya asal gaz ısımalı deşarj ile veya mor ötesi ışın ile temizlenebilir.

Taşıyıcı anorganik bir malzeme ile veya metalik iyonlar ile kirletilmişse, çözücü olarak HCl - H₂O₂ karışımı kullanılabilir. Kirletici malzeme metal ise, H₂SO₄ - H₂O₂ karışımı kullanılır.

Her kaplama öncesinde camlar özel cam deterjanı ile saf su kullanılarak temizlenmelidir. Ardından sırayla aseton, metanol ve isopropanol kullanılarak camlar temizlenmelidir. Temizlenen camlar azot gazı kullanılarak kurutulmalıdır. Bu işlemler bittikten sonra temizlenmiş filmler kaplamaya hazırdır.

3.2 Filmlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler

Filmlerin, yüzey analizleri transmission elektron mikroskopları (TEM), Phillips CM 30 “transmission electron microscope”, atomik kuvvet mikroskopları (AFM), Auto Probe “atomic force microscope” ve taramalı elektron mikroskop (SEM) kullanılarak yapılmıştır. Filmlerin elektriksel ölçümleri “Bio-Rad Hall Measurement System” kullanılarak yapılmıştır. X-ışınları difraksiyonu (X-Ray diffraction, XRD) ölçümleri Scintag X-1 difraktometre cihazı kullanılarak (Cu K_α radiation) gerçekleştirilmiştir. XRD ölçümleri 10° - 60° aralığında 0.02° adımlarla yapılmıştır. Elektrokimyasal deneyler “Arbin battery testing system (Arbin Instruments, TX, USA)” kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal olarak Li⁺ iyonunun a-WO_{3-y} filmlerinin içine enjeksiyonu ve uzaklaştırılması 1 M LiClO₄/PC (propylene carbonate) içinde, referans ve sayıcı (counter) elektrot olarak lityum metali kullanılarak gerçekleştirilmiştir. ITO (Indium Tin Oxide) taşıyıcı üzerine kaplanan tungsten oksit filmler çalışma elektrodu (working electrode) olarak kullanılmış ve üç elektrot konfigürasyonu kullanılarak elektrokromik özellikler incelenmiştir. Filmlerin optik özellikleri “Cary 5G UV-Visible-NIR spektrofotometre”si kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Filmlerin optik bant aralıkları ve optik sabitleri “n&k 1280 analizör” ile ölçülmüştür. Raman spektrumu ölçümleri “Spex 0.6m triple spectrometer” ile yapılmıştır.

3.3 Sol-jel Yöntemi Kullanılarak Hazırlanmış Filmler

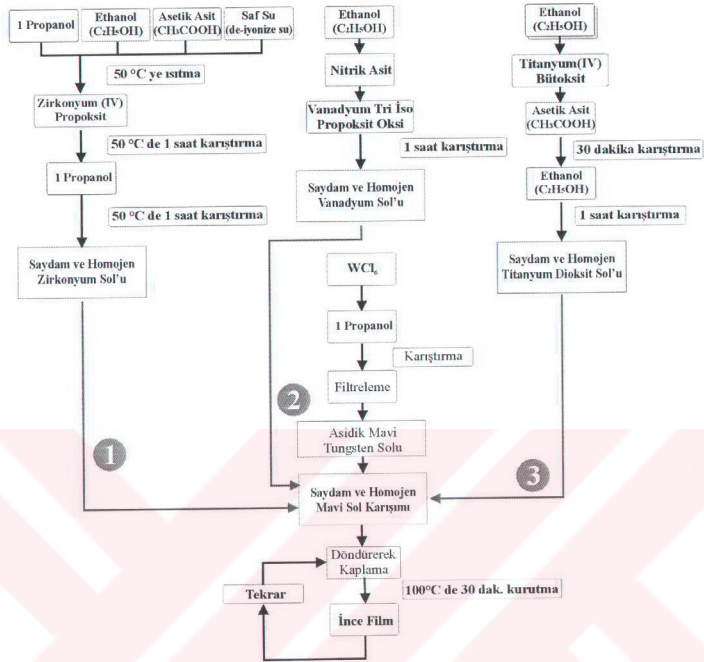
Bu bölümde sol-jel yöntemi kullanılarak kaplanmış geçiş metal oksitleri ile katkılanmış tungsten oksit filmlerden bahsedilmiştir.

3.3.1 Tungsten Oksit Filmler

Bu kısımda, döndürerek kaplama (spin-coating) yöntemi kullanılarak kaplanmış olan tungsten oksit filmlerinden bahsedilecektir. Filmler farklı kalınlıklarda ve farklı döndürme hızlarında hazırlanmıştır. Filmler ilk aşamada, ITO (Indium Tin Oxide) ve yalıtkan cam (mikro slide) taşıyıcılar üzerine 1000, 2000, 3000 ve 4000 dev/dak. (rpm) hızlarında ve 5 katman olarak hazırlanmıştır. İkinci aşamada, kaplama hızı sabit tutulan (4000 dev/dak.) filmlerin katman sayısı değiştirilmiştir. Böylece farklı kalınlıklarda filmler elde edilmiş ve kalınlık değişiminin elektrokromik, optik ve yüzey özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Tüm filmler 150°C’de bir saat boyunca oksijen atmosferinde ısıtılma tabi tutulmuşlardır. Bu sayede filmlerin oksitlenmesi sağlanmıştır. Kaplanan filmler mavi renkte olup, ısıtılma işlem uygulandıktan sonra geçirgen hale gelmiştir.

3.3.1.1 Tungsten Oksit Solünün Hazırlanması

1 gr WCl_6 (tungsten klorit) 10 gr ethanol içerisinde hava ortamında çözülmüştür. Oluşan sarı çözelti hızlı bir şekilde mavi renge dönüşmektedir. Filtreleme işleminden sonra asidik mavi çözelti taşıyıcı üzerine döndürme yöntemi ile kaplanmıştır. Farklı kalınlıkta filmler elde etmek için kaplama işlemine devam edilmiş ve her tabaka arasında filmler ısıtılma tabi tutulmuşlardır. Isıtılma sıcaklığı 100 - 150°C arasında ve 1 saat boyunca oksijen atmosferinde tutularak gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.1’de tungsten oksit ve geçiş metal oksit katkılı tungsten oksit sollarinin hazırlanma işlemi gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Tungsten oksit ve geçiş metal oksit katkılı tungsten oksit sollarının hazırlanması

3.3.1.2 Tungsten Oksit Filmlerin Optik Özellikleri

Spektral soğurma (A), fiziksel soğurma mekanizmasını açıklamak ve uygulama açısından önemli bir kavramdır. Ancak güneşin ışığından yararlanmak ve enerji etkinliği bakımından spektral yansıtma (R) ve geçirgenlik (T) daha önemli kavramlardır. Genelde, literatürde $400 < \lambda < 2000$ nm dalgaboyu aralığında optik özellikler tartışılmıştır. Soğurmaya neden olan moleküler titreşimler ve yarıiletken bant aralığına karşılık gelen güçlü soğurmanın olduğu spektral aralık bu dalgaboyu aralığına denk gelmektedir. Aynı zamanda bu spektrum hemen hemen bütün güneş spektrumunu kapladığı ve gözün spektral hassasiyetini içerdiğinden, elektrokromik malzemelerin uygulama alanı açısından önem taşımaktadır.

Tablo 3.1'deki film kalınlıkları, farklı kaplama hızları için verilmiştir. Tablo 3.2'de ise 4000 dev/dak. kaplama hızında 5 ve 7 katman olarak kaplanmış filmlerin

kalınlıkları verilmiştir. Kaplama hızı arttıkça filmlerin kalınlıkları azalmıştır. Diğer taraftan katman sayısının artması ile daha kalın filmler elde edilmiştir.

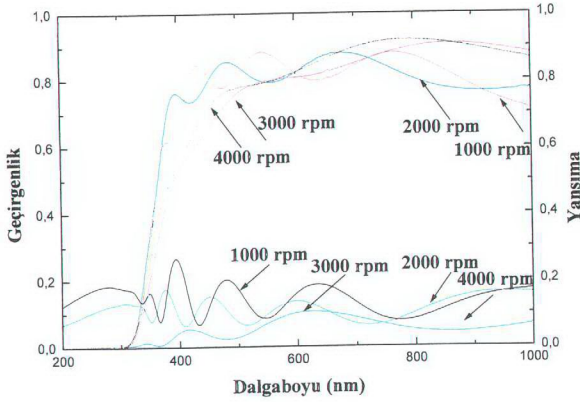
Tablo 3.1 Tungsten oksit filmlerin farklı kaplama hızlarındaki kalınlıkları

Döndürme Hızı (dev/dakika) - 5 kat	Kalınlık (Å)
1000	4220
2000	3930
3000	2750
4000	2490

Tablo 3.2 4000 dev/dak. kaplama hızında kaplanmış filmlerin kalınlıkları

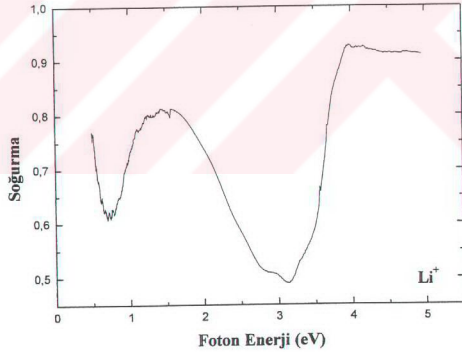
Katman Sayısı	Kalınlık (Å)
5	2490
7	3380

Şekil 3.2’de 1000 - 4000 dev/dak. döndürme hızlarında 5 katman olarak kaplanmış olan WO_3 ince filmlerinin geçirgenlik - dalgaboyu eğrileri, 200 - 1000 nm dalgaboyu aralığında verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi 1000 ve 2000 dev/dak. devir hızlarında kaplanmış filmlerde girişim etkisi açık bir şekilde görülmektedir. Maksimum ve minimum noktalarının yerinin kaymış olması ve sayılarının değişimi, filmlerin farklı kalınlıkta olduğunu göstermektedir. Film kalınlığının kaplama hızına bağlı olduğu bilinmektedir [37]. Tüm filmlerde görülen genel özellik, geçirgenlik 350 nm’den sonra hızla artmakta, yaklaşık 450 nm’den sonra girişim etkisi görülmekle beraber ortalama bir değerde kalmaktadır. Geçirgenliğin en yüksek değeri 770 nm dalgaboyunda % 92 civarındadır. 3000 ve 4000 dev/dak. kaplama hızlarında girişim etkisi gittikçe azalmaktadır. Kaplama hızı arttıkça filmlerin kalınlığı azalmakta bu da girişim etkisinin azalmasına neden olmaktadır.



Şekil 3.2 Döndürerek kaplama yöntemi ile 1000 - 4000 dev/dak. kaplama hızlarında hazırlanmış WO_{3-x} filmlerin dalgaboyuna karşı geçirgenlik ve yansıma eğrileri

Şekil 3.3'de foton enerjisine karşılık soğurma eğrisi verilmiştir. Tungsten oksit filmlerin soğurma eğrilerinin $\lambda = 250 - 2500$ nm dalgaboyu aralığında Li^+ iyonu enjekte edildikten sonra spektrumu alınmıştır.

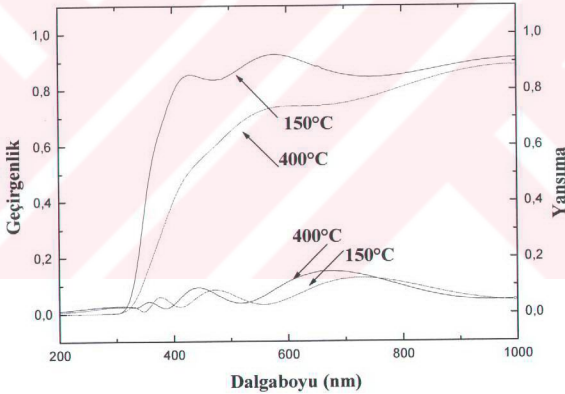


Şekil 3.3 Tungsten oksit filmlere Li^+ iyonu enjekte edildikten sonra foton enerjisine karşı soğurma eğrisi

Soğurma bantı ≈ 1.4 eV civarında geniş bir bant göstermektedir. WO_{3-x} filmler iki pasif kararlı hal göstermektedir. Bunlardan birincisi oldukça dirençli ve geçirgen hal olup ikincisi daha az dirençli ve mavi renktedir. WO_3 filmlerin bu tabakaları $0.9\mu m$

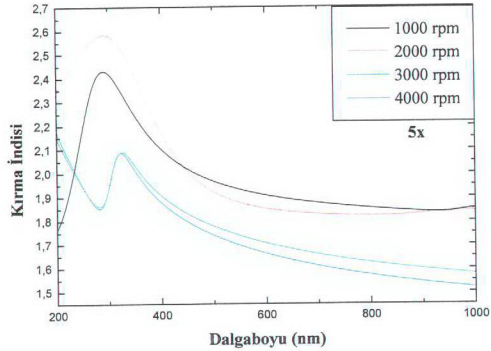
(1.38 eV) civarında merkezlenmiş ve kızıl ve yakın kızıl ötesinde geniş soğurma bantının varlığından dolayı ortamdaki ışığın yansımaları ile oluşan mavi renge sahiptirler. Bu mavi renklenmenin kaynağı şekilde görülen geniş bantta kendini gösterir. Birincisi 1.38 eV civarındadır ve amorf malzemelerde bu değeri almaktadır. Bu bant elektrokromik ince filmlerdeki tersinir renklenmeyi oluşturur. İkincisi ise 0.72 eV civarındadır ve oda sıcaklığındaki mikrokristal malzemelerde görülmektedir.

Şekil 3.4’de iki farklı sıcaklıkta (150°C ve 400°C) ısıtılma uygulanmış, filmlerin geçirgenlik ve yansımaları eğrileri verilmiştir. Filmler 4000 dev/dak. kaplama hızında 7 katman olarak kaplanmıştır. Her iki filmde 150°C’de 2 saat süreyle ısıtılma tabii tutulduktan sonra diğer film iki saat süreyle 400°C’de ikinci kez ısıtılma tabii tutulmuştur. Bu koşullarda elde edilen amorf ve kristal fazda tungsten oksit filmlerin geçirgenlik eğrileri kıyaslanmıştır. Sıcaklığın artmasıyla filmin kalınlığının azalması beklenirken geçirgenlik değerinde azalma olmuş ve girişim etkisi azalmıştır.



Şekil 3.4 İki farklı sıcaklıkta 4000 dev/dak. kaplama hızında 7 katman olarak kaplanmış filmlerin dalga boyuna karşı geçirgenlik ve yansımaları eğrileri

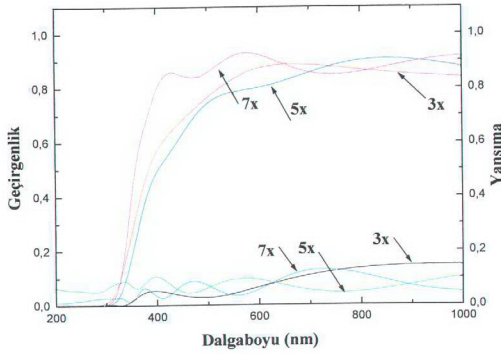
Döndürerek kaplama yöntemi ile 1000 - 4000 dev/dak. hızlarında 5 katman olarak kaplanmış filmlerin döndürme hızına bağlı kırma indisi - dalga boyu değişimi şekil 3.5’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi döndürme hızının artması ile kırma indisi azalmaktadır. Döndürme hızının azalmasıyla kalınlık arttığından görünür bölgede kırma indisinin de arttığı görülmektedir.



Şekil 3.5 1000-4000 dev/dak. döndürme hızlarında 5 katman olarak kaplanmış tungsten oksit ince filmlerin dalgaboyuna (λ) karşı kırma indisi (n) değişimi

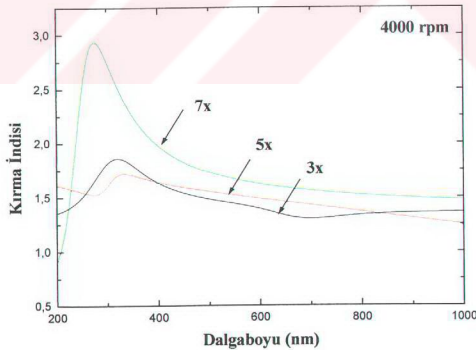
UV bölgede ise kırma indisi değerleri farklılık göstermiştir. Yaklaşık 300 nm dalgaboyunda 1000 ve 2000 dev/dak. hızlarında kaplanmış filmler maksimum kırma indisi değerleri göstermişlerdir, daha sonra indis bütün filmlerde giderek azalmıştır. Kırma indisinin en büyük değeri, 2000 dev/dak. kaplama hızında 2.6 olarak ölçülmüştür. 1000 dev/dak. kaplama hızında indis, bu dalgaboyu civarında 2.4 değerini almıştır (UV bölgede kırma indisinin bu dalgaboyunda maksimum olması, bu dalgaboyunda yansıtmanın büyük olduğunu gösterir). 3000 ve 4000 dev/dak.'lık hızlarda ise 280 nm'de minimum kırma indisi (UV bölge için, $n=1.8$) görülmüştür. Buna karşı kırma indisinin maksimum değeri 320 nm'ye kaymış durumda ve yaklaşık olarak 2.1 değerini almıştır. Sol-jel yöntemi ile kaplanmış filmlerin kırma indisleri pek çok çalışmada verilmiştir. "Oxalatotungstate" bileşiğinden ayrıştırılarak hazırlanmış filmlerin kırma indisi $\lambda = 633$ nm'de gözenekli yapılarından dolayı 1.55 olarak [45] verilmiştir. Termal olarak oksitlendirilmiş filmlerin kırma indislerinin kalınlığa bağlı olduğu bilinmektedir [46].

Şekil 3.6'da 4000 dev/dak. döndürme hızında 3, 5 ve 7 katman olarak hazırlanmış ince filmlerin katman sayısına bağlı olarak dalgaboyuna karşı geçirgenlik ve yansım eğrileri verilmiştir. Katman sayısı arttıkça filmlerin kalınlığı artmakta ve girişim etkisi fazlaşmaktadır.



Şekil 3.6 Döndürme kaplama yöntemi ile 4000 dev/dak. hızında 3, 5 ve 7 katman olarak hazırlanan filmlerin dalgaboyu geçirgenlik ve yansımaya eğrileri verilmiştir.

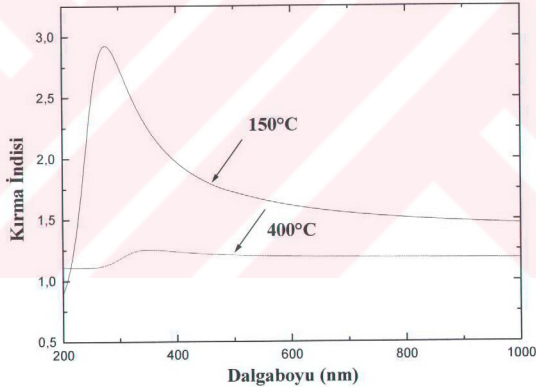
Şekil 3.7’de kaplama hızı sabit tutularak hazırlanmış filmlerin kırma indisine karşı dalgaboyu eğrileri verilmiştir. Filmler 4000 dev/dak. hızla farklı kalınlıklarda kaplanmıştır. Kaplama hızı sabit tutularak hazırlanan filmlerin yapıları ve özellikleri aynı tutulmaya çalışılarak, katman sayısı artırılmıştır. Böylece 3, 5 ve 7 katman olarak kaplanmış filmlerin aynı yapısal özellikte olması sağlanmış sadece film kalınlığı artırılmıştır. Film kalınlığının artması ile kırma indisinin artması beklenmektedir ve şekil 3.7 bu sonucu doğrulamaktadır.



Şekil 3.7 4000 dev/dak. döndürme hızlarında 3, 5 ve 7 katman olarak kaplanmış ince filmlerin dalgaboyuna karşı kırma indisi değişimi

Şekil 3.8’de farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanmış filmlerin kırma indisi - dalgaboyu eğrileri verilmiştir. Aynı şekilde ısıtıl işlem sıcaklığı arttıkça film kalınlığında azalma olması beklenmektedir. Dolayısıyla kırma indisi değerlerinin dalgaboyuna karşı azalması gözlenmektedir. Isıl işlem sıcaklığının artması ile sadece filmin kalınlığı azalmakla kalmayıp aynı zamanda amorf yapıdan kristal yapıya geçiş gerçekleşmiştir. Amorf filmlerde 280 nm’de maksimum indis görülmekte ve değeri yaklaşık 2.9 olmaktadır.

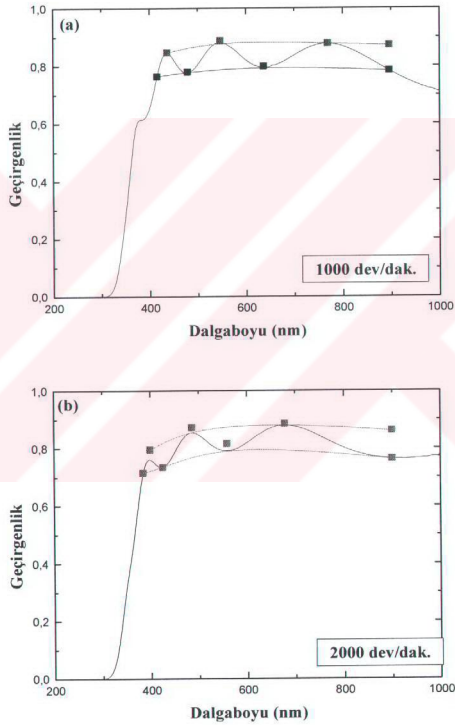
450 nm’den sonra indis sabitleşmekte ve 1.53 değerini almaktadır. Kristal filmlerde ise (400°C) kırma indisi dalgaboyuna bağılı olarak pek fazla değişmemiş ve yaklaşık 1.3 değerini almıştır. Filmlerin optik bant aralığı yaklaşık 3.32 eV civarında bulunmuştur. Bu değer, literatürdeki değerlerle uyumaktadır [10, 47]. Sol-jel yöntemi kullanılarak filmlerin yapısını, optik özelliklerini ve film kalınlığını kontrol etmek mümkündür.



Şekil 3.8 4000 dev/dak. döndürme hızlarında 150 ve 400°C sıcaklıklarında ısıtıl işlem uygulanmış ince filmlerin dalgaboyuna karşı kırma indisi değişimi

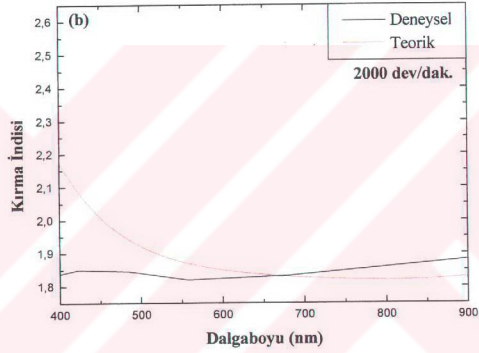
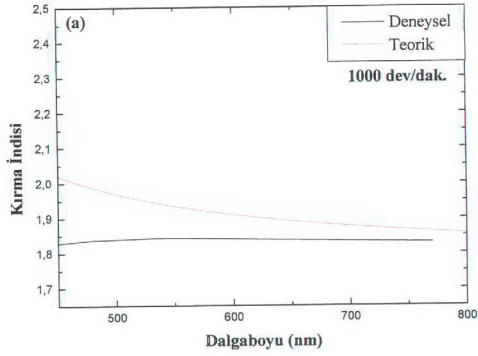
Yukarıdaki sonuçlar n ve k analizör cihazı kullanılarak deneysel olarak elde edilmiş verilerdir. Filmlerin kalınlıkları ve kırma indisleri ölçülmüştür. Filmlerin kalınlıkları profilometre cihazı kullanılarak ikinci kez ölçülmüş ve sonuçlar n ve k analizör sonuçlarıyla kıyaslanmıştır. Her iki cihazdan elde edilen film kalınlıkları uyum içerisindedir. Filmlerin kalınlıkları ve optik sabitleri, Swanepol yöntemi kullanılarak teorik olarak da hesaplanmıştır. Eğer film kalınlığı d düzgün değil ise, girişim

etkilerinin tümü yok olur ve geçirgenlik eğrisi düzgün bir eğri haline gelir. Eğer film kalınlığı d düzgün ise, girişim etkilerinin meydana getirdiği desenler belirginleşir. Geçirgenlik eğrisindeki bu maksimum ve minimumlar, filmin optik sabitlerini hesaplamak için kullanılırlar. Şekil 3.9 (a, b)'de 1000 ve 2000 dev/dak. hızla kaplanmış filmlerin geçirgenlik dalgaboyu eğrisi verilmiştir. Geçirgenlik eğrisinin maksimum ve minimumlarından zarf geçirilerek kırma indisi değerleri hesaplanmıştır. Kırma indisi değerleri maksimum ve minimumların olduğu 400 - 900 nm dalgaboyu aralığında hesaplanmıştır.



Şekil 3.9 Farklı devir hızlarında kaplanmış filmlerin geçirgenlik dalgaboyu grafiği
(a) 1000 dev/dak. (b) 2000 dev/dak.

1000 ve 2000 dev/dak. kaplama hızlarında hazırlanmış filmlerin kırma indisi değerleri Şekil 3.10 (a, b)'de verilmiştir.



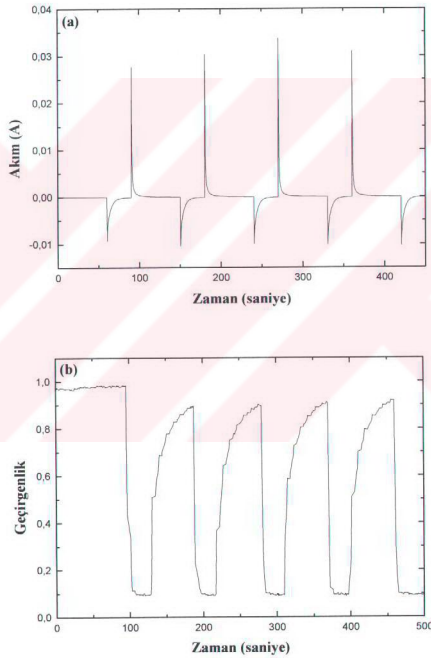
Şekil 3.10 WO₃ filmlerde ölçülen ve teorik olarak hesaplanan kırma indisi değerlerinin dalgaboyuna göre değişimleri (a) 1000 dev/dak. hızda kaplanmış filmler (b) 2000 dev/dak. hızda kaplanmış filmler

Şekil 3.10'da filmlerin kırma indisi değerleri n ve k analizör cihazı kullanılarak doğrudan deneysel olarak ölçülmüş ve Swanepol yöntemi kullanılarak hesaplanan indis değerleri ile kıyaslanmıştır. Swanepol yöntemi ile elde edilen sonuçlar özellikle $\lambda = 550$ nm dalgaboyu civarındaki deneysel sonuçlarla uyum içindedir. Swanepol yöntemi ile elde edilen sonuçların relatif olarak dikkate alınması uygundur.

3.3.1.3 Tungsten Oksit Filmlerin Elektrokimyasal Özellikleri

Filmlerin optik cevaplarının aynı anda kayıt edildiği elektrokimyasal bakımdan kinetik özellikleri potentiostatik yöntemlerle incelenmiştir. Şekil 3.11 (a)'da tungsten

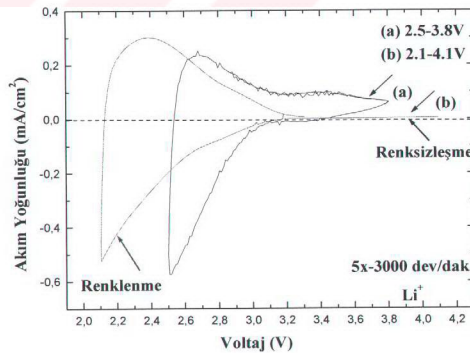
oksit filmlerin $I - t$ (akım-zaman) eğrisi verilmiştir. Filmler 2.5 V değerinde renklenirken 3.8 V'da tekrar geçirgen hale gelmişlerdir. 30 saniye boyunca 2.5 V ve 60 saniye süresince de 3.8 V değerinde potansiyel uygulanmıştır. Şekil 3.11 (b)'de filmlerin $\lambda = 650$ nm dalgaboyu değerinde optik modülasyonları aynı anda ölçülmüştür. 2.5 V potansiyel değeri uygulandıktan sonra filmlerin geçirgenliği %10 civarına düşmüş, daha sonra voltaj 3.8 volta yükseltildiğinde geçirgenlik %90 civarına yükselmiştir. Potansiyel uygulanarak filmlerin renklendirilip tekrar saydam hale getirilme işlemi dört çevrim boyunca yapılmıştır. Filmler, 3.8 V potansiyel uygulandığında tekrar orijinal hallerine dönmüşlerdir.



Şekil 3.11 (a) Tungsten oksit filmler için potansiyel adımlarındaki elektriksel akım cevabı
(b) Tungsten oksit filmlerin zamanın fonksiyonu olarak geçirgenlik eğrisi ($\lambda = 650$ nm)

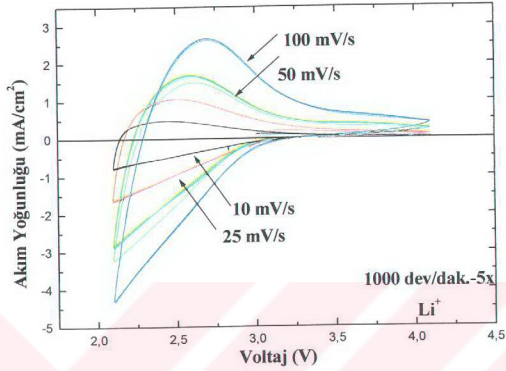
Dönüşümlü voltametri (Cyclic Voltametre, CV) ölçümleri sırasında, sayıcı elektrot ve çalışma elektrodu arasına potansiyel uygulanır. Potansiyel, ayarlanmış iki değer arasını ileri geri taramaktadır ve genelde üçgen şeklindedir. İyon giriş çıkışıyla

bağlantılı olan filmin içinden ve dışından geçen akım ölçülmektedir. Dönüşümlü voltametri ölçümleri tersinir ve tersinir olmayan etkileri görmek, kararlı işlem için gerekli olan voltaj seviyesini doğrulamak, başka bir deyişle elektrokromik işlemlerin parmak izini almak için kullanılmaktadır. Kararlılık sınırı dışındaki potansiyel gaz evolusyonuna, “metal electroplating” vb. etkilere neden olabilir. Şekil 3.12’de amorf tungsten oksit filmlerin dönüşümlü voltametri eğrileri verilmiştir. Sayıcı ve referans elektrot olarak Li metali, çalışma elektrodu olarak ise ITO taşıyıcılar üzerine kaplanmış tungsten oksit filmler kullanılmıştır. Elektrolit olarak 1 M LiClO_4/PC kullanılmıştır. Voltaj aralığı başlangıçta Li metalına karşı 3.8 V ve 2.5 V olarak uygulanmıştır. Şekilde (a) ile gösterilen eğride görüldüğü gibi renklenme tamamen tersinir değildir. dönüşümlü voltametri eğrisinde akım değeri tamamen sıfıra ulaşıyorsa bu renklenmenin tersinir olduğunun bir göstergesidir. Şekilde (b) ile gösterilen eğride filmlere bu kez 2.1 - 4.1 V aralığında voltaj uygulanmıştır. Bu potansiyel aralığında filmler tamamen rensiz hale geri dönmüşlerdir. 4.1 V’luk gerilim, filmleri bozmadan tamamen rensizleşmesini sağlayan potansiyel değeridir. Voltaj değeri arttırıldığı zaman, akım negatif değerlere gitmekte ve geniş bir maksimum değerden geçerek en yüksek potansiyel değerlerinde sıfıra ulaşmaktadır, bu eğrinin mavi okla gösterilen kısmı iyon çıkışı (bleaching) ile ilgilidir. Voltaj değeri azalırken, akım sıfıra yakın kalır, voltaj 3 V değerinin altına düşmeye başladığında akım değeri negatif değerlere doğru kademeli olarak kayar. Eğrinin bu kısmı ise (kırmızı okla gösterilmiştir) iyon girişiyle ilgilidir (coloring-renklenme).

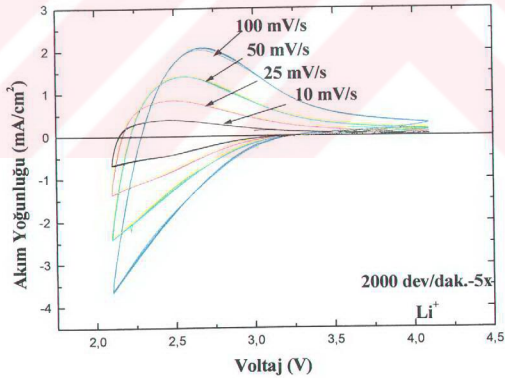


Şekil 3.12 Tungsten oksit filmler için tipik dönüşümlü voltametri eğrisi

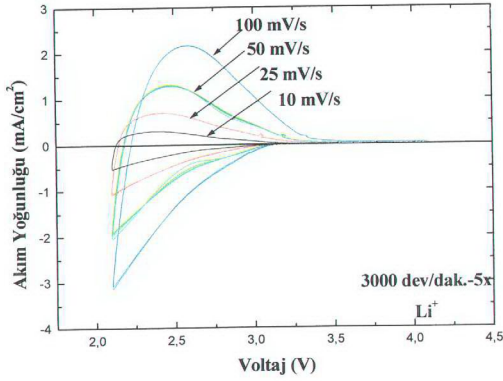
Şekil 3.13 - 16'da gösterildiği gibi tarama hızı arttırıldığında iyon giriş çıkışıyla ilgili olan akım değeri artmaktadır. Şekil 3.13 - 16'da sırasıyla 1000, 2000, 3000 ve 4000 dev/dak. tarama hızlarında kaplanmış tungsten oksit filmlerin, farklı tarama hızlarında (10 - 100 mV/s) alınmış dönüşümlü voltametri eğrileri verilmiştir.



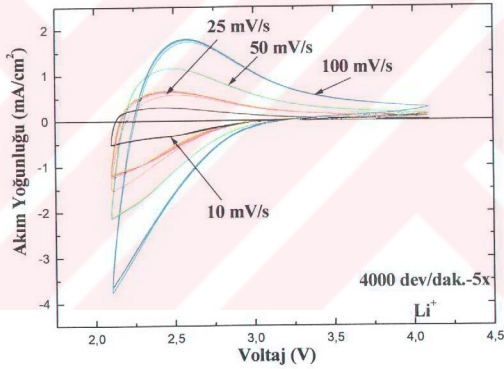
Şekil 3.13 1000 dev/dak. devir hızında kaplanmış filmlerin farklı tarama hızlarında (10-100 mV/s) alınmış dönüşümlü voltametri eğrileri



Şekil 3.14 2000 dev/dak. devir hızında kaplanmış filmlerin farklı tarama hızlarında (10-100 mV/s) alınmış dönüşümlü voltametri eğrileri



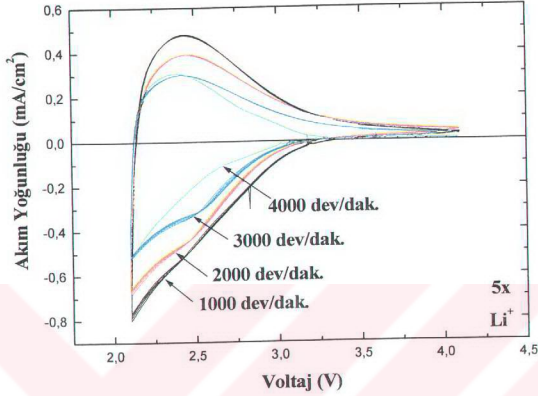
Şekil 3.15 3000 dev/dak. devir hızında kaplanmış filmlerin farklı tarama hızlarında (10-100 mV/s) alınmış dönüşümlü voltametri eğrileri



Şekil 3.16 4000 dev/dak. devir hızında kaplanmış filmlerin farklı tarama hızlarında (10-100 mV/s) alınmış dönüşümlü voltametri eğrileri

1000 - 4000 dev/dak. kaplama hızlarında kaplanmış filmler için 10 – 100 mV/s tarama hızlarında eğriler elde edilmiştir. Eğrilerin genel davranışında kaplama hızına bağlı olarak belirgin bir değişim gözlenmemiş olup tarama hızı arttıkça eğriler pozitif potansiyel değerlerine doğru kaymaktadır. 3000 dev/dak. kaplama hızıyla 5 katman olarak kaplanmış filmlerin kinetiğinde, diğer kaplama hızlarıyla kaplanmış filmlere kıyasla düzelleme gözlenmiştir. 3000 dev/dak. kaplama hızında kaplanmış filmler için 100 mV/s tarama hızında dahi filmler tersinirliğini korumaktadır. Bu da iyon

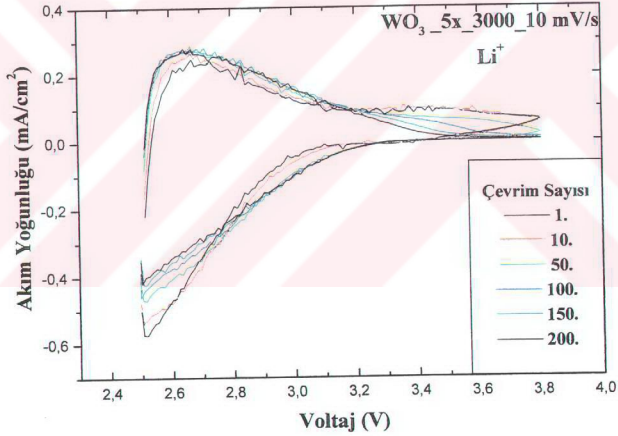
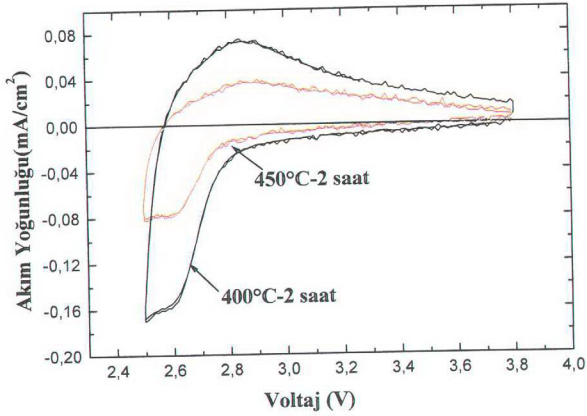
giriş/çıkış kinetiğinin 3000 dev/dak. hızla kaplanmış filmlerde en iyi olduğunu göstermektedir. Filmlerin dönüşümlü voltametri eğrileri literatürde verildiği gibi olup, tarama hızı arttıkça anodik pikin daha pozitif potansiyel değerlerine doğru kaydığı görülmektedir. Yavaş iyon giriş kinetiği tersinmezliğin bir göstergesidir.



Şekil 3.17 1000 – 4000 dev/dak. hızlarında kaplanan filmlerin CV eğrileri (tarama hızı: 10mV/s)

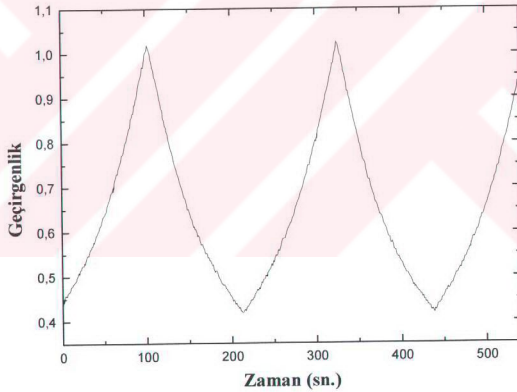
Şekil 3.17’de farklı kaplama hızlarında 5 katman olarak kaplanmış filmlerin 10 mV/s tarama hızında alınmış dönüşümlü voltametri eğrileri verilmiştir. 3000 dev/dak. kaplama hızıyla kaplanmış filmlerin CV eğrilerinde belirgin bir anodik pik oluşmuştur. Kaplama hızının artmasıyla filmin kalınlığında azalma olması dönüşümlü voltametri eğrisindeki alanın azalmasına neden olmaktadır. Film kalınlığı azaldıkça CV eğrisindeki alanın azalması beklenen bir sonuçtur. Film yüzeyine giren iyon miktarı kalınlık arttıkça artmaktadır. Bundan dolayı filmlerin elektrokromik özelliklerini kıyaslamada sabit tutulacak parametre kalınlık olmalıdır.

Şekil 3.18’de ısıtılma işlemi uygulanmış filmlerin dönüşümlü voltametri eğrileri verilmiştir. Tungsten oksit filmlere 400°C ve 450 °C’de 2 saat süreyle ısıtılma işlemi uygulanmıştır. Kristalleşmenin bir diğer göstergesi de dönüşümlü voltametri eğrileridir.



Şekil 3.19'da 3000 dev/dak. kaplama hızında 5 katman olarak kaplanmış filmlerin 200 çevrim boyunca dönüşümlü voltametri alınmıştır. Böylece filmlerin kararlılık ve dayanıklılık testi yapılmıştır. Çevrim sayısı arttıkça çevrimin altında kalan alan bir miktar azalsa da özellikle 100 çevrimden sonra filmlerin tersinirliğinde düzelme

olmuştur. Birinci çevrimde belirgin şekilde gözüktüğü gibi amorf tungsten oksit filmlerdeki renklenme tamamen tersinmez değildir. Bir miktar kalıcı (residual) renklenme 100. çevrim boyunca devam etmekte olup daha sonraki çevrimlerde tersinirlik belirgin şekilde düzelmiştir. Dönüşümlü voltametri eğrisinde potansiyel değerinin sıfır değerine ulaşması tersinirliğin bir göstergesidir. Çevrim sayısı arttıkça, filmlerin kinetiğinde düzelme olmuştur. Şekil 3.20'de filmlerin $\lambda = 650$ nm dalgaboyunda alınmış geçirgenlik – zaman eğrileri verilmiştir. Tungsten oksit filmlerin renklenmesi ve tekrar saydam hale gelmesi şeklinde de görüldüğü gibi tamamen tersinirdir. CV eğrilerinde uygulanan potansiyel aralığı 2.5 - 3.8 V dur, bu potansiyel aralığı uygulandığında filmlerde bir miktar kalıcı renklenme olmuştur. T - t (geçirgenlik-zaman) eğrileri alınırken 2.1 - 4.1 V aralığında potansiyel uygulanmıştır. Filmler 2.1 V uygulanarak renklendirilmiş ve 4.1 V uygulanarak tekrar geçirgen hale getirilmiştir. Filmlerin optik modülasyonlarının zamana karşı değişimi görüntülenmiştir.



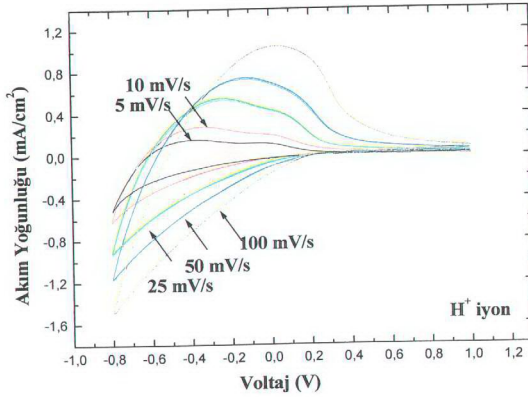
Şekil 3.20 Tungsten oksit ince filmlerin $\lambda=650$ nm dalgaboyunda alınmış geçirgenlik zaman grafiği

Şekil 3.20'den faydalanılarak filmlerin renklenme etkinliği hesaplanmıştır. Renklenme etkinliği (CE) birim alana giren yük miktarı başına optik yoğunluktaki değişimdir şeklinde tanımlanır.

Yüksek CE etkinliği, küçük iyon giriş / çıkışlarında geniş optik modülasyonla elde edilir. Renklenme etkinliği elektrokromik cihazlar için önemli bir parametredir.

Tanım olarak, iyon giriş çıkışında soğurma artıyorsa CE pozitif değer alır (katodik elektrokromizm), soğurma azalıyorsa CE negatif değer alır (anodik elektrokromizm). Tungsten oksit için CE pozitifdir [13]. Şekil 3.20'deki T - t eğrisinde, sol-jel kaplı tungsten oksit filmler için renklenme etkinliği $\lambda = 650$ nm dalgaboyunda Li^+ iyonu enjekte edildiğinde $52 \text{ cm}^2/\text{C}$ olarak bulunmuştur. Renklenme etkinliği H^+ enjekte edildiğinde artmakla birlikte tungsten oksit filmler H^+ içinde kararlı değerlerdir. Bohnke ve diğ. H^+ ve Li^+ iyonlarını birlikte enjekte ettiklerinde renklenme etkinliğini $\lambda = 633$ nm'de 37 ve $49 \text{ cm}^2/\text{C}$ arasında bulmuşlardır [48]. Renklenme etkinliğinin belli bir yük yoğunluğu değerine kadar sabit kalmakta olduğu literatürden bilinmektedir [49]. Renklenme etkinliğini film kaplama şartları etkilemektedir. CE ısıtma işlem sıcaklığıyla da etkilenmektedir. 200°C 'de tavllanmış ve buharlaştırarak kaplanmış filmlerin renklenme etkinliği $0.4 < \lambda < 1.5 \mu\text{m}$ dalgaboyu aralığında azalma olmakta iken 400°C 'de CE değerinde lüminous bölgede azalmakta olup kızıl ötesi bölgede değeri artmaktadır. CE, sıçratma yöntemi ile kaplanmış filmler için $\lambda=500$ nm dalgaboyunda 20 ve $40 \text{ cm}^2/\text{C}$ arasında, 600 nm'de 50 ve $60 \text{ cm}^2/\text{C}$ arasında ve 800 nm'de de $95 \text{ cm}^2/\text{C}$ civarında değerler almıştır [13]. Daldırma yöntemiyle kaplanmış filmler için ise 150°C 'nin üstündeki ısıtma işlemlerinde CE değerinin 48 'den $37 \text{ cm}^2/\text{C}$ değerine düştüğü gözlenmiştir [50]. Film yapısının yoğunlaşmasıyla, CE değerinde azalma olmuştur.

Şekil 3.21'de H^+ iyonu enjekte edilmiş tungsten oksit filmlerin dönüşümlü voltametri eğrileri verilmiştir. $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ elektrolit olarak kullanılmıştır. Sayıcı elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanılmıştır. -1 ile 1 V ve -0.8 ile 1 V aralığında potansiyel değerleri uygulanmıştır. Proton enjekte edilmiş tungsten oksit filmlerin dönüşümlü voltametri eğrileri, Li^+ enjekte edilmiş filmlerin dönüşümlü voltametri eğrilerine göre daha belirgin anodik pik göstermekle beraber, tungsten oksit filmler organik elektrolitlerde çok daha kararlı olduklarından Li^+ iyonu enjekte edilmiş tungsten oksit filmlerin elektrokromik özelliklerini incelemek çok daha önemlidir. Diğer taraftan kinetik özelliklerin düzeltilmesi bakımından bakıldığında, Li^+ iyonlarının filme enjeksiyonu protona göre çok daha yavaştır.



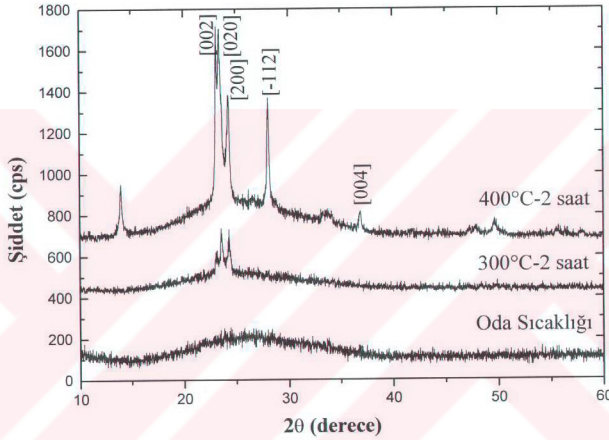
Şekil 3.21 4000 dev/dak. kaplama hızında kaplanmış filmlerin farklı tarama hızlarında alınmış dönüşümlü voltametri eğrileri (0.1 M H₂SO₄)

Şekil 3.21'de 0.1 M H₂SO₄ elektroliti içinde tungsten oksit filmlerin farklı tarama hızlarında alınmış CV eğrileri yüksek tarama hızlarında bile filmlerin kinetik davranışının bozulmadığını göstermektedir.

3.3.1.4 Tungsten Oksit Filmlerin Yapısal ve Elektriksel Özellikleri

Tavlama sıcaklığına bağlı olarak, tungsten oksit filmlerin tetragonal, orthorhombik, monoklinik veya triklinik simetrisi bulunmuştur. Yapılan çalışmalar, kaplama yapıldıktan sonra ısıtılma işlemi uygulanmış filmlerin, taşıyıcıya ısıtılma işlemi uygulandıktan sonra kaplanmış filmlere göre daha az yoğun ve daha az kristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir. XRD verileri buharlaştırma yöntemi ile kaplanmış (evaporation) filmlerin 300°C'ye kadar amorf fazda kaldığını, 300°C'nin üstündeki sıcaklıklarda derece derece uzun menzilli atomik düzenin geliştiğini göstermektedir. Bu değişim özellikle 370 °C ve 400°C arasında daha da belirginleşmektedir [51]. Sıçratma yöntemi ile kaplanmış filmlerin 360 °C'de yarım saat süreyle ısıtılma işlemi tabii tutulduklarında kristal faza geçmekte oldukları bilinmektedir [52]. Ar+20 O₂ ortamında hazırlanmış filmler orthorhombik yapı gösterirken, sadece O₂ ortamında sıçratma yöntemi ile kaplanmış filmler tetragonal yapıdadırlar. 400°C'de hava ve vakum ortamında ısıtılma işlemi uygulanmış filmlerin orthorhombik yapı gösterdiğinin rapor edildiği pek çok çalışma vardır [53-55]. Filmin yapısını ve kristalleşmeyi film kaplama özellikleri ve tavlama sıcaklığı önemli şekilde etkilemektedir. Sol-jel

yöntemi kullanılarak elde edilen filmlerde ise farklı çözeltiler kullanılarak farklı yapılar elde edilmiştir. Kararlı tungsten oksit filmler elde etmek için, kristal faza geçişi sağlayan, kaplama sonrası ısıtıl işlem uygulanması gereklidir. Şekil 3.22’de oda sıcaklığında, 300°C ve 400°C’de 2 saat ısıtıl işleme tabi tutulduktan sonra alınmış XRD sonuçları verilmiştir. Bu grafikler, oda sıcaklığında filmlerin amorf yapıda olduğunu, 300°C’nin sol-jel kaplı filmlerin kristal faza geçmesi için yeterli bir sıcaklık olduğunu göstermektedir. 400°C’de filmler tamamen kristal faza geçmişlerdir.



Şekil 3.22 Tungsten oksit filmlerinin oda sıcaklığında, 300°C ve 400°C’de 2 saat süreyle ısıtıl işlem uygulandıktan sonra alınan X-ışını difraktometre sonuçları

Şekil 3.22’de spektral dekonvolusyon analizlerinden üç pik belirlenmiştir. Sırasıyla bu 2θ değerleri 23.14°, 23.64° ve 24.36°’dir. Bu pikler triklinik kristal yapısına ve sırasıyla (002), (020) ve (200) kırınımına karşılık gelmektedir.

Filmlerin optik ve elektriksel etkileri birbirleriyle çok yakından ilgilidir. Literatürde elektriksel iletkenlikle ilgili pek çok çalışma bulunmaktadır [56]. Elektriksel iletkenlik değerinin, iyon interkalasyon miktarına, sıcaklığa, uygulanan elektrik alanına, frekansa ve farklı kaplama ve ısıtıl işlem parametrelerine bağlı olduğu literatürde verilmektedir [13]. Şekil 3.23’de tungsten oksit filmlerin (as-deposited) hall sistemi kullanılarak iletkenliği ve mobilitesi verilmiştir. Filmlerin elektriksel

iletkenlikleri ve hall ölçümleri 4-nokta tekniği kullanılarak ölçülmüştür. Filmler, 1 cm² boyutlarında kesilerek hall ölçüm sistemi için hazırlanmıştır. Kare şeklinde kesilen camların dört köşesinden indiyum kontakt alınmıştır. Kontaktlar mümkün olduğu kadar küçük yapılmalıdır. Kontaktların boyutu ölçüm hassasiyetini etkileyeceği için bu kontaktlar mikroskop altında yapılmıştır. Hall sisteminin ince uçları bu kontaktlar üzerine yerleştirilmiştir. Taşıyıcı olarak yalıtkan camlar kullanılmıştır. İletken taşıyıcılar kullanıldığı taktirde taşıyıcıdan gelen sinyaller okunacağından ölçüm hatalı olacaktır. 4-nokta tekniği ile yapılacak ölçümlerde örnekler temiz, yeni ve homojen olmalıdır. Eğer örnekler eski ve kirli ise ohmik kantağa engel olabilir. Tungsten oksit filmlerinin elektriksel ölçümleri “Bio-Rad Hall Measurement System” kullanılarak yapılmıştır. Hall sistemi kullanılarak bulk ve ince film örneklerin kritik elektriksel parametrelerini hızlı bir şekilde ölçmek mümkündür. Bu sistem kullanılarak örneklerin elektriksel dirençleri, taşıyıcı konsantrasyonu, taşıyıcı tipi ve mobilitesini belirlemek mümkündür. Tungsten oksit filmler için bu sonuçlar, şekil 3.23’de verilmiştir. Hall sistemi iletken ve yarıiletken malzemelerin elektriksel parametrelerini ölçmek için uygun bir sistemdir. Ölçülecek olan örneğin Hall sisteminin hassasiyet sınırları içinde olup olmadığını ve ölçüm sonuçlarının kontrolü açısından dikkat edilmesi gereken bir kaç nokta vardır. 1, 2 ve 3, 4 olarak gösterilen kontaktların I - V eğrilerinin ohmik olması ve kontaktların kontrolü sırasında elde edilen değerlerin yakın olması gereken şartlardır. Hall ölçümleri yapılırken 0.333 Tesla büyüklüğünde manyetik alan kullanılmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında yapılmıştır. Başlangıçta hall voltajı magnetin kuzey kutbu örnek yüzeyinin üzerinde iken ölçülmüştür. Daha sonra hall voltajı (V-hall north) kontaktların ve akımın dört permütasyonunda tekrar ölçülmüştür. Bu işlem magnetin güney kutbu örneğin üzerinde iken tekrar edilmiştir.

$R_s=1.21e+05$ ohm/kare	$RH_s=+0.226$ m ² /C	$N_s=+2.77e+15$ / cm ²
$R=4.82$ ohm-cm	$Mob.=0.0187$ cm ² /V-s	$N=+2.92e+19$ /cm ³

Kontakt Kontrolü (Contact Check)	
Çiftler (Pair)	M-ohms
12	1.8e-01
23	1.7e-01
34	2.1e-01
41	2.8e-01
13	2.4e-01
24	2.4e-01

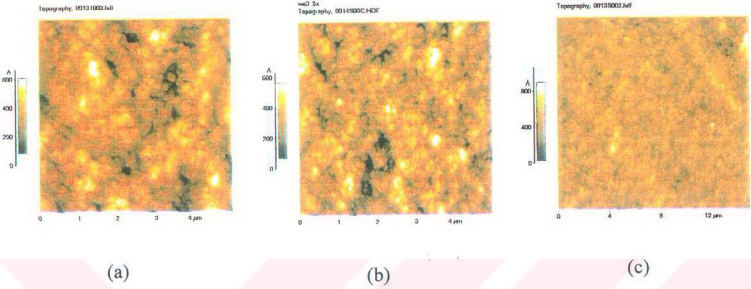
Kon. 12 2600 nA 0.47 V	

Kon. 34	

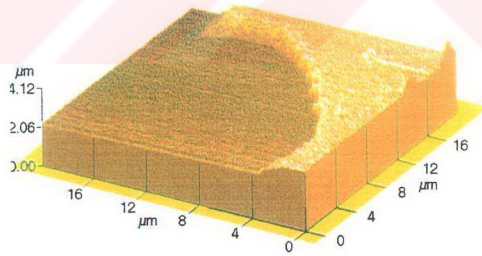
Şekil 3.23 WO_{3-x} filmlerin direnç ve mobilite değerleri

Filmlerin elektriksel ölçümler ile ilgili literatürdeki çalışmalarda, iletkenliğin kaplama şartlarına, film içine enjekte edilen Li miktarına, ısıtılma sıcaklığına bağlı

olduğu bulunmuştur. Tungsten oksit filmlerin hall ölçümleri ile ilgili literatürdeki çalışmaların sayısı azdır. Filmlerin yüzey morfolojileri ve kalınlıkları, AFM mikroskopisi kullanılarak incelenmiştir. 4000 dev/dak. hızla 3, 5 ve 7 katman olarak kaplanmış tungsten oksit filmlerinin AFM fotoğrafları Şekil 3.24'de verilmiştir. Filmlerin kalınlıklarını ölçmede kullanılan diğer bir yöntem de AFM yöntemidir.



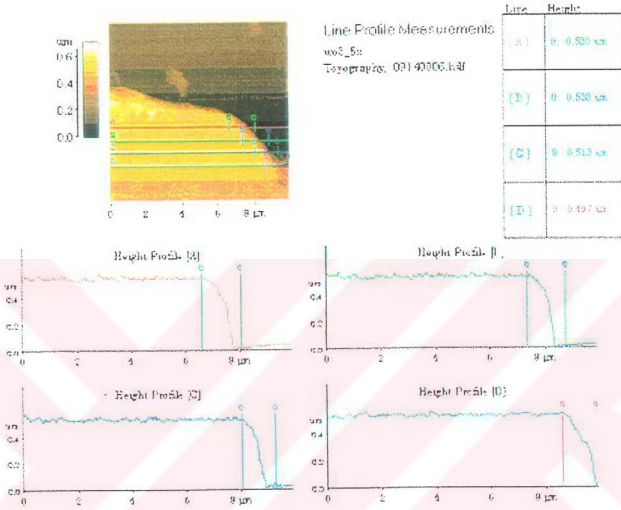
Şekil 3.24 4000 dev/dak. hızla kaplanmış filmlerin AFM fotoğrafları (a) 3 (b) 5 (c) 7 katman Taşıyıcı üzerine kaplanmış filmlerin mekanik olarak taşıyıcı üzerinden sıyrılmasıyla film ve taşıyıcı arasında bariyer oluşturularak kalınlıklar ölçülmüştür. Şekil 3.25'de film kaplı kısım ve taşıyıcı gösterilmiştir. 7 katman olarak kaplanmış filmlerin bu şekilde kalınlıkları ölçülmüştür.



Şekil 3.25 4000 dev/dak. kaplama hızında 7 katman olarak hazırlanmış filmlerin 3 boyutlu AFM fotoğrafı

Şekil 3.26'da 5 katman olarak hazırlanmış tungsten oksit filmlerin yüzey morfolojileri ve kalınlık hesaplamalarını gösteren profilometre sonuçları verilmiştir. Filmlerin yüzey özellikleri kaplama hızı sabit tutulduğunda değişiklik

göstermemiştir. Bu kısımda hazırlanan filmler ayrı grup olarak kaplanmış olup ilk gruptaki filmlerden kalınlıkları farklıdır. Her tabaka arasında 1 saat süreyle 100°C ısıtım işlemi uygulanmıştır ve sol ilk aşamadan farklı olarak isopropanol içinde hazırlanmıştır. Katman sayısı arttığında kalınlık artar. Bu yüzden film yüzeyi 3 katlı filmlere göre 7 katlı filmlerde daha yoğun yapıdadır.



Şekil 3.26 4000 dev/dak. kaplama hızında 5 katman olarak kaplanmış filmlerin kalınlık ölçümü için yüzey profilometreleri

Filmlerin yapısal özellikleri, kaplama hızı sabit tutulduğunda değişmemiştir. Ancak, katman sayısı artırılarak daha yoğun filmler elde edilmiş başka bir deyişle katman sayısı azaltılarak gözenekli filmler elde edilmiştir. Bu şekilde kaplama hızı sabit tutularak ve katman sayısı değiştirilerek gözenekli ya da sıkı yapıda filmler elde etmek mümkündür. Döndürme yönteminin avantajlarından birisi de filmin yapısının kontrol edilebilmesidir.

3.3.1.5 Sonuçlar

Bu çalışmada tungsten oksit filmlerin CV eğrilerinde 3000 dev/dak. kaplama hızıyla 5 katman olarak kaplanmış filmlerin kinetiğinde, diğer kaplama hızlarıyla kaplanmış filmlere kıyasla düzleme gözlenmiştir. 3000 dev/dak. kaplama hızında kaplanmış

filmler için 100 mV/s tarama hızında bile filmler tersinirliğini korumaktadır. Bu da iyon giriş/çıkış kinetiğinin 3000 dev/dak. hızla kaplanmış filmlerde en iyi olduğunu göstermektedir. Filmlerin kararlılık ve dayanıklılık testlerinin incelenmesi neticesinde, çevrim sayısı arttıkça çevrimin altında kalan alanda bir miktar azalma olsa da özellikle 100. çevrimden sonra filmlerin tersinirliğinde düzelme olduğu görülmüştür. İlk çevrimde amorf tungsten oksit filmlerdeki renklenme tamamen tersinmez değildir. Bir miktar kalıcı (residual) renklenme 100 çevrim boyunca devam etmekte olup daha sonraki çevrimlerde tersinirlik belirgin şekilde düzelmiştir. Çevrim sayısı arttıkça, filmlerin kinetiğinde düzelme olmuştur. Bu çalışmada sol-jel kaplı tungsten oksit filmler için renklenme etkinliği $\lambda = 650$ nm dalgaboyunda Li^+ iyonu enjekte edildiğinde $52 \text{ cm}^2/\text{C}$ olarak bulunmuştur. Proton enjekte edilmiş tungsten oksit filmlerin dönüşümlü voltametri eğrileri, Li^+ enjekte edilmiş filmlerin dönüşümlü voltametri eğrilerine göre daha belirgin anodik pik göstermekle beraber, tungsten oksit filmler organik elektrolitlerde çok daha kararlı olduklarından Li^+ iyonu enjekte edilmiş tungsten oksit filmlerin elektrokromik özelliklerini incelemek çok daha önemlidir. Diğer taraftan kinetik özelliklerin düzeltilmesi bakımından bakıldığında, Li^+ iyonlarının filme enjeksiyonu protona göre çok daha yavaştır. XRD sonuçları, oda sıcaklığında filmlerin amorf yapıda olduğunu, 300°C 'nin sol-jel kaplı filmlerin kristal faza geçmesi için yeterli bir sıcaklık olduğunu göstermektedir. 400°C 'de filmler tamamen kristal faza geçmişlerdir. Sol-jel yöntemlerinden olan döndürme yöntemi kullanılarak kaplanan filmlerde kaplama hızı sabit tutularak ve katman sayısı değiştirilerek gözenekli ya da sıkı yapıda filmler elde etmek ve böylece filmlerin yapısını ve kalınlığını kontrol etmek mümkündür.

3.3.2 Titanyum Oksit Katkılı Tungsten Oksit Filmler

Bu bölümde sol-jel döndürme yöntemi ile farklı mol oranlarında hazırlanan titanyum oksit katkılı tungsten oksit filmlerinden söz edilecektir. Titanyum oksit ve tungsten oksit solları ayrı ayrı hazırlanmış, daha sonra tungsten oksit solune %1 mol, %5 mol, %10 mol ve %15 mol oranlarında titanyum oksit solu katılarak elde edilen sollerden 2000 dev/dak. kaplama hızında filmler hazırlanmıştır. Elde edilen tüm filmlerin kalınlıkları yaklaşık 3000 Å civarında sabit tutulmuştur. Kaplanan filmler 100°C 'de 1 saat süreyle ısıtılma tabi tutulmuşlardır. Diğer taraftan sıcaklık optik ve yapı değişimini incelemek için filmlere 400°C 'de 1 saat süreyle ısıtılma uygulanmıştır.

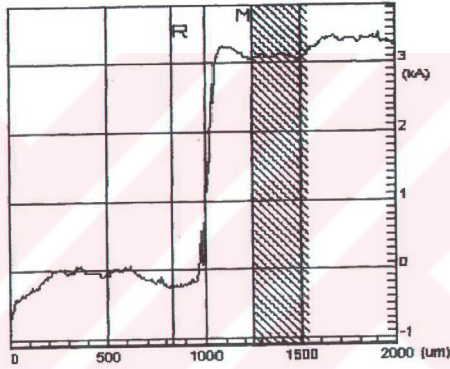
Isıl işlem uygulanmamış (as-deposited), 100°C ve 400°C’de ısıt işlem uygulanmış filmlerin optik ve yapısal özellikleri kıyaslanmıştır. Li^+ iyonunun tungsten oksit filmlere enjeksiyonu ile ilgili pek çok çalışma bulunmaktadır [13]. Bu filmler, elektrokimyasal olarak Li^+ iyonunun oksitlere girmesiyle renksiz halden mavi hale tersinir olarak renk değiştirmektedir. Li_xWO_3 oksiti hem W^{6+} hem de W^{5+} oksidasyon hallerini sergilemektedir. Mavi renklenme bu iki valans halleri arasındaki optik sıçramadan kaynaklanmaktadır. Amorf ince filmler özellikle elektrokromik tabakalarda kullanılmaktadır. Çünkü amorf filmlerin cevap verme süreleri (response time) daha hızlıdır. Tungsten oksit filmlere titanyum oksit katkılayarak tersinirliğin iyileştirildiğini gösteren çalışmalar bulunmaktadır [15-18]. Renklenme etkinliği az miktarda azalmış olsa da saf WO_3 filmlere kıyasla, $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ filmlerinin beş kat daha uzun ömürlü olduklarını gösteren çalışmalar vardır [19, 20]. Bu bölümde farklı oranlarda TiO_2 katkılanarak hazırlanmış tungsten oksit filmlerin optik, yapısal ve elektrokromik özellikleri araştırılmaya çalışılmıştır.

3.3.2.1 Titanyum Oksit Katkılı Tungsten Oksit Sollerinin Hazırlanması

TiO_2 solunu hazırlamak için ilk olarak 15 ml saf etil alkole, 1.2 ml titanyum (IV) bütoksit ilave edilmiştir. Sol her aşamada şeffaf olmalıdır ve içerisinde herhangi bir çökeltme veya taneciklenme görünmemelidir. Sona doğru hafif bir bulanıklık olabilir. Bu bulanıklık katalizör görevi görecektir olan asetik asitin eklenmesi ile tekrar yok olmalıdır. Asetik asitin eklenmesinden sonra sol, manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Ortamın neminden fazla etkilenmemesi için solun bulunduğu kabın üstü kapatılmalıdır. 30 dakika sonra 10 ml daha saf etil alkol dikkatli ve yavaş bir şekilde ilave edilir. Bir saat daha karıştırılan titanyum oksit solu, film oluşturmak için hazırdır. Tungsten oksit solu, bölüm 3.3.1.1’de anlatıldığı gibi hazırlanmıştır. Hazırlanan soller farklı mol oranlarında karıştırıldıktan sonra elde edilen soller açık mavi renkte olmuştur. Bu esnada sol şeffaflığını korumalıdır ve içerisinde herhangi bir çökeltme veya taneciklenme görünmemelidir. Sonunda saydam açık mavi renkte olan soller 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya bırakılmıştır ve bir saat sonunda sol hazır olur. Tek veya çok katlı filmleri oluşturmak için, şekil 3.1’de verilen akış diyagramının geri kalan bölümü istenildiği kadar tekrar edilebilir.

3.3.2.2 Film Kalınlıklarının Ölçülmesi

Film kalınlıkları profilometre kullanılarak ölçülmüştür. Elde edilen bu sonuçlar, daha sonra n ve k analizör cihazı kullanılarak ölçülen kalınlıklarla kıyaslanmıştır. Sonuçlar birbiriyle uyum içindedir. Şekil 3.27'de %5 mol titanyum oksit katkılı tungsten oksit filminin profilometre kullanılarak alınmış kalınlık ölçümü sonucu verilmiştir. Profilometre sonuçları sırasıyla, %1 mol, %5 mol, %10 mol ve %15 mol titanyum oksit katkılı tungsten oksit filmlerin kalınlığının $t \approx 2800, 3200, 2900$ ve 2900 Å olduğunu göstermiştir. Filmlerin kalınlıkları 2800 ve 3200 Å arasında değişmektedir. Filmlerin kalınlıkları hemen hemen aynı tutulmuştur.

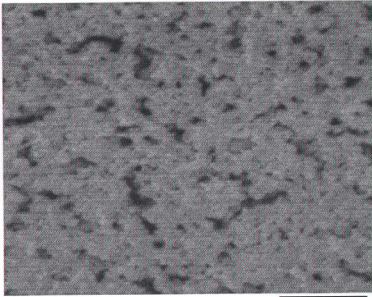


Şekil 3.27 %5 mol titanyum oksit katkılı tungsten oksit filmlerin kalınlık ölçümü
($t \approx 3200 \text{ Å}$)

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

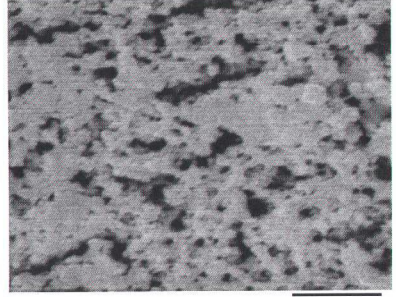
3.3.2.3 Filmlerin SEM Fotoğrafları

Filmlerin yüzey morfolojileri SEM (Taramalı Elektron Mikroskopisi - Scanning Electron Microscopy) fotoğrafları ile incelenmiştir. %1 mol, %5 mol, %10 mol ve %15 mol TiO_2 katkılı WO_3 filmlerin oda sıcaklığında çekilmiş SEM fotoğrafları şekil 3.28'de verilmiştir. TiO_2 oranı arttıkça filmlerin yüzey morfolojilerinde belirgin değişiklik olmuştur. TiO_2 oranı arttıkça tanecik boyutunda büyüme olduğu çekilen SEM fotoğraflarında gözükmemektedir. Filmlerin sıkı yapısı tanecik boyutu arttığı için %10 ve %15 TiO_2 katkılı filmlerde kaybolmuştur.



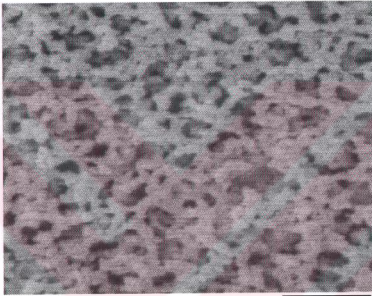
WO₃-TiO₂(1%)

1 μ m 30000X



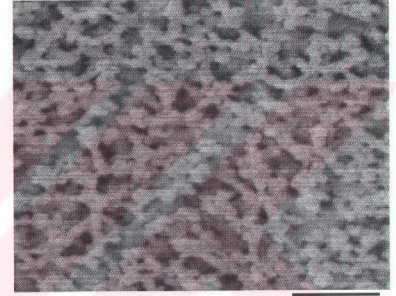
WO₃-TiO₂(5%)

1 μ m 30000X



WO₃-TiO₂(10%)

1 μ m 30000X



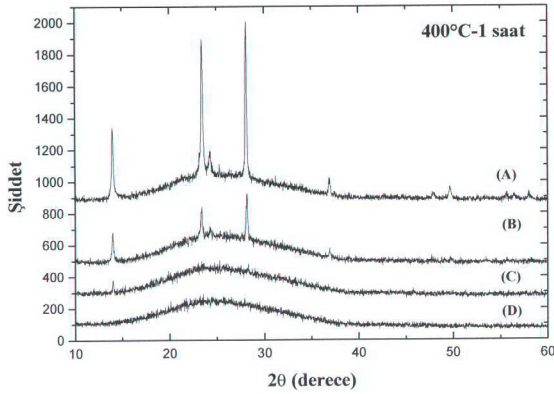
WO₃-TiO₂(15%)

1 μ m 30000X

Şekil 3.28 Titanyum oksit katkılı tungsten oksit filmlerin SEM fotoğrafları %1 mol, %5 mol, %10 mol, %15 mol TiO₂ katkılı WO₃ filmler

3.3.2.4 Filmlerin XRD Ölçümleri

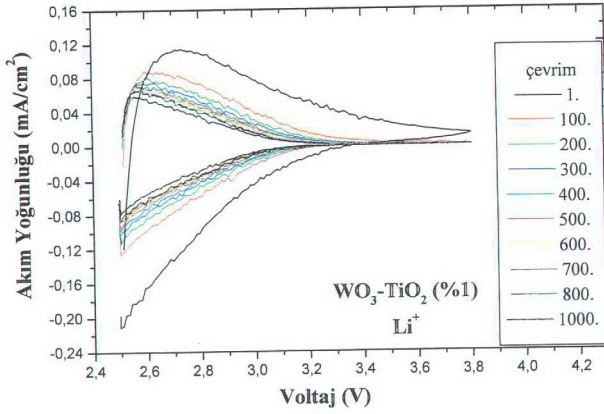
Filmlerin XRD ölçümleri şekil 3.29'da verilmiştir. Filmlerin oda sıcaklığında ve 400°C'de XRD ölçümleri alınmıştır. Oda sıcaklığında bütün filmler beklendiği gibi amorf fazdadır. Tungsten oksit filmlerin kristalleşme sıcaklığı olan 400°C'de, TiO₂ katkılı filmlerin kristalleşmesi beklenir. %1 ve %5 TiO₂ katkılı WO₃ filmler için bu sonuç beklendiği gibi olmakla beraber %10 ve %15 katkılı filmlerde durum farklıdır. %10 ve %15 katkılı filmlerin 400°C'de hala amorf fazda kaldıkları gözlenmiştir. SEM fotoğraflarının da gösterdiği gibi %10 ve %15 TiO₂ katkılı filmlerin yapılarında değişim olmuştur. XRD sonuçları da % 10 ve % 15 TiO₂ katkılamanın filmlerin yapısını değiştirdiğini göstermektedir. TiO₂ katkısının artması WO₃ filmlerinin kristalleşme sıcaklığını geciktirmiştir.



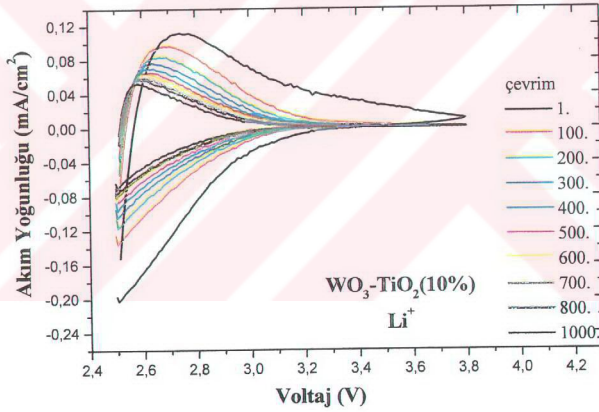
Şekil 3.29 Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ filmlerin 400°C 'de ısıtılma işlemine tabi tutulduktan sonra çekilmiş XRD grafikleri (A) %1 mol (B) %5 mol (C) %10 mol (D) %15 mol TiO_2 katkılı filmler

3.3.2.5 Filmlerin Elektrokromik Özellikleri

Filmlerin dönüşümlü voltametri eğrileri elektrolit olarak 1M LiClO_4/PC , çalışma elektrodu olarak $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$, referans elektrodu ve sayıcı elektrodu olarak Li^+ metali kullanılarak çizilmiştir. Ölçümler argon atmosferinde alınmıştır. CV eğrileri, 1000 çevrim boyunca ölçülmüş olup dayanıklılık ve kararlılık testleri yapılmıştır. %1 mol titanyum oksit katkılı tungsten oksit filmlerin dönüşümlü voltametri eğrileri, şekil 3.30'da verilmiştir. Şekil 3.31'de %10 mol TiO_2 katkılı tungsten oksit filmlerin 1000 çevrim boyunca CV eğrileri verilmiştir. TiO_2 katkı miktarının değişmesi ile CV eğrilerinde belirgin bir değişiklik olmamıştır. Filmlerin CV eğrilerinde 200 çevrime kadar akım ve yük miktarında azalma olmuş bundan sonraki çevrimlerde filmler daha kararlı hale gelmişlerdir. Literatürün aksine %10 mol titanyum oksit katkılı filmlerin çevrim boyunca davranışı, %1 mol katkılı filmlerle aynı olup herhangi bir iyileşme gözlenmemiştir [57, 58]. Hatta %1 TiO_2 katkılı WO_3 filmlerde kararlılığın biraz daha iyi olduğu söylenebilir.

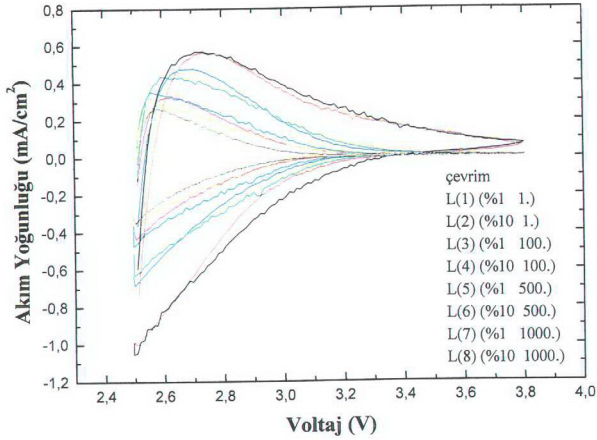


Şekil 3.30 %1 mol TiO₂ katkılı tungsten oksit filmlerin 1000 çevrim boyunca alınmış dönüştümlü voltametri eğrileri



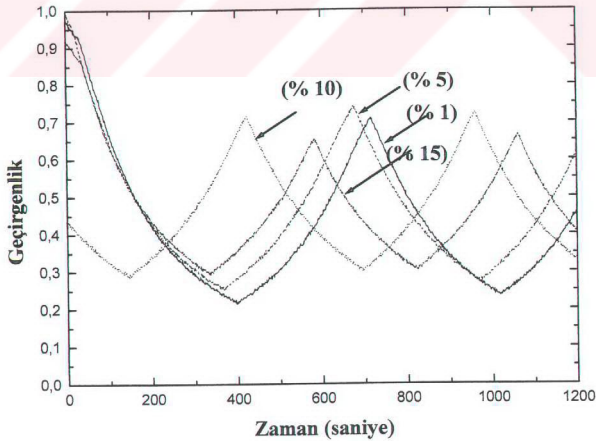
Şekil 3.31 %10 mol TiO₂ katkılı tungsten oksit filmlerin 1000 çevrim boyunca alınmış dönüştümlü voltametri eğrileri

Şekil 3.32'de %1 ve %10 mol TiO₂ katkılı tungsten oksit filmlerin 1., 100., 500. ve 1000. çevrim sonunda alınmış dönüştümlü voltametri eğrileri kıyaslanmıştır. TiO₂ katkı miktarının değişmesi CV eğrilerinde belirgin bir değişime neden olmamıştır.



Şekil 3.32 %1 ve %10 mol TiO_2 katkılı tungsten oksit filmlerin farklı çevrimlerin sonunda alınmış dönüşümlü voltametri eğrileri

Şekil 3.33’de filmlerin $\lambda=650$ nm dalgaboyunda zamana karşı alınmış geçirgenlik eğrileri verilmiştir. Bu eğrilerden filmlerin renklenme etkinliği hesaplanmıştır ve bu değerler Tablo 3.3’te verilmiştir. %1 mol TiO_2 katkılı tungsten oksit filmlerin renklenme etkinliği en iyidir. Titanyum oksit miktarı arttıkça renklenme etkinliği azalmaktadır.



Şekil 3.33 Titanyum oksit katkılı tungsten oksit filmlerin zamana karşı geçirgenlik eğrileri

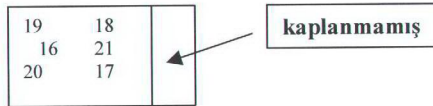
Tablo 3.3 $\lambda=650$ nm dalgaboyunda titanyum oksit katkılı tungsten oksit filmlerin renklenme etkinliği değerleri

TiO ₂ katkı oranı (%)	Renklenme Etkinliği (cm ² C ⁻¹)
1	63
5	59
10	57
15	56

3.3.2.6 Filmlerin XPS Ölçümleri

Filmlerin atomik konsantrasyonları ve W/O oranları XPS (X Işını Fotoelektron Spektroskopisi) kullanılarak ölçülmüştür. Tablo 3.4 ve 3.5’de %10 ve 1 mol titanyum oksit katkılı tungsten oksit filmlerin atomik konsantrasyonları verilmiştir. Dikdörtgen şekli film yüzeyini göstermektedir ve XPS ölçümleri filmlerin farklı bölgelerinden alınmıştır ve bu bölgeler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.

Şekil 3.34’da taşıyıcının %10 mol titanyum oksit katkılı tungsten oksit filmlerle kaplanmış ve kaplanmamış kısımları gösterilmektedir. Numaralandırılan kısımlar XPS ölçümünün alındığı kısımlardır.



Şekil 3.34 %10 mol titanyum oksit katkılı tungsten oksit filmlerin XPS ölçümü alınan bölgelerinin numaralanmış olarak gösterimi

Tablo 3.4’de %10 titanyum oksit katkılı örneklerin farklı taraflarından alınan XPS sonuçları ve ortalama değerleri verilmiştir.

Tablo 3.4 %10 mol titanyum oksit katkılı WO₃ filmlerin atomik konsantrasyonu

Atomik Konsantrasyon %10	Ti2p	W4f
16	5.61	94.39
17	4.21	95.79
18	3.11	92.89
19	4.21	95.79
20	4.08	95.92
21	4.22	95.78
Ortalama	4.24	95.76

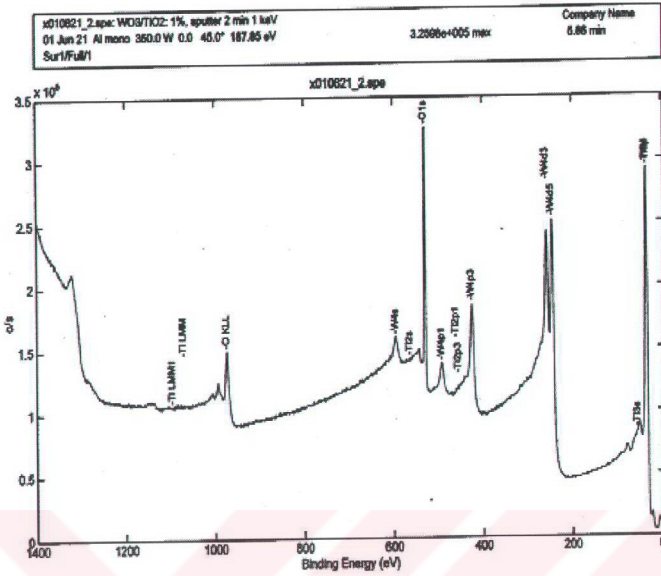
Tablo 3.5’de %1-%15 mol titanyum oksit katkılı örneklerin farklı taraflarından alınan XPS sonuçları ve ortalama değerleri verilmiştir.

Tablo 3.5 %1-%15 mol titanyum oksit katkılı tungsten oksit filmlerin atomik konsantrasyonu ve W/Ti oranı

Atomik Konsantrasyon %1	Ti2p	W4f	W / Ti
% 1	0.03	99.97	99.97 / 0.03
% 5	2.16	93.83	93.82 / 2.18
% 10	4.24	95.76	95.77 / 4.23
% 15	5.33	94.67	94.67 / 5.33

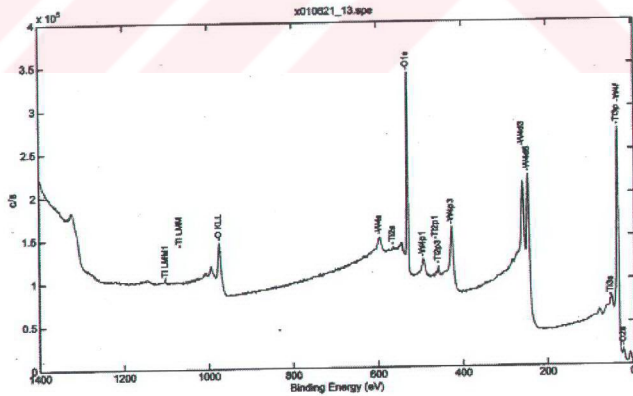
Yukarıdaki tablodan da görüldüğü gibi titanyum miktarı sırasıyla % 15, % 10, % 5 ve % 1 katkılı filmlerde 5.33, 4.24, 2.16 ve 0.03 olarak bulunmuştur.

“NREL micro-slide” yalıtkan camlar üzerine kaplanmış %1 ve %15 TiO₂ katkılı WO₃ ince filmlerin x-ışını fotoelektron spektroskopisi sonuçları şekil 3.35-36’da gösterilmiştir. Kaplandıktan sonra alınmış (as received) spektrum tungstenin 4s, 4p₁, 4p₃, 4d₃, 4d₅ ve 4f, titanyumun 2s, 2p₁, 2p₃, 3s, 3p piklerini vermektedir. Spektroskopide C1s piki filmde kalan karbondan gelmektedir. Sputter uyguladıktan sonra çekilen spektrumda karbon görülmemektedir.



Şekil 3.35 WO₃-TiO₂ %1 (sputter 2 min 1 keV) filmlerin XPS sonuçları

% 1 titanyum katkılı filmlerin (as received) spektrumu, tungstenin 4s, 4p₁, 4p₃, 4d₃, 4d₅ ve 4f, titanyumun 2s, 2p₁, 2p₃, 3s, 3p piklerini vermektedir. Spektroskopiye C1s piki filmde kalan karbondan gelmektedir. Şekil 3.35'de "sputter" işlemi uygulandıktan sonra çekilen spektrum verilmiştir ve bu spektrumda karbon görülmemektedir.

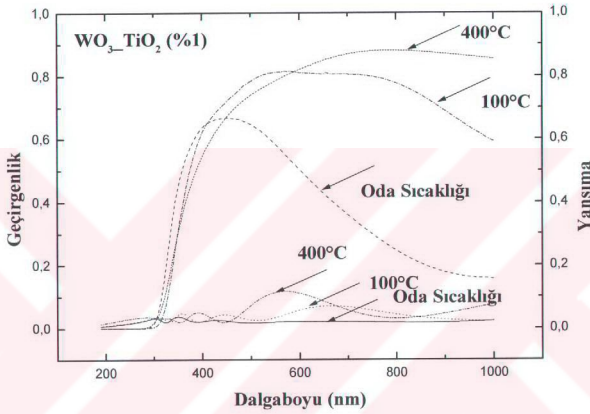


Şekil 3.36 WO₃-TiO₂ %15 (sputter 1 min 1 keV) filmlerin XPS sonuçları

Benzer şekilde, şekil 3.36'da önceki spektrumlarla aynı pikleri göstermiştir.

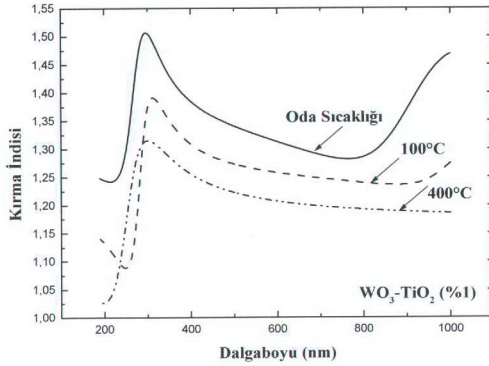
3.3.2.7 Filmlerin Optik Özellikleri

Şekil 3.37’de %1 titanyum katkılı tungsten oksit filmlerin oda sıcaklığında, 100°C’de ve 400°C’de 1 saat süre ile ısıtıl işlem uygulandıktan sonra alınmış dalgaboyuna karşı geçirgenlik ve yansım eğrileri verilmiştir. Isıl işlem sıcaklığı arttıkça geçirgenlik ve yansım değerleri artmıştır. Oda sıcaklığında kaplanmış başka bir değişle ısıtıl işlem uygulanmamış filmlerin özellikle 600 - 1000 nm dalgaboyu aralığında geçirgenlik değerleri gittikçe azalmaktadır.



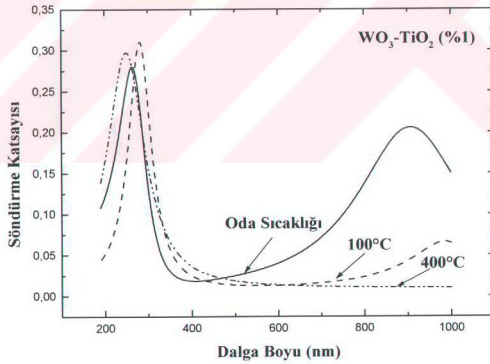
Şekil 3.37 %1 mol titanyum oksit katkılı tungsten oksit filmlerin farklı ısıtıl işlem sıcaklıklarının uygulandıktan sonra alınmış geçirgenlik ve yansım eğrileri

Isıl işlem sıcaklığının artması ile filmler daha gözenekli yapıya sahip olmaktadır. Bundan dolayı da filmlerin geçirgenlik ve kırılma indisi değerleri ısıtıl işlem sıcaklığının artmasıyla artmaktadır. Şekil 3.38’de %1 titanyum katkılı tungsten oksit filmlerin dalgaboyuna karşı kırılma indisi değerleri verilmiştir. $\lambda=550$ nm dalgaboyu değerinde kırılma indisi değerleri 400°C’de $n=1.21$ olarak 100°C’de $n=1.26$ ve oda sıcaklığında $n=1.32$ olarak bulunmuştur. Kırılma indisi değerleri taşıyıcının kırılma indisinin altına düşmüştür. 400°C ısıtıl işlem uygulanmış filmlerin kırılma indisleri denklem 2.58’de verilen bağıntıda olduğu gibi yaklaşık, taşıyıcının kırılma indisinin ($n_2=1.51$) karakököne eşit bulunmuştur. Bu şekilde hazırlanan filmler yansıtımayıcı tabakalarda kullanılabilir.



Şekil 3.38 %1 titanyum oksit katkılı tungsten oksit filmlerin farklı ısıtma sıcaklıkları uygulandıktan sonra alınmış dalga boyuna karşı kırma indisi değerleri

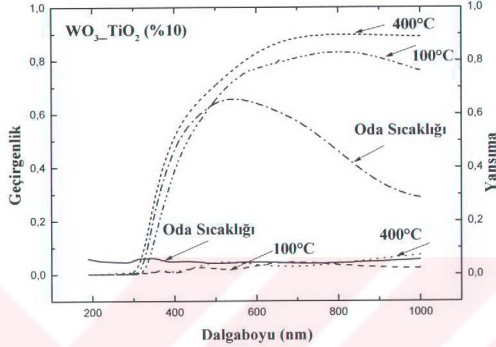
%1 titanyum oksit katkılı tungsten oksit filmlerin söndürme katsayıları farklı sıcaklıklar için şekil 3.39'da verilmiştir. 100°C ve 400°C ısıtma sıcaklıkları uygulanmış filmlerin geçirgenlikleri yüksek olduğu için söndürme katsayıları sıfıra yaklaşmaktadır.



Şekil 3.39 %1 titanyum oksit katkılı tungsten oksit filmlerin farklı ısıtma sıcaklıkları uygulandıktan sonra alınmış dalga boyuna karşı söndürme katsayısı

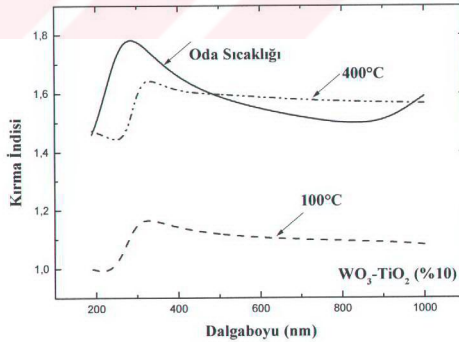
%10 titanyum katkılı tungsten oksit filmlerin optik özelliklerinin ısıtma sıcaklığıyla nasıl değiştiği de şekil 3.40'da incelenmiştir. Şekil 3.40'da %10 TiO₂ katkılı filmlerin geçirgenlik ve yansımaya eğrileri verilmiştir. %1 ve %5 TiO₂ katkılı filmlerin davranışına benzer bir davranış göstermiştir. ısıtma sıcaklığı arttıkça

geçirgenlik değerleri artmıştır. $\lambda=550$ nm dalgaboyunda geçirgenlik değerleri oda sıcaklığında 0.65, 100°C 'de 0.73 ve 400°C 'de 0.77 olarak bulunmuştur. $\lambda=633$ nm dalgaboyunda ise geçirgenlik değerleri oda sıcaklığında 0.60, 100°C 'de 0.80 ve 400°C 'de 0.87 olarak bulunmuştur.



Şekil 3.40 %10 titanyum oksit katkılı tungsten oksit filmlerin farklı ısıtım sıcaklıkları uygulandıktan sonra alınmış geçirgenlik ve yansıma eğrileri

Şekil 3.41'de %10 TiO_2 katkılı tungsten oksit filmlerin kırma indisi değerleri verilmiştir. $\lambda=550$ nm dalgaboyunda kırma indisi değerleri oda sıcaklığında 1.56, 100°C 'de 1.11 ve 400°C 'de 1.59 olarak bulunmuştur.



Şekil 3.41. %10 titanyum oksit katkılı tungsten oksit filmlerin farklı ısıtım sıcaklıkları uygulandıktan sonra alınmış dalgaboyuna karşı kırma indisi değerleri

400°C'de ısıt işlem uygulanmış filmlerde geçirgenlik yüksek dalgaboylarında 0.9 civarındadır. Filmler 400°C'de oldukça yüksek geçirgenlik değerleri sergilemişlerdir. Oda sıcaklığında kaplanmış yaklaşık aynı kalınlıktaki filmlerin geçirgenlik değerleriyle kıyaslandığında optik değerlerinde artış çok fazladır ve bu geçirgenlik değerleri için önemli bir iyileşmedir. Bölüm 3.3.1'de elde edilen tungsten oksit filmlerin geçirgenlik eğrilerinde gözlenen girişim etkisi titanyum oksit katkılı olduğunda yok olmuştur. Bu yüksek geçirgenliğin nedeni titanyum miktarı arttıkça gözenekli yapının daha da artmasındandır. 200-1000 nm dalgaboyu aralığında filmlerin yansıtmaları sıfıra çok yakındır. Böylece titanyum oksit katkıları yansıtıcı tabakalar elde edilmiştir. Bu çalışma farklı oranlardaki titanyum oksit katkılarının, farklı ısıt işlem sıcaklıkları uygulanarak filmlerin optik özelliklerinin rahatlıkla kontrol edilebileceğini göstermiştir. Bu şekilde hazırlanan filmler sensör olarak, yansıtıcı tabaka olarak vb. pek çok farklı optik uygulama alanları için kullanılabilir.

3.3.2.8 Sonuçlar

%10 ve %15 katkılı filmlerin 400°C'de hala amorf fazda kaldıkları gözlenmiştir. SEM fotoğraflarının da gösterdiği gibi %10 ve %15 TiO₂ katkılı filmlerin yapılarında değişim olmuştur. XRD sonuçları da %10 ve %15 TiO₂ katkılanmanın filmlerin yapısını değiştirdiğini göstermektedir. TiO₂ katkısının artması WO₃ filmlerinin kristalleşme sıcaklığını geciktirmiştir.

CV eğrileri 1000 çevrim boyunca ölçülmüş olup dayanıklılık ve kararlılık testleri yapılmıştır. TiO₂ katkı miktarının değişmesi ile CV eğrilerinde belirgin bir değişiklik olmamıştır. Filmlerin CV eğrilerinde 200 çevrime kadar akım ve yük miktarında azalma olmuş bundan sonraki çevrimlerde filmler daha kararlı hale gelmişlerdir. %1 TiO₂ katkılı WO₃ filmlerde kararlılık biraz daha iyidir denebilir.

%1 mol TiO₂ katkılı tungsten oksit filmlerin renklenme etkinliği en iyidir. Ti oksit miktarı arttıkça renklenme etkinliği azalmaktadır. Geçirgenlik beklendiği gibi sıcaklık arttıkça artmıştır. Isıt işlem sıcaklığı arttıkça geçirgenlik değerleri artmıştır denebilir. Farklı oranlardaki titanyum oksit katkılarının, farklı ısıt işlem sıcaklıkları uygulanarak filmlerin optik özelliklerinin rahatlıkla kontrol edilebileceğini

göstermiştir. Bu şekilde hazırlanan filmler sensör olarak, yansıtımayıcı tabaka olarak vb. pek çok farklı optik uygulama alanları için kullanılabilir.

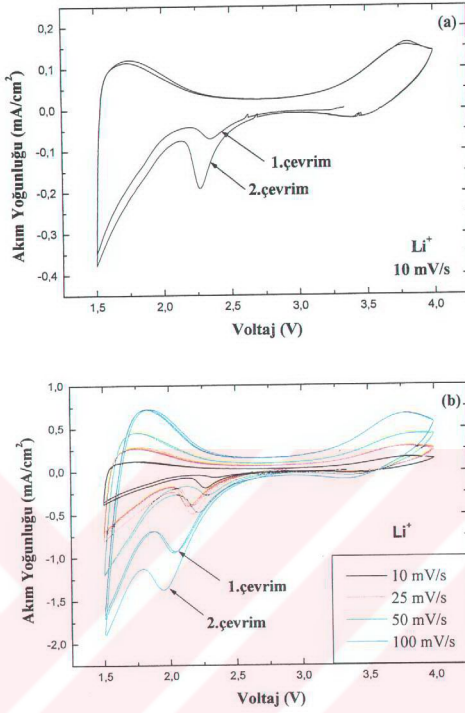
3.3.3 Vanadyum Oksit Katkılı Tungsten Oksit Filmler

3.3.3.1 Vanadyum Katkılı Tungsten Oksit Filmlerin Hazırlanışı

Bu bölümde sol-jel yöntemlerinden olan döndürme tekniği ile filmler 2000 dev/dak. kaplama hızında 4 katman olarak kaplanmıştır. Ağırlıkça % 50 oranında vanadyum oksit ve tungsten oksit karışımı filmler elde edilmiştir. Şekil 3.1’de vanadyum oksit ve tungsten oksit sollerinin hazırlanış şeması verilmiştir.

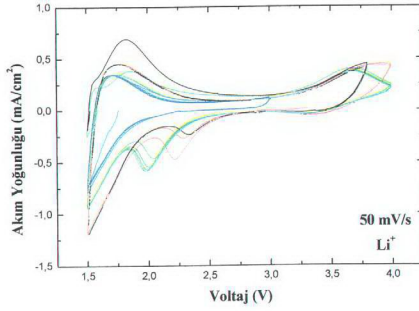
3.3.3.2 Filmlerin Elektrokimyasal ve Optik Özellikleri

Bu kısımda tungsten oksit solüne ağırlıkça % 50 vanadyum oksit katıldıktan sonra filmler kaplanmış ve EC karakterizasyonları yapılmıştır. Filmlerin EC karakterizasyonu 1 M LiClO₄/PC kullanılarak yapılmıştır. WO₃ filmleri için Li⁺ iyonları içinde potansiyel aralığı 2.5-3.8 V iken VO₂ filmleri için bu potansiyel aralığı 1.5-4V’dur. Bu nedenle CV ölçümleri sırasında potansiyel aralığı olarak başlangıçta 1.5-4 V olarak seçilmiştir. Bu CV eğrileri şekil 3.42 (a, b)’de verilmiştir. Şekil 3.42 (a)’da filmler 10 mV/s tarama hızında taranmıştır. Şekil 3.42 (b)’de aynı filmler farklı tarama hızlarında taranarak CV eğrileri beraber çizdirilmiştir. Bu iki şekilde de görüldüğü gibi CV eğrisi altında kalan alan 2. çevrimde daha da büyümüştür. 4 V civarında vanadyum oksitten kaynaklandığı düşünülen ikinci bir katotik pik daha oluşmuştur. %50 oranında hazırlanan bu filmleri EC tabakanın iyon depolayıcı katmanı olarak kullanmak mümkündür.



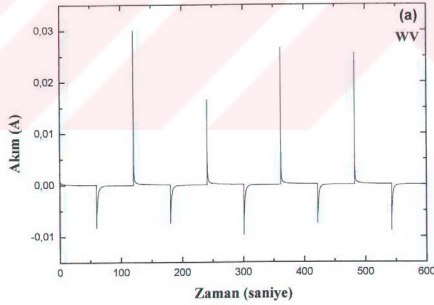
Şekil 3.42 % 50 Vanadyum oksit katkılı tungsten oksit filmlerin CV eğrileri (a) 10 mV/s (b) 10, 25, 50, 100 mV/s tarama hızlarında

Şekil 3.43'de filmlerin CV eğrileri farklı potansiyel aralıkları kullanılarak 50 mV/s tarama hızında alınmıştır. 1.5-3.8 V, 1.5-4 V ve 1.5-3 V potansiyel aralıklarında CV eğrileri alınmıştır. 1.5-3 V potansiyel aralığında gözükten katotik pik tungsten oksit filmlerinden kaynaklanmaktadır. Potansiyelin maksimum değerinin artırılması ile vanadyum oksitten kaynaklanan ikinci bir katotik pik daha oluşmuştur. Farklı potansiyel aralıklarında gerilim uygulanarak vanadyum ve tungsten oksitlerin CV eğrilerine katkısı araştırılmıştır. 1.5-4 V aralığında uygulanan gerilimle elde edilen CV eğrileri bu filmlerin iyon depolayıcı (IS) tabaka olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

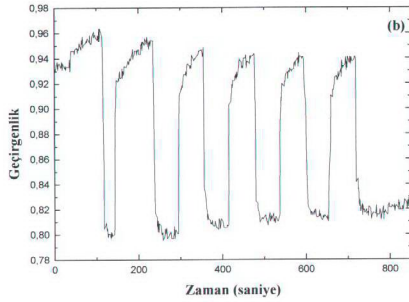


Şekil 3.43 Farklı potansiyel aralıklarında taranmış vanadyum oksit katkılı tungsten oksit (% 50) filmlerin CV eğrileri (50 mV/s tarama hızında)

Şekil 3.44 (a, b)'de filmlerin potentiostatik metotla elektrokimyasal kinetiği ve optik cevabı (response) kayıt edilmiştir. Şekil 3.44 (a)'da filmlerin I-t eğrisi verilmiştir. Örnekler 60 saniye içinde, 1.5 V'da renklenmekte 4.0 V'da saydam hale gelmektedir. Şekil 3.44 (b)'de 650nm dalgaboyunda optik modülasyon gösterilmiştir. %50 vanadyum katkılı filmlerdeki renklenme sarımsı renkte olmuştur. Filmlerin renklenmesi ve saydam hale gelmesi hemen hemen tersinirdir.



Şekil.3.44 (a) Vanadyum katkılı tungsten oksit filmlerinin (%50) voltaj adımına karşı akım cevabını gösteren (I-t) eğrileri

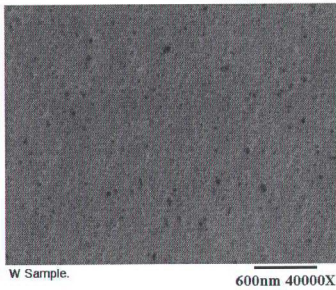


Şekil.3.44 (b) Vanadyum katkılı tungsten oksit filmlerinin zamanın fonksiyonu olarak geçirgenlik eğrileri

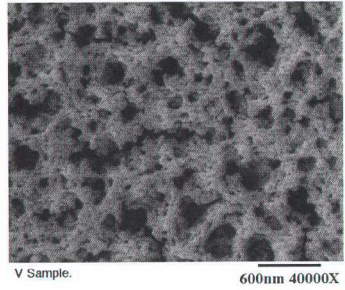
Bu filmlerin CE değerleri, katkısız tungsten oksit filmlerle kıyaslandığında küçük olmakla beraber farklı renkte renklenme gösterdiği için ilgi çekicidir.

3.3.3 Filmlerin Yapısal Özellikleri

Şekil 3.45 (a)'de WO_3 filmlerin SEM fotoğrafları filmlerin homojen ve gözeneksiz bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 3.45 (b) WO_3 - VO_2 (1:1) oranında karıştırıldıktan sonra çekilmiş SEM fotoğraflarını göstermektedir. Filmlere vanadyum oksit katkılamak yüzeysel özelliklerini tamamen değiştirmiştir. Katkılı filmlerin yüzey morfolojileri filmlerin gözenekli bir yapı alıp tungsten oksit filmlerden tamamen farklı bir yapı sergilediğini göstermiştir.



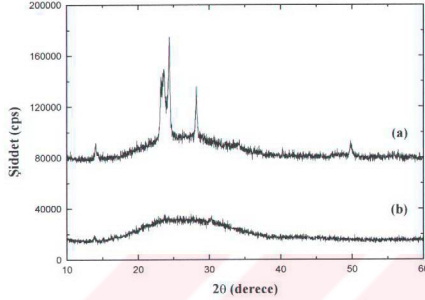
(a)



(b)

Şekil 3.45 (a, b) SEM fotoğrafları (a) WO_3 (b) WO_3 - VO_2 (1:1)

Şekil 3.46'da 400°C'de 1 saat ısıtıl işlem uygulandıktan sonra alınan XRD grafikleri verilmiştir. Beklendiği gibi WO₃ filmler 400°C'de monoklinik yapı göstermişlerdir. Filmlere vanadyum oksit katkılama yapıda değişime neden olmuştur. Vanadyum katkılı filmler bu sıcaklıkta hala amorf yapıda kalmıştır.



Şekil 3.46 400°C ısıtıl işlem sıcaklığında 1 saat süreyle ısıtıl işlem uygulanmış filmlerin XRD grafikleri (a) WO₃ (b) WO₃-VO₂ (% 50)

3.3.3.4 Sonuçlar

Bu kısımda tungsten oksit filmlere farklı oranlarda vanadyum oksit katkılanmıştır. Filmlere vanadyum katkılama yüzey morfolojilerini tamamen değiştirmiştir. % 50 katkılı filmler WO₃ filmlerin kristalleşme sıcaklığında hala amorf yapıda kalmıştır. Diğer taraftan % 50 katkılı filmlerin CV eğrileri, tipik WO₃ CV eğrilerinden farklı bir davranış göstermiş olup bu şekilde hazırlanan bu filmler EC cihazların iyon depolayıcı tabakası olarak kullanılabilir.

3.3.4 Zirkonyum Oksit Katkılı Tungsten Oksit Filmler

Tezin bu bölümünde, zirkonyum oksit katkı tungsten oksit (WO₃-ZrO₂) filmlerinin uygulanan ısıtıl işlem sıcaklığına bağlı olarak optik, yapısal ve elektrokromik özelliklerindeki değişimden söz edilecektir. Yapısal özelliklerin karakterizasyonu, X-ışını difraksiyonu (XRD) ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) kullanılarak incelenmiştir. ısıtıl işlem sıcaklığının fonksiyonu olarak tungsten oksit-zirkonyum oksit karışımı filmlerin elektrokromik ve optik özellikleri de incelenmiştir. Elektrokimyasal ve optik özellikler dönüşümlü voltametri ve n&k analizör cihazlarıyla ölçülmüştür. ısıtıl işlem sıcaklığına bağlı olarak filmler, düzgün yüzeyli

amorf veya mikrokristal yapılar göstermişlerdir. Amorf ve mikrokristal yapıya bağlı olarak filmler değişik elektrokromik özellikler sergilemişlerdir. Bu çalışmada sol-jel yöntemi kullanılarak tungsten trioksit-zirkonyum oksit filmleri ITO ve cam taşıyıcılar üzerine kaplanmıştır. Katkılı metal oksit filmlerin sol-jel sentezi, kaplanması ve zirkonyum katkılı tungsten oksit filmlerin elektrokromik performansı araştırılmıştır. Zirkonyumun oksit ince filmleri optik uygulamalarda, koruyucu kaplama yapımında ve mikroelektronik gibi bir çok önemli alanda uygulandığı halde, Zr katkılı tungsten oksit filmlerle ilgili literatürde fazla çalışma yoktur. Bu filmlerin optik, elektrokromik ve yüzey yapısı sıcaklığın fonksiyonu olarak araştırılmıştır.

3.3.4.1 Zirkonyum ve Tungsten Oksit Sollerin Hazırlanması ve Kaplama Yöntemi

Tungsten oksit ve zirkonyum oksit solları ayrı ayrı hazırlanmıştır. İlk olarak WO_3 solu, 1 gr WCl_6 başlangıç malzemesinin 10 ml 2-propanol içinde hava ortamında karıştırılarak çözülmesiyle hazırlanmıştır. Ortaya çıkan sarı renkteki çözelti hızlı bir şekilde koyu maviye dönüşmüştür. Filtrasyon işleminden sonra asidik mavi çözelti elde edilmiştir. Zirkonyum oksit solu ise $50^\circ C$ 'de, 5 ml ethanol, 40 ml 1-propanol ve bir kaç damla saf su karışımına 2 ml $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$ eklendikten sonra 1 saat süreyle manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmaya bırakılmıştır. Katalizör olarak bir kaç damla asetik asit sole eklenmiştir. 1 saat sonunda çözeltiye 15 ml daha 1-propanol eklenmiş ve 2 saat daha karıştırılmaya bırakılmıştır. Zirkonyum oksit solunun tungsten oksit solune eklenmesiyle, tungsten oksit solunun rengi koyu maviden açık mavi renge dönüşmüştür. Tungsten oksit zirkonyum oksit katkılı (mixed) sol, döndürme yöntemi kullanılarak ITO ve cam taşıyıcılar üzerine kaplanmıştır. Zr katkılı tungsten oksit solunun kararlılığı, tungsten oksit solune göre çok daha iyidir. WO_3 solu kısa bir sürede gel haline gelmekte iken WO_3 -ZrO₂ solu için bu süre daha uzundur. Şekil 3.1'de WO_3 -ZrO₂ katkılı filmlerinin hazırlanış diyagramı verilmiştir. Filmler, 3000 dev/dak. döndürme hızında sol-jel yöntemlerinden olan döndürme tekniğiyle hazırlanmıştır. Sol-jel yöntemi ile film kalınlığını kontrol etmek mümkündür. Bu amaçla filmler yedi kat kaplanarak istenilen kalınlıkta çok katmanlı filmler ($\approx 6000 \text{ \AA}$) elde edilmiştir. Filmlerin çatlaksız bir yapıya sahip olabilmeleri için ara tabakalar arasında hava ortamında ısıtım işlemi zorunludur. Her katman kaplandıktan sonra $100^\circ C$ 'de 30 dakika hava

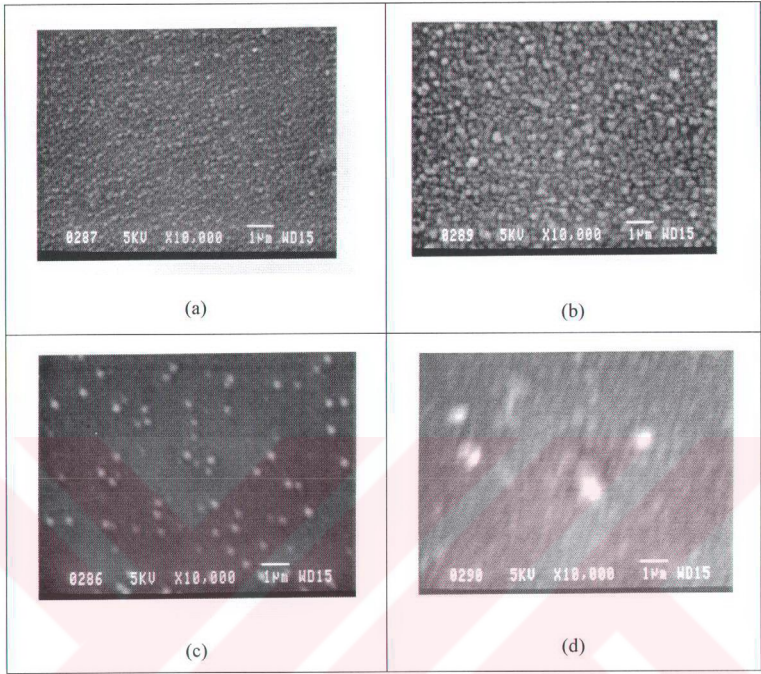
ortamında ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. İstenilen kalınlıkta filmler hazırlandıktan sonra, 100°C-500°C arasında farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemi uygulanmış ve filmlerin özelliklerinin ısıtılma sıcaklığıyla nasıl değiştiği araştırılmıştır.

3.3.4.2 Filmlerin Karakterizasyonu

Filmlerin yapısal özellikleri Philips PW 3020 X-ışını difraktometre ile araştırıldı. Filmlerin yüzey morfolojisi, JOEL JSM-840 scanning electron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Filmlerin optik ölçümleri, 200-1000 nm dalga boyu aralığında n&k analizör cihazı kullanılarak yapılmıştır. Elektrokimyasal deneyler EG&G Princeton Applied Research Potentiostat Model 273 cihazı ile yapılmıştır. Elektrolitler propilen karbonat içinde 1M LiClO₄ ilavesi ile hazırlanmıştır. Tungsten oksit ince filmler indium kalay oksit (ITO) kaplanmış taşıyıcı cam yüzeyler üzerine kaplanmıştır. Daha sonra kaplanmış cam, kalomel referans elektrodu ve platin sayıcı elektrodu olan klasik üç elektrotlu sistem kullanılarak, elektrokimyasal ölçümler için çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır.

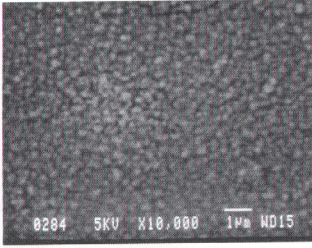
3.3.4.3 Filmlerin Yapısal Özellikleri

Filmlerin yüzey morfolojisi SEM ölçümleriyle karakterize edilmiştir. Şekil.3.47 (a-d) sırasıyla 200°C, 300°C, 400°C ve 500°C sıcaklıkta ısıtılma işlemi uygulanmış zirkonyum katkılı tungsten oksit filmlerin SEM fotoğraflarını göstermektedir. Bu fotoğrafların hepsinde film yüzeylerinin düzgün olduğu görülmektedir. Artan sıcaklıkla birlikte tanecikli yapı (grainy) azalmakta ve boşluklar oluşmaktadır. Isıl işlem sıcaklığı arttıkça oluşan kristalleşme, ortalama tanecik boyutunda azalmaya neden olmuştur. Bu sonuçlar ısıtılma işlem sıcaklığının artışıyla nispeten daha iyi bir örgü ve daha düzgün bir yüzeyin elde edildiğini göstermektedir. XRD grafikleride ısıtılma işlem sıcaklığının artışıyla oluşan kristal faza geçişi açıkça göstermektedir. Sıcaklık 500°C'ye ulaştığında tanecikli yapı gittikçe azalmış ve düzenlilik artmıştır.

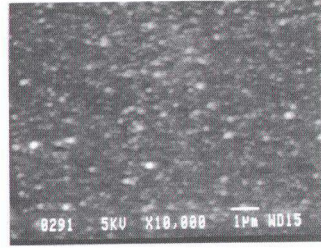


Şekil 3.47 Sol-jel yöntemi ile kaplanmış zirkonyum katkılı tungsten oksit filmlerin farklı ısıtma sıcaklıklarına tabi tutulduktan sonra çekilmiş SEM fotoğrafları
(a) 200°C (b) 300°C (c) 400°C (d) 500°C

Şekil 3.48’de katkısız olarak sol-jel yöntemi ile hazırlanmış olan ZrO_2 ve WO_3 filmlerin 100°C’de ısıtma işlemi uygulandıktan sonra çekilmiş SEM fotoğrafları verilmiştir. ZrO_2 kaplanmış filmler, 3000 dev./dak.’da 9 katman olarak kaplanmışlardır. WO_3 filmler aynı devirde 7 katman olarak kaplanmışlardır. Bu şekilde hazırlanan filmlerin kalınlıkları hemen hemen aynıdır. Şekil 3.48 (a)’da görüldüğü gibi ZrO_2 filmleri WO_3 filmlere göre daha sıkı ve tanecikli yapıya sahiptirler.



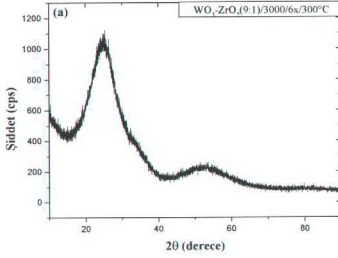
(a)



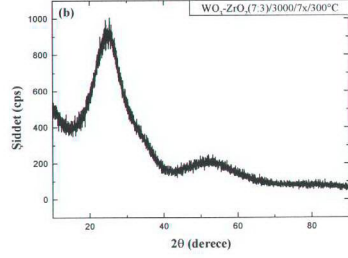
(b)

Şekil 3.48 Filmlerin SEM fotoğrafları (a) 9 katman olarak kaplanmış 100°C’de ısıt işlem uygulanmış zirkonyum oksit film (b) 7 katman olarak kaplanmış 100°C’de ısıt işlem uygulanmış tungsten oksit film

SEM fotoğrafları filmlerin morfolojilerinin, ısıt işlem sıcaklığının artırılması ile tanecikli yapıyı azaltarak film yüzeyinin daha düzgün (smooth and adherent) bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. XRD ölçümleri, kaplandıktan sonra 400°C’ye kadar ısıt işlem uygulanan bütün Zr katkılı filmlerin amorf fazda kaldığını göstermektedir. Sıcaklığa bağlı olarak yapısal özellikler değişmektedir. Şekil 3.49 (a, b)’de 300°C’de ısıt işlem uygulanmış örneklerin XRD grafikleri gösterilmektedir. Şekil 3.50’de Zr katkılı filmlerin 400°C’de ısıt işlem uygulandıktan sonra alınmış XRD sonuçları görülmektedir. Şekil 3.51 (a, b)’deki sonuçlar katkılı filmlerin, 500°C’de ısıt işlem uygulandığında kristalleştiğini göstermektedir. Kristalleşme için başlangıç sıcaklığı 500°C civarındadır. Örnekler bu sıcaklığın altında ısıt işleme tabi tutulduklarında amorf halde kalmışlardır. Şekil 3.52’de, 400°C’de ısıt işlem uygulandığında tungsten oksit filmlerin tamamen kristalleştiği görülmektedir. Bilindiği gibi sol-jel kaplı tungsten oksit filmlerin kristalleşme sıcaklığı 400°C civarındadır. Tungsten oksit filmlere zirkonyum katmak kristalleşmeyi geciktirmektedir. Bu sonucun filmlerin EC özelliklerini iyileştirmesi beklenir.



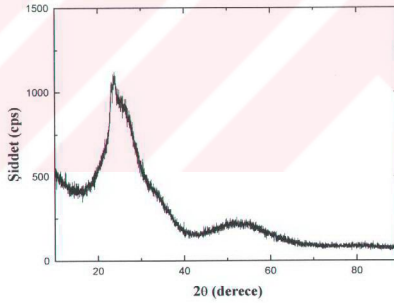
(a)



(b)

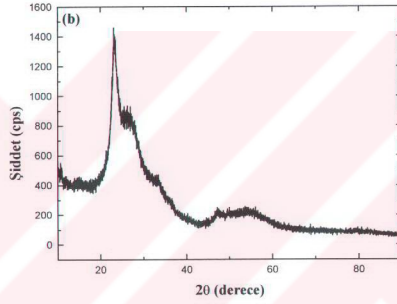
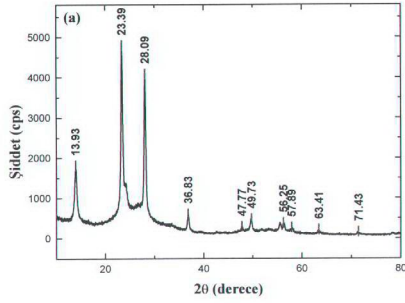
Şekil 3.49 300°C'de ısıtıl işlem uygulandıktan sonra çekilmiş XRD grafikleri (a) hacimce %10 (b) hacimce % 30 zirkonyum katkılı tungsten oksit filmler

% 10 zirkonyum katkılı tungsten oksit filmlerin 400°C'de XRD grafikleri Şekil 3.50'de verilmiştir. Zirkonyum katkılı filmler 400°C'de (200) düzlemine karşılık gelen 24.37° civarında bir pik vermekle beraber genel olarak amorf bir yapı göstermişlerdir.



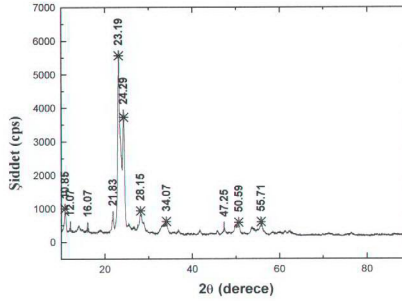
Şekil 3.50 %10 zirkonyum katkılı tungsten oksit filmlerin 400°C'de XRD grafiği

Şekil 3.51 (a, b)'de % 10 ve % 30 zirkonyum katkılı tungsten oksit filmlerin 500°C'de ısıtıl işlem uygulandıktan sonra alınmış XRD grafikleri gözükmektedir. Zr miktarının artması ile kristal faza geçiş yavaşlamıştır. % 10 Zr katkılı tungsten oksit filmler 500°C'de tamamen kristal faza geçerken aynı sıcaklıkta % 30 katkılı filmler 23.49°'de bir pik vererek hala amorf fazda kalmıştır. Zr katılmamak filmlerde kristalleşmeyi geciktirmektedir.



Şekil 3.51 Zirkonyum katkılı tungsten oksit filmlerin 500°C’de alınmış XRD grafikleri
(a) % 10 WO₃-ZrO₂ (b) % 30 WO₃-ZrO₂

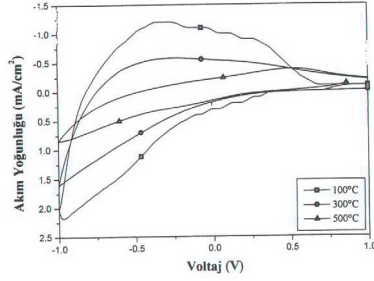
Şekil 3.52’de tungsten oksit filmlerin 400°C ısıtış işlem sıcaklığına tabi tutulduktan sonra alınan XRD sonuçları verilmiştir. Şekil 3.52’deki spektrumun spektral dekonvolusyon analizleri 20 değeri için 23.19° ve 24.29° piklerini vermiştir.



Şekil 3.52 Tungsten oksit filmlerinin 400°C’de ısıt işlemler uygulandıktan sonra alınmış XRD sonuçları

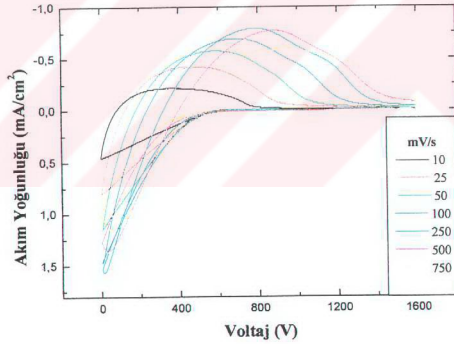
3.3.4.4 Filmlerin Elektrokimyasal Özellikleri

Filmlerin elektrokromik özellikleri (EC) üç elektrot konfigürasyonu kullanılarak araştırılmıştır. Referans elektrot olarak kalomel (SCE), sayıcı elektrot olarak platin ve çalışma elektrodu olarak zirkonyum katkılı tungsten oksit filmlerin kaplandığı ITO camlar kullanılmıştır. Elektrolit olarak ise 1 M LiClO₄/PC (propilen karbonat) kullanılmıştır. Ancak bu ölçümler hava ortamında yapıldığı için filmlere sadece Li⁺ iyonu enjekte edilmiş gibi bakılmamalıdır. Havadan emilen hidrojen iyonlarının elektrolit içindeki varlığı da unutulmamalıdır. -1V ve 1V potansiyel aralığı (SCE) taranarak CV ölçümleri 1 M LiClO₄/PC içinde yapılmıştır. 1V potansiyel değerinde anodik tarama filmin saydam olmasına ve -1V potansiyel değerinde ise katodik tarama filmin mavi renk almasına neden olmuştur. Aktif elektrot alanı 1.5 x 2 cm²’dir. Şekil 3.53, amorf ve kristal yapıya sahip filmlerin dönüşümlü voltametri eğrilerini göstermektedir. Filmlerin CV eğrileri ısıt işlemler sıcaklığına bağlı olarak farklı davranışlar göstermiştir. Genel olarak, artan sıcaklıkla birlikte akım ve yük yoğunluğu azalmaktadır. Amorf Zr katkılı tungsten oksit filmlerin CV eğrilerinin kıyaslanmasıyla, ısıt işlemler sıcaklığının azalmasının filmlerin yüklenme kabiliyetini artırdığı görülmektedir. Bu muhtemelen, filmlerdeki boşluklu yapının yoğunluğuna bağlıdır.



Şekil 3.53 %10 zirkonyum katkılı tungsten oksit filmlerin farklı ısı işlem sıcaklıkları uygulandıktan sonra alınmış CV eğrileri (tarama hızı: 10 mV/s)

Şekil 3.54'de zirkonyum katkılı tungsten oksit filmlerin farklı tarama hızlarında alınmış CV eğrilerini görülmektedir. $\text{Li}^+ + \text{H}^+$ iyonlarının filmlere giriş/çıkışı tamamen tersinir ve renklenme kinetiği iyidir. 500 mV/s gibi yüksek tarama hızlarında dahi renklenme tersinirliğini korumuştur.

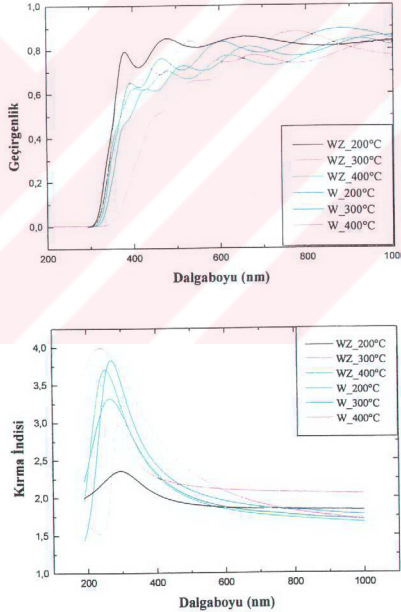


Şekil 3.54 Zirkonyum katkılı tungsten oksit filmlerin farklı tarama hızlarında alınmış CV eğrileri

3.3.4.5 Filmlerin Optik Özellikleri

Filmlerin optik özellikleri n&k analizör cihazı kullanılarak doğrudan ölçülmüş ve aynı zamanda Swanepol yöntemi kullanılarak bu optik değerler teorik olarakta

hesaplanmıştır. Şekil 3.55 (a, b)'de yaklaşık aynı kalınlıkta hazırlanmış $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ ve WO_3 filmlerinin farklı ısıtım sıcaklıkları uygulandıktan sonra alınmış geçirgenlik ve kırma indisi değerleri kıyaslanmıştır. Aynı kalınlıkta ve aynı ısıtım sıcaklığı uygulanmış Zr katkılı filmlerin geçirgenlik değerleri WO_3 filmlerinden daha yüksektir ve bundan dolayı da kırma indisi değerleri daha düşüktür. Girişim etkisi bütün filmlerde gözlenmiştir. Isıtım sıcaklığı arttıkça geçirgenlik değerinde özellikle görünür bölgede azalma olmuştur. Genel olarak bütün geçirgenlik eğrilerinde girişim etkisi vardır, sıcaklık arttıkça bu etki daha da artmıştır. 900-1000 nm dalgaboylarında bütün filmlerin geçirgenlik davranışı benzer bir hal almıştır. Benzer davranış tungsten oksit filmlerin geçirgenlik eğrilerinde de gözlenmiştir. Isıtım sıcaklığı arttıkça geçirgenlik değerlerinde azalma olmuş ve girişim etkisi bütün filmlerde gözlenmiştir.

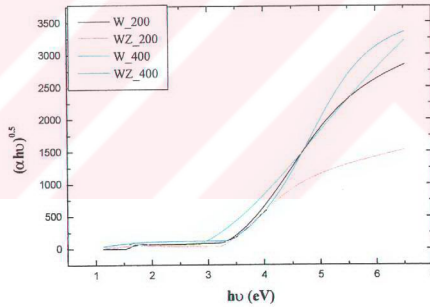


Şekil 3.55 Farklı ısıtım sıcaklıkları uygulanmış $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ ve WO_3 filmlerin dalgaboyuna karşı (a) geçirgenlik spektrumu (b) kırma indisi değerleri

Şekil 3.56'da WO₃-ZrO₂ ve WO₃ filmlerinin dolaylı elektron geçişini gösteren eğrileri verilmiştir. Tauc bağıntısını [27] kullanılarak filmlerin bant aralığını hesaplamak mümkündür. Bu metotta absorpsiyon katsayısına bağımlılık denklem 3.1'de verildiği gibidir.

$$\alpha(E) = A(E - E_g)^r \quad (3.1)$$

Burada sırasıyla $E = h\nu$ foton enerjisine ve E_g ise bant enerjisine karşılık gelmektedir. İndirekt geçişlerde r , 2'ye eşittir. Denklem 3.1 yardımıyla direkt ve indirekt enerji bant aralıkları belirlenebilir. Deneyden elde edilen absorpsiyon katsayıları güçlü absorptivite bölgelerinde kırma indisi ekstrapole edilerek o bölgedeki absorpsiyon katsayıları hesaplanmış ve direkt enerji bant aralığının (E_g^d) belirlenmesi için $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ ve indirekt enerji bant aralığının (E_g^{ind}) belirlenmesi için $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^{1/2}$ grafikleri çizdirilmiştir. Şekil 3.56 $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^{1/2}$ (direkt geçiş için $r=1/2$, indirekt geçiş için $r=2$ 'dir) grafiklerinden indirekt bant aralıkları gösterilmektedir.



Şekil 3.56 Döndürme kaplama metodu ile kaplanmış WO₃ ve WO₃-ZrO₂ filmlerinin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^{1/2}$

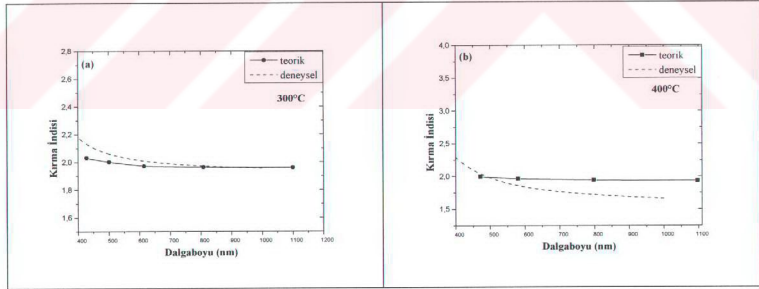
Şekil 3.56'daki grafikten W_200, WZ_200 ve WZ_400 filmlerinin sırasıyla indirekt bant aralığı 3.46, 3.53 ve 3.51 eV olarak bulunmuştur. W_400 filmi için bu değer azalmış ve 3.17 eV değerini almıştır.

3.3.4.6 Filmlerin Optik Sabitlerinin Hesaplanması

WO₃-ZrO₂ ve WO₃ filmlerinin optik sabitleri aynı zamanda Swanepol tarafından geliştirilen metotla da hesaplanmıştır ve bu sonuçlar deneysel sonuçlarla kıyaslanmıştır. Bu metotla, sadece geçirgenlik spektrumundan zayıf soğurucu filmlerin optik sabitleri hesaplanabilmektedir. Kırma indisinin kompleks ve gerçek kısımlarının hesaplanması, girişim saçaklarındaki ekstrem noktalarının kullanılmasına dayanmaktadır. Kırma indisi denklem 3.2’de verilen Sellmeier dağılım fonksiyonuna fit edilmiştir. Burada λ dalgaboyunu, a ve b de "fitting" parametrelerini göstermektedir.

$$n^2 = 1 + \frac{a \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - b} \quad (3.2)$$

Şekil 3.57 (a, b)’de aynı geçirgenlik spektrumu kullanılarak hesaplanmış kırma indisi değerleri verilmiştir. Şekil 3.57 (a, b)’de sırasıyla 300 ve 400°C ısıtım uygulandıktan sonra deneysel olarak ölçülmüş ve teorik olarak hesaplanmış dalgaboyuna karşı kırma indisi değerleri verilmiştir. Teorik ve deneysel sonuçlar birbirleriyle uyum içindedir. Özellikle 300°C’de n- λ eğrileri teorik sonuçlarla tam uyum sağlamıştır.



Şekil 3.57 (a) 300°C (b) 400°C ısıtım sıcaklıkları uygulandıktan sonra deneysel ve teorik olarak hesaplanmış WO₃-ZrO₂ filmlerinin dalgaboyuna karşı kırma indisi değerleri

3.3.4.7 Sonuçlar

Farklı ısıtım sıcaklığına tabi tutulan zirkonyum katkılı tungsten oksit filmlerin optik, yapısal ve elektrokromik özellikleri araştırılmıştır. Isıtım sıcaklığının değişmesi filmlerin yapısal, optik ve elektrokromik özelliklerini değiştirmiştir. Isıtım

işlem sıcaklığının artması ile filmlerin yüzey morfolojileri değişmiştir. Artan sıcaklıkla filmlerin tanecikli yapısı azalmış ve düzenlilik artmıştır. Filmlerin EC özellikleri artan ısı işlem sıcaklığı ile birlikte kristalleşme başladığı için bozulmuştur. Filmlere Zr katkılarak oluşturulan katkılı filmlerin kristalleşmesi geciktirilmiş Zr miktarını arttırmak bu gecikmeyi daha da arttırmıştır. Filmlerin optik özellikleri ısı işlem sıcaklığına bağlı olarak değişmiştir. Kırma indisi değerleri sıcaklık artışı ile UV bölgede artmıştır. Zr katkılı tungsten oksit solunun kararlılığı, tungsten oksit solune göre çok daha iyidir. WO_3 solu kısa bir sürede gel haline gelmekte iken WO_3 -ZrO₂ solu için bu süre daha uzundur.

3.4 Sol-jel Yöntemi Kullanılarak Kaplanmış Tungsten Oksit ve Gözenekli (mesoporous) Tungsten Oksit Filmler

Bu bölüme konu olan gözenekli tungsten oksit filmler; tungsten oksit solune dört farklı polimer, eklenerek elde edilmiştir. Bunlar :(BASFTM Pluronic p₁₂₃) (p₁), poly(ethylene glycol) (p₂), polyethylene glycol-ron-propylene glycol (p₃), polystyrene-co-allyl-alchl (p₄)’dır. İlk kısımda BASF Pluronic P₁₂₃ (p₁) blok kopolimeri kullanılarak gözenekli tungsten oksit filmler hazırlanmıştır ve standart tungsten oksit filmlerle kıyaslanmıştır.

3.4.1 BASF Pluronic P₁₂₃ (p₁) Blok Kopolimeri Kullanılarak Hazırlanmış Gözenekli Tungsten Oksit Filmler

Tungsten oksit filmler, ethanol ve tungsten heksaklorit (WCl₆) çözelti kullanılarak sol-jel yöntemlerinden olan döndürme tekniğiyle hazırlanmıştır. Gözenekli tungsten oksit filmler blok kopolimer (BASF Pluronic p₁₂₃), (p₁) kullanılarak elde edilmiştir. Gözenekli tungsten oksit filmlerin optik ve elektrokromik özellikleri standart tungsten oksit filmlerinki ile kıyaslanmıştır. “Novel ultraviolet (UV) illumination” yöntemi ile “polymer template”in uzaklaştırılması başarılmıştır. Aynı zamanda tungsten oksit filmlerin renklenme etkinliği değerlerinde düzelle gözlenmiştir. Kaplanan filmlerin “transmission elektron mikroskobu (TEM)”, atomik kuvvet mikroskobisi (AFM), X-ışınları difraktometresi, Raman spektrofotometresi ve dönüşümlü voltametri (cyclic voltammetry) cihazları ile analizleri yapılmıştır.

“Surfactant-templated mesoporous” malzemelerin keşfinden bu yana, templating metotlar geçiş metal oksitlerinde geniş olarak kullanılmaktadırlar [59]. Gözenekli (mesoporous) metal oksitler, katalizör, elektrokatalizör ve elektrokromik malzemelerde geniş olarak kullanılmaktadırlar. Uygulama açısından iyon giriş işlemi sırasında, gözenekli filmlerin geniş yüzey alanı sayesinde kinetik performansını düzeltmesi beklenmektedir. Son zamanlarda iyonik olmayan polimerler (surfactantlar) “templates” olarak kullanılmaktadır ve çok sayıda metal oksit de sentezlenmiştir [60-63]. Genelde “template” organik çözücü kullanılarak ya da ısı ile işlemle uzaklaştırılabilmektedirler. Son zamanlarda, yapılan çalışmalarda gözenekli tungsten oksit filmler ısı işlem (300°C) yoluyla elde edilmiştir ve elektrokromik filmlerin kinetik özelliklerinde belirgin düzelme gözlenmiştir [24]. Isı işlem uygulanmış sol-jel filmler ile gözenekli filmlerin kinetik özellikleri kıyaslanmıştır. 300°C “surfactant”ı tamamen uzaklaştırmak için yeterli bir sıcaklık olup, bu sıcaklıkta gözenekli filmler hala amorf kalmakta iken aynı sıcaklıkta sol-jel kaplı filmlerin kristalleşmeye başladığı gözlenmiştir. Bu çalışmada standart sol-jel kaplı filmlerle, gözenekli filmlerin elektrokromik özellikleri kıyaslanmıştır. Blok kopolimer “extraction” (filmleri ethanol içine 30 dakika süre ile daldırarak kopolimeri uzaklaştırma işlemidir), “calcination” (2 saat süre ile 300°C ve 400°C ısı ile işlem uygulanarak kopolimeri filmlerden uzaklaştırma işlemidir) ve yeni UV aydınlatma (Novel ultraviolet (UV) illumination) metotlarıyla uzaklaştırılmıştır. Gözenekli filmler renklenme ve saydam hale gelme işlemleri sırasında daha iyi bir kinetik göstermişlerdir.

3.4.1.1 Sollerin Hazırlanması ve Kaplama Şartları

Bu çalışmada iki farklı tungsten oksit film hazırlanmıştır. Sol-jel kaplı filmler döndürme yöntemiyle hazırlanmıştır. Sol, 1 gr WCl_6 (Aldrich) ve 10 gr ethanol karıştırılarak elde edilmiştir. Filmler 2000 dev/dak. kaplama hızında hazırlanmıştır. Sol, WCl_6 eklendikten hemen sonra sarı renge dönüşmüştür ardından tungsten indirgendliği için yeşil renk almış ve daha sonra da mavi renge dönüşmüştür. Standart sol-jel kaplı tungsten oksit filmler (as-deposited) beklendiği gibi mavi renktedir. Gözenekli tungsten oksit filmler aynı sol kullanılarak hazırlanmıştır . Bu çözeltiye ilave olarak 0.25 gr-tri-block copolymer, p_{123} (p_1) ($HO(CH_2-CH_2O)_{20}(CH_2CH(CH_3)O)_{70}(CH_2CH_2O)_{20}H$) eklenmiştir. Kopolimeri uzaklaştırmak

için UV işlem uygulanmıştır. Filmler, 254 nm kısa dalgaboylu kalem lamba ihtiva eden UV kutusunun içinde 16 saat tutulmuşlardır. “Surfactant” uzaklaştırma işlemi için filmler aynı zamanda 300 ve 400°C’de 2 saat süreyle ısıtılma tabi tutulmuşlardır. Diğer taraftan “extraction” yöntemi ile de “surfactant” uzaklaştırmaya çalışılmıştır. “Extraction” yöntemi kaplanan filmleri 30 dakika boyunca ethanol içine daldırma işlemine dayanmaktadır. Gözenekli tungsten oksit filmlerin kimyasal kompozisyonu infrared spektroskopisiyle araştırılmıştır. IR sonuçları, UV ve ısıtılma işlem yöntemiyle blok polimerin etkin bir şekilde uzaklaştırıldığını göstermektedir. Tablo 3.6’da bu çalışmada kullanılan örnekler özetlenmiştir.

Tablo 3.6 Bu çalışmada kullanılan tungsten oksit malzemelerin özeti

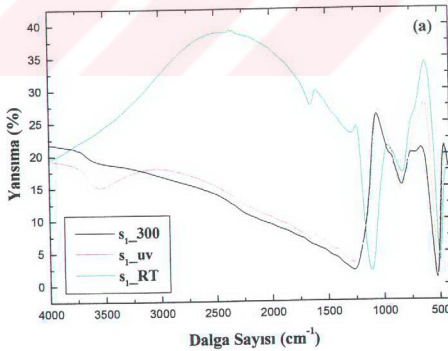
Örnek Tanımı	Hazırlama ve ısıtılma şartları
S ₁	(As-deposited) standart sol-jel film
P ₁	(As-deposited mesoporous) gözenekli film
S ₁ sıcaklık değeri, S ₁ _300 gibi	1°C/dak. ya da 10°C/dak hızla artırılan sıcaklıkta 2 saat boyunca ısıtılma tabi tutulmuş sol-jel film, 300°C gibi
P ₁ sıcaklık değeri, P ₁ _300 gibi	1°C/dak. ya da 10°C/dak hızla artırılan sıcaklıkta 2 saat boyunca ısıtılma tabi tutulmuş gözenekli sol-jel film, 300°C gibi
S ₁ _uv	Oda sıcaklığında kısa dalga boylu UV aydınlatmaya tabi bırakılmış sol-jel film
P ₁ _uv	Oda sıcaklığında kısa dalga boylu UV aydınlatmaya tabi bırakılmış gözenekli sol-jel film
P ₁ _eth	Ethanol içinde 30 dak. daldırma işlemi uygulanmış gözenekli sol-jel film

3.4.1.2 Filmlerin FTIR Sonuçları

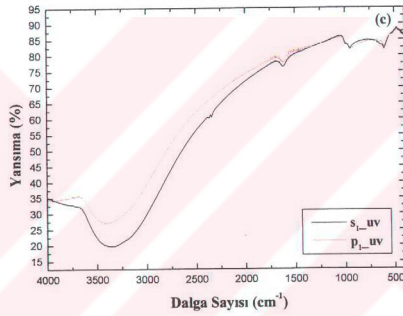
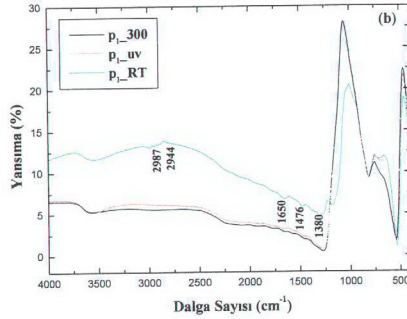
Gözenekli tungsten oksit filmlerin kimyasal kompozisyonu infrared spektroskopisiyle araştırılmıştır. IR sonuçları, UV ve ısıtılma yöntemiyle blok polimerin etkin bir şekilde uzaklaştırıldığını göstermektedir. Şekil 3.58 (a-c)’de filmlerin FTIR sonuçları verilmiştir. WO₃ filmlerin ısıtılma işlem ve UV ile aydınlatma işlemlerinden önce ve sonra FTIR yansıma-soğurma spektrumları alınmıştır. Bu işlemler sonucunda polimerin uzaklaştırılıp uzaklaştırılmadığı araştırılmıştır. Şekil 3.58 (a, b)’de filmler cam taşıyıcı üzerine kaplanmıştır. Şekil 3.58 (a, b)’de her bir

örnek için oda sıcaklığında (RT), ısıt ve UV illüminasyon işlemleri uygulandıktan sonra alınan FTIR sonuçları üstüste çizdirilmiştir. Soğurma çok küçük olmasına rağmen, s_1 hariç, oda sıcaklığında 2900 cm^{-1} ve $1300\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ bölgelerinde bantlar oluşmuştur. Bu bantlar CH , CH_2 , CH_3 karbon/hidrojen titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. p_1 örnekleri için 1650 cm^{-1} 'de $\text{C}=\text{C}$ titreşimini (stretch vibration) gösteren ilave bir pik daha işaretlenmiş olmasına rağmen bunun çoklu iç yansılardan kaynaklanan spektrumdaki girişim desenlerinden biri olup olmadığı söylemek zordur. Buna rağmen s_1 polimer içermediği halde, RT ve UV illüminasyon uygulanmış filmlerde 1650 cm^{-1} 'deki bu özelliği sergilerken ısıt işlem uygulanmış örneklerde bu pik gözlenmemiştir. Oda sıcaklığı (RT) spektrumları, UV ve ısıt işlem uygulandıktan sonra alınan spektrumlarla kıyaslandığında, $-\text{CH}$ soğurma bantlarının yok olduğu gözükmektedir, en azından FTIR spektrometresinin detektörünün limitleri içinde bu şekildedir.

WO_3 ince film tabakalarına giren ve cam taşıyıcı tarafından soğurulan IR ışın demetleri uzun dalga boylarında negatif yansıma doğurmaktadır. Uzun dalga boylarında daha çok bilgi edinebilmek için filmler TCO/glass (Transparent Conductive Oxide Glass) taşıyıcı üzerine kaplanmıştır. Bu spektrum şekil 3.58 (c)'de verilmiştir.



Şekil 3.58 WO_3 filmlerin FTIR spektrumları (a) cam taşıyıcılar üzerine kaplanmış $s_1\text{-}300$, $s_1\text{-}uv$ ve $s_1\text{-}RT$

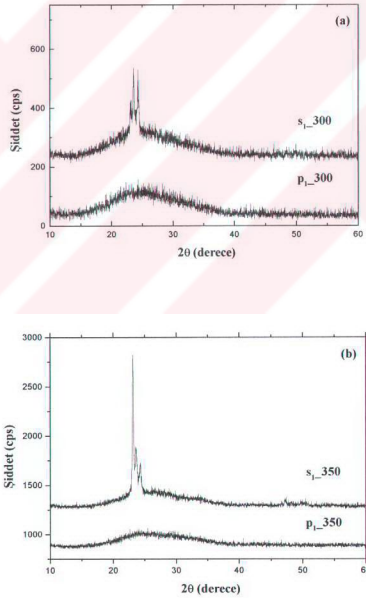


Şekil 3.58 WO₃ filmlerin FTIR spektrumları (b) cam taşıyıcılar üzerine kaplanmış p_{1_300}, p_{1_uv} ve p_{1_RT} (c) Saydam iletken cam taşıyıcılar üzerine kaplanmış s_{1_uv} ve p_{1_uv}

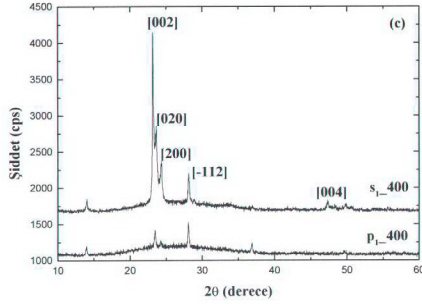
3.4.1.3 Filmlerin Yapısal Özellikleri

Şekil 3.59’da farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanmış standart ve gözenekli WO₃ filmlerin XRD spektrumları verilmiştir. Şekil 3.59 (a)’da 300°C’de ısıtıl işlem yapılmış gözenekli ve standart tungsten oksit filmlerin XRD spektrumları verilmiştir. 300°C’de ısıtıl işlem uygulanmış s₁ örnekleri kristalleşmeye başlamışken şekil 3.59 (b)’de görüldüğü gibi p₁ örnekleri 350°C’ye kadar amorf fazda kalmaktadır ve p₁ örnekleri ancak 400°C’de kristalleşmeye başlamıştır. Şekil 3.59 (c)’deki spektrumun spektral dekonvolusyon analizleri 2θ değeri için sırasıyla üç pik tanımlamıştır bunlar : 23.14°, 23.64° ve 24.36°’dir. Bu pikler triklinik kristal yapısına karşılık gelmektedir

ve sırasıyla (002), (020) ve (200) kırınımalarını göstermektedir. Tungsten oksit filmlerin kristalleşmesindeki bu gecikme kalıcı polimer templatelerin (residual polymer templates) daha önceki çalışmalarda da kayıt edildiği gibi 200°C den 300°C'ye geçiş sırasında dekompozisyona uğramasından kaynaklanıyor olabilir [63]. Şekil 3.59 (b)'de 350°C'de ısıtılma işlemine tabi tutulmuş filmlerin XRD spektrumları verilmiştir. Şekil 3.59 (c)'de gösterildiği gibi 400°C'de ısıtılma işlemi uygulanmış gözenekli filmler kristalleşmeye başlamış ve triklinik yapı göstermiştir. Blok kopolimer templateler UV işlem kullanılarak uzaklaştırılmıştır. Kısa dalga boylu UV ozon üreterek, etkin bir şekilde organik bileşikler okside etmektedir. Bu metod gözenekli yapıya sahip silika'dan (mesostructured silica) “surfactantı” uzaklaştırmak için kullanılmıştır. XRD sonuçları UV işleme tabi tutulmuş filmlerin tamamen amorf yapıda kaldığını göstermiştir.

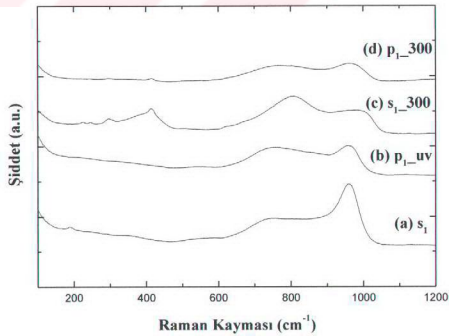


Şekil 3.59 2 saat süreyle ısıtılma işlemi uygulanmış filmlerin XRD spektrumları
(a) 300°C'de, s1_300 ve p1_300 (b) 350°C'de, s1_350 ve p1_350



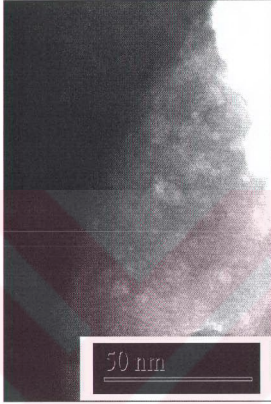
Şekil 3.59 (c) 400°C’de ısıtılmış işlem uygulanmış s_1 _400 ve p_1 _400 filmlerin XRD spektrumları

Şekil 3.60’daki Raman sonuçları ısıtılmış işlem uygulanmış s_1 ve p_1 örneklerinin kristal yapılarındaki farkı gösteren ikinci bir delildir. a ve b eğrileri s_1 ve p_1 _uv örneklerinin spektrumlarını göstermektedir. c ve d eğrileri de sırasıyla s_1 _300 ve p_1 _300 örneklerine karşılık gelmektedir. Şekil (d)’de gözüktüğü gibi W^{6+} -O bağlarından dolayı tungsten oksit kaplanmış (as-deposited film) filmlerin spektrumları 770 cm^{-1} ’de geniş bir pik göstermektedir [64]. İlave olarak, 950 cm^{-1} ’da W^{6+} =O den ileri gelen kısmen keskin bir pik daha vardır. Bu davranış amorf fazın temel bir karakteristiğidir. Farklı olarak 140, 300, ve 400 cm^{-1} ’da s_1 _300’in (c) eğrisi ilave pikler göstermiştir. Bu piklerin varlığı kristalleşmenin başlangıcını göstermektedir.

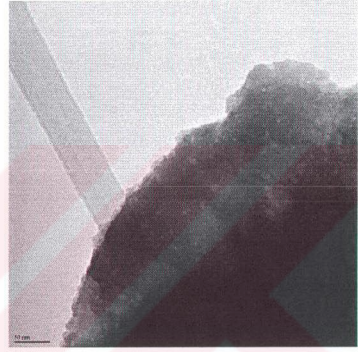


Şekil 3.60 Tungsten oksit ince filmlerin Raman Spektrumları : (a) oda sıcaklığında (s_1), (b) p_1 _uv, (c) s_1 _300, (d) p_1 _300

Şekil 3.61 (a, b)'de gösterildiği gibi p_1 filmlerin gözenekli yapısı TEM fotoğrafları ile belirlenmiştir. TEM fotoğrafları p_1 filmlerinin farklı bölgelerinde çekilmiş ve düzenli gözenekli yapıya sahip olup olmadıkları araştırılmıştır. UV işlem uygulanmış filmlerin TEM sonuçları gözenekli yapının düzenli olmadığını ancak yaklaşık 10 nm çapında düzenli gözenekli bir yapıya sahip olduklarını göstermektedir. “Surfactant”, tungsten oksit filmlerin mikro-yapısında temel değişiklikler yapmıştır.



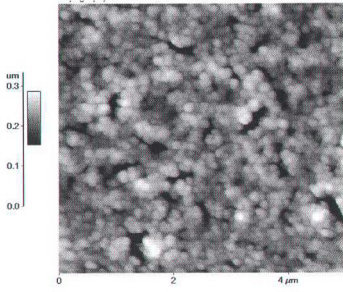
(a)



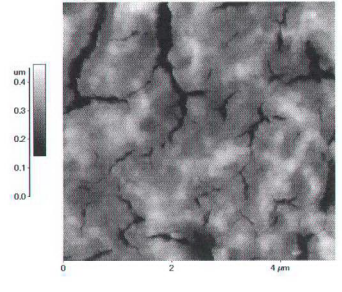
(b)

Şekil 3.61 (a, b) UV aydınlatma işlemi kullanılarak uzaklaştırılmış p_1 “surfactant”lı gözenekli tungsten oksit filmlerin TEM fotoğrafları

Şekil 3.62 (a, b) ısıtıl işlem uygulanmış (calcined) s_1 ve p_1 filmlerin AFM resimlerini göstermektedir. s_1 örneği 0.2 μm tanecik boyutları ile homojen bir yapıya sahiptir. Mikrometer boyuttaki partiküller paket oluşturarak makrogözenekli yapı oluşturmaktadır. Gözenekli filmler, kopolimer “surfactant”ları ayrıştırarak (decompose) gaz çıkışı oluşturdıkları için çatlak bir yapıya sahiptirler. s_1 daha düşük sıcaklıklarda kristalleşmeye başlamasına rağmen p_1 ’ın tanecik yapısı s_1 göre daha büyüktür.



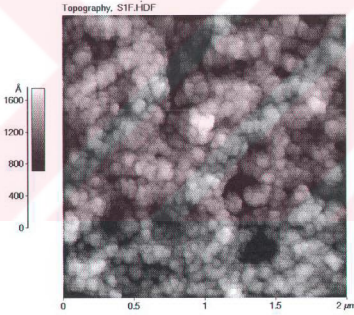
(a)



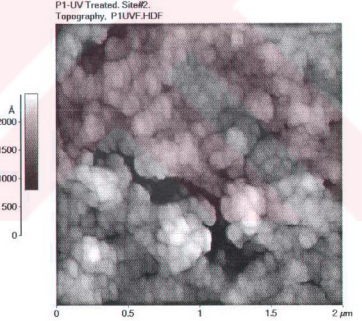
(b)

Şekil 3.62 AFM fotoğrafları (a) standart sol-jel yöntemiyle kaplanmış tungsten oksit filmler, s_{1_300} (b) ısıtıl işlem uygulanarak uzaklaştırılmış (calcination) p_{123} surfactant'lı gözenekli tungsten oksit filmler, p_{1_300}

Şekil 3.63 (a, b) UV aydınlanma yöntemi kullanılarak “surfactant” uzaklaştırılması ile hazırlanmış standart ve gözenekli filmlerin AFM fotoğraflarını vermektedir.



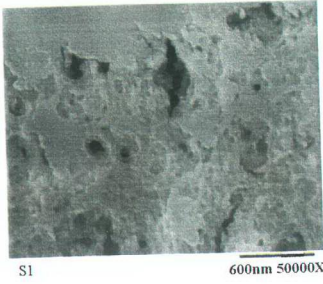
(a)



(b)

Şekil 3.63 AFM fotoğrafları (a) s_{1_uv} (b) p_{1_uv}

Şekil 3.64 (a, b)'de ısıtıl işlem uygulanmış s_{1_300} ve p_{1_300} filmlerin SEM fotoğrafları verilmiştir. s_{1_300} örnekleri p_{1_300} örneklerine göre daha sıkı bir yapıya sahiptir.



S1

600nm 50000X

(a)



P1

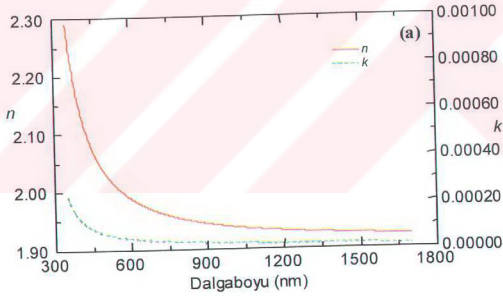
600nm 50000X

(b)

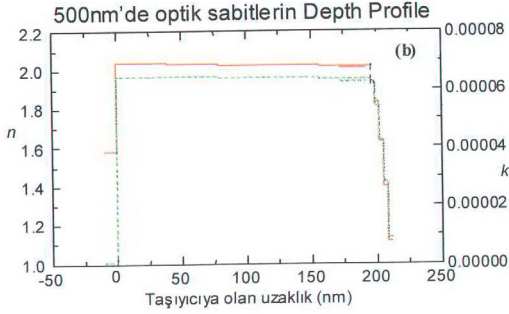
Şekil 3.64 SEM fotoğrafları (a) s_{1_300} (b) p_{1_300}

3.4.1.4 Filmlerin Optik Özellikleri

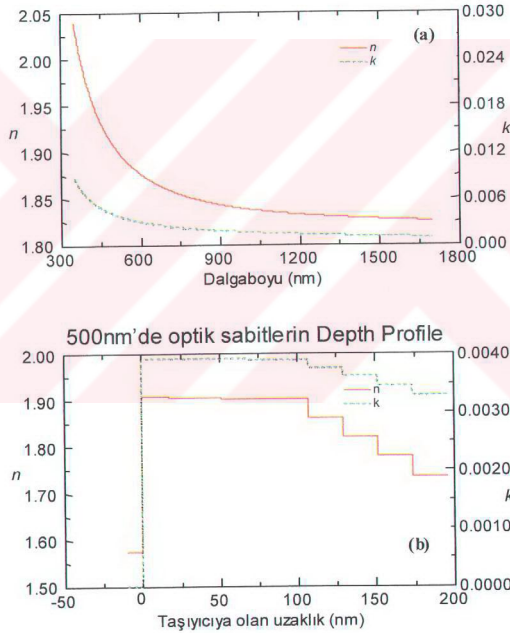
Şekil 3.65 ve 3.66'da sırasıyla s_{1_uv} ve p_{1_uv} filmlerin optik özellikleri verilmiştir. s_{1_uv} ve p_{1_uv} örnekleri için dalgaboyuna karşı kırma indisi ve söndürme katsayısı eğrileri ellipsometre ile ölçülmüştür.



Şekil 3.65 (a) s_{1_uv} filmlerin ellipsometre kullanılarak elde edilmiş optik sabitleri



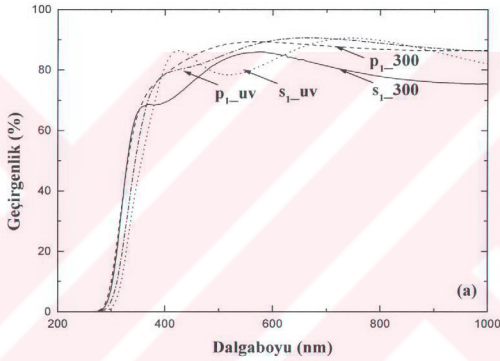
Şekil 3.65 (b) s_{1_uv} filmlerin ellipsometre kullanılarak elde edilmiş optik sabitleri



Şekil 3.66 (a, b) p_{1_uv} filmlerin ellipsometre kullanılarak elde edilmiş optik sabitleri

Ellipsometre sonuçlarına göre p_{1_uv} filmlerinin kırma indisi değerleri s_{1_uv} örneklerine göre daha küçüktür. Bu sonuç p_{1_uv} filmlerinin s_{1_uv} filmlerine göre daha gözenekli yapıda olduğunu göstermektedir. “Depth profilometre” sonuçları

s_{I_uv} filmleri için 0-200 nm boyunca n ve k değerlerinin hemen hemen sabit kaldığını ancak p_{I_uv} filmlerinde 100 nm'den sonra kademeli olarak n ve k değerlerinde azalma olduğunu göstermiştir. p_{I_uv} filmleri için UV ışınının filme giriş mesafesi yaklaşık 100 nm denebilir. Diğer taraftan filmlerin optik özellikleri $n\&k$ analizör cihazı yardımıyla da incelenmiştir. $n\&k$ analizör cihazı yardımıyla filmlerin geçirgenlik, yansımaya spektrumları $\lambda=200-1000$ nm dalgaboyu aralığında çizdirilmiş ve bu dalgaboyu aralığında filmlerin kırma indisi değerleri hesaplanmıştır. Şekil 3.67 (a, b)'de s_I ve p_I filmlerin uv işlem ve farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulandıktan sonra alınmış geçirgenlik spektrumları verilmiştir.

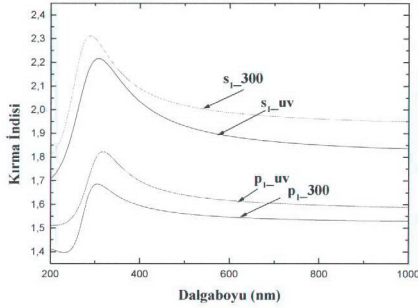


Şekil 3.67 Isıtıl işlem ve uv işlem uygulanmış filmlerin geçirgenlik spektrumları

Şekil 3.67 'de s_I ve p_I örnekleri için hem "calcination" hem de UV işlem uygulanmış filmlerin dalgaboyuna karşı geçirgenlik spektrumları verilmiştir. 300°C'de ısıtıl işlem uygulanmış s_{I_300} örneği oldukça düşük geçirgenlik göstermektedir. Hem ısıtıl işlem uygulanmış hem de UV işlem uygulanmış s_I örnekleri daha düşük dalgaboylarında girişim etkisi göstermektedir. Diğer taraftan gözenekli filmler hemen hemen bütün spektrumda yaklaşık %90 geçirgenlik gösterip hemen hemen hiç girişim etkisi göstermemektedir. Bu optik özellik filmlerin gözenekli yapısından kaynaklanıyor olabilir.

Bu spektrumlardan faydalanılarak filmlerin kırma indisi ve söndürme katsayısı değerleri dalgaboyuna karşı çizdirilmiştir. Şekil 3.68'de filmlerin kırma indisi

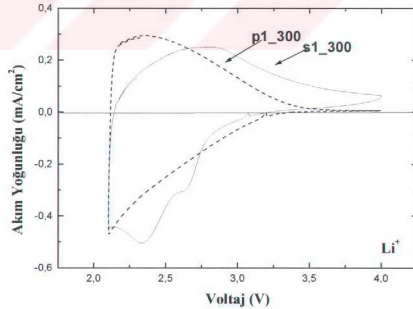
eğrileri verilmiştir. Bütün bu eğrilerin genel davranışı p_1 filmlerinin kırma indisi değerleri s_1 filmlerine göre belirgin şekilde küçüktür.



Şekil 3.68 Isıl işlem ve uv işlem uygulanmış filmlerin dalgaboyuna karşı kırma indisi değerleri

3.4.1.5 Filmlerin Elektrokimyasal Özellikleri

Gözenekli ve standart sol-jel kaplı tungsten oksit filmlerin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri ile karakterize edilmiştir. Şekil 3.69'da 300°C de ısıtılma işlemine tabi tutulmuş s_1_300 ve p_1_300 örneklerinin sonuçları verilmiştir.

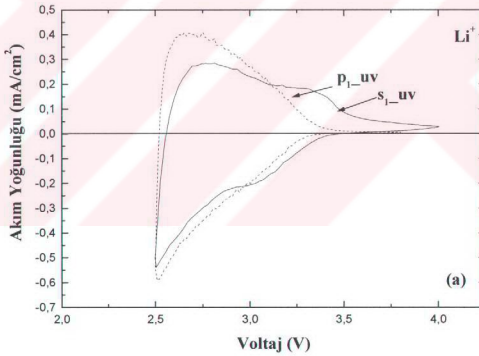


Şekil 3.69 s_1_300 ve p_1_300 filmlerinin 10mV/s tarama hızında alınmış dönüşümlü voltametri eğrileri (1 °C/dak. (ramp rate) hızla ısıtılma işlem sıcaklığı artırılmıştır)

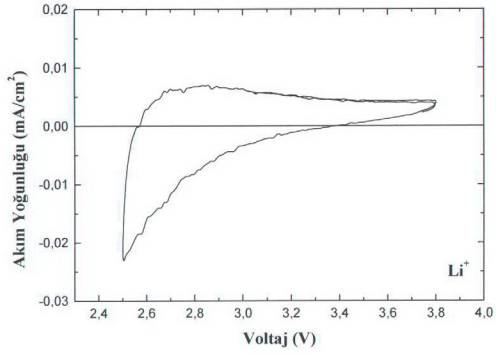
Gözenekli filmlerin elektrokimyasal özellikleri standart filmlere göre daha iyi sonuç vermiştir. p_1_300 filmleri Li^+ giriş çıkışını gösteren çok küçük bir histerisle tersinir

bir belirgin anodik pik göstermiştir. s_{1_300} filminin anodik piki daha yüksek potansiyel değerlerine kaymıştır. XRD sonuçları s_{1_300} filmlerinin kristalleşmeye başladığı halde p_{1_300} filmlerinin tamamen amorf halde kaldığını göstermiştir. Kristal tungsten oksit filmlerin amorf filmlere göre daha iyi kinetik performansı gösterdiği bilinmektedir.

Şekil 3.70 (a, b) UV işleme tabi tutulmuş s_1 ve p_1 örneklerinin dönüşümlü voltametri sonuçları verilmiştir. p_1 örneklerinde kinetik performansın düzeldiği çok açıktır. 3.8 V'da tungsten oksit filmlerinden Li^+ iyonlarının uzaklaştığını gösteren çok belirgin bir anodik pik göstermektedir. Şekil 3.70 (b)'de "extraction" yöntemi (ethanol içine daldırma yöntemi ile polimerin uzaklaştırılma işlemi) uygulanmış gözenekli filmlerin CV sonuçları verilmiştir. Şekil 3.70'deki üç eğri kıyaslandığında, "surfactant" etkin bir şekilde uzaklaştırılmış olmasına rağmen "extracted" gözenekli filmler daha düşük yük yoğunluğuna sahiptirler.

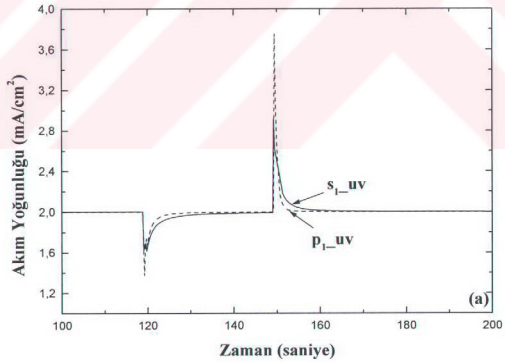


Şekil 3.70 (a) s_{1_uv} ve p_{1_uv} filmlerinin 10 mV/s tarama hızında alınmış CV eğrileri

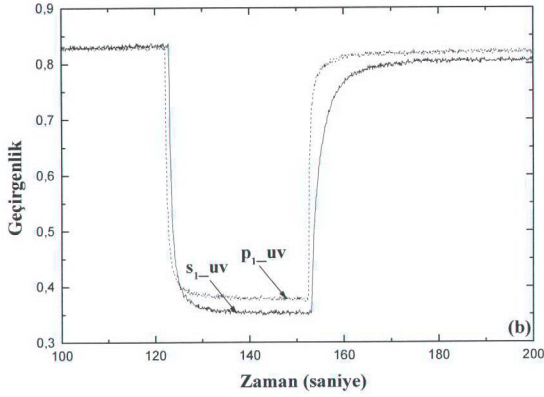


Şekil 3.70 (b) “Extraction” yöntemi kullanılarak “surfactant”ı uzaklaştırılmış gözenekli tungsten oksit filmlerin 10 mV/s tarama hızında alınmış dönüşümlü voltametri eğrisi

Şekil 3.71 (a, b)’de filmlerin potentiostatik metotla elektrokimyasal kinetiği ve optik cevabı (response) kayıt edilmiştir.



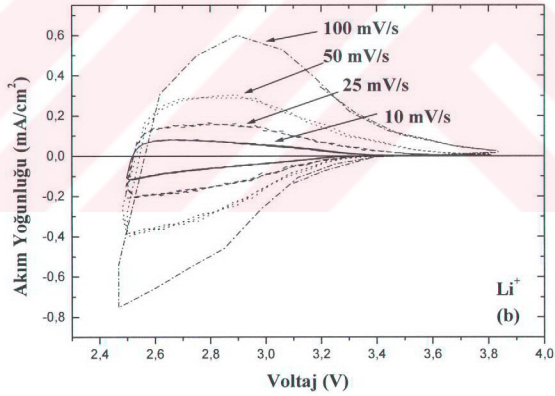
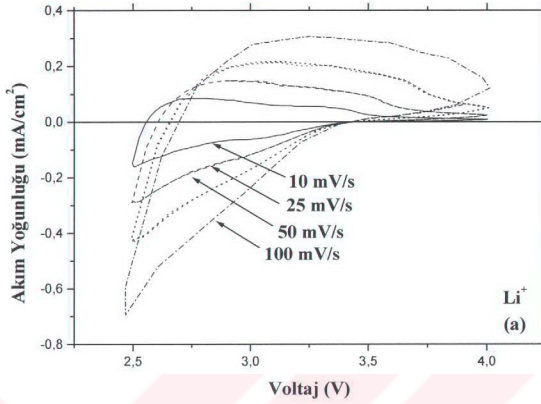
Şekil.3.71 (a) s_{1_uv} ve p_{1_uv} filmlerinin voltaj adımına karşı akım cevabını gösteren (I-t) eğrileri



Şekil.3.71 (b) s_{1_uv} ve p_{1_uv} filmlerinin zamanın fonksiyonu olarak geçirgenlik eğrileri

Şekil 3.71 (a)'da UV işlem uygulanmış gözenekli ve sol-jel kaplı standart filmlerin I-t eğrisi verilmiştir. Örnekler 30 saniye içinde, 2.5 V'da renklenmekte 3.8 V'da saydam hale gelmektedir. Renklenme ve saydam hale gelme akımındaki düşüş p_1 örnekleri için s_1 örneklerine göre çok daha hızlıdır. Bu sonuç yukarıda verilen CV ölçümleri ile uyum içindedir. Şekil 3.71 (b)'de 650 nm dalgaboyunda optik modülasyon gösterilmiştir. Renklenme zamanı aynı olmakla beraber, 3.8 V'da p_{1_uv} filmlerinin saydam hale gelmesi s_{1_uv} filmlerine göre çok daha hızlıdır.

Şekil 3.72 (a, b) s_1 ve p_1 örnekleri için farklı tarama hızlarında alınmış tipik dönlüşümlü voltametri (CV) eğrilerini vermektedir. s_1 filmleri için CV sonuçları literatürdeki ile benzer sonuçlar göstermiştir. Tarama hızı arttıkça pik potansiyeli pozitif potansiyel değerlerine doğru kaymıştır (yavaş iyon giriş kinetiği tersinmezliğe neden olmaktadır). Diğer taraftan p_1 filmlerinin pik potansiyeli tarama hızı artarken belirgin şekilde artmamaktadır. Bu sonuç gözenekli filmlerin daha iyi bir kinetik gösterdiğini bir kere daha kanıtlamaktadır. Bu gelişmeden gözenekli yapı Li^+ iyonunun difüzyon boyunu azaltarak, sorumludur.



Şekil. 3.72 (a) Standart sol-jel tungsten oksit filmlerin, s_{1_uv} (b) Gözenekli tungsten oksit filmlerin, p_{1_uv} farklı tarama hızlarında alınmış dönüşümlü voltametri eğrileri

Filmlerin renklenme etkinliği tablo 3.7’de verilmiştir. UV işlem uygulanmış sol-jel kaplı filmlerle gözenekli filmler en iyi renklenme etkinliği göstermişlerdir. UV işlem

uygulanmış filmler her durumda ısıtıl işlem uygulanmış filmlere göre daha iyi renklenme etkinliği göstermiştir.

Tablo 3.7 650 nm dalgaboyunda WO₃ filmlerin renklenme etkinliği

Malzeme	Renklenme Etkinliği (C ⁻¹ cm ²)
s ₁	64.25
s _{1_300}	58.59
s _{1_uv}	70.07
p _{1_300}	49.42
p _{1_uv}	60.73

3.4.1.6 Sonuçlar

Sol-jel yöntemi ile “template” olarak inorganik “surfactant” kullanarak gözenekli filmler hazırlanmıştır. Filmlerin gözenek boyutları yaklaşık 10 nm civarındadır. Bu gözenekli filmler geniş yüzey alanları sayesinde elektrokromik tabaka olarak kullanıldıklarında oldukça yüksek performans göstermişlerdir. Isıtıl işlemin neden olduğu yapısal değişimleri önlemek için ve polimeri uzaklaştırmak için UV aydınlatma yöntemi geliştirilmiştir. UV aydınlatma işlemi, organik bileşikler oksit ederken oda sıcaklığında ozon üretmektedir. Elektrokromik ve optik karakterizasyonlar, uv işlem uygulanmış tungsten oksit filmlerin renklenme etkinliğinin belirgin şekilde arttığını göstermektedir.

3.4.2 Farklı Tip Polimerler Kullanılarak Hazırlanmış Gözenekli (mesoporous) Tungsten Oksit Filmler

Bu çalışmada; gözenekli tungsten oksit filmler, tungsten oksit solune dört farklı “block copolymer” eklenerek hazırlanmıştır. Söz konusu copolymerler: (BASF™ Pluronic p₁₂₃) (p₁), poly(ethylene glycol) (p₂), polyethylene glycol-ran-propylene glycol (p₃) ve polystyrene-co-allyl-alchl (p₄)’dır. Bu kısımda p₁, p₂, p₃ ve p₄

polimerleri kullanılarak gözenekli tungsten oksit filmler hazırlanmış ve özellikleri standart (s_1) tungsten oksit filmler ile kıyaslanmıştır.

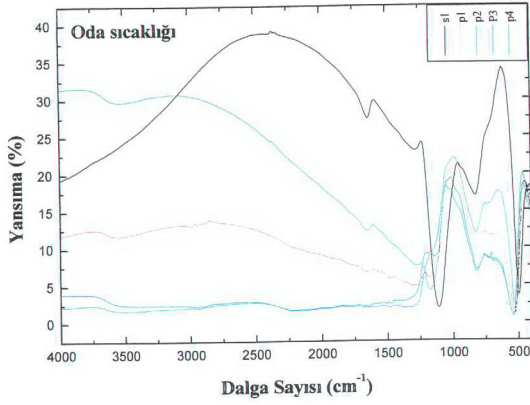
3.4.2.1 Sollerin Hazırlanması ve Kaplama Şartları

Bu çalışmada beş farklı tungsten oksit solu hazırlanmıştır. Sol-jel kaplı filmler döndürme yöntemiyle hazırlanmış olup kaplama hızı diğer ilk iki bölümde olduğu gibi 2000 dev/dak.dır. Birinci sol, 1 gr WCl_6 (Aldrich) ve 10 gr ethanol karıştırılarak elde edilmiştir. Gözenekli tungsten oksit filmler aynı sol kullanılarak hazırlanmıştır . Bu çözeltiye ilave olarak gözenekli tungsten oksit filmler elde edebilmek için her bir sole sırasıyla 0.25 gr-polimer,

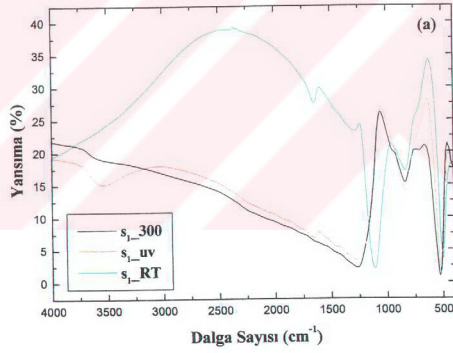
- i.) tri-blok kopolimer p_{123} (p_1), $(HO(CH_2-CH_2O)_{20}(CH_2CH(CH_3)O)_{70}(CH_2CH_2O)_{20}H)$
- ii.) poly (ethylene glycol) (p_2), $(H(OCH_2CH_2)_nOH)$
- iii.) polyethylene glycol-ran-propylene glycol (p_3), $H(OCH_2CH_2)_x[OCH_2CH(CH_3)]_yOH$
- iv.) poly(styrene-co-allyl-alcohol) (p_4), $[-CH_2CH(C_6H_5)-]_x[-CH_2CH(CH_2OH)-]_y$ eklenmiştir. Kopolimeri uzaklaştırmak için bu bölümde de UV aydınlatma, “extraction” ve ısıt işlem yöntemleri kullanılmıştır.

3.4.2.2 Filmlerin FTIR sonuçları

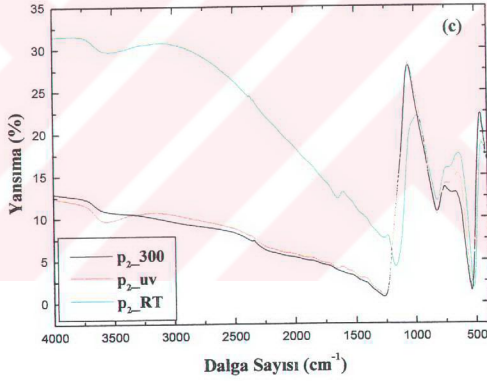
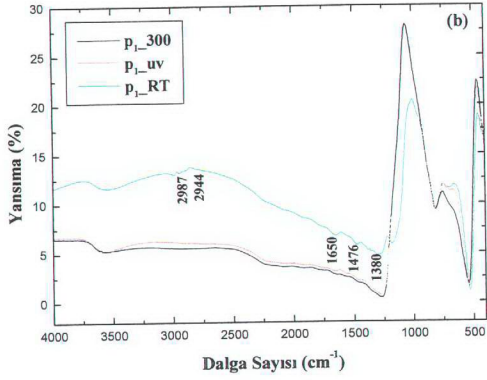
Dört farklı tip polimer kullanılarak hazırlanmış gözenekli tungsten oksit filmlerin kimyasal kompozisyonu infrared spektroskopisiyle araştırılmıştır. IR sonuçları, UV ve ısıt işlem yöntemiyle blok polimerin etkin bir şekilde uzaklaştırıldığını göstermektedir. Şekil 3.73’de oda sıcaklığında kaplanmış standart ve gözenekli filmlerin FTIR sonuçları verilmiştir. Şekil 3.74 (a-e)’de s_1 , p_1 , p_2 , p_3 ve p_4 filmlerin sırasıyla oda sıcaklığında, ısıt ve UV aydınlatma işlemleri uygulandıktan sonra FTIR sonuçları verilmiştir. Filmler şekil 3.74 (a-e)’de cam taşıyıcı üzerine kaplanmıştır.



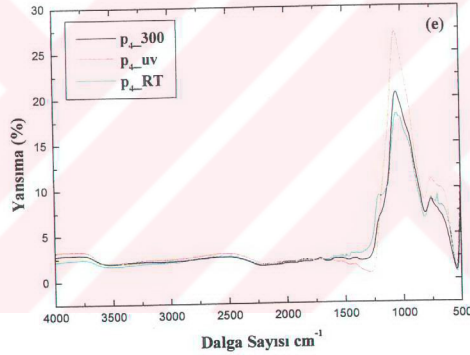
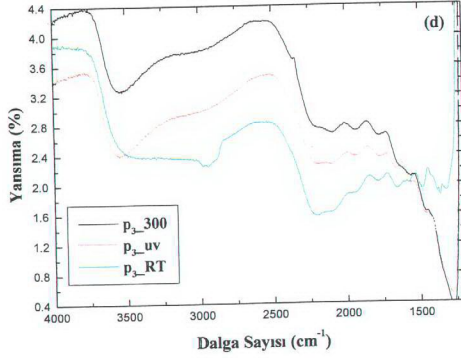
Şekil 3.73 Oda sıcaklığında cam taşıyıcı üzerine kaplanmış standart ve gözenekli WO₃ filmlerin FTIR spektrumları



Şekil 3.74 Cam taşıyıcı üzerine kaplanmış WO₃ filmlerin FTIR spektrumları (a) s1_300, s1_uv ve s1_RT



Şekil 3.74 Cam taşıyıcı üzerine kaplanmış WO_3 filmlerin FTIR spektrumları (b) p_{1_300} , p_{1_uv} ve p_{1_RT} (c) p_{2_300} , p_{2_uv} ve p_{2_RT}

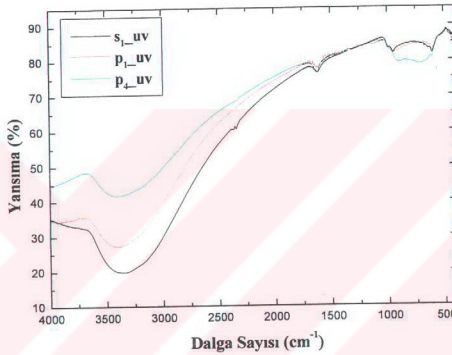


Şekil 3.74 Cam taşıyıcı üzerine kaplanmış WO_3 filmlerin FTIR spektrumları
(d) p_{3_300} , p_{3_uv} ve p_{3_RT} (e) p_{4_300} , p_{4_uv} ve p_{4_RT}

Bütün bu eğrilerde soğurma çok küçük olmasına rağmen, s_1 hariç, oda sıcaklığında 2900 cm^{-1} ve $1300\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ bölgelerinde bantlar oluşmuştur. Bu bantlar CH , CH_2 , CH_3 karbon/hidrojen titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. p_1 örnekleri için 1650 cm^{-1} 'da $\text{C}=\text{C}$ titreşimini (stretch vibration) gösteren ilave bir pik daha işaretlenmiş olmasına rağmen bunun çoklu iç yansımalarından kaynaklanan spektrumdaki girişim desenlerinden biri olup olmadığını söylemek zordur. Buna rağmen s_1 polimer

içermediği halde, RT ve UV aydınlatma uygulanmış filmlerde 1650 cm^{-1} 'deki bu özelliği sergilerken ısıtılmış örneklerde bu pik gözlenmemiştir. Oda sıcaklığı (RT) spektrumları, UV ve ısıtılmış uygulanandıktan sonra alınan spektrumlarla kıyaslandığında, -CH soğurma bantlarının yok olduğu gözükmektedir.

İlk bölümde de belirtildiği gibi uzun dalga boylarında daha fazla bilgi edinebilmek için s_{1_uv} , p_{1_uv} ve p_{4_uv} filmleri (şekil 3.75) TCO/cam (Transparent Conductive Oxide Glass) taşıyıcı üzerine kaplandıktan sonra FTIR eğrileri alınmıştır.

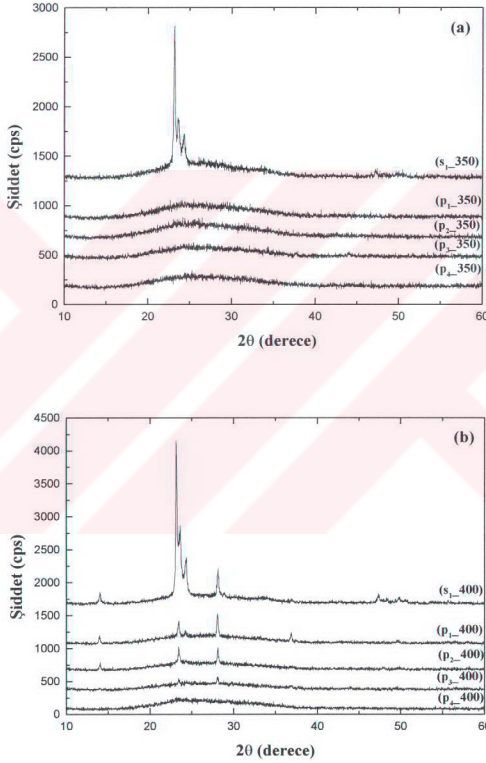


Şekil 3.75 s_{1_uv} , p_{1_uv} ve p_{4_uv} filmlerin geçirgen ve iletken cam taşıyıcılar üzerine kaplanmış WO_3 filmlerinin FTIR spektrumları

3.4.2.3 Filmlerin Yapısal Özellikleri

Şekil 3.76'da farklı sıcaklıklarda ısıtılmış uygulanmış standart ve gözenekli WO_3 filmlerin XRD spektrumları verilmiştir. Standart ve gözenekli tungsten oksit filmler 350°C ve 400°C 'de 2 saat süreyle hava ortamında ısıtılma tabi tutulmuşlardır. Şekil 3.76 (a)'da 350°C 'de ısıtılma tabi tutulmuş gözenekli ve standart tungsten oksit filmlerin XRD spektrumları verilmiştir. 350°C 'de ısıtılma uygulanmış s_1 örnekleri kristalleşmeye başlamışken şekil 3.76 (a)'da görüldüğü gibi 350°C 'de bütün gözenekli filmler amorf fazda kalmaktadır, gözenekli yapı filmlerin kristalleşmesini geciktirmektedir. p_1 , p_2 ve p_3 örnekleri ancak 400°C 'de (şekil 3.76 (b)) kristalleşmeye başlamışken p_4 filmlerin 2 saat süresince 400°C 'de ısıtılma tabi

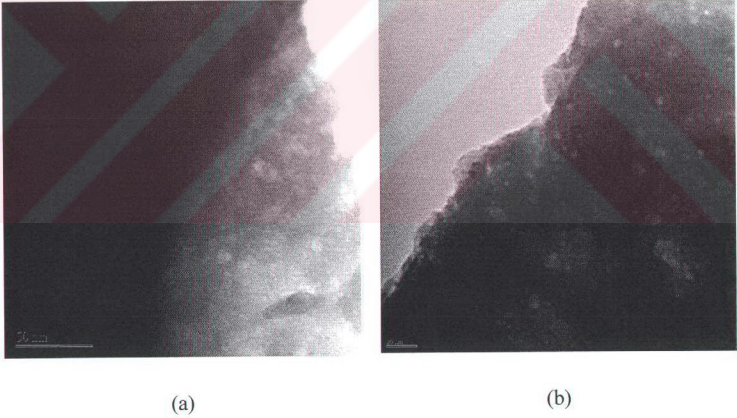
tutulmaları, kristalleşmeleri için yeterli olmamıştır. Şekil 3.76 (a)'daki spektrumun spektral dekonvolusyon analizleri 2θ değeri için sırasıyla üç pik tanımlamıştır bunlar : 23.14° , 23.64° ve 24.36° 'dır. Tungsten oksit filmlerdeki kristalleşmedeki bu gecikme daha önceki bölümde de belirtildiği gibi kalıcı polimer templatelerin 200°C den 300°C 'ye geçiş sırasında dekompozisyona uğramasından kaynaklanmaktadır. UV aydınlatma uygulanan bütün filmler tamamen amorf yapıda kalmıştır.



Şekil. 3.76 (a) 350°C 'de 2 saat süreyle ısıtılmış s_1_{350} , p_1_{350} , p_2_{350} , p_3_{350} , p_4_{350} filmlerin (b) 400°C 'de 2 saat süreyle ısıtılmış s_1_{400} , p_1_{400} , p_2_{400} , p_3_{400} , p_4_{400} filmlerin XRD spektrumları

Filmlerin yüzey morfolojilerindeki değişim TEM, SEM ve AFM fotoğrafları alınarak incelenmiştir. Farklı tip polimer kullanılarak hazırlanmış tungsten oksit filmlerinin

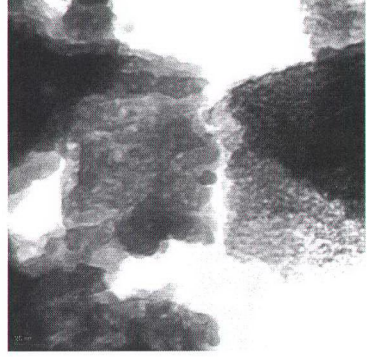
yapısal özelliklerini, bu polimerlerin nasıl değiştirdiği araştırılmıştır. TEM, SEM ve AFM fotoğrafları polimer tipini değiştirerek oluşturulan gözenekli filmlerin yapısal özelliklerinin farklı olduğunu göstermiştir. şekil 3.77 (a-d)’de p_1 , p_2 , p_3 ve p_4 filmlerinin gözenekli yapıları TEM ile belirlenmiştir. p_1 , p_2 ve p_4 filmleri için UV işlem uygulandıktan sonra, p_3 filmleri için ise 300°C’de ısıt işlem uygulandıktan sonra TEM fotoğrafı alınmıştır. TEM fotoğrafları, p_4 filmlerinde gözenekli yapının daha düzenli ve belirgin olduğunu göstermekle beraber bütün bu farklı polimerler kullanarak hazırlanmış filmlerin gözenekli yapıya sahip olduğu görülmüştür. p_1 kullanarak hazırlanmış gözenekli filmlerde yapı düzenli olmamakla beraber tüm filmler yaklaşık 10 nm çapında düzenli gözenekli bir yapıya sahiptir. p_2 , p_1 ile yaklaşık aynı davranışı sergilemekle beraber gözenekli yapı daha belirgindir. p_1 , p_2 ve p_4 filmleri yaklaşık 6-10 nm çapında gözenekli yapı gösterirken, p_3 filmlerinde ısıt işlemle “surfactant” uzaklaştırıldıktan sonra TEM fotoğrafları alındığı için tanecik boyutları daha büyüktür. Bütün bu “surfactant”lar, tungsten oksit filmlerin mikro-yapısında çok temel değişiklikler yapmıştır.



şekil 3.77 Gözenekli tungsten oksit filmlerin TEM fotoğrafları (a) p_{1_uv} (b) p_{2_uv}



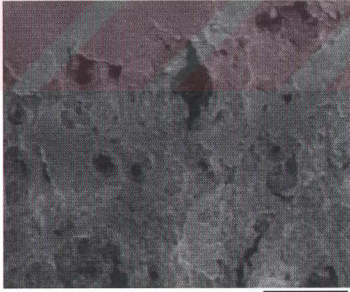
(c)



(d)

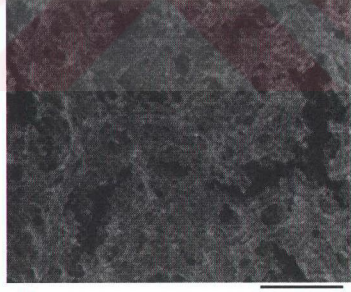
Şekil. 3.77 Gözenekli tungsten oksit filmlerin TEM fotoğrafları (c) p_{3_300} (d) p_{4_uv}

Şekil 3.78 (a, e)'de ısıt işlem uygulanmış s_{1_300}, p_{1_300}, p_{2_300}, p_{3_300} ve p_{4_300} filmlerin SEM fotoğrafları verilmiştir. s_{1_300} örnekleri p_{1_300} örneklerine göre daha sıkı bir yapıya sahipken s₁, p₁ ve p₂ benzer yapısal özellik göstermiştir. Bunun yanında p₃ ve p₄ kullanılarak hazırlanmış gözenekli filmlerin mikro-yapıları tamamen değişmiştir.



S1

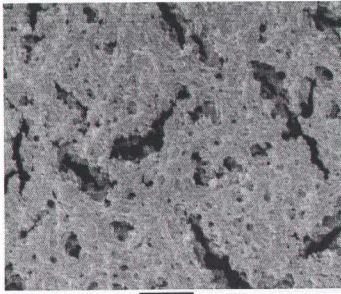
(a)



P1

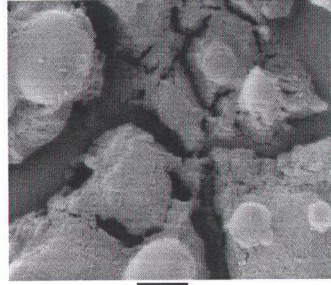
(b)

Şekil 3.78 Isıt işlem uygulanarak (calcination)“surfactant” uzaklaştırılmış filmlerin SEM fotoğrafları (a) s_{1_300} (b) p_{1_300}



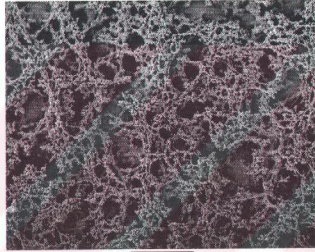
P2 1 μm 40000X

(c)



P3 1 μm 40000X

(d)

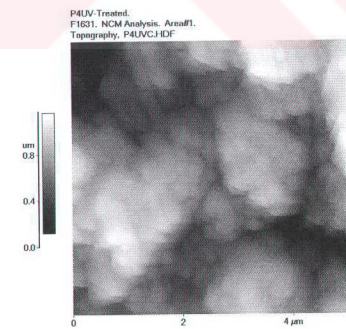
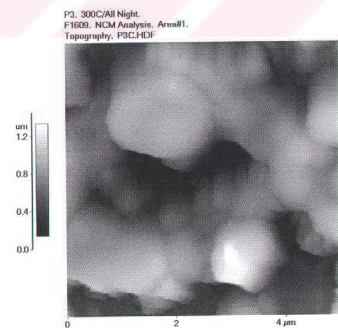
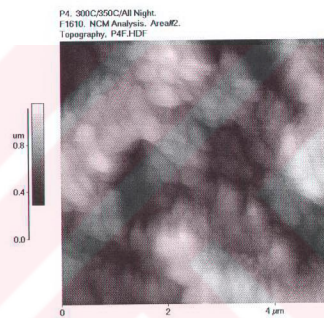
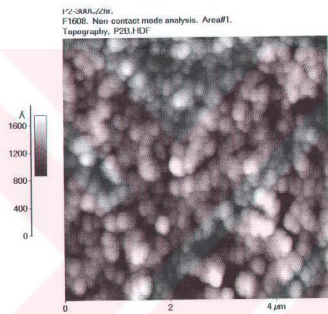
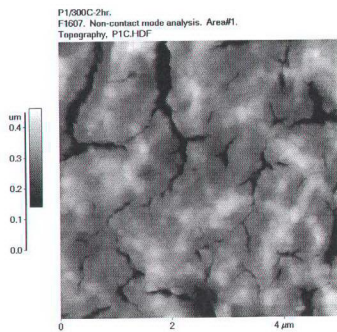
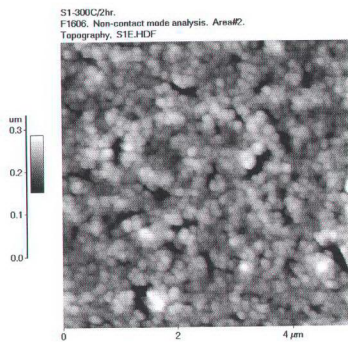


P4 10 μm 5000X

(e)

Şekil 3.78 Isıl işlem uygulanarak (calcination) “surfactant” uzaklaştırılmış filmlerin SEM fotoğrafları (c) p_{2_300} (d) p_{3_300} (e) p_{4_300}

Şekil 3.79 ısıtılmış işlem uygulanmış (calcined) s₁-p₄ filmlerin, AFM resimlerini göstermektedir. s₁ örneği 0.2 μm tanecik boyutları ile homojen bir yapıya sahiptir. Submikrometre boyuttaki partiküller paket oluşturarak makrogözenekli yapı oluşturmaktadır. p₁ kullanılarak hazırlanmış gözenekli filmler, kopolimer “surfactant”ları ayrıştırarak (decompose) gaz evolusyonu oluşturdıkları için çatlak bir yapıya sahiptirler. s₁ daha düşük sıcaklıklarda kristalleşmeye başlamasına rağmen bütün gözenekli filmlerin tanecik yapısı s₁'e göre daha büyüktür. s₁ örneği 0.145 μm tanecik boyutları ile homojen bir yapıya sahiptir. p₄ örneklerinin tanecik boyutları 0.3 μm civarındadır. p₃ ve p₄ filmlerin SEM fotoğraflarında gözükken yapısal özelliklerindeki farklılık, AFM fotoğraflarında da kendini göstermektedir.

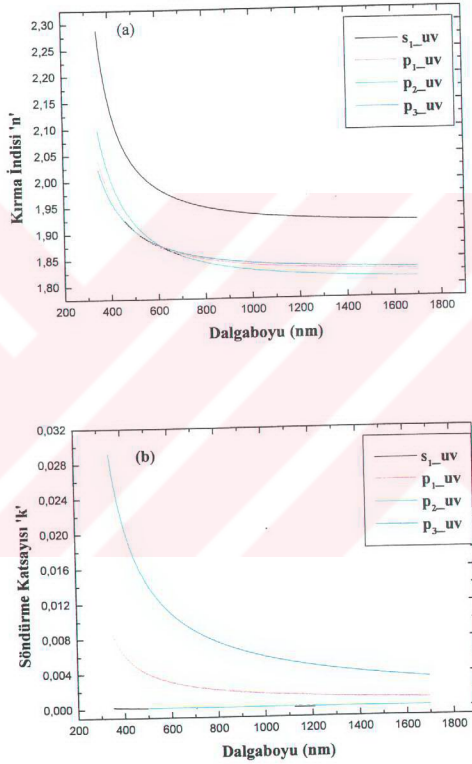


Şekil.3.79 Isıl işlem uygulanmış s₁_300, p₁_300, p₂_300, p₃_300, p₄_300 ve p₄_uv tungsten oksit filmlerin AFM fotoğrafları

3.4.2.4 Filmlerin Optik Özellikleri

Şekil 3.80'de s_1 _uv, p_1 _uv, p_2 _uv ve p_3 _uv filmlerinin optik özellikleri ellipsometre ile ölçülmüştür. p_4 filmler saydam bir yapıya sahip olmadıkları için ellipsometre kullanılarak bu filmlerin optik özellikleri hesaplanamamıştır. Ellipsometre sonuçlarına göre uv aydınlatma işlemi uygulanmış bütün gözenekli tungsten oksit filmlerin kırma indisi değerleri, standart tungsten oksit filmlerin kırma indisi değerlerine göre küçüktür ve yaklaşık olarak bütün gözenekli filmlerin kırma indisi değerleri birbirine yakın olup dalgaboyuna karşı aynı davranışı sergilemişlerdir. Optik özelliklerindeki bu davranış da yüzey morfolojilerini desteklemektedir. Kırma indisindeki bu azalma yapının gözenekli olduğunu gösteren başka bir delildir. Şekil 3.80 (a) ve 3.80 (b) ellipsometre kullanılarak ölçülmüş kırma indisleri ve söndürme katsayılarını vermektedir. 550 nm dalgaboyu değerinde s_1 filmleri için $n=2.00$ iken diğer bütün gözenekli tungsten oksit filmlerin kırma indisi değerleri çok az miktarda değişmekle beraber aynı kalmıştır. Yaklaşık p_1 ve p_3 filmleri için 550 nm de kırma indisi 1.88 olarak ölçülmüştür. 633 nm dalgaboyu değerinde ise s_1 filmlerinin kırma indisi değeri 1.97 olarak ölçülmüşken, p_1 ve p_3 için $n=1.86$ değerindedir. Bilindiği gibi gözenekli yapı filmlerin kırma indisi değerini azaltmaktadır [45]. Daha önceki çalışmalardan bilindiği gibi kırma indisi (n), daha küçük dalgaboylarında daha büyük değerler göstermektedir. Luminesan (mid-luminous range) bölgede n , 2 ile 3 arasında değerler almaktadır [65]. Kırma indisi film kalınlığına, taşıyıcı sıcaklığına ve kaplama şartlarına bağlı olarak değişmektedir. Diğer taraftan gözenekli yüzey tabakalarında n 'ın değeri azalmaktadır. Buharlaştırma yöntemi kullanılarak hazırlanmış filmlerin n değerleri 2-3 arasında değerler almıştır. Sıçratma yöntemi ile hazırlanmış filmlerde ise $n=2$ olarak bulunmuş, taşıyıcı sıcaklığının artmasıyla n değerlerinde azalma eğilimi olmuştur. Dalgaboyuna ve kaplama parametrelerine bağlı olarak sıçratma yöntemi kullanılarak hazırlanmış filmlerin $n=2.1$ ve 2.5 arasında değerler almıştır [66]. $\lambda=633$ nm'de $n=2.25$ olarak verilmiştir [67]. Anodik filmler ise kaplama şartlarına bağlı olarak çok farklı n değerleri göstermişlerdir. $\lambda=633$ nm'de $n=1.64$ ve 2.18 arasında değerler almıştır [68]. Gözenekli tungsten oksit filmler hazırlayarak kırma indisi değerini kontrol etmek mümkündür. Farklı miktarlarda "surfactant" eklenerek daha fazla gözenekli yapıya sahip filmler hazırlanarak daha düşük n değerine sahip filmler elde edilebilir.

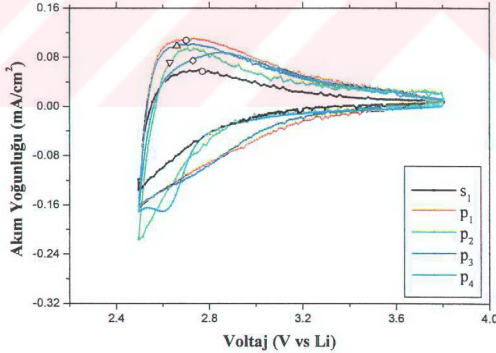
Şekil 3.80 (b)'de dalgaboyuna karşı filmlerin söndürme katsayısı değerleri verilmiştir. s_1 ve p_2 filmler geçirgen oldukları için söndürme katsayısı (k) değerleri sıfıra yakındır. 550 nm dalgaboyunda s_1 ve p_2 filmleri için $k= 8.84 \times 10^{-5}$ olarak bulunmuştur. 550 nm dalgaboyunda p_1 filmleri için, $k=0.00336$ ve p_3 filmleri için $k=0.01245$ olarak bulunmuştur. 633 nm dalgaboyunda ise s_1 ve p_2 için $k=4.11 \times 10^{-5}$, p_1 için $k=0.0027$ ve p_3 için $k= 0.010$ olarak bulunmuştur.



Şekil 3.80 (a) s_{1_uv} , p_{1_uv} , p_{2_uv} , p_{3_uv} filmlerinin dalgaboyuna karşı kırma indisi değerleri
(b) s_{1_uv} , p_{1_uv} , p_{2_uv} , p_{3_uv} filmlerinin dalgaboyuna karşı söndürme katsayısı değerleri

3.4.2.5 Filmlerin Elektrokimyasal Özellikleri

Bu bölümde de dönüşümlü voltametri ile karakterize edilen gözenekli ve standart sol-jel kaplı tungsten oksit filmlerin elektrokimyasal özelliklerinden söz edilecektir. Şekil 3.81'de 300°C'de ısıtılma işlemine tabi tutulmuş s_1_{300} , p_1_{300} , p_2_{300} , p_3_{300} , p_4_{300} filmlerin 10 mV/s tarama hızında alınmış dönüşümlü voltametri (CV) sonuçları verilmiştir. Bütün gözenekli tungsten oksit filmlerin CV eğrilerindeki yük miktarı ve akım değeri daha büyüktür. XRD eğrileri, 400°C'de 2 saat ısıtılma işlemi uygulanmış p_4 filmlerinin hala amorf yapıda kaldığını gösterse de CV sonuçları p_4 filmlerinde uzun süre ısıtılma işlemine tabi tutulduktan sonra kristalleşme başladığını göstermektedir. p_4 filmlerinden polimeri ısıtılma yoluyla uzaklaştırmak zor olduğu için bu çevrimde alınan p_4 filmlerine önce 300°C'de 8 saat ısıtılma işlemi uygulanmış ama ısıtılma yoluyla tam olarak polimer uzaklaştırılamadığı için ısıtılma sıcaklığı bir miktar artırılarak (350°C) tekrar 8 saat ısıtılma işlemi uygulanmıştır. Bu ikinci işlemin sonunda p_4 filmlerinden karbon tamamen uzaklaştırılmıştır. p_4 filmlerin kahverengimsi renginden ancak bu işlemlerden sonra kurtulunmuştur. Bu da filmler içindeki karbonun bir başka değişle polimerin bu şekilde uzaklaştırılabildiğini göstermektedir. p_1 ve p_3 filmleri aynı CV davranışı göstermişlerdir.



Şekil 3.81 s_1_{300} , p_1_{300} , p_2_{300} , p_3_{300} , p_4_{300} filmlerinin 10mV/s tarama hızında alınmış CV eğrileri

Tablo 3.8’de filmlerin renklenme etkinliği değerleri verilmiştir. UV aydınlatma işlemi uygulanan filmlerde tersinirlik ısıtma işlemi uygulanan filmlere göre daha iyidir. Isıtma işlemi uygulanmış filmlerde bir miktar kalıcı renklenme gözlenmiştir. UV aydınlatma işlemi uygulanmış sol-jel kaplı filmlerle gözenekli filmler en iyi renklenme etkinliği göstermişlerdir. UV aydınlatma işlemi uygulanmış filmler her durumda ısıtma işlemi uygulanmış filmlere göre daha iyi renklenme etkinliği göstermiştir.

Tablo 3.8 650 nm dalgaboyunda tungsten oksit filmlerin renklenme etkinliği

Malzeme	Renklenme Etkinliği ($C^{-1}cm^2$)
s ₁	64.25
s _{1_300}	58.59
s _{1_uv}	70.07
p _{1_300}	49.42
p _{1_uv}	60.73
p _{2_300}	12.33
p _{2_uv}	23.71
p _{3_300}	22.76
p _{3_uv}	38.07
p _{4_uv}	50.61

3.4.2.6 Sonuçlar

Sol-jel yöntemi ile “template” olarak inorganik “surfactant” kullanarak gözenekli filmler hazırlanmıştır. Filmlerin gözenek boyutları yaklaşık 6-10 nm civarındadır. Bu gözenekli filmler geniş yüzey alanları sayesinde elektrokromik tabaka olarak kullanıldıklarında oldukça yüksek performans göstermişlerdir. Gözenekli yapı filmlerin kinetik özelliklerinde iyileşmeye sebep olmuştur. Filmlerin optik özellikleri, yapıyı gözenekli hale getirerek kontrol edilebilir ve bu da kırma indisi değerlerinde gözenekli yapıya bağlı olarak azalmaya sebep olabilir. Isıtma işleminin neden olduğu yapısal değişimleri önlemek için ve polimeri uzaklaştırmak için UV aydınlatma yöntemi geliştirilmiştir. UV aydınlatma işlemi, organik bileşikler oksite

ederken oda sıcaklığında ozon üretmektedir. Elektrokromik ve optik karakterizasyonlar, UV aydınlatma işlemi uygulanmış tungsten oksit filmlerin renklenme etkinliğinin belirgin şekilde arttığını göstermektedir. Farklı “surfactant”lar kullanılarak hazırlanan gözenekli filmler farklı yüzey özellikleri sergilemişlerdir. “Surfactant” filmlerin mikro-yapılarında büyük değişime neden olmuştur.

3.5 Elektrodepozisyon Tekniği Kullanılarak Hazırlanmış Tungsten Oksit ve Gözenekli Tungsten Oksit Filmler

Tungsten trioksit filmler (WO_3) değişik fiziksel vakum teknikleri ve kimyasal teknikler kullanılarak hazırlanabilirler. Bu metotlar genelde pahalı tekniklerdir ve geniş alanlı filmler oluşturmak bu tekniklerin pek çoğuyla zordur. Tungsten oksit filmlerin hazırlanmasında kullanılan spray, sol-jel ve elektrodepozisyon yöntemleri kimyasal metotlardır. Bu ıslak kimyasal metotların (wet chemical method) büyük yüzeyli camların kaplanması, elektrokromik camlarda ve endüstride kullanım kolaylığı açısından avantajları vardır. Elektrodepozisyon tekniği geniş alanlı filmler oluşturma kolaylığının yanında ekonomik kaplama yöntemlerinden biridir. Elektrodepozisyon tekniğinin bir önemli avantajı da, WO_3 filmlerin geçiş metalleri ile katkılanarak hazırlanmasının diğer tekniklere göre çok daha kolay olmasıdır. İkili metal oksitlerin buharlaştırma yöntemi ile kaplanması çok daha zordur. Diğer taraftan elektrodepozisyon tekniğiyle, diğer kaplama yöntemlerine kıyasla geniş düzgün oksit alanlar elde edilememektedir. Yamanaka ve diğerleri [69] tarafından “aqueous peroxotungstic” asit çözeltisi kullanılarak elektrodepozisyon yöntemi ile elde edilen elektrokromik filmler incelenmişlerdir. Filmlerin optimum elektrokromik özelliklere sahip olabilmeleri için ısıtma işlemi tabi tutulmaları gerekmektedir ve 180°C 'de 1 saat ısıtma işlemi optimum elektrokromik özellikler elde etmek için yeterli bir sıcaklıktır. Kaplanan filmler mavi renktedir ve 140°C 'nin üstünde bir saat ısıtma işlemi tabi tutulan filmler renksiz hale dönüşmektedir. Isıtma işlemi uygulamak film kalınlığını yaklaşık başlangıç değerini %60'ı kadar azaltmaktadır. Oksijen eksikliği XPS kullanılarak incelenmiştir. 180°C 'de (WO_{3-x}) x değeri yaklaşık 0.38 ve 400°C 'de bu değer yaklaşık sıfır olmaktadır. Yansımali yüksek enerji elektron kırınım desenleri (RHEED) kristal (fine crystal) yapıyla ilgili deliller gösterebilir. 400°C altında uygulanan ısıtma işlemi sıcaklıklarında filmler amorf yapıda kalmaktadır. FTIR spektrumları 180°C üzerindeki sıcaklıklarda W=O titreşimlerinden ötürü güçlü

soğurmanın yanında kaplanan filmlerin (as-deposited) güçlü hidrasyonlarını da göstermiştir [13]. Shen tarafından [70] yapılan çalışmalar W oksitin, Ni, Co gibi metallerle karıştırılmasının da elektrodpozisyon yöntemiyle mümkün olduğunu göstermiştir. Farklı bir işlem olarak 2 M H₂SO₄ içerisinde Na₂WO₄.2H₂O kolloid çözeltisi içinde potansiyel çevrimle hidrate W oksit filmlerde elektrodpozisyon tekniğiyle kaplanmıştır [13]. Metal oksitlerin elektrodpozisyonla kaplamalarına karşı olan bu ilgi son zamanlarda daha da artmıştır. Çünkü elektrodpozisyon tekniği kullanıldığında hem metal oksit ikili sistemlerinde bazik nitratlar, bazik fosfatlar gibi farklı tip malzemeler kullanılabilmekte hem de kaplanacak malzemenin kalitesi artmaktadır. Anodik elektrodpozisyon ana metalin ya da alaşımın oksidasyonuna dayanır ya da çözünebilen metal iyonlar hidroksit veya oksit halinde taşıyıcı yüzeyine çöken daha yüksek bir oksidasyon haline geçerler. Genel olarak katodik elektrodpozisyon, elektrot yüzeyine yakın lokal bir bölgede yüksek pH oluşturularak çözeltide var olan metal iyonlarının çökmesine dayanır. OH⁻ grubunun oluşmasından sorumlu olan reaksiyon, oksijenin indirgenmesi, hidrojen gazının çıkışı ya da nitratın indirgenmesi olabilir. WO₃, MoO₃, TiO₂ gibi geçiş metal oksitleriyle elektrodpozisyon tekniği kullanılarak kaplama yapılabilir. Elektrokromik özelliklerinden ötürü bu geçiş metal oksitler ilgi çekmektedir. H⁺, Li⁺ gibi küçük kationların kaplanan filmlere tersinir olarak giriş/çıkışları ve metal iyonlarının indirgenmesi bu geçiş metallerini önemli kılmaktadır. Kullanılan çözünür başlangıç malzemeleri, “Keggins” iyonları ve “peroksi-metallate”ler gibi “polimetallate”lerdir. Oluşan son madde peroksit (O₂²⁻) ve oksit (O²⁻) bağlarının bir karışımıdır. Meulenkamp [71] tarafından yapılan çalışmalarda, oksit kaplamanın mekanizması ve kaplama koşulları ile kaplanan maddenin yapısal özellikleri arasındaki ilişki araştırılmıştır. Malzemelerin performansını ve elektrokromik camlardaki işlemleri belirlediği için bu çalışmalar uygulama açısından önemlidir. Meulenkamp tarafından yapılan çalışmalarda elektrokromik tungsten oksit filmlerin elektrodpozisyon mekanizması incelenmiştir [71]. Yamanaka ilk defa “peroksi-tungstate” çözeltisini kullanarak, tungsten oksit filmleri elektrodpozisyon tekniğiyle kaplamış ve detaylı olarak kaplanan filmlerin özelliklerini incelemiştir [69]. Monk ve Chester [25] elektrodpozisyon çözeltisini hazırlamak için tungsten tozunu kullanarak elektrodpozisyon çözeltisi hazırlamış ve metal oksitler ilave ederek tungsten oksit filmleri kaplamışlardır. Elektrodpozisyon yöntemi ile ilave metal oksitler eklenerek tungsten oksit filmler kolayca hazırlanmıştır. İkinci metal eklemek hazırlanan

filmlerin rengini, cevap süresini v.b özellikleri değiştirmiştir. Monk ve Chester toz halindeki tungsten metalini hidrojen peroksit içinde çözerek hazırladıkları çözelti ile filmleri kaplamışlardır [25].

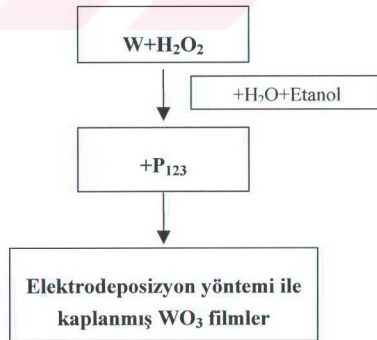
3.5.1 H₂O₂ ve Toz W Metali Kullanılarak Elektrodpozisyon Tekniğiyle Tungsten Oksit ve Gözenekli Tungsten Oksit Filmlerin Hazırlanması

Bu çalışmanın ilk kısmında, toz tungsten metali hidrojen peroksit (% 30 H₂O₂) içinde çözülerek oluşturulan çözelti kullanılarak elektrodpozisyon tekniğiyle, standart ve gözenekli tungsten oksit filmler hazırlanmış, ikinci kısmında ise tungsten oksit filmlerin hazırlanmasında alternatif bir yaklaşım olarak yeni bir elektrodpozisyon tekniği kullanılmıştır. Bu kısımda, ilk olarak amorf standart tungsten oksit filmler elektrodpozisyon tekniği kullanılarak kaplanmıştır. Daha sonra aynı teknik kullanılarak gözenekli filmler elde edilmiştir. ITO taşıyıcılar üzerine, hidrojen peroksit ve su/ethanol (1:1) içinde tungsten (VI) tozunu çözerek hazırlanmış çözelti kullanılarak iyi kalitede filmler, katotik olarak kaplanmıştır. Bu çözeltide üç tane indirgenen malzeme vardır: bağ yapmamış H₂O₂, “politungsten” iyonları ve “peroksitungsten” iyonlarıdır.

3.5.1.1 Çözeltinin Hazırlanması ve Kaplama Şartları

Bu kısımda metalik tungsten tozu hidrojen peroksit içinde çözülerek hazırlanan çözelti kullanılarak ITO (Indium Tin Oxide) taşıyıcı üzerine elektrodpozisyon yöntemi ile kaplanan filmlerden söz edilecektir (bu çalışmada kullanılan ITO camının ortalama direnci 12 Ω /birim alandır). 0.55 gr toz tungsten metali (% 99.95 saflıkta W tozu, Aldrich) 10ml H₂O₂ (% 30) içinde çözülmüştür. Bu karışım sırasında H₂O₂ şiddetli reaksiyon verebilir, tepkime artarsa çözeltiye H₂O eklenmelidir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra başka bir deyişle, W tozlarının H₂O₂ içinde tamamen çözülmesine izin verildikten sonra çözeltideki fazla hidrojen peroksinin uzaklaştırılması için Pt “mesh” bir süre çözeltiye daldırılmıştır. Çözelti içindeki gaz (kabarcık) çıkışı tamamladığı zaman fazla H₂O₂ çözeltiden uzaklaştı demektir. Daha sonra çözeltiye 10 ml H₂O ve 10 ml ethanol eklenmiştir. Çözelti, ethanol/su karışımı (1:1) ile seyreltildiğinde sadece su ile seyreltiği halinden daha uzun süre kararlı kaldığı daha önceki çalışmalarda rapor edilmiştir [25]. Elektrodpozisyon yöntemi ile kaplama sırasında “peroxidic” oksijen

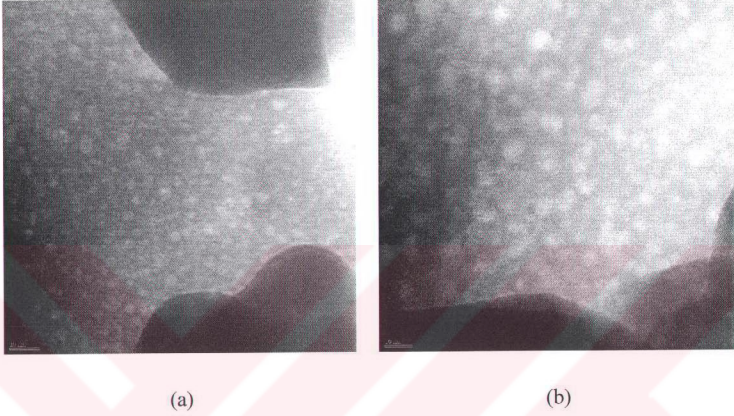
konsantrasyonu önemli bir parametredir. Elektrodpozizyon mekanizmasında “politungstate”lar ve “peroxytungstate”lar önemli rol oynamaktadırlar. “Peroxytungstate”lar hidrojen peroksitin W metali üzerindeki etkisiyle oluşur. “Peroxytungstate”lar “politungstatelerin peroksit” analogları olarak kabul edilebilir; “corner-sharing” ve “edge-sharing” polihedradan oluşan aynı yapıya sahiptirler. Bu çözelti kullanılarak ilk aşamada elektrodpozizyon yöntemiyle kaplanmış standart WO_3 filmler hazırlanmıştır. Gözenekli filmler için farklı yüzde oranlarında p_{123} blok kopolimer $(HO(CH_2-CH_2O)_{20}(CH_2CH(CH_3)O)_{70}(CH_2CH_2O)_{20}H)$ çözeltiye eklenmiş ve tamamen çözülmesi sağlandıktan sonra kaplama yapılmıştır. p_{123} surfactantı “extraction” (30 dakika süre ile ethanol içine daldırılarak) yöntemi kullanılarak uzaklaştırılmıştır. Elektrodpozizyonla kaplama yapabilmek için üç elektrot konfigürasyonu kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak ITO camlar kullanılmıştır. Sayıcı elektrot Pt mesh ve referans elektrot olarak da $Ag/AgCl$ kullanılmıştır. Elektrodpozizyon yöntemi ile kaplama yaparken ortalama 1 mA akım geçecek şekilde gerilim (-500 mV civarında) uygulanmıştır. Farklı sürelerde gerilim uygulanarak farklı kalınlıklarda filmler kaplanmıştır. Aynı zamanda sabit akım uygulanarak (yaklaşık 1 mA civarında) kaplama mümkündür. Şekil 3.82’de elektrodpozizyon yöntemi kullanılarak hazırlanmış tungsten oksit filmlerin akış diyagramı verilmiştir.



Şekil 3.82 Elektrodpozizyon yöntemi ile hazırlanmış tungsten oksit filmlerin akış diagramı

3.5.1.2 Filmlerin Yapısal Özellikleri

Şekil 3.83 (a, b)'de %5 P_{123} katkılı gözenekli tungsten oksit filmlerin TEM fotoğrafları verilmiştir. Şekil 3.83 'deki fotoğraflar düzenli gözenekli yapı göstermektedir.



Şekil 3.83 (a, b) 30 dakika süreyle ethanol içine daldırılarak (extraction) uzaklaştırılmış %5 P_{123} surfactant'lı filmlerin TEM fotoğrafları

Şekil 3.82'deki çözelti kullanılarak, ITO taşıyıcılar üzerine tungsten oksit filmler elektrodepozisyon tekniğiyle kaplanmıştır. H_2O_2 miktarına bağlı olarak kaplama hızının değiştiği gözlenmiştir. Çözeltideki H_2O_2 oranı fazla iken kaplama kısa sürede gerçekleşmekteyken çözeltinin yaşlanması ile kaplama süresi artmıştır. Bu çözelti kullanılarak yaklaşık üç gün kaplama yapmak mümkün olmuştur. Kaplama süresi değiştirilerek farklı kalınlıklarda filmler elde edilmiştir. Sabit potansiyel uygulanarak elektrodepozisyon yöntemi ile kaplama yapılmış ve voltaj 550 mV civarında tutulmuştur. Depozisyon akım yoğunluğu 1 mAcm^{-2} 'dir. Elektrodepozisyon tekniğiyle kaplanan bu filmlerin elektrokimyasal özellikleri, lityum, hidrojen ve lityum-hidrojen iyonları karıştırılarak oluşturulan elektrolitler kullanılarak test edilmiştir. Tablo 3.9'da bu çalışmada hazırlanmış olan tungsten oksit malzemelerin özeti verilmiştir.

Tablo 3.9 Bu çalışmada hazırlanan tungsten oksit malzemelerin özeti

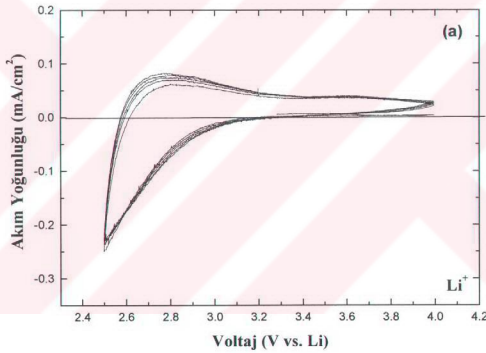
Örnek Tanımı	Hazırlama Şartları
elt_s	Standart elektrodepozisyonla kaplı film
elt_p _{yüzde oranı} , elt_p ₅ gibi	Farklı yüzde oranlarında hazırlanmış gözenekli film
elt_s _{iyon} , elt_s _H gibi	Hazırlanan filmlere enjekte edilen iyon
elt_p _{iyon} , elt_p _H gibi	Hazırlanan gözenekli filmlere enjekte edilen iyon
elt_s _{uv}	Oda sıcaklığında kısa dalga boylu UV aydınlatmaya tabi bırakılmış elektrodepozisyonla kaplanmış film
elt_p _{uv}	Oda sıcaklığında kısa dalga boylu UV aydınlatmaya tabi bırakılmış gözenekli elektrodepozisyonla kaplanmış film
elt_p _{eth}	Ethanol içinde 30 dak. daldırma işlemi uygulanmış gözenekli elektrodepozisyonla kaplanmış film

3.5.1.3.1 M LiClO₄/PC Elektroliti içinde (non-aqueous solution) WO₃ ve Gözenekli WO₃ Filmlerin Elektrokromik Özellikleri

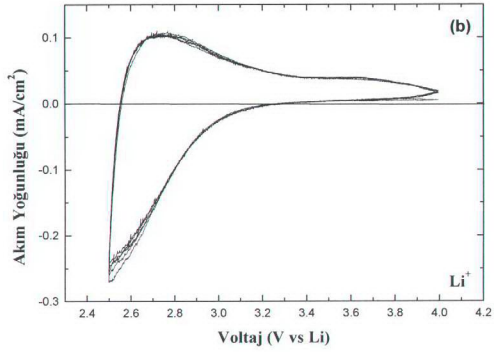
İlk olarak Li⁺ iyonu kullanılarak filmlerin elektrokimyasal karakterizasyonu yapılmıştır. Bu kısımda kaplanan filmlerin elektrokimyasal ölçümleri, elektrolit olarak 1 M LiClO₄/PC, sayıcı ve referans elektrot olarak ise lityum metali kullanılarak Ar gazı ile doldurulmuş “glove box” içinde yapılmıştır. Li⁺ iyonlarının tungsten oksit filmlerine giriş-çıkışı proton kadar iyi değildir. Li⁺ iyonlarının tungsten oksit filmlerdeki davranışı tersinir olmayıp, kalıcı renklenmeye sahiptir. Elektrodepozisyon yöntemi ile kaplanmış filmler sol-jel ve buharlaştırma yöntemi ile hazırlanan filmlere kıyasla Li⁺ içinde çok iyi sonuç vermemiştir.

Hazırlanan filmlerin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri (CV) kullanılarak incelenmiştir. Literatürden bilindiği gibi elektrodepozisyon tekniği kullanılarak hazırlanan WO₃ filmlerde Li iyonlarının davranışı proton kadar iyi sonuç vermemektedir [13]. Monk [25] tarafından yapılan çalışmalarda elektrodepozisyon yöntemi kullanılarak hazırlanmış elektrokromik tungsten oksit filmlerin 0.1 M HCl çözeltisi içinde elektrokimyasal ölçümleri yapılmıştır. Elektrodepozisyon yöntemi ile kaplanmış tungsten oksit filmlerin hemen hepsinde

proton kullanılarak elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir [72-74]. Bu çalışmada elektrodepozisyon yöntemi kullanılarak kaplanmış standart tungsten oksit filmlerin Li^+ iyonu kullanılarak dönüşümlü voltametri eğrileri alınmıştır. Şekil 3.84'da görüldüğü gibi 2.5 V – 4 V arasında potansiyel uygulanarak 5 çevrim boyunca LiClO_4/PC kullanılarak dönüşümlü voltametri eğrileri alınmıştır. Şekil 3.84 (a)'da standart W oksit filmlerin 10 mV/s tarama hızında 1 M LiClO_4/PC elektrolit içinde alınan dönüşümlü voltametri eğrisi verilmiştir. Anodik potansiyel değerleri keskin olmayıp, Li^+ iyon girişi çıkışı tersinir değildir. Kaplanan filmlere UV aydınlatma işlemi uygulandıktan sonra da CV eğrileri alınmış ve bu eğriler şekil 3.84 (b)'de verilmiştir. Hem yeni kaplanan filmlerin (as-deposited) hem de UV aydınlatma uygulanmış filmlerin CV eğrileri birbirine çok benzemekle beraber UV aydınlatma işleminden sonra anodik pik biraz daha keskinleşmiştir.

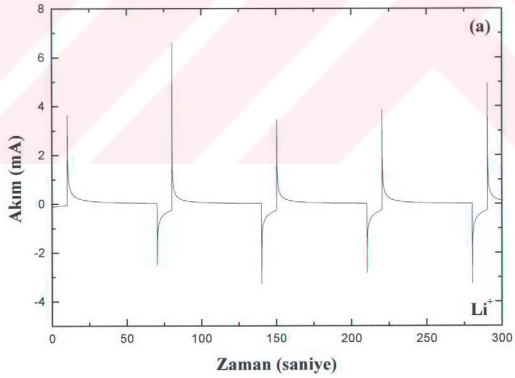


Şekil 3.84 Li^+ iyonları kullanılarak 10 mV/s tarama hızında alınmış CV eğrileri (a) elt_s

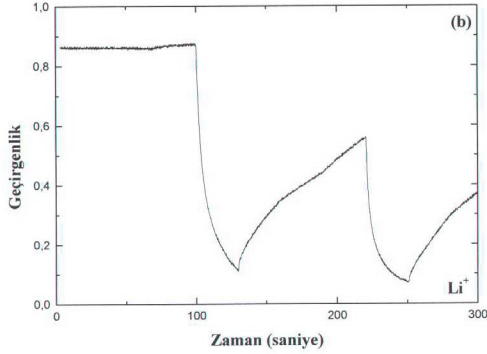


Şekil 3.84 Li^+ iyonları kullanılarak 10 mV/s tarama hızında alınmış CV eğrileri (b) elt_{suv}

Şekil 3.85 (a, b)'de elektrodepozisyon yöntemi kullanılarak kaplanmış filmlerin (as-deposited) lityum iyonları kullanılarak, potentiostatik metotla elektrokimyasal kinetiği ve optik cevabı (response) kayıt edilmiştir.

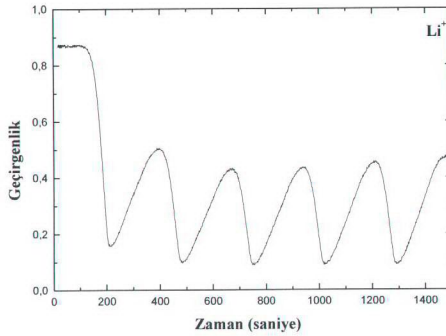


Şekil 3.85 Elektrodepozisyon yöntemiyle kaplanmış filmlerin, elt_s (a) voltaj adımına karşı akım cevabını gösteren (I-t) eğrisi



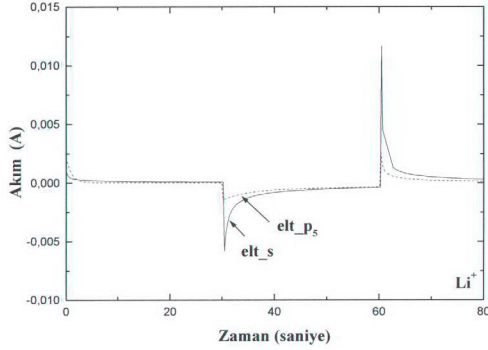
Şekil 3.85 Elektrodepozisyon yöntemiyle kaplanmış filmlerin, (b) zamanın fonksiyonu olarak geçirgenlik (T-t) eğrisi

Şekil 3.85 (a)'daki I-t eğrilerinde örnekler 10 saniye içinde, 2.5 V'da renklenmekte 60 saniye içinde 3.8 V'da saydam hale gelmektedir. Şekil 3.85 (b)'de 650 nm dalgaboyunda optik modülasyon gösterilmiştir. Dönüşümlü voltametri eğrilerinden görüldüğü gibi filmlerin Li^+ iyonları için de kinetiği iyi değildir. Filmlerde kalıcı renklenme olmuş başka bir değişle Li^+ iyonlarının WO_3 filmlerine giriş çıkışı tersinir değildir. Bu sonuç 650 nm dalgaboyunda zamana karşı alınan geçirgenlik eğrilerinde görülmektedir. Standart elektrodepozisyonla kaplı tungsten oksit filmlerin (elt_s) Li^+ iyonları enjekte edilmeden alınan spektrumunda geçirgenlik değeri 0.87 iken Li^+ iyonlarının film içine enjeksiyonu ile geçirgenlik değeri 0.074 değerine düşmüştür. Optik yoğunluk değeri $\delta\text{OD}(\lambda) = \log(T_b/T_c) = 1.07$ 'dir. Li^+ iyonları film içine girdikten sonra kalıcı renklenme olmuş ve geçirgenlik değeri ancak 0.55 olabilmıştır. Kalıcı renklenme yaklaşık ilk geçirgenlik değerinin %40'ı kadardır. Filmlerin zamanın fonksiyonu olarak geçirgenlik değerleri hem I-t eğrileri hem de CV eğrileri alınırken aynı anda ölçülmüştür. Bu grafikler şekil 3.85 (b) ve şekil 3.86'da verilmiştir. Şekil 3.86'da UV aydınlatma uygulanmış filmlerin (elt_suv) CV eğrisi alınırken ölçülmüş T-t eğrisi verilmektedir. Şekil 3.85 (b)'teki T-t grafiğinde olduğu gibi bu eğride de kalıcı renklenme olduğu görülmektedir.



Şekil 3.86 UV aydınlatma işlemi uygulanmış filmlerin, elt_{suV} CV eğrileri alınırken 650 nm dalgaboyunda zamana karşı geçirgenlik grafiği

UV aydınlatma işlemi uygulanmış filmlerin CV eğrileri ile yeni kaplanmış filmlerin (as-deposited) CV eğrileri arasında belirgin bir farklılık gözlenmemiştir. Li^+ iyonunun enjeksiyonu ile elde edilen CV eğrilerinde yük miktarı ve akım yoğunluğu düşük ve renklenme tersinir değildir. Elektrodpozisyonla kaplı tungsten oksit filmler Li^+ içinde iyi sonuç vermemektedir. Elektrodpozisyonla kaplanmış standart ve gözenekli filmlerin akım-zaman eğrileri (I-t) şekil 3.87’de verilmiştir. Şekil 3.87’de standart filmlerin ve elt_{pSLi} “surfactant”lı filmlerin I-t eğrileri verilmiştir. Standart filmlerin renklenme miktarı daha iyi olup gözenekli filmlerin cevap süresi daha kısadır. Şekil 3.87’deki standart filmlerin I-t eğrileri 3.8 ve 2.5 V potansiyel değerleri uygulanarak alınmıştır. Bu ölçümde kullanılan filmlerin kalınlığı yaklaşık $1\mu\text{m}$ ’dır. %5 p_{123} surfactant’lı filmlerin I-t eğrileri 3.8 ve 2.2 V değerleri kullanılarak alınmıştır, bu filmlerin kalınlığı 7500 Å olarak ölçülmüştür. Filmlerin I-t eğrileri alınırken farklı potansiyel aralıkları uygulanmıştır. Filmlerdeki p_{123} “surfactant” yüzdesi arttıkça renklenme için gerekli olan potansiyel değeri azaltılmıştır. elt_s filmler için 2.5 V yeterli iken elt_{pSLi} filmleri için 2.2 V potansiyel değeri kullanılmıştır.

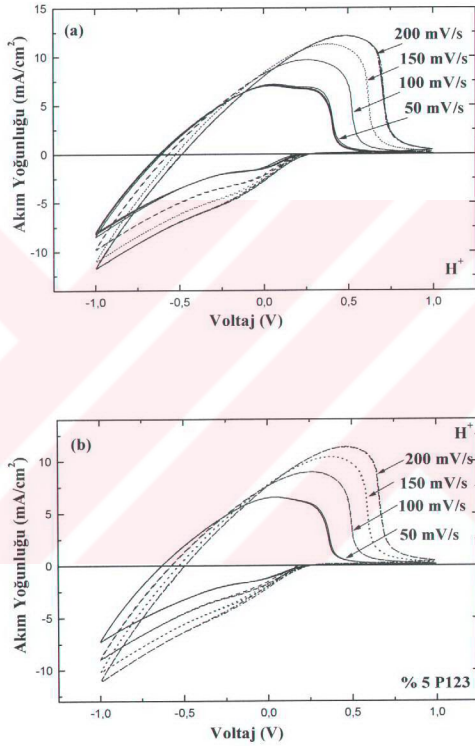


Şekil 3.87 Elektrodepozisyon yöntemiyle kaplanmış filmlerin I-t zaman grafiği; elt_{sLi} ve elt_{p5Li} filmler

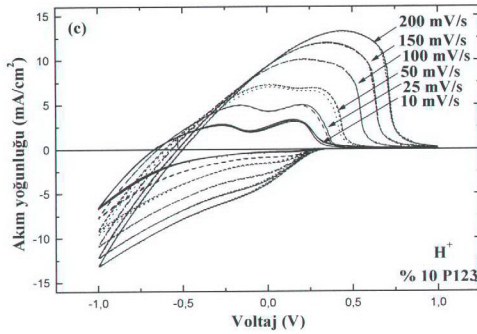
3.5.1.4 0.1 M H₂SO₄ Elektrodu içinde (aqueous solution) WO₃ ve Gözenekli WO₃ Filmlerin Elektrokromik Özellikleri

Bu çalışmanın 2. kısmında elektrodepozisyon yöntemi ile kaplanmış W oksit filmlerin, elektrokimyasal özellikleri 0.1 M H₂SO₄ çözeltisi içinde test edilmiştir. Şekil 3.88'de görüldüğü gibi proton enjeksiyonu Li⁺ iyonlarına kıyasla çok iyi sonuç vermektedir. Literatürde bir kaç çalışma hariç [73] elektrodepozisyon yöntemi ile kaplanmış filmlerin elektrokimyasal davranışları proton ile test edilmiştir [74, 75]. Literatürden de bilindiği gibi elektrodepozisyonla kaplı tungsten oksit filmlerde hidrojen iyonları lityum iyonlarına göre çok daha iyi sonuç vermektedir. Literatürde H₂O₂ ve tungsten tozu kullanılarak hazırlanmış tungsten oksit filmlerin CV eğrileri proton kullanılarak incelenmiştir [69-72, 74, 75]. Bu kısımda kaplanan filmlerin elektrokromik karakterizasyonları 0.1 M H₂SO₄ elektroliti içinde, sayıcı elektrot olarak platin ve referans elektrot olarak da Ag/AgCl kullanılarak yapılmıştır. Bu kısımda hem standard elektrodepozisyonla kaplı tungsten oksit filmlerin hem de gözenekli filmlerin CV eğrileri alınmıştır. elt_{Seth}, elt_{p5eth} ve elt_{p10eth} (ethanol içine daldırılmış filmler) filmlerin farklı tarama hızlarında alınan CV eğrileri ile elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Şekil 3.88 (a)'da standart elektrodepozisyonla kaplı tungsten oksit filmlerin farklı tarama hızlarında alınmış CV eğrileri verilmiştir. Görüldüğü gibi proton enjekte edildiğinde filmlerin

elektrokromik davranışları iyileşmiştir. Proton giriş/çıkışı tersinir bir davranış göstermiş olup tarama hızı arttıkça pik potansiyel değeri pozitif potansiyel değerlerine doğru kaymıştır. CV ölçümleri yapılırken (-1 Volt) - (1 Volt) potansiyel aralığı kullanılmıştır. Şekil 3.88 (b, c)'de elt_{p5H} ve elt_{p10H} gözenekli filmlerin farklı tarama hızlarında alınmış CV eğrileri verilmiştir.



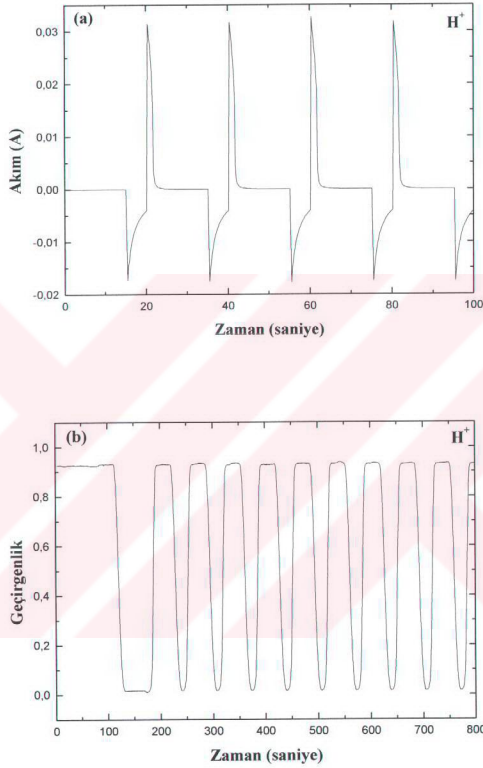
Şekil 3.88 Elektrodepozisyon yöntemiyle kaplanmış tungsten oksit filmlerin 0.1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı tarama hızlarında alınmış CV eğrileri (a) elt_{sH} (b) elt_{p5H}



Şekil 3.88 Elektrodepozisyon yöntemiyle kaplanmış gözenekli tungsten oksit filmlerin 0.1 M H₂SO₄ çözeltisinde farklı tarama hızlarında alınmış CV eğrileri (c) elt_p10H

Şekil 3.88 standart ve gözenekli elektrodepozisyonla kaplı filmler için, farklı tarama hızlarında alınmış tipik dönüşümlü voltametri (CV) eğrilerini vermektedir. Filmlerin CV sonuçları, literatürdeki ile benzer sonuçlar göstermiştir. Tarama hızı arttıkça pik potansiyeli pozitif potansiyel değerlerine doğru kaymıştır. Diğer taraftan tarama hızının artması iyon giriş kinetiğinde bozulmaya neden olmamıştır. 200 mV/s tarama hızında dahi filmler H⁺ içinde tersinirliğini korumuşlardır. Renklenme bu eğride tamamen tersinir olmakla beraber gözenekli filmlerde anodik pik daha keskindir (şekil 3.90 (a)). CV eğrileri -0.6-1 V potansiyel aralığında ölçülürken $\lambda=650$ nm dalgaboyunda zamana karşı filmlerin T-t eğrileride alınmıştır. %5, %10 ve %20 p₁₂₃ “surfactant”lı filmlerin 50 mV/s tarama hızında alınmış CV eğrileri de incelenmiştir. CV eğrileri alınırken aynı anda 650 nm dalgaboyunda zamana karşı geçirgenlik (T-t) eğrileri alınmıştır. Diğer taraftan bütün bu filmler için I-t eğrileri alınırken de T-t eğrileri alınmıştır. Şekil 3.89 (a) ve 3.89 (b)’de sırasıyla I-t ve T-t eğrileri gösterilmiştir. Şekil 3.89 (a)’daki I-t eğrilerinde örnekler 10 saniye içinde, -0.6 V’da renklenmekte 1 V’da saydam hale gelmektedir.. Şekil 3.89 (b)’de 650 nm dalgaboyunda optik modülasyon gösterilmiştir. H⁺ iyonlarının WO₃ filmlerine giriş çıkışları tamamen tersinirdir. Standart elektrodepozisyonla kaplı tungsten oksit filmlerin (elt_s) H⁺ iyonları enjekte edilmeden alınan spektrumunda geçirgenlik değeri 0.93 iken H⁺ iyonlarının film içine enjeksiyonu ile geçirgenlik değeri 0.018

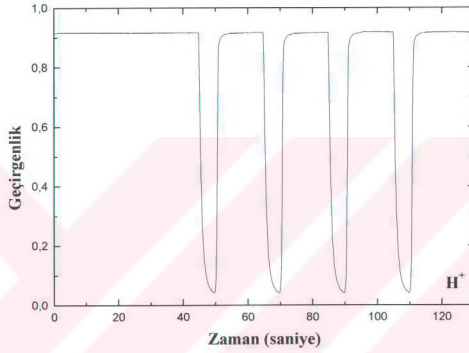
değerine düşmüştür. Optik yoğunluk değeri $\delta OD(\lambda) = \log (T_b/T_c) = 1.74$ 'dür. Filmlerin zamanın fonksiyonu olarak geçirgenlik değerleri hem I-t eğrileri hem de CV eğrileri alınırken aynı anda ölçülmüştür.



Şekil 3.89 Elektrodepozisyon yöntemiyle kaplanmış standart tungsten oksit filmlerin (a) voltaj adımına karşı akım cevabını gösteren (I-t) eğrileri (b) zamanın fonksiyonu olarak geçirgenlik (T-t) eğrileri

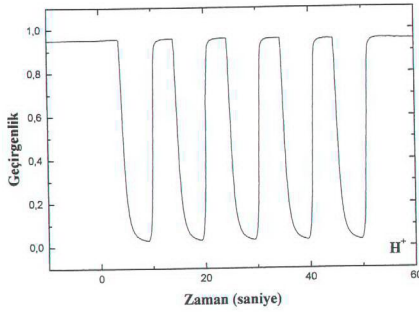
Standart tungsten oksit filmler için alınan bu eğriler %5, %10; %20 p_{123} “surfactant”lı gözenekli filmler içinde yapılmıştır. Şekil 3.90’da 650 nm dalgaboyunda optik modülasyon gösterilmiştir. Bu spektrum I-t eğrileri alınırken alınmıştır. H^+ iyonlarının WO_3 filmlerine giriş çıkışları tamamen tersinirdir. elt_p5

elektrodepozisyonla kaplı tungsten oksit filmlerin H^+ iyonları enjekte edilmeden alınan spektrumunda geçirgenlik değeri 0.91 iken H^+ iyonlarının film içine enjeksiyonu ile geçirgenlik değeri 0.041 değerine düşmüştür. Optik yoğunluk değeri $\delta OD(\lambda) = \log (T_b/T_c) = 1.34$ 'dür. Bu filmler içinde zamanın fonksiyonu olarak geçirgenlik değerleri hem I-t eğrileri hem de CV eğrileri alınırken aynı anda ölçülmüştür.



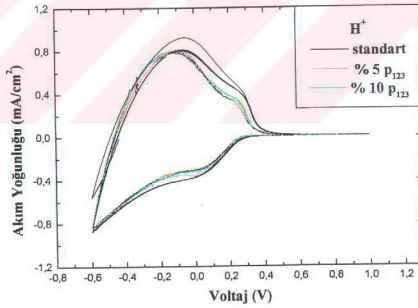
Şekil 3.90 Elektrodepozisyon yöntemiyle kaplanmış gözenekli tungsten oksit filmlerin,elt_p5 (c) I-t eğrisi alınırken alınmış eğrileri

Şekil 3.91'de filmlerin I-t eğrileri verilmiştir. CV eğrileri ve zamana karşı akım değerleri ölçülürken aynı zamanda $\lambda=650$ nm dalgaboyunda geçirgenlik zaman grafikleride ölçülmüştür.



Şekil.3.91 Elektrodepozisyon yöntemiyle kaplanmış gözenekli tungsten oksit filmlerin elt_{p10} , I-t eğrisi alınırken alınmış zamanın fonksiyonu olarak geçirgenlik (T-t) eğrileri

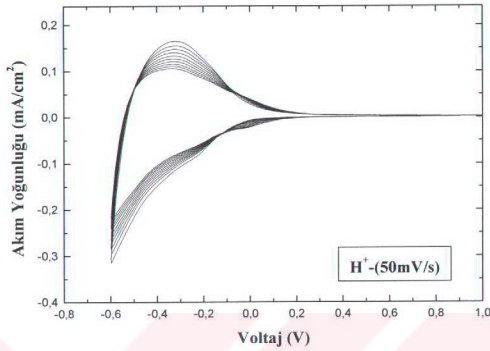
Bütün bu eğrilerden görüldüğü gibi H^+ iyonlarının tungsten oksit filmlere girişi tamamen tersinirdir. Şekil 3.92’de 0.1 M H_2SO_4 çözeltisi içinde 50 mV/s tarama hızında elt_{s} , elt_{p5H} ve elt_{p10H} filmlerinin CV eğrileri birlikte çizdirilmiştir. Standart ve gözenekli filmlerin CV eğrileri ve optik davranışları hemen hemen birbirlerinin aynısı olup, H^+ iyonlarının filmlere giriş/çıkışları tamamen tersinirdir.



Şekil 3.92 0.1 M H_2SO_4 çözeltisi içinde 50 mV/s tarama hızında elt_{s} , elt_{p5H} ve elt_{p10H} filmlerinin CV eğrileri

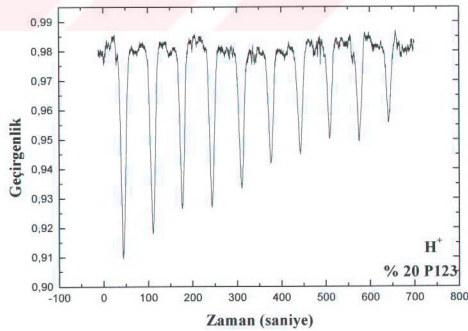
Şekil 3.93’de %20 p_{123} “surfactant” katkılı filmlerin CV eğrileri verilmiştir. p_{123} blok kopolimer miktarının %20 oranında artırılması ile filmlerin EC özelliklerinde

bozulma olmuştur. Çevrim sayısı arttıkça yük miktarı azalmıştır. Buna rağmen %20 katkılı filmlerde dahi H^+ iyonlarının filmlere giriş/çıkışı tersinirdir.



Şekil 3.93 50 mV/s tarama hızında elt_p20H filminin CV eğrisi

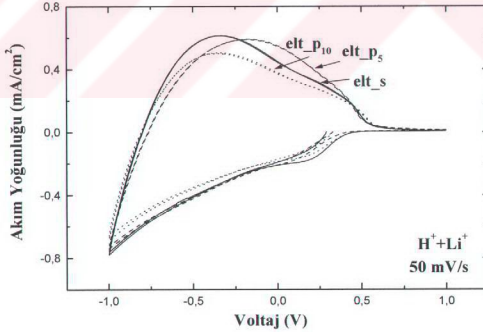
Şekil 3.94'de filmlerin T-t eğrileri verilmiştir. elt_p5 ve elt_p10 filmlerinin davranışlarından tamamen farklı olarak elt_p20 filmlerinin renklenme etkinliği çevrim sayısı arttıkça azalmasına rağmen her çevrim sonunda iyonların filmten tamamen çıkarılması mümkün olmuştur.



Şekil 3.94 0.1 M H_2SO_4 çözeltisi içinde 50 mV/s tarama hızında elt_p20H filminin zamanın fonksiyonu olarak geçirgenlik (T-t) eğrileri

3.5.1.5 1 M LiClO₄/PC + % 2 mol H₂O Elektroliti içinde WO₃ ve Gözenekli WO₃ Filmlerin Elektrokromik Özellikleri

Son olarak bütün elektrokimyasal karakterizasyonlar proton ve lityum iyonları birlikte kullanılarak test edilmiştir. 1 M LiClO₄/PC çözeltisi içine %2 mol H₂O eklenerek hazırlanan çözelti kullanılarak EC karakterizasyon yapılmıştır. Bu ölçümler hava ortamında yapılmış olup çalışma elektrodu olarak ITO, sayıcı elektrot olarak Pt ve referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanılmıştır. Şekil 3.94'de görüldüğü gibi H⁺ + Li⁺ iyonları elektrodoposizyonla kaplı tungsten oksit filmlerde iyi sonuç vermektedir. H⁺ + Li⁺ iyonlarının davranışı da H⁺ iyonlarına benzemektedir. Bu filmlerde de farklı tarama hızlarında standart ve gözenekli filmler için CV eğrileri alındığında pik potansiyel değeri pozitif değerlere doğru kaymış ve iyon giriş/çıkışı tersinir bir davranış sergilemiştir. Bütün bu eğrilerden görüldüğü gibi H⁺+Li⁺ iyonlarının tungsten oksit filmlere girişi tamamen tersinirdir. Şekil 3.95'de LiClO₄/PC ve H₂O çözeltisi içinde 50 mV/s tarama hızında elt_s, elt_p₅ ve elt_p₁₀ filmlerinin CV eğrileri birlikte çizdirilmiştir. Standart ve gözenekli filmlerin CV eğrileri hemen hemen birbirlerinin aynısı olup, H⁺ ve Li⁺ iyonlarının birlikte filmlere giriş/çıkışları tamamen tersinirdir.



Şekil 3.95 1 M LiClO₄/PC + H₂O çözeltisi içinde elt_s_{HLi}, elt_p_{5HLi} ve elt_p_{10HLi} filmlerinin CV eğrileri (50 mV/s)

3.5.2 Yeni Geliştirilen Elektrodpozizyon Tekniğiyle WO₃ ve G6zenekli WO₃ Filmlerin Hazırlanması

Toz tungsten metalini hidrojen peroksit içinde 6zerek hazırlanan kaplama işlemi nispeten zor, zaman kaybına neden olmakta ve yeni kaplanmış filmler jelimsi ve kırılğan yapıda olabilmektedir. B6t6n bunlar bu y6ntemin dezavantajlarıdır. Bu kısımda yeni bir elektrodpozizyon tekniği kullanılarak iyi elektrokromik 6zellikler g6steren tungsten oksit filmler hazırlanmıştır. Bu metod tungsten heksaklorit (WCl₆) başlangıç maddesi kullanılarak hazırlanan 6zeltiye dayanmaktadır. Bu yolla metal oksit filmlerin hazırlanması oldukça kolay ve hızlı olmuştur. Hazırlanan filmler çok iyi elektrokromik 6zellik g6stermiş olup renklenme/saydam hale gelme işlemleri sırasında tamamen tersinir bir davranış g6stermiştir. Aynı zamanda kaplanan filmler H⁺ iyonları kadar Li⁺ iyonları içinde iyi sonuç vermiştir.

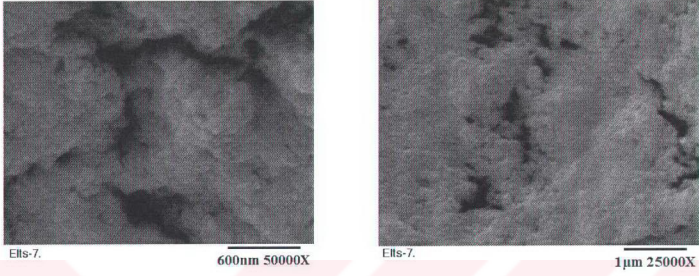
3.5.2.1 Yeni Geliştirilen Elektrodpozizyon 6zeltisinin Hazırlanması

Bilindiği gibi WCl₆ başlangıç malzemesi sol-jel kaplı filmlerde sıklıkla kullanılmaktadır, W tozu ve H₂O₂ kullanılarak hazırlanan 6zelti de yaygın olarak elektrodpozizyonla kaplı filmlerde kullanılmaktadır. İlk defa bu çalışmada WCl₆ ve H₂O₂ kullanılarak hazırlanan 6zelti ile elektrodpozizyon y6ntemi tungsten oksit filmlerin kaplanmasında denenmiştir. Bu 6zelti, 2 gr tungsten heksaklorit (WCl₆), 20 gr ethanol içinde 6z6ld6kten sonra karışıma 3 gr hidrojen peroksit eklenerek hazırlanmıştır. Hidrojen peroksit eklenmesi ile 6zeltinin rengi mavi renkten beyaz renge d6n6řm6řt6r. Hazırlanan bu 6zelti kullanılarak elektrodpozizyon y6ntemiyle filmler kaplanmıştır. Bu 6zeltide H₂O₂ miktarı optimize edilmelidir. Fazla H₂O₂ miktarı kaplanan filmlerin kalitesini bozmakta iken az H₂O₂ de 6zeltinin kararlılığını bozmaktadır. Hazırlanan bu 6zelti ile filmler çok kısa s6rede ve iyi kalitede kaplanmışlardır.

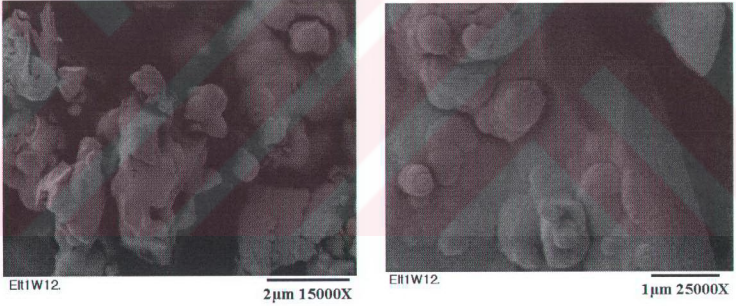
3.5.2.2 Filmlerin Kaplanması ve Karakterizasyonu

Tungsten oksit filmler akım yoğunluğu 1 mA/cm² tutulacak şekilde sabit potansiyel uygulanarak kaplanmıştır. Platin metal sayıcı elektrot olarak, ITO alışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Referans elektrot olarak ise Ag/AgCl elektrodu kullanılmıştır. şekil 3.96'da yeni geliştirilen bu elektrodpozizyon tekniğiyle hazırlanmış filmlerin

SEM fotoğrafları görülmektedir. Diğer taraftan ilk bölümde kullanılan peroksit yöntemine benzer şekilde bu bölümde de p_{123} blok kopolimer kullanılarak gözenekli tungsten oksit filmler hazırlanmıştır. Bu filmlerin SEM fotoğrafları da şekil 3.97’de verilmiştir.

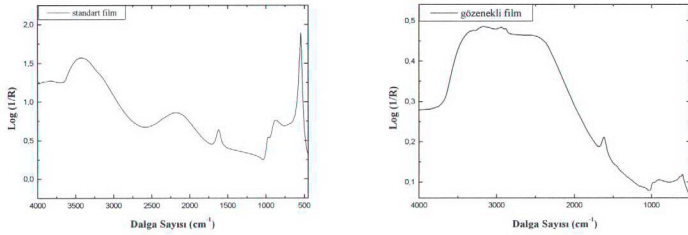


Şekil 3.96 Yeni geliştirilen elektrodepozisyon tekniğiyle hazırlanmış tungsten oksit filmlerin SEM fotoğrafları



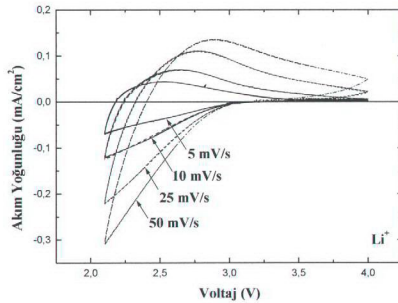
Şekil 3.97 Yeni geliştirilen elektrodepozisyon tekniğiyle hazırlanmış gözenekli tungsten oksit filmlerin SEM fotoğrafları

SEM fotoğrafları p_{123} “surfactant” kullanılarak hazırlanmış gözenekli filmlerin yapısının tungsten oksit filmlerden daha farklı olduğunu göstermekle beraber bu fotoğraflarda gözenekli yapı gözlenememiştir. Bu nedenle filmlerin FTIR sonuçları alınmış ve filmlerden polimer uzaklaştırılmadan IR sonuçlarına bakılmıştır, bu şekilde bu yöntemle kaplanan filmlerin içinde polimer olup olmadığı araştırılmıştır. Şekil 3.98’de standart ve p_{123} surfactant katkılı filmlerin IR sonuçları verilmiştir.



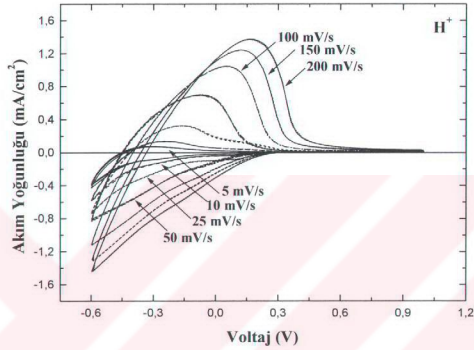
Şekil 3.98 Standart ve p₁₂₃ surfactant katkılı filmlerin FTIR sonuçları

FTIR sonuçları tungsten oksit filmlere polimer eklenerek kaplanan filmler için 2800-2900cm⁻¹ arasında -CH bölgesindeki gerilmeden dolayı küçük bantlar oluştuğunu göstermektedir. Filmlerin kalınlıkları profilometre ile ölçülmüştür. Filmlerin kalınlığı 7000-9000 Å civarındadır. Filmlerin elektrokimyasal özellikleri CV ile ölçülmüştür. Kaplanan filmler düzgün ve iyi elektrokromik özellikler göstermişlerdir. Sonuçlar önerilen bu yeni metotun WO₃ tabanlı elektrokromik filmler hazırlamada umut veren bir teknik olduğunu göstermektedir. Hazırlanan bu filmlerin CV eğrileri farklı tarama hızlarında LiClO₄/PC çözeltisi içinde ölçülmüştür. 5, 10 mV/s tarama hızlarında filmlerin kinetiği Li⁺ iyonları içinde tersinir davranış göstermiştir. Tarama hızı arttıkça filmlerin kinetiğinde bozulma olmuştur. Şekil 3.99'de bu eğriler gösterilmiştir.



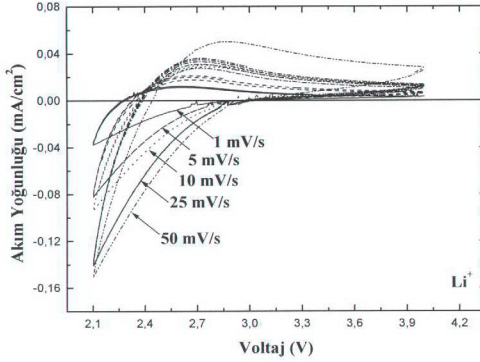
Şekil 3.99 Yeni geliştirilen elektrodepozisyon kaplama tekniğiyle hazırlanmış filmlerin 1 M LiClO₄/PC çözeltisi içinde farklı tarama hızlarında alınmış CV eğrileri

Bu yeni metotla kaplanan filmlerin EC özellikleri proton iyonları kullanılarak da test edilmiştir. Bu eğriler şekil 3.100’de verilmiştir. Filmlerin farklı tarama hızlarında CV eğrileri alınmıştır. Bu eğriler, Li^+ iyonları ile elde edilen CV eğrileri ile kıyaslandığında filmlerin proton iyonları içinde kinetiğinin daha iyi olduğunu göstermektedir. Yüksek tarama hızlarında dahi iyon giriş/çıkışı tersinir olmuştur.



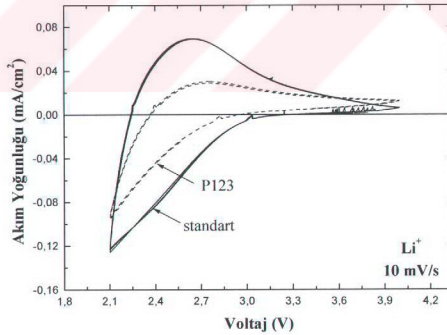
Şekil 3.100 Yeni geliştirilen elektrodepozisyon kaplama tekniğiyle hazırlanmış filmlerin 0.1 M H_2SO_4 çözeltisi içinde farklı tarama hızlarında alınmış CV eğrileri

Bu metotla da peroksit yöntemine benzer şekilde p_{123} “surfactant” kullanılarak gözenekli filmler elde edilmeye çalışılmıştır. Şekil 3.101’de p_{123} “surfactant”lı gözenekli filmlerin farklı tarama hızlarında 1 M LiClO_4/PC çözeltisi içinde alınmış CV eğrileri verilmiştir. Kaplanan filmler 10 dakika etanol içine daldırıldıktan sonra 150°C ’de 1 saat süreyle hava ortamında ısıtılma tabi tutulduktan sonra elektrokromik karakterizasyonları yapılmıştır.



Şekil 3.101 Yeni geliştirilen elektrodepozisyon kaplama tekniğiyle hazırlanmış gözenekli tungsten oksit filmlerin 1 M LiClO₄/PC çözeltisi içinde, farklı tarama hızlarında alınmış CV eğrileri

Şekil 3.102'de bu yeni geliştirilen elektrodepozisyon tekniğiyle kaplanmış standart ve gözenekli filmlerin CV eğrileri kıyaslanmıştır. Standart filmlerin CV eğrileri gözenekli filmlere göre daha iyi EC davranış sergilemiştir.



Şekil 3.102 Yeni geliştirilen elektrodepozisyon kaplama tekniğiyle hazırlanmış standart ve gözenekli filmlerin 1 M LiClO₄/PC çözeltisi içinde alınmış CV eğrileri

3.5.2.3 Sonuçlar

Elektrodepozisyon yöntemi kullanılarak standart ve gözenekli tungsten oksit filmler hazırlanmıştır. Sol-jel yönteminde olduğu gibi bu bölümde de “template” olarak inorganik “surfactant” kullanarak gözenekli filmler elektrodepozisyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Filmlerin gözenek boyutları yaklaşık 7 nm civarındadır. Bu gözenekli filmler geniş yüzey alanları sayesinde elektrokromik tabaka olarak kullanıldıklarında oldukça yüksek performans göstermişlerdir. Gözenekli filmler, film kinetiğinde belirgin iyileşmeye neden olmuştur. Hidrojen peroksit kullanılarak elektrodepozisyon yöntemi ile kaplanan filmlerin, Li^+ iyonları içinde EC davranışları iyi sonuç vermemektedir. Bu metotla kaplanan filmlerde proton kullanıldığında EC özellikleri iyileşmiştir. Bu çalışmanın ikinci kısmında yeni geliştirilen elektrodepozisyon tekniği kullanılarak standart ve gözenekli filmler kaplanmıştır. Bu metotla kaplanan filmler düzgün ve iyi EC özellikler göstermiştir. Aynı zamanda elde edilen filmler Li^+ iyonu kullanıldığında da iyi EC özellikler göstermiştir. Önerilen bu yeni metot kolay, hızlı ve iyi kalitede kaplamayı mümkün kılan bir metottur.

3.6 Buharlaştırma Yöntemi ile Kaplanmış Tungsten Oksit Filmler

3.6.1 Elektrokromik Amorf ve Kristal Tungsten Oksit Filmlerin Kıyaslanması

Tungsten oksit filmler oksijen ve vakum ortamından 350°C 'den 450°C 'ye kadar sistematik olarak ısıtılma tabi tutulmuştur. Filmlerin yapısal özellikleri x-ışınları difraktometresi (XRD), Raman Spektroskopisi ve Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) ile karakterize edilmiştir. WO_3 filmler 385°C 'ye kadar amorf fazda kalmakta iken 390°C 'de kristalleşmeye başlayıp, 450°C 'de tamamen kristalleşmektedir. Filmlerin soğurma pikleri 385°C 'ye kadar ısıtılma sıcaklığının artmasıyla yüksek enerjilere doğru kaymakta iken 390°C 'de filmler kristalleşmeye başladığında düşük enerjilere doğru aniden kayma olmuştur. Soğurma spektrumları dekonvolusyonları sonucunda, amorf WO_3 filmlerde iki farklı polaron geçişi olduğu görülmüştür.

Elektroaktif malzemeler de “elektron-transfer” reaksiyonları, yeni optik soğurma bantları oluşturur. Bu olay “elektrokromizm” olarak bilinir ve gösterge panoları, optik ışık modülasyonları olarak arabalarda, pencere camlarında ve vb. yerlerde

kullanılmaktadır [13]. Lityum iyonlarının WO_3 filmlerine enjeksiyonu (insertion) ile optik soğurma bantındaki değişimle ilgili pek çok farklı açıklama yapılmıştır. Farklı mikroyapılardaki tungsten oksit filmlerin elektrokromik mekanizması ile ilgili pek çok model önerilmiştir. Düzenli bir yapıya sahip olmayan (disordered) filmlerde elektrokromik soğurulma “F-like renk merkezleri” [10] ve “küçük polaron soğurulması (small polaron absorbtion)” ya da “intervalence geçiş” [11, 12] ile açıklanmıştır. Diğer taraftan, kristal tungsten oksit filmlerdeki temel renklenme mekanizması, “Drude serbest elektron soğurulma (Drude-like free electron absorption)” modeli ile açıklanmaktadır. Bu modellere rağmen hala bu mekanizmaların tam olarak anlaşılması için çözülmesi gereken bazı önemli noktalar vardır. Filmlerin optik soğurulması (optical absorption) H^+ ya da Li^+ iyonlarının WO_3 filmlerine enjeksiyonuna (insertion) bağlı olarak kompozisyonunu, mikroyapısını ve kristalleşmesini etkilediği bilinmektedir [76, 77]. Öte yandan WO_3 filmlere enjekte edilen Li^+ iyonları ile mikro yapının değişimi ve optik soğurma arasındaki ilişki tam olarak hala açık değildir. Bu çalışma da, amorf tungsten oksit filmler farklı tip taşıyıcılara (ITO cam, cam, paslanmaz çelik) buharlaştırma yöntemi ile kaplanmıştır. Kaplanan filmler (as-deposited film) amorf ve kristal fazlarda filmler elde etmek için, farklı ısıtım sıcaklıklarına tabi tutulmuştur. Tamamen kristal filmler $400^\circ C$ 'de elde edilmiştir. Oksijen atmosferinde $350^\circ C$ 'den $450^\circ C$ 'ye kadar arttırılan ısıtım sıcaklıklarında kristalleşmenin elektrokromik (EC) renklenme üzerindeki etkisi sistematik olarak araştırılmıştır.

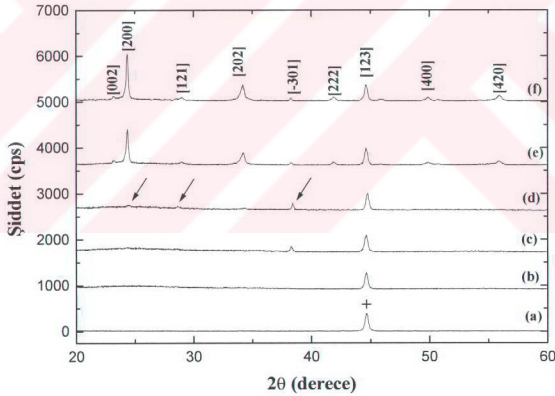
3.6.1.1 Buharlaştırma Yöntemi ile WO_3 Filmlerin Kaplanması

Bu çalışma da WO_3 filmler parlatılmış paslanmaz çelik, ITO (Indium-Tin Oksit) kaplı camlar ve cam taşıyıcılar üzerine buharlaştırma yöntemiyle kaplanmışlardır. Filmler %99.99 saflıkta WO_3 tozları kullanılarak termal buharlaştırma yöntemi ile kaplanmıştır. Filmlerin kalınlıkları yaklaşık $5000 \text{ \AA}$ civarındadır. Kaplanmış WO_3 filmler (as-deposited) beş farklı sıcaklıkta ($350, 385, 390, 400$ ve $450^\circ C$) bir saat süre ile hava ortamında ısıtım işlemine tabi tutulmuştur. Li^+ enjeksiyonu (insertion) iki farklı yolla yapılmıştır: bunlar kimyasal reaksiyon ve elektrokimyasal metotlardır. Kimyasal reaksiyon yönteminde, saf Li metali WO_3 filmlere oda sıcaklığında 10^{-5} mbar vakumda buharlaştırma yöntemi ile enjekte edilmiştir. Buharlaştıran Li kimyasal olarak kolayca WO_3 filmlerine difuze olmaktadır. Elektrokimyasal metotta ise,

oksijen ve su buharının olmadığı sadece argon gazı ile doldurulmuş olan “glove box’da” elektrolit olarak 1M LiClO₄-PC (propylene carbonate), referans ve sayıcı elektrot olarak ise Li metali kullanılarak, Li⁺ iyonunun WO₃ filmlere giriş-çıkışı (insertion and removal of lithium) sağlanmıştır.

3.6.1.2 Amorf ve Kristal Filmlerin XRD ve Raman Spektroskopisi Sonuçları

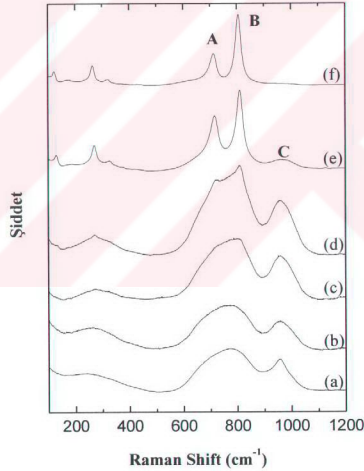
Şekil 3.103’de paslanmaz çelik üzerine kaplanmış WO₃ filmlerin farklı ısıtma sıcaklıklarında x-ışınları difraksiyonu grafikleri verilmiştir: (a) Oda sıcaklığında, RT (as-deposited), (b) 350, (c) 385, (d) 390, (e) 400 ve (f) 450°C. Bu grafikler, WO₃ filmlerin 385°C’e kadar amorf fazda kaldığını ve 390°C’de kristalleşmeye başlayıp 450°C’de tamamen kristal faza geçtiklerini göstermektedir. Spektral dekonvolusyon analizleri 4 temel pik göstermiştir: 20=23.1° (002), 24.3° (200), 34.1° (202) and 44.6° (123). Bu pikler monoklinik kristal yapısını göstermektedir.



Şekil 3.103 Paslanmaz çelik üzerine kaplandıktan sonra farklı sıcaklıklarda ısıtma tabii tutulmuş tungsten oksit ince filmlerin XRD grafikleri: (a) oda sıcaklığı (RT), (b) 350, (c) 385, (d) 390, (e) 400 ve (f) 450°C. Artı işareti (+) taşıyıcı olarak kullanılan paslanmaz çelik taşıyıcılardan gelen pikleri göstermektedir.

Şekil 3.104, şekil 3.103’deki WO₃ filmlerin Raman spektrumlarını göstermektedir. W⁶⁺-O bağlarından dolayı kaplanmış (as-deposited film) filmlerin spektrumları şekil

(a)'da 770 cm^{-1} 'de geniş bir pik göstermektedir [78]. Kristal WO_3 filmlerin Raman spektrumlarında 719 ve 807 cm^{-1} 'de iki güçlü pik izlenmektedir (e veya f). 950 cm^{-1} 'de $\text{W}^{6+}=\text{O}$ den ileri gelen kısmen keskin bir pik daha vardır. İlave olarak W^{4+} hallerinden dolayı daha zayıf ve geniş pikde 220 cm^{-1} 'de oluşmuştur. 385°C 'de 770 cm^{-1} 'deki pik daha keskin hale gelip 719 cm^{-1} 'de yeni bir pik oluşmuştur. 390°C 'de ise 719 cm^{-1} ve 807 cm^{-1} 'de iki yeni pik ortaya çıkmıştır. 400°C 'de bu pikler keskin hale gelip 950 cm^{-1} (C) bileşenin şiddeti azalmıştır. Kristal WO_3 filmlerin Raman spektrumlarında 719 (A) ve 807 cm^{-1} 'de (B) iki güçlü pik gözlenmiştir. Buna ilave olarak, kristal filmlerde 127 ve 330 cm^{-1} 'de iki yeni pik oluşmuştur. Genelde şekil 3.103'de görüldüğü gibi amorf WO_3 filmler 390°C 'de kristalleşmeye başlar ve 450°C 'de tamamen kristalleşir. 950 cm^{-1} 'deki pik amorf fazın temel bir karakteristiği olup, 400°C 'ye kadar bu pik gözükmemektedir. Bu da bu sıcaklıkta amorf ve kristal fazların birlikte bulunduğunu göstermektedir.

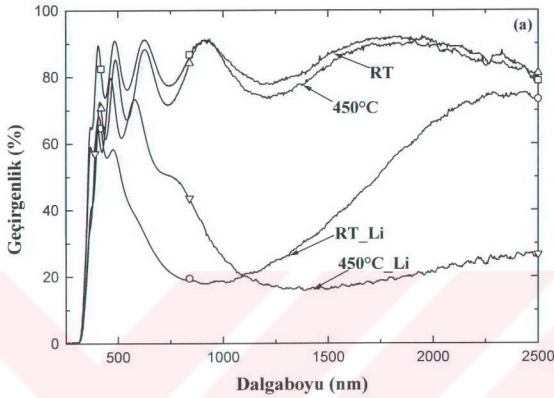


Şekil. 3.104 Tungsten oksit ince filmlerin farklı sıcaklıklardaki Raman Spektrumları: (a) oda sıcaklığı, (b) 350, (c) 385, (d) 390, (e) 400 ve (f) 450°C

3.6.1.3 Filmlerin Optik Özellikleri

Şekil 3.105'de Li^+ enjekte (doped) edilmiş ve edilmemiş haldeki kristal ve amorf tungsten oksit filmlerin geçirgenlik ve yansıma spektrumları kıyaslanmıştır.

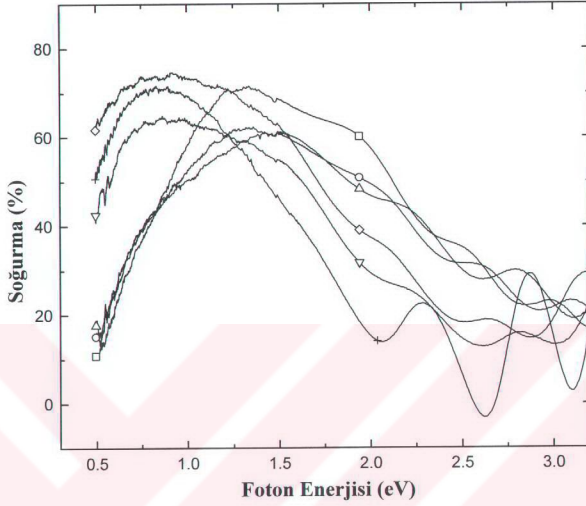
Renklenmiş tungsten oksit filmler kızıl ötesi bölgede renklenmiş kristal filmlere göre (bu bölgede yüksek yansımaya göstermeleri nedeniyle) daha yüksek geçirgenlik göstermektedirler.



Şekil 3.105 (a) Oda sıcaklığında (RT) ve 450°C’de WO₃ filmlerin dalgaboyuna göre geçirgenlik spektrumları (b) Oda sıcaklığında (RT) ve 450°C’de WO₃ filmlerin dalgaboyuna göre yansımaya spektrumları

Şekil 3.105’de gözüktüğü gibi (a) amorf tungsten oksit filmler kristal filmlere göre lityum “interkalasyonu” altında etkin optik modülasyon göstermektedir. 450°C’de ısıtıl işlem uygulanmış kristal tungsten oksit filmlerin geçirgenliği yüksek dalgaboylarında sıfıra gitmemiştir. Şekil 3.106’da ısıtıl işlem sıcaklığının fonksiyonu olarak Li⁺ enjekte edilmiş tungsten oksit filmlerin optik soğurma spektrumu verilmiştir. Eşit miktarda Li⁺ iyonları, WO₃ filmlerinin içine vakumda saf Li metali kimyasal reaksiyon metodu olan buharlaştırmaya buharlaştırılarak enjekte edilmiştir. 18.5 nm kalınlığında kalın Li filmleri, WO₃ filmlere aynı buharlaştırma işlemi ile kaplanmıştır. Bu kalınlık 10 mC/cm²’lık yüke karşılık gelmektedir (elektrokimyasal titrasyon ile kalibrasyonu yapılmıştır). Lityum enjeksiyonu sırasında kaplanmış amorf filmlerin soğurma spektrumu 1.3 eV civarında geniş bir soğurma bandı (a) göstermektedir. Spektrumun titreşimli yapısı geçirgenlik ve yansımaya spektrumlarındaki girişim etkisinden kaynaklanmaktadır (Şekil 3.105). Isıl işlem sıcaklığının artması ile, yüksek enerji bölgesindeki soğurma azalmaktadır. Bu olay

daha önceki çalışmalarda da gözlenmiştir ve renklenme etkinliğinin azalması ile açıklanmıştır.



Şekil 3.106 Farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemi uygulandıktan sonra lityum enjekte (doped) edilmiş WO_3 filmlerin soğurma spektrumu (□) oda sıcaklığı, (○) 350, (Δ) 385, (▽) 390, (◇) 400, (+) 450°C

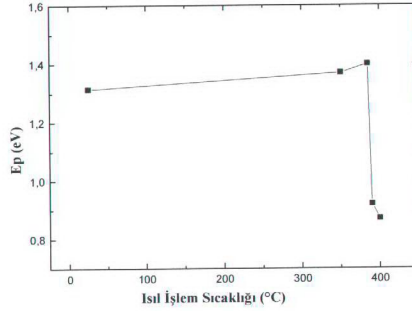
Oda sıcaklığından 400°C'ye kadar ısıtılma işlemi uygulanmış filmlerin lityum iyonu enjekte edilmeden önceki soğurma eğrilerinde, ısıtılma sıcaklığının değişmesi belirgin bir değişiklik yapmamıştır.

a- WO_{3-y} filmlerdeki oksijen eksikliğinin (oxygen deficiency) artışı ile elektrokromik CE artmaktadır [79]. Isıtılma işlem sıcaklığı artarken, oksijen eksikliğinin azalması renklenme etkinliğinin azalmasına neden olmaktadır. 390°C'de WO_3 filmler kristalleşmeye başlarken, soğurma spektrumunun pik pozisyonu literatürde olduğu gibi daha düşük enerji seviyelerine doğru aniden kaymaktadır [57]. Filmlerin optik bant genişlikleri farklı ısıtılma sıcaklıkları için tablo 3.10'da verilmiştir.

Tablo 3.10 Tungsten oksit filmlerin farklı ısıt işlem sıcaklıklarındaki bant aralıkları

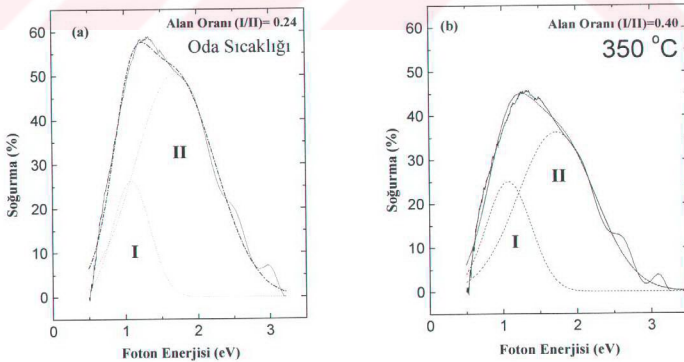
Sıcaklık °C	Optik Bant Aralığı (eV)
Oda Sıcaklığı	3.46
350	3.45
375	3.45
385	3.47
390	3.24
400	3.21

Li^+ enjekte (doped) edilmemiş filmlerin bant genişlikleri malzemelerin saydam olmasını sağlamaya yetecek kadar geniştir. 390°C civarındaki güçlü azalma kristalleşmenin bant genişliğinde azalmaya neden olduğunu göstermektedir. Isıt işlem sıcaklığının artması ile partikül genişliği artmakta bu da bant genişliğinin azalmasına neden olmaktadır. Şekil 3.107, şekil 3.106'daki soğurma spektrumunun pik pozisyonunu (E_p) ısıt işlem sıcaklığının fonksiyonu olarak göstermektedir. 385°C 'e kadar olan ısıt işlem sıcaklıklarında pik pozisyonu daha yüksek foton enerjilerine doğru kayarken, 390°C 'de kristalleşmeye başlamış olan WO_3 filmlerde aniden daha düşük enerjilere kaymıştır. Kristalleşmiş WO_3 filmlerin soğurma piklerinin daha düşük enerjilere kaydığı daha önceki çalışmalarda rapor edilmiştir, bu sonuçlar bunlarla uyum içindedir [57]. Ancak şimdiye kadar başlangıç pikinin daha yüksek enerjilere kaydığı gözlenmemiştir. Şekil 3.104'deki Raman Spektrumuna göre, amorf WO_3 filmlerin mikro-yapısında kayda değer bir değişim olmamıştır ve filmler 385°C 'ye kadar amorf fazda kalmaktadırlar. Bu olayın kesin mekanizması hala tam olarak anlaşılmamıştır. Artan sıcaklıkla oksijen eksikliğindeki değişim bu ilginç sonucun bir nedeni olabilir.

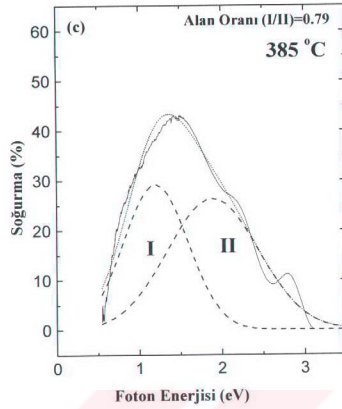


Şekil 3.107 Farklı sıcaklıklarda ısıtılmış tungsten oksit filmlerin renklenme etkinliği spektrumundaki pik pozisyonu değerleri (Ep)

Amorf WO_3 filmlerdeki renklenme mekanizmasını daha iyi anlamak için, farklı ısıtılma sıcaklıklarında ısıtılmış amorf WO_3 filmlerin soğurma spektrumlarının dekonvolusyonu yapılmıştır. Şekil 3.108’de (a) oda sıcaklığında (b) 350°C (c) 385°C sıcaklıklarda optik soğurma spektrumlarının dekonvolusyonları verilmiştir. Soğurma spektrumu iki pike ayrılabilir. 385°C’e kadar artan ısıtılma sıcaklıklarında, ikinci bileşen 1.75 eV civarında azalırken, birinci pik 1.05 eV civarında artmaktadır.

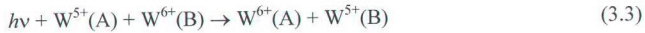


Şekil 3.108 Optik soğurma spektrumunun dekonvolusyonu (a) oda sıcaklığı (b) 350°C



Şekil 3.108 Optik soğurma spektrumunun dekonvolusyonu (c) 385 °C sıcaklıklarında. Alan oranları (I/II) değerleri de grafiklerde verilmiştir

Son zamanlar da kaplanmış (as-deposited) amorf WO_3 filmlerin başlıca W^{6+} ve W^{4+} hallerini içerdiği ileri sürülmektedir ve kimyasal formülü de $W^{6+}_{1-y}W^{4+}_yO_{3-y}$. [64] şeklinde yazılabilir. Filmlere Li^+ iyonları ve elektron girdiği zaman, W^{4+} hali etkilenmez halde kalırken, bazı W^{6+} halleri W^{5+} e indirgenmektedir. Renklenmiş filmler bu nedenle W^{4+} , W^{5+} ve W^{6+} hallerini (states) içermektedir ve optik soğurmaya neden olan polaron geçişleri bu haller arasında W^{4+} , W^{5+} ve W^{6+} olmaktadır.



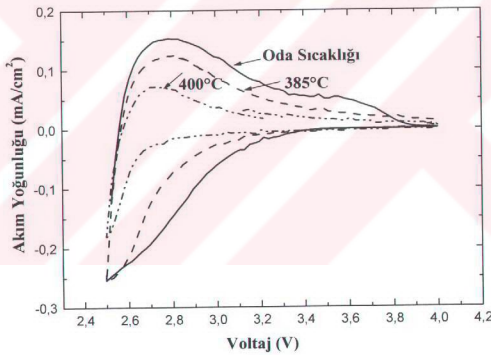
Denklem 3.2 ve 3.3 ile gösterilen model kullanılarak, denklem 3.3'deki ilk pik I, ve denklem 3.2'deki ikinci pik II küçük polaron geçişlerinden dolayı oluşmuştur.

Daha önceden bahsedildiği gibi WO_3 filmlerin artan ısıtım sıcaklıkları ile daha düşük oksijen eksikliğine sahip olmaları beklenmektedir. Bu da filmlerde daha az

oksijen eksikliği (oxygen deficiency ,daha az W^{4+} state) oluşturmaktadır. Pik oranı I/II oksijen eksikliği azaldıkça artmaktadır, W^{5+} - W^{6+} geçişlerinden kaynaklanan I piki ve W^{4+} - W^{5+} geçişlerinden kaynaklanan II piki bunu desteklemektedir.

3.6.1.4 Filmlerin Elektrokromik Özellikleri

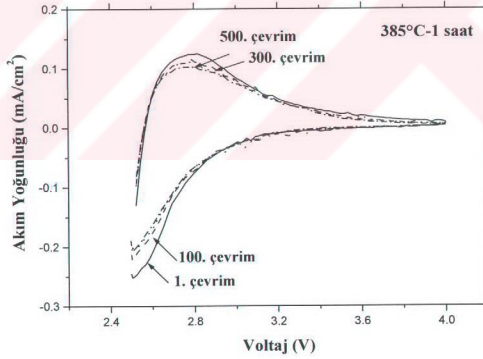
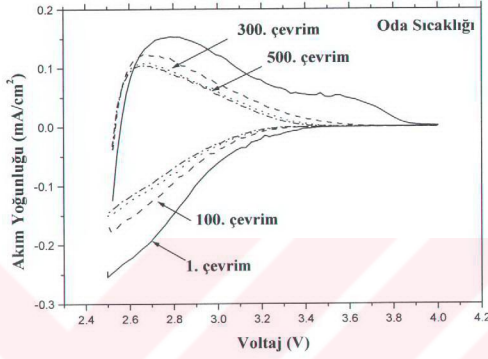
Son olarak şekil 3.109’da amorf ve kristal tungsten oksit filmlerin dönüşümlü voltametri (CV) davranışları kıyaslanmıştır. dönüşümlü voltametri, tipik amorf tungsten oksit filmlerin karakteristiğini göstermiştir. Isıl işlem sıcaklığı artarken, “catodic insertion” pik’ı daha keskin hala gelmiş ve 400°C’de CV eğrileri kristal filmlerin karakteristiğini göstermektedir. Şekil 3.109 dönüşümlü voltametrimin nasıl kristal yapıdan ve filmlerin kompozisyonundan etkilendiğini çok iyi şekilde göstermektedir. Bu üç eğrinin kıyaslanması, amorf filmlerin daha yüksek yük yoğunluğuna sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.109 Farklı sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanmış tungsten oksit filmlerin dönüşümlü voltametri (CV) grafikleri: Oda sıcaklığında, 385°C’de ve 400°C sıcaklıklarda (1M $LiClO_4/PC$)

Şekil 3.110 (a) amorf tungsten oksit filmlerin 10 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltametrisini göstermektedir. Amorf tungsten oksit filmlerin çevrim sırasında akım ve yük kaybettiği gözlenmiştir. Şekil 3.110 (b)’de aynı şartlar altında hazırlanmış kristalleşmeye başlamış olan tungsten oksit filmlerin 10 mV/s’de alınan dönüşümlü voltametrisi verilmiştir. Bu filmler çevrim sırasında çok yüksek kararlılık

sergilemişlerdir. Birinci çevrimden sonra çevrim eğrileri mükemmel şekilde üste üste binmektedir. Kristal tungsten oksit filmler amorf filmlere göre çok daha kararlı katodik çevrim göstermektedir. Kristal tungsten oksit filmler çevrim boyunca çok kararludur.



Şekil 3.110 Tungsten oksit filmlerin dönüşümlü voltametri (a) Oda sıcaklığında (b) 385°C'de (tarama hızı: 10 mV/s)

3.6.1.5 Sonuçlar

Amorf ve kristal WO_3 filmlerin optik ve yapısal özellikleri, Raman spektroskopisi, X-ışını difraksiyonu, optik soğurma ölçümleri ile incelenmiştir. Amorf WO_3 filmler $350^\circ C$ 'den $450^\circ C$ 'e kadar artan sıcaklık aralığında ısıtılma tabi tutulmuşlardır. Amorf tungsten oksit filmler $385^\circ C$ sıcaklıklara kadar amorf fazda kalmıştır ve $390^\circ C$ 'de kristalleşmeye başlamıştır ve daha sonra $450^\circ C$ 'de tamamen kristalleşmiştir. Bu filmlerin soğurma pikleri $385^\circ C$ 'e kadar artan ısıtılma işlem sıcaklıkları ile daha yüksek enerjilere kayarken, $390^\circ C$ 'de kristalleşmeye başladığında ani bir şekilde düşük enerjilere kaymıştır. Soğurma pikinin dekonvolusyonu amorf WO_3 filmlerde iki farklı polaron geçişinin olduğunu göstermektedir ve renklenmiş filmlerdeki optik soğurmaya W^{6+} ve W^{5+} , W^{5+} ve W^{4+} halleri arasındaki geçişler neden olmaktadır.

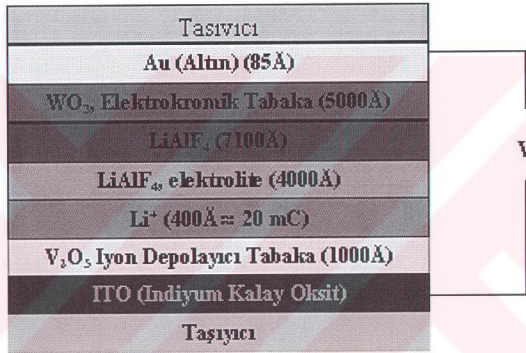
3.6.2. Elektrokromik Cihaz (ECD) Yapımı

Çalışmanın bu bölümünde buharlaştırma yöntemi kullanılarak yapılan katı elektrokromik cihaz anlatılacaktır. Cam taşıyıcılar üzerine kaplanmış olan ticari indiyum kalay oksit filmler (Indium Tin Oxide, ITO, 12 ohm) iletken saydam taşıyıcılar olarak kullanılmıştır. ITO taşıyıcılar üzerine ilk olarak %99.995 saflıkta V_2O_5 (Vanadium (V) Oxide, Aldrich) tozları kullanılarak buharlaştırma yöntemi ile kaplama yapılmıştır. ITO camlar 2×2 inch² genişliğinde elmas bıçakla kesildikten sonra yıkama işlemi yapılmıştır. ITO camların temizlik işlemleri önemlidir, camlar özel cam temizleme deterjanı ile saf su kullanılarak yıkandıktan sonra ardından sırasıyla aseton, metanol ve isopropanol ile yıkanmıştır. Bu şekilde temizlenen camlar azot gazı kullanılarak kurutulmuştur. Özel ölçülerde kesilip yıkanan ITO camlar kaplama işlemine hazırdır. Turuncu renkteki vanadyum (V) oksit tozları kullanılarak buharlaştırma yöntemiyle, ITO camlar üzerine ilk kaplama yapılmıştır. Kaplama hızı 1 (saniyede) olacak şekilde akım çok yavaş artırılmıştır. V_2O_5 filmlerin kalınlığı Kuartz Kristal Ekranından (QCS) doğrudan okunan değere karşılık gelmektedir. V_2O_5 tabakanın kalınlığı 1000 Å olacak şekilde kaplama yapılmıştır. V_2O_5 tozlarını buharlaştırma yöntemiyle kaplayabilmek için Ta potalar kullanılmıştır. W potayla V_2O_5 tozları tepkimeye girdiği için vanadyum oksit filmlerin buharlaştırmala kaplama işlemi sırasında Ta potalar kullanılmaktadır. V_2O_5 filmlerini kaplarken uygulanan akım yavaş yavaş artırılmalıdır aksi takdirde

vanadyum tozları aniden buharlaşıp camlara yapışır. İyon depolarıcı tabaka (Storage Layer) olacak bu katman 4×10^{-6} torr basınç altında 4 adet ITO taşıyıcı üzerine 1000 Å kalınlığında kaplanmıştır. İkinci tabaka olarak Li^+ (hafif alkali iyon) iyonları buharlaştırma yöntemi ile kaplanmıştır. Başka bir deyişle, filmlere Li^+ enjeksiyonu (insertion) kimyasal reaksiyon metodu ile yapılmıştır. Kimyasal reaksiyon yönteminde, saf Li metali filmlere oda sıcaklığında 10^{-5} torr vakumda (working pressure) buharlaştırma yöntemi ile enjekte edilmiştir. Buharlaştan Li kimyasal olarak kolayca filmlerine difüze olmaktadır. Li^+ iyonlarının buharlaştırmala kaplama işlemi sırasında kuartz kristal değiştirilmelidir. Li ile yapılan ölçümler hassas olduğu için her Li enjeksiyonu sırasında yeni kuartz kristal kullanılmalıdır (5.999 MHz). Vakum mümkün olduğunca düşürülmelidir (vakum 4×10^{-6} torr (base pressure) olana kadar beklenmiştir). QCS ekranından yaklaşık 400 civarında bir değer okunduğunda kaplama işlemi tamamlanmış demektir. Bu değer yaklaşık 20 mC Li^+ miktarına karşılık gelmektedir. Li metalinin buharlaştırmala kaplanması sırasında da sisteme düşük akım uygulanmalıdır ve kaplama hızı düşük tutulmalıdır (kaplama hızı 1 Å/s olacak şekilde sabit tutulmuştur). Bu kaplama sırasında buharlaştırma sisteminde Ta pota kullanılmıştır. Buharlaştırma odacığının (chamber) içine Ta potaya Li metali ve W potaya da LiAlF_4 tozları konularak aynı anda (in-situ) kaplama yapılmıştır. İlk olarak Li metali buharlaştırma yöntemi ile filmler üzerine kaplanmış hemen ardından LiAlF_4 tozları filmlerin üstüne kaplanmıştır. LiAlF_4 tozlarını kaplarken W pota kullanılmıştır. LiAlF_4 tozları, W potanın (W potalar üç bölmeden oluşmaktadır) sağ ve sol bölmelerine konulmuş ve potanın bu bölümlerinin kapağı kapatılmıştır. Normalde WO_3 tozları kullanılarak kaplama yapılırken bu kapakları kullanmaya gerek yoktur. LiAlF_4 tozları $\text{LiF}:\text{AlF}_3 = 1:1$ kullanılarak hazırlanmış bir karışımdır. Bu kapaklar kapanmadığı takdirde bu karışımdaki farklı erime sıcaklıklarına sahip olan bu tozlardan erime sıcaklığı daha düşük olan bileşen eriyip filmlere yapışacaktır, bu kapaklar sayesinde tozlar ilk olarak birlikte eriyip potanın orta gözünden (bu göz kapatılmamıştır) camlar üzerine kaplanacaktır. Bu kaplama sırasında da vakum 10^{-6} mbar olmalıdır, daha önceki deneyler LiAlF_4 tozlarının yüksek kaplama hızlarında daha iyi sonuç verdiğini göstermiştir. Bu tozların kaplanması sırasında kaplama hızı 10 (saniyede) olacak şekilde sabit tutulmuş ve QCS ekranı 4000 (≈ 4000 Å) olana kadar kaplama yapılmıştır. Böylece ECD'ların üçüncü tabakasıda kaplanmıştır. Bu çalışmada kullanılan buharlaştırma sistemi ile aynı anda üç kaplama yapmak mümkündür. Bu kaplamalar aynı anda (in-situ)

yapılmıştır. WO_3 tozları ve elektrolit olarak kullanılacak $LiAlF_4$ tozları için W potalar kullanılmıştır. Bundan sonraki kaplamalar, filmler üzerine maske konulduktan sonra yapılmıştır. Bu maske ITO ile Au tabakası arasında adım oluşturacaktır. İlk olarak $LiAlF_4$ tozları, kalınlığı 7000 Å civarında ve buharlaştırma hızı 10 A/s olacak şekilde kaplanmıştır. WO_3 tozlarını kaplarken tarama hızı 5 A/s olarak sabit tutulmuştur ve kalınlığı 5000 Å olacak şekilde kaplanmıştır. % 99.995 saflıkta sarımsı renkte tungsten (VI) oksit (Aldrich) tozları kullanılarak elektrokromik tabakanın kaplama işlemi yapılmıştır. Tungsten oksit tozları W potalara konulmuştur ve uygulanan akımın bu kez yavaş yavaş artırılmasına gerek yoktur. Son tabaka olarak altın (Au), kalınlığı 85 Å olacak şekilde çok yavaş kaplama hızında kaplanmıştır (saniyede 0.7 A olacak şekilde). Bu ECD’da iyon depolayıcı tabaka olarak V_2O_5 tabakası kullanılmıştır. İletken tabakalar arasına uygulanan gerilim sonucunda taşınacak iyonlar lityum iyonlarıdır. $LiAlF_4$ elektrolit olarak kullanılmıştır. Elektrokromik tabaka ise WO_3 tabakasıdır. ITO ve Au tabakaları arasına gerilim uygulanarak lityum iyonlarının filmlere giriş/çıkışı sağlanmıştır. Buharlaştırma yöntemi ile kaplanan bu 6 tabakanın kaplama işlemleri tamamlandıktan sonra bir süre (10 dakika kadar) filmler yüksek vakum ortamında tutulmuşlardır. Bundan sonraki aşamada buharlaştırma odacığından kaplanan camlar alınıp elektriksel kontakları yapılmıştır. Bu işlem için iki elektrik kablosu alınmış bunlar epoksi ile biri ITO üzerine diğer kablo ise altın üzerine yapıştırılmıştır. Bir süre epoksi kurumaya bırakılmıştır (10 dakika kadar) daha sonra gümüş pasta kullanılarak (silver paint) elektrik kabloları ile altın tabaka ve iletken saydam tabaka (ITO) arasındaki kontak sağlanmıştır. Bir süre gümüş pastanın kuruması için beklenmiştir. Diğer taraftan hem “sealing” işlemi için hem de koruyucu tabaka olması açısından başka bir ITO veya normal cam aynı yıkama işlemlerinden geçirildikten sonra son katmanın üstüne epoksi ile yapıştırılmıştır. Böylece en alt ve üst tabakayı oluşturan ITO tabakaları sandviç görevi görecekler. Bu arada en alt ve en üst tabakayı oluşturan bu iki ITO camın arasında normal bant kullanılarak çok küçük bir boşluk oluşturulmuştur ve boşluk epoksi ile kapatılmıştır. En üst katman olan ITO camların kenarı kesilerek kontak kısımlarının açıkta kalması sağlanmıştır. Bundan sonraki aşamada, hazırlanan ECD’a gerilim uygulanmıştır. Gerilim maksimum 2.5 V olmalıdır. Aksi takdirde cihaz bozulabilir. Başlangıçta 1.5 V gerilim uygulanarak filmlerin renklenmesi sağlanmıştır, gerilim değeri 2.5 V olana kadar artırılarak koyu mavi renklenme sağlanmıştır. Doğru akım kaynağının pozitif

uçu ITO tarafına bağlandığında Li^+ iyonları iyon depolayıcı tabakadan, elektrokromik tabaka olan tungsten oksit tabakasına taşınacak bu şekilde mavi renklenme gözlenecektir. Uygulanan gerilimin polaritesi değiştirildiğinde başka bir deyişle altın tarafına pozitif, ITO tarafına ise negatif uç bağlandığında bu kez tungsten oksit tabakasından lityum iyonları tekrar iyon depolayıcı tabaka olan vanadyum oksit tabakasına taşınacak ve bu şekilde ECD tekrar saydam hale gelecektir. Buharlaştırma yöntemi ile hazırlanan bu elektrokromik cihazın (ECD) katmanları şematik olarak şekil 3.111'de gösterilmiştir. EC cihaz katodik tarama ile koyu mavi anodik tarama ile saydam hale gelmiştir.



Şekil 3.111 Elektrokromik Cihazın (ECD) şematik gösterimi

Bu EC sistem iki aktif malzemeden; tungsten oksit ince film olan elektrokromik malzeme ve vanadyum pentaoksit olan sayıcı elektrotan oluşmuştur. Bu tabakalar optik olarak soğurmayan ve yansıtmayan (dispersive) iyon iletken malzeme ile ayrılırlar. Diğer iki madde ise geçirgen iletken tabaka (ITO)'dır ve bu tabakalar malzemeleri aktifleştirmek üzere negatif yüklenmeyi sağlamak için dış bir güç kaynağına bağlıdır. Dış güç kaynağının fonksiyonu aktif malzemeler arasında sabit bir potansiyel farkını sürekli tutmak ve bu şekilde daha önceden sisteme yüklenmiş olan (giriş/çıkış yapan alkali iyonlar) iyonların kimyasal aktivasyonları, uygulanan elektrokimyasal potansiyelle aynı olana kadar bir malzemeden diğerine hareket etmeye zorlamaktır.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada tungsten oksit katkılı tungsten oksit filmler sol-jel döndürme, elektrodosizyon ve vakum buharlaştırma teknikleri ile hazırlanmıştır. Filmlerin yapısal, optik ve elektrokromik özelliklerinin kaplama şartlarına ve parametrelerine (kaplama hızı, ısıtma işlem sıcaklığı gibi) bağlı olduğu görülmüştür. Sol-jel döndürme yöntemi ile farklı kaplama hızlarında kaplanmıştır. Tungsten oksit filmlerin CV eğrilerinde 3000 dev/dak. kaplama hızıyla 5 katman olarak kaplanmış filmlerin kinetiğinde, diğer kaplama hızlarıyla kaplanmış filmlere kıyasla düzelme gözlenmiştir. 3000 dev/dak. kaplama hızında kaplanmış filmler için 100 mV/s tarama hızında bile filmler tersinirliğini korumaktadır. Bu da iyon giriş/çıkış kinetiğinin 3000 dev/dak. hızla kaplanmış filmlerde en iyi olduğunu göstermektedir. Filmlerin kararlılık ve dayanıklılık testlerinin incelenmesi neticesinde, çevrim sayısı arttıkça çevrimin altında kalan alanda bir miktar azalma olsa da özellikle 100. çevrimden sonra filmlerin tersinirliğinde düzelme olduğu görülmüştür. İlk çevrimde amorf tungsten oksit filmlerdeki renklenme tamamen tersinmez değildir. Bir miktar kalıcı (residual) renklenme 100 çevrim boyunca devam etmekte olup daha sonraki çevrimlerde tersinirlik belirgin şekilde düzelmiştir. Çevrim sayısı arttıkça, filmlerin kinetiğinde düzelme olmuştur. Bu çalışmada sol-jel kaplı tungsten oksit filmler (filmlere bir saat süreyle 100°C'de ısıtma işlem uygulanmıştır) için renklenme etkinliği $\lambda = 650$ nm dalgaboyunda Li^+ iyonu enjekte edildiğinde $52 \text{ cm}^2/\text{C}$ olarak bulunmuştur. Renklenme etkinliği H^+ enjekte edildiğinde artmakla birlikte tungsten oksit filmler H^+ içinde kararlı değildir. Bohnke ve diğ. H^+ ve Li^+ iyonlarını birlikte enjekte ettiklerinde renklenme etkinliğini $\lambda = 633$ nm'de 37 ve $49 \text{ cm}^2/\text{C}$ arasında bulmuşlardır [48]. Renklenme etkinliğini film kaplama şartları etkilemektedir. CE ısıtma işlem sıcaklığıyla da etkilenmektedir. CE, tozuma yöntemi (sputtering) ile kaplanmış filmler için $\lambda=500$ nm dalgaboyunda 20 ve $40 \text{ cm}^2/\text{C}$ arasında, 600 nm 'de 50 ve $60 \text{ cm}^2/\text{C}$ arasında ve 800 nm 'de de $95 \text{ cm}^2/\text{C}$ civarında değer almıştır [13]. Daldırma yöntemiyle kaplanmış filmler için ise 150°C'nin üstündeki ısıtma işlemlerde

CE değerinin 48'den 37 cm^2/C değeriine düştüğü gözlenmiştir [50]. Film yapısının yoğunlaşmasıyla, CE değeriinde azalma olmuştur.

Proton enjekte edilmiş tungsten oksit filmlerin dönüşümlü voltametri eğrileri, Li^+ enjekte edilmiş filmlerin dönüşümlü voltametri eğrilerine göre daha belirgin anodik pik göstermekle beraber, tungsten oksit filmler organik elektrolitlerde çok daha kararlı olduklarından Li^+ iyonu enjekte edilmiş tungsten oksit filmlerin elektrokromik özelliklerini incelemek çok daha önemlidir. Diğer taraftan kinetik özelliklerin düzeltilmesi bakımından bakıldığında, Li^+ iyonlarının filme enjeksiyonu protona göre çok daha yavaştır. XRD sonuçları, oda sıcaklığında filmlerin amorf yapıda olduğunu, 300°C'nin sol-jel kaplı filmlerin kristal faza geçmesi için yeterli bir sıcaklık olduğunu göstermektedir. 400°C'de filmler tamamen kristal faza geçmişlerdir. Sol-jel yöntemlerinden olan döndürme yöntemi kullanılarak kaplanan filmlerde kaplama hızı sabit tutularak ve katman sayısı değiştirilerek gözenekli ya da sıkı yapıda filmler elde etmek ve böylece filmlerin yapısını ve kalınlığını kontrol etmek mümkün olmuştur.

Sol-jel yöntemi kullanılarak farklı yüzde oranlarında titanyum oksit katkılı tungsten oksit filmler hazırlanmıştır. %10 ve %15 titanyum katkılı filmlerin 400°C'de hala amorf fazda kaldıkları gözlenmiştir. SEM fotoğraflarının da gösterdiği gibi %10 ve %15 TiO_2 katkılı filmlerin yapılarında değişim olmuştur. XRD sonuçları da %10 ve %15 TiO_2 katkılamanın filmlerin yapısını değiştirdiğini göstermektedir. TiO_2 katkısının artması WO_3 filmlerinin kristalleşme sıcaklığını geciktirmiştir. CV eğrileri 1000 çevrim boyunca ölçülmüş olup dayanıklılık ve kararlılık testleri yapılmıştır. TiO_2 katkı miktarının değişmesi ile CV eğrilerinde belirgin bir değişiklik olmamıştır. Filmlerin CV eğrilerinde 200 çevrime kadar akım ve yük miktarında azalma olmuş bundan sonraki çevrimlerde filmler daha kararlı hale gelmişlerdir. %1 TiO_2 katkılı WO_3 filmlerde kararlılık biraz daha iyidir denebilir. %1 mol TiO_2 katkılı tungsten oksit filmlerin renklenme etkinliği en iyidir. Ti oksit miktarı arttıkça renklenme etkinliği azalmaktadır. Filmlerin elektriksel özellikleride ölçülmüş ve titanyum miktarının artması iletkenlik değerlerini azaltmıştır. Geçirgenlik beklendiği gibi sıcaklık arttıkça artmıştır. Isıl işlem sıcaklığı arttıkça geçirgenlik değerleri artmıştır denebilir. Farklı oranlardaki titanyum oksit katkılarının, farklı ısı işlem sıcaklıkları uygulanarak filmlerin optik özelliklerinin rahatlıkla kontrol edilebileceğini

göstermiştir. Bu şekilde hazırlanan filmler sensör olarak, yansıtımayıcı tabaka olarak vb. pek çok farklı optik uygulama alanları için kullanılabilir.

Titanyum oksit ve titanyum oksit katkılı filmlerin gaz sensörü [80], fotoelektrot [81] ve elektrokromik gösterge panoları [82] olarak kullanıldığı alanlar vardır. Bu çalışmada titanyum katkılı filmlerin bu uygulama alanlarına ilaveten yansıtımayıcı tabaka olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Bir diğer çalışmada tungsten oksit filmlere farklı oranlarda vanadyum oksit katkılanarak hazırlanan filmlerin incelenmesidir. Filmlere vanadyum katkılamak yüzey morfolojilerini tamamen değiştirmiştir. % 50 katkılı filmler WO_3 filmlerin kristalleşme sıcaklığında hala amorf yapıda kalmıştır. Diğer taraftan % 50 katkılı filmlerin CV eğrileri, tipik WO_3 CV eğrilerinden farklı bir davranış göstermiş olup bu şekilde hazırlanan bu filmler EC cihazların iyon depolayıcı tabakası olarak kullanılabilir.

Vanadyum katkılı tungsten oksit filmlerle ilgili literatürde pek çok çalışma bulunmaktadır. Buharlaştırma yöntemi ile kaplanmış vanadyum katkılı tungsten oksit filmlerin elektrokromik özellikleri Sato ve diğ. [83] tarafından çalışılmıştır. Farklı kompozisyonlarda optik yoğunluktaki spektral değişimi çalışmışlardır. Huang ve diğ. [84] aynı yöntemle filmleri hazırlamışlardır ve elektrokromik çevrim boyunca bu filmlerdeki renk değişimini incelemişlerdir. Granqvist son yıllarda [13] WO_3 ve V_2O_5 filmlerinde içeren, farklı grup elementlerden oluşan metal oksitlerle ilgili çalışma yapmıştır. Aynı şekilde Monk ve diğ.'nin [22] benzer çalışmaları vardır. K. Von Rottkay ve diğ. [85] sol-jel yöntemi ile hazırlanmış vanadyum katkılı tungsten oksit filmlerin optik sabitlerini incelemişlerdir. Bu çalışmada ise farklı mol oranlarında vanadyum oksit katkılı tungsten oksit filmler sol-jel yöntemi ile hazırlanmış ve kaplanan filmlerin optik, yapısal ve elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Filmlerdeki vanadyum oksit miktarı arttıkça film yapısında belirgin değişiklikler olmuştur. Filmlerin kristalleşme sıcaklığı ve yüzey morfolojileri artan vanadyum oksit miktarı ile değişmiştir. Diğer taraftan bugüne kadar yapılan çalışmalar içinde %50 oranında vanadyum oksit katkılı filmlerle ilgili çalışma yapılmamıştır. Bu filmlerin CV eğrileri tipik tungsten oksitin CV eğrisinden farklı olup bu filmler EC cihazın iyon depolayıcı tabakalarında kullanılmaya uygun görülmektedirler.

Farklı ısıtma işlem sıcaklığına tabi tutulan zirkonyum katkılı tungsten oksit filmlerin de optik, yapısal ve elektrokromik özellikleri araştırılmıştır. Isıtma işlem sıcaklığının değişmesi filmlerin yapısal, optik ve elektrokromik özelliklerini değiştirmiştir. Isıtma işlem sıcaklığının artması ile filmlerin yüzey morfolojileri değişmiştir. Artan sıcaklıkla filmlerin tanecikli yapısı azalmış ve homojenliği artmıştır. Filmlere Zr katkılarak oluşturulan katkılı filmlerin kristalleşmesi geciktirilmiş Zr miktarını arttırmak bu gecikmeyi daha da arttırmıştır. Filmlerin optik özellikleri ısıtma işlem sıcaklığına bağlı olarak değişmiştir. Kırma indisi değerleri sıcaklık artışı ile UV bölgesinde artmıştır. Zr katkılı tungsten oksit solunun kararlılığı, tungsten oksit solüne göre çok daha iyidir. WO_3 solu kısa bir sürede jel haline gelmekte iken WO_3 - ZrO_2 solu için bu süre daha uzundur. Tungsten oksit sol-jel solüsyonuna zirkonyum eklenmesi solüsyonun stabilitesinin artmasına ve kaplamanın kalitesinin iyileşmesine yol açmıştır. Literatürde zirkonyum katkılı tungsten oksit filmlerin elektrokromik özelliklerinin incelendiği çalışmalar bulunamamıştır.

Tungsten oksit ve geçiş metal oksitleri katkılı tungsten oksit filmleri, tungsten klorit başlangıç malzemesi ile sol-jel yöntemiyle kaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar sol-jel yönteminde fiziksel ve kimyasal koşulların değiştirilmesiyle, filmlerin optik ve yapısal özelliklerinin kolayca kontrol edilebildiğini göstermiştir. Sol-jel döndürme yöntemiyle elde edilen amorf filmlerin katodik elektrokromizm göstererek, hızlı bir cevapla renklerinin saydam halden mavi renge dönüştüğü görülmüştür. Sol-jel yöntemi, WO_3 ve katkılı tungsten oksit filmlerin üretiminde iyi optik kalitenin elde edildiği etkili bir yoldur.

Elektrokromik sistemlerin en çok arzulanan uygulama alanlarından bir tanesi olan akıllı camlarla, diğer pencere sistemleriyle karşılaştırıldığında binanın ısı regülasyonu açısından %50'ye yakın enerji tasarrufu sağlanabilir [86]. Bugün için hala çözülmemiş problemler nedeniyle bu avantajlar gündeme gelememektedir. Homojen olmayan renklenme etkisi vardır. Bu, camda (elektrotlara yakın bölgelerde) kısmi koyu alanlara neden olur. Bu bölgelerde tersinir olmayan madde bozulmaları meydana gelebilir. İkinci bir problem de camın ısınmasının soğurucu malzemelerce sağlanmasıdır. Elektrokromik malzemenin bu istenmeyen soğurucu özelliği, cam koyu haldeyken sistemin ısınmasına neden olabilir. Bu da sistemin dayanıklılık süresini azaltacaktır. Örneğin, üzerinde çok çalışılmış olan amorf tungsten trioksit yüksek sıcaklık derecelerinde kristal haline geçer. Bu nedenlerle

akıllı camların yapılmasında soğurmada ziyade yansımayı ayarlayan; özellikle kızıl ötesi bölgedeki yansımayı ayarlayan elektrokromik malzemeler gereklidir. Bugün için bilinen elektrolitlerin 80°C üzerinde dayanıklılık problemleri vardır [86].

Sol-jel yöntemi ile hazırlanmış geçiş metal oksit katkılı filmler kristalleşme sıcaklığını geciktirmektedir, özellikle zirkonyum oksit miktarının artırılması ile filmlerdeki kristalleşme sıcaklığı 500°C'e kadar çıkarılabilmektedir. Bu şekilde akıllı camlarda hala var olan yüksek sıcaklık derecelerinde kristal haline geçme sorunu ve homojen kaplamaların yapılamaması nispeten çözülmüştür denebilir. Özellikle büyük camların kaplanmasında sol-jel yöntemi ile homojen filmler elde edilebilmektedir [87].

Sol-jel yöntemi ile “template” olarak inorganik “surfactant” kullanarak gözenekli filmler de hazırlanmıştır. Filmlerin gözenek boyutları yaklaşık 10 nm civarındadır. Bu gözenekli filmler geniş yüzey alanları sayesinde elektrokromik tabaka olarak kullanıldıklarında oldukça yüksek performans göstermişlerdir. İlk defa bu çalışmada p4 polimer kullanılarak gözenekli filmler oluşturulmuştur. p4 polimeri (polystyrene-co-allyl-alcohol) katkılanarak oluşturulan gözenekli filmlerin kinetik performansı p₁₂₃ filmleri ve s₁ filmlerinden çok iyidir. Buna rağmen s_{1-uv} filmlerinin CE hala en iyidir. Filmlerin TEM fotoğrafları gözenekli yapının varlığını çok net sergilemektedir. SEM fotoğraflarında p₄ katkılı filmlerde yüzey morfolojilerinin farklı bir hal aldığını göstermiştir. Bu gözenekli filmler geniş yüzey alanları sayesinde elektrokromik tabaka olarak kullanıldıklarında oldukça yüksek performans göstermişlerdir. Isıl işlemin neden olduğu yapısal değişimleri önlemek için ve polimeri uzaklaştırmak için uv aydınlatma yöntemi geliştirilmiştir. UV aydınlatma işlemi, organik bileşikler okside ederken oda sıcaklığında ozon üretmektedir. Elektrokromik ve optik karakterizasyonlar, uv işlem uygulanmış tungsten oksit filmlerinde renklenme etkinliğinin belirgin şekilde arttığını göstermektedir. Sol-jel kaplı tungsten oksit filmler için renklenme etkinliği $\lambda = 650$ nm dalgaboyunda Li⁺ iyonu enjekte edildiğinde 64 cm²/C olarak bulunmuştur. UV işlem uygulanmış filmlerin renklenme etkinliği ise $\lambda = 650$ nm dalgaboyunda Li⁺ iyonu enjekte edildiğinde 70 cm²/C olarak bulunmuştur. Bu CE değeri literatürde verilen değerlere göre oldukça yüksek bir değerdir.

Diğer bir çalışmada elektrodepozisyon yöntemi kullanılarak standart ve gözenekli tungsten oksit filmler hazırlanmasıdır. Sol-jel yönteminde olduğu gibi bu bölümde de “template” olarak inorganik “surfactant” (P123) kullanarak gözenekli filmler elektrodepozisyon yöntemi ile ilk defa bu çalışmada hazırlanmıştır. Filmlerin gözenek boyutları yaklaşık 7 nm civarındadır. Bu gözenekli filmler geniş yüzey alanları sayesinde elektrokromik tabaka olarak kullanıldıklarında oldukça yüksek performans göstermişlerdir. Gözenekli filmler, film kinetiğinde belirgin iyileşmeye neden olmuştur. Hidrojen peroksit kullanılarak elektrodepozisyon yöntemi ile kaplanan filmlerin, Li^+ iyonları içinde EC davranışları iyi sonuç vermemiştir. Bu metotla kaplanan filmlerde proton kullanıldığında EC özellikleri iyileşmiştir. Bu çalışmanın ikinci kısmında yeni geliştirilen elektrodepozisyon tekniği kullanılarak standart ve gözenekli filmler kaplanmıştır. Bu metotla kaplanan filmler düzgün ve iyi EC özellik göstermiştir. Aynı zamanda elde edilen filmler Li^+ iyonu kullanıldığında da iyi EC özellik göstermiştir. Bu çalışma ile önerilen bu yeni metot kolay, hızlı ve iyi kalitede kaplamayı mümkün kılan bir metottur.

Amorf WO_3 filmler 350°C 'den 450°C 'e kadar artan sıcaklık aralığında ısıtılma işlemine tabi tutulmuşlardır. Amorf tungsten oksit filmler 385°C sıcaklıklara kadar amorf fazda kalmıştır ve 390°C 'de kristalleşmeye başlamıştır ve daha sonra 450°C 'de tamamen kristalleşmiştir. Bu filmlerin soğurma piklerinin, 385°C 'e kadar artan ısıtılma işlem sıcaklıkları ile daha yüksek enerjilere kaydığı ilk defa bu çalışmada gözlemlenmiştir. 390°C 'de filmler kristalleşmeye başladığında ani bir şekilde soğurma pikleri düşük enerjilere kaymıştır ve bu Deneuille ve diğ. [88] tarafından daha önce gözlemlenmiştir. Soğurma pikinin dekonvolusyonu amorf WO_3 filmlerde iki farklı polaron geçişinin olduğunu göstermektedir ve renklenmiş filmlerdeki optik soğurmaya W^{6+} ve W^{5+} , W^{5+} ve W^{4+} halleri arasındaki geçişler neden olmaktadır. Diğer taraftan buharlaştırma yöntemi ile kaplı filmlerde kristalleşmenin başladığı sıcaklık 390°C olup bu sıcaklık sol-jel kaplı filmlerden daha yüksektir. Dolayısıyla kristalleşme sıcaklığı film kaplama yöntemine bağlıdır. Kristal ve amorf filmlerin CV eğrileri 1000 çevrim boyunca alınmış ve kristalleşmenin CV eğrisine etkisi incelenmiştir. Kristal filmlerin kararlılığının amorf filmlerden daha iyi olduğu bulunmuştur.

Özet olarak, sol-jel yöntemi ile kaplanmış filmlerin daha gözenekli yapıda olduğu ve bundan dolayı daha düşük kırma katsayısına sahip olduğu belirlenmiştir. Sol-jel yöntemi ile kaplı filmlerin CE değerleri yüksek olup renklenme tamamen tersinirdir. Titanyum, zirkonyum ve vanadyum gibi geçiş metal oksitler katkılanarak filmlerin optik, yapısal ve elektrokromik özellikleri kontrol edilmiş ve değiştirilmiştir. Titanyum katkılı filmler filmlerin yapısal özelliklerinde tamamen farklılıklara neden olurken kristalleşmeyi geciktirmişlerdir. Diğer taraftan CE etkinliği titanyum miktarı arttıkça azalmıştır. Zirkonyum oksit katkılı filmlerde kristalleşme sıcaklığını geciktirirken tanecik boyutlarının sıcaklık artışı ile küçülmesine neden olmuştur. Vanadyum katkılı filmlerde ise vanadyum miktarının artırılması ile iyon depolayıcı tabaka olarak kullanılabilecek vanadyum katkılı tungsten oksit filmler elde edilmiştir. Görüldüğü gibi sol-jel yöntemi ile homojen ve gözenekli yapılar elde etmek mümkündür. Yine sol-jel yöntemi ile katkılı filmler elde etmek hızlı ve kolaydır. Diğer taraftan elektrodpozisyon tekniği ile filmler hazırlanmış ve karakterizasyonları yapılmıştır. Sol-jel kaplı filmler Li^+ ve H^+ gibi küçük katyonlarda iyi sonuç vermektedir. Bu iyonların sol-jel kaplı filmlere giriş çıkışı tamamen tersinirken, hidrojen peroksit ve tungsten tozu kullanılarak hazırlanmış elektrodpozisyon tekniği ile kaplanmış filmler için Li^+ iyonları iyi sonuç vermemiştir. Yük yoğunluğu ve renklenme etkinliği değerleri yüksek değildir. H^+ iyonları için bu filmler iyi sonuç vermiştir. Yüksek tarama hızlarında dahi filmlerin H^+ iyonları içinde tersinirliği çok iyidir. Bütün bu ölçümler sıvı elektrolit içinde yapılmıştır. Katı elektrokromik cihaz yapımında efektif kaplama yöntemi buharlaştırma ve sıçratma teknikleridir. Bu nedenle vakum buharlaştırma tekniği ile filmler kaplanmış ve farklı ısıtma sıcaklıklarında ısıtılma tabi tutulan filmlerin elektrokromik mekanizması daha iyi anlaşılmasına çalışılmıştır. Ayrıca polimer katkılanarak gözenekli tungsten oksit filmler hem sol-jel yöntemi ile hem de elektrodpozisyon teknikleri ile kaplanmışlardır. Gözenekli filmler dört farklı tip polimer kullanılarak sol-jel yöntemi ile kaplanmıştır ve kinetik özelliklerinde iyileşme olmuştur.

Sıvı elektrolit içinde gözenekli filmler yüksek kinetik performans göstermişlerdir, bu nedenle geliştirilen gözenekli tungsten filmler katı elektrokromik cihazın aktif elektrokromik tabakası olarak kullanılacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Minami, T., Katata, N., Tadanaga, K., 1997, SPIE, **3136**, 168-175.
- [2] Wang, P.W., Sui, S., Wang, W., Durrer, W., 1997, Thin Solid Films, **295**, 142-146.
- [3] Thelen, A., 1989, Design of Optical Interference Coatings, Mc Graw - Hill Book Company, Hamburg.
- [4] Möller, H.J., 1993, Semiconductors for Solar Cells, Artech House Inc., Norwood.
- [5] Yoldaş, B.E., O'Keeffe, T.W., 1975, Applied Optics, **18**, 3133-3138.
- [6] Demiryont, H., Thompson, L.R., Collins, G.J., 1986, Applied Optics, **25**, 8, 1311-1317.
- [7] Granqvist, C.G., Azens, A., Isidorsson, J., Kharazi, M., Kullman, L., Lindström, T., Niklasson, G.A., Ribbing, C-G., Rönnow, D., Stromme Mattsson, M., Veszelei, V., 1997, Journal of Non-Crystalline Solids, **218**, 273-279.
- [8] Munro, B., Krämer, S., Zapp, P., Krugg, H., Schmidt, H., 1997, SPIE, 3136.
- [9] Lampert, C.M., Granqvist, C.G. (Eds.), 1990, Large-Area Chromogenics: Materials and Devices for Transmittance Control, **54**, SPIE Opt. Eng. Press, Washington.
- [10] Deb, S.K., 1973, Philos. Mag., **27**, 801.
- [11] Faughman, B.W., Crandall, R.S. and Heyman, P.E., 1975, RCA Rev., **36**, 177.
- [12] Schirmer, O.F., Wittwer, V., Baur, G. and Brandt, G., 1977, J. Electrochem. Soc., **124**, 749.
- [13] Granqvist, C.G., 1995. Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Elsevier, New York.
- [14] Wang, X.G., Jiang, Y.S., Yang, N.H., Yuan, L., Pang, S.J., 1999, Appl. Surf. Sci., **143**, 135-141.
- [15] Livage, J., Guzman, G., 1996, Solid State Ionics, **84**, 205.
- [16] Aliev, A., Park, C., 2000, Jpn. J. Appl. Phys., **39**, 3572.

- [17] Yebka, B., Pecquenard, B., Julien, C., Livage, J., 1997, Solid State Ionics, **104**, 168.
- [18] Wang, J., Bell, M., Skryabin, I.L., 1999, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **56**, 465.
- [19] Hashimoto, S., Matsuoka, H., 1991, J. Electrochem. Soc., **138**, 2403.
- [20] Gottsche, J., Hinsch, A., Wittwer, V., 1993, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **31**, 415.
- [21] Monk, P.M.S., Ali, T., Partridge, R.D., 1995, Solid State Ionics, **80**, 75.
- [22] Monk, P.M.S., Mortimer, R. J., Rosseinsky, D.R., 1995, Electrochromism, VCH, Weinheim, 78 .
- [23] Fairbanks, J.W., Hecht, R.J., 1987, Journal of Materials .Science Eng, **88**.
- [24] Di Maggio, R., Fefrizzi, L., Rossi, S., and Scardi, P., 1987, Thin Solid Films, **286**.
- [25] Cheng, W., Baudrin, E., Dunn, B., Zink, J.I., 2001, J. Mater. Chem., **11**, 92.
- [26] Monk, P.M.S., Chester, L.S., 1993, Electrochim. Acta, **38**, 1521.
- [27] Heavens, O.S., 1991. Optical Properties of Thin Solid Films Dover Publications, Newyork
- [28] Koh, W., Ku, S., Kim, Y., 1997, Thin Solid Films, **304**, 222-224.
- [29] Matolin, V., Nehasil, V., Bideux, L., Robert, C., Gruzza, B., 1996, Thin Solid Films, **289**, 295-299.
- [30] Kersten, H., Behnke, J.F., 1994, C., Contrib. Plasma Physics, **34**, 563-574.
- [31] Nass, R., Schmidt, H., 1990, Journal of Non-Crystalline Solids, **121**, 329-333.
- [32] Serebrennikova, I., Vanýsek, P., Birss, V.I., 1997, Electrochimica Acta, **42**, 1, 145-151.
- [33] Klein, L.C., 1994, Sol-gel Optics : Processing and Applications, Kluwer Academy Publishers, London
- [34] Scriven, L.E., 1988, Better Ceramics Through Chemistry III eds. Brinker, C. J., Clark, D. E., and Ulrich, D. R., Mat. Res. Soc., Pittsburgh.
- [35] Landau, L.D., and Levich, B.G., 1974, Acta Physiochim, U.R.S.S., **29**, 389-396.
- [36] Bronside, D.E., Macosko, C.W., and Scriven, L.E., 1987, Imaging Tech., **13**, 122-129.
- [37] Meyerhofer, D., 1978, J. App. Phys., **49**, 3993-3997.

- [38] Swanepoel, R., 1984, J. Phys. E Sci. Instrum., **17**, 896-903
- [39] Swanepoel, R., 1983, J. Phy. E Sci Instrum., **16**, 1214-1222
- [40] Hiruta, Y., Kitao, M., Yamada, W., 1984, Jpn. J. Appl. Phys., **23**, 1624.
- [41] Donnadieu, A., Davazoglou, D., Aldellaoui, A., 1988, Thin Solid Films, **164**, 33.
- [42] Takano, S., Kishimoto, A., Hinokuma, K., Kodo, T., 1994, Solid State Ionics, **70/71**, 636.
- [43] Zeller, H.R., Beyeler, H.U., 1977, Appl. Phys. **13**, 231.
- [44] Suiyang, H., Frengbo, C., Jicai, Z., in: Chowdari, B.V.R., Radhakrishnan, S. (Eds.), 1988, Proceeding of the International Seminar on Solid State Ionic Devices, Singapore, 521.
- [45] Fujino, K., Tada, H., Kawahara, H., 1987, Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum Engr., **823**, 124-129.
- [46] Sacre, S., Thomas, L.K., 1991, Thin Solid Films, **203**, 221-226.
- [47] Yoshimura, T.M., Watanabe, M., Koike, Y., Kiyota, K., Tanaka, M., 1982, J. Appl. Phys, **53**, 7314-7320.
- [48] Bohnke, O., Bohnke, C., Robert, G., Carquille, B., 1982, Solid State Ionics, **6**, 121-128.
- [49] Judeinstein, P., Morineau, R., Livage, J., 1992, Solid State Ionics, **51**, 239-247.
- [50] Lynam, N.R., Moser, F.H., Hichwa, B.P., 1987, Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum Engr., **823**, 130-137.
- [51] Bohnke, C., Bohnke, O., 1988, J. Appl. Electrochem., **18**, 715-723.
- [52] Pham Ti, M., Velasco, G., 1985, Rev. Chim. Minérale, **22**, 195-208.
- [53] Bohnke, O., Robert, G., 1982, Solid State Ionics, **6**, 115-120.
- [54] Kitao, M., Yamada, S., Yoshida, S., Akram, H., Urabw, K., 1992, Solar Energy Mater. Solar Cells, **25**, 241-255.
- [55] Klein, J.D., Yen, A., 1993, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **293**, 389-394.
- [56] Nagai, J., 1988, Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum Engr., **1016**, 28-33.
- [57] Hashimoto, S., Matsuoka, H., 1992, Surf. Interface Anal., **19**, 464-468.
- [58] Matsuoka, H., Hashimoto, S., Kageshika, H., 1991, Surf. Tech (Japan) **42 (2)**, 104-110.

- [59] Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J.J., Vartuli, C., and Beck, J.S., 1992, *Nature*, **359**, 710.
- [60] Yusuf, M.M., Imai, H., Hirashima, H., 2001, *J. Non-Cryst. Solids*, **285**, 90.
- [61] Yang, P.D., Zhao, D.Y., Margolese, D.I., Chmelka, B.F. and Stucky, G.D., 1998, *Nature*, **396** (6707), 152.
- [62] Yang, P.D., Zhao, D.Y., Margolese, D.I., Chmelka, B.F. and Stucky, G.D., 1999, *Chem. Mater.*, **11** (10) 2813.
- [63] Prakash, S.S., Brinker, C.J., Hurd, A.J., 1995, *J. Non-Cryst. Solids*, **189**, 66.
- [64] Lee, S.H., Cheong, H.M., Zhang, J.-G., Tracy, C.E., Mascarenhas, A., Benson, D.K., and Deb, S.K., 1999, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 242.
- [65] Green, M., Hussain, Z., 1991, *J. Appl. Phys.*, **69**, 7788-7796.
- [66] Akram, H., Tatsuoka, H., Kitao, M., Yamada, S., 1987, *J. Appl. Phys.*, **62**, 2039-2043.
- [67] Goldner, R.B., Rauh, R.D., 1983, *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Engr.*, **428**, 38-44.
- [68] Ohtsuka, T., Goto, N., Sato, N., 1990, *J. Electroanal. Chem.*, **287**, 249-264.
- [69] Yamanaka K., 1987, *Japan. J. Appl. Phys.*, **26**, 1884-1890
- [70] Shen P.K., Huang, H.T. and Tseung, A.C.C., 1992, *J. Electrochem. Soc.* **139**, 1840-1845
- [71] Meulenkaamp, E.A., 1997, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1664-71
- [72] Shen P.K., Syed-Bokhari, J., ve Tseung, A.C.C., 1990 *J. Electrochem. Soc.*, **30**, 90.
- [73] Yao, J.N., Chen, P. and Fujishima, A., 1996, *J. Electroanalytical Chemistry* **406**, 223-226
- [74] Pennisi A., Simone F., Lampert C.M., 1992, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **28**, 233-247.
- [75] Monk, P.M.S., Partridge, R.D., Janes, R., Parker, M.J., 1994, *J. Mater. Chem.*, **4** (7), 1071-1074.
- [76] Niklasson, G.A., Klasson, J., Olsson, E., 2001, *Electrochimica Acta*, **46**, 1967.
- [77] Kubo, T., Nishikitani, Y., 1998, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1729.
- [78] Lee, S.H., Cheong, H.M., Zhang, J.-G., Tracy, C.E., Mascarenhas, A., Benson, D.K., and Deb, S.K., 1999, *Electrochim. Acta*, **44**, 3111.

- [79] Lee, S.H., Cheong, H.M., Tracy, C.E., Mascarenhas, A., Czanderna, A.W. and Deb, S.K., 1999, Appl. Phys. Lett., **75**, 1541.
- [80] Birkefeld, L.D., Azad, A.A., Akbar, S.A., 1992, J. Am. Ceram. Soc., **75**, 2964.
- [81] Regan, B.O., Gratzel, M., 1991, Nature, **353**, 737.
- [82] Nagase, K., Shimizu, N., Miura, N., Yamazoe, N., 1993, J. Ceram. Soc. Jpn., **101**, 1032.
- [83] Sato, S., Seino, Y., 1982, Electron. Commun. Jp., **65-C 8**, 104.
- [84] Huang, S., Zhou, J., Chang, J., 1987, **823**, 159.
- [85] Von Rottkay, K., Ozer, N., Rubin, M., Richardson, T., 1997, Thin Solid Films, **308-309**, 50-55.
- [86] Bange, K., 1999, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **58**, 1-131.
- [87] Vroon, Z. A. E. P., Spee, C. I. M. A., 1997, Journal of Non-Crystalline Solids.
- [88] Deneuville, A., Gerard, P., 1978, J. Electron. Mater., **7**, 559.

ÖZGEÇMİŞ

1969 yılında Sivas'da doğdu. Lise öğrenimini Bakırköy Merkez Lisesinde tamamladı. 1986'da Marmara Üniversitesi İngilizce Fizik Bölümü'nü kazandı. 1991'de MÜ Fizik Bölümü'nde yüksek lisans öğrenimine başladı. 1995'de İstanbul Teknik Üniversitesinde doktora öğrenimine başladı. Nisan 1995'den itibaren bu bölümde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ