

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**ELEKTRON DEMETİ BUHARLAŞTIRMA YÖNTEMİ İLE HAZIRLANMIŞ
TUNGSTEN OKSİT İNCE FİMLER ÜZERİNE DETAYLI BİR ÇALIŞMA:
ELEKTROKROMİK CİHAZ ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONLARI**

DOKTORA TEZİ

Dilek EVECAN

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Fizik Mühendisliği Programı

MART 2022

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**ELEKTRON DEMETİ BUHARLAŞTIRMA YÖNTEMİ İLE HAZIRLANMIŞ
TUNGSTEN OKSİT İNCE FİLMER ÜZERİNE DETAYLI BİR ÇALIŞMA:
ELEKTROKROMİK CİHAZ ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONLARI**

DOKTORA TEZİ

**Dilek EVECAN
(509112108)**

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Fizik Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Esra ZAYİM

MART 2022

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 509112108 numaralı Doktora Öğrencisi Dilek EVECAN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “ELEKTRON DEMETİ BUHARLAŞTIRMA YÖNTEMİ İLE HAZIRLANMIŞ TUNGSTEN OKSİT İNCE FİLMER ÜZERİNE DETAYLI BİR ÇALIŞMA: ELEKTROKROMİK CİHAZ ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONLARI” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Esra ZAYİM**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Hakan KARAAĞAÇ**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Safettin YILDIRIM

İstanbul Üniversitesi

Doç. Zuhale ER

İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **07 Şubat 2022**

Savunma Tarihi : **15 Mart 2022**





Çok değerli canım annem Ayşe Serpil EVECAN'a,



ÖNSÖZ

Bu tezde çok emeği geçen, deneyimleri ile bana yol gösteren, engin bilgisi ve bol tecrübesi ile doktoramın her aşamasında tavsiyelerde bulunarak akademik araştırmam boyunca beni her zaman cesaretlendiren, akademik danışmanlığı ve kişisel desteği için çok değerli danışmanım sayın Prof. Dr. Esra ZAYİM'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma boyunca birçok aşamada fikir danıştığım, elektron demeti buharlaştırma yöntemi ile kaplamada ve elektriksel ölçümlerde yardımcı olan, her adımda sorularıma cevap veren, bana her zaman vakit ayıran ve bu araştırmada çok büyük emekleri olan çok değerli hocam sayın Dr. Öğr. Üyesi Saffettin YILDIRIM'a sonsuz teşekkür ederim.

Çok kıymetli ailem her zaman yanımda oldu. Her gün sohbetleriyle verdiği destekle beni cesaretlendiren anneannem Perihan GÖRGÜN'e, her zaman destek olan abim Serkan EVECAN'a, hayatı boyunca bize hep destek olmuş ve daima kalbimizde olacak rahmetli dedem Hakkı GÖRGÜN'e sonsuz teşekkür ederim.

Bu son paragrafı benim için çok önemli olan birine, yani anneme ayırmak istiyorum. 42 yıllık meslek hayatı boyunca binlerce öğrenci yetiştirmiş ve halen yetiştirmekte olan bir İngilizce öğretmeninin kızı olmaktan her zaman gurur duydum. O, bana hem anne hem de baba olarak çok büyük emeklerle, sabır ve özveriyle tek başına beni bu günlere getirdi. Sadece bu tez çalışmasında değil, her konuda ve her zaman benim yanımda oldu. Böyle mükemmel ve özel bir anneye sahip olduğum için çok şanslıyım. Hayatımın her alanında kendisini örnek aldım ve almaya devam ediyorum. Şimdiye kadar başardığım her şey gibi, bu tez de onun emeklerinin sonucu oldu. Annem olmasaydı, hiçbiri olmazdı. Bu nedenle bu tezi çok kıymetli canım annem Ayşe Serpil EVECAN'a ithaf ediyorum.

Mart 2022

Dilek EVECAN
(Yüksek Fizik Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ	1
1.1 Elektrokromik Cihaz Yapısı ve Çalışma Prensibi.....	3
1.1.1 Optik kaplama teorisi	9
1.1.2 Optik yoğunluk değişimi ve renklenme verimliliği	13
1.2 Elektrokromik Cihaz Üreten Firmalar.....	14
1.3 Günümüzde Elektrokromik Teknolojiler	14
1.4 Tungsten Oksit Özellikleri	17
1.5 Tungsten Oksitin Renklenme Mekanizması	19
1.6 İnce Film Kaplama Yöntemleri.....	22
1.6.1 Elektron demeti buharlaştırma yöntemi	24
1.7 Tezin Amacı	27
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	29
2.1 Deneylein Yapılışı	29
2.1.1 Tungsten oksit ince filmlerin hazırlanışı.....	29
2.1.1.1 Peletlerin hazırlanışı.....	29
2.1.1.2 Elektron demeti buharlaştırma ile kaplama	30
2.1.2 Karakterizasyon çalışmaları	32
2.1.3 Elektrolitlerin hazırlanması.....	33
2.1.4 Hazırlanan filmlerin elektrokimyasal ölçümleri	33
2.2 Deney Sonuçları	34
2.2.1 Yapısal özellikler	34
2.2.1.1 XRD ölçümleri	35
2.2.1.2 SEM ve EDS ölçümleri.....	36
2.2.1.3 AFM ölçümleri.....	38
2.2.2 Elektriksel ölçümler	41
2.2.3 Hazırlanan WO _{3-x} ince filminin elektrokimyasal özellikleri.....	45
2.2.4 WO _{3-x} ince filmlerin hafıza etkisi	50
2.2.5 Optik ölçümler	53
2.2.6 Empedans ölçümleri.....	59
2.2.7 Katı EC cihazın hazırlanması ve karakterizasyonları	60
2.2.7.1 Katı EC cihazın elektrokimyasal ölçümleri	60
2.2.7.2 Katı EC cihazın optik ölçümleri.....	64

2.2.8 Sentezlenen WO ₃ tozu ile hazırlanan ince filmlerle EC cihaz üretimleri .	66
2.2.8.1 SCS-WO ₃ ve C-WO ₃ ince filmlerin hazırlanışı.....	66
2.2.8.2 Sonuçlar.....	67
2.2.9 Farklı konfigürasyonlarda EC cihaz üretimleri.....	73
2.2.10 Dielektrik ölçümler	77
2.2.10.1 AC iletkenlik ölçümleri.....	83
3. SONUÇLAR	87
KAYNAKLAR.....	91
ÖZGEÇMİŞ.....	101



KISALTMALAR

A	: Amper
AC	: Alternatif akım
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
Al	: Alüminyum
AZO	: Alüminyum Katkılı Çinko Oksit
a-WO_{3-x}	: Amorf Tungsten Oksit
CA	: Kronoamperometri
CNT	: Karbon Nanotüp
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
CV	: Dönüşümlü Voltometri
DC	: Doğru Akım
EC	: Elektrokromik
ECD	: Elektrokromik Cihaz
EDS	: Enerji Dağılım Spektroskopisi
E-Demeti	: Elektron Demeti
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
GZO	: Galyum Katkılı Çinko Oksit
IC	: İyon İletkeni
IS	: İyon Depolama Katmanı
ITO	: İndiyum Kalay Oksit
IVCT	: Bantlar Arası Yük Transferi
LCD	: Sıvı Kristal Ekran
LED	: Işık Yayan Diyot
LiClO₄	: Lityum Perklorat
MW	: Maxwell-Wagner
O	: Oksijen
PANI	: Polianilin
PC	: Propilen Karbonat
PET	: Polietilen Tereftalat
PI	: Poliimid
PMMA	: Poli (Metil Metakrilat)
RMS	: Ortalama Kare Kök
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TC	: Saydam İletken
TCO	: Saydam İletken Oksit
UV-VIS	: Ultraviyole ve Görünür Işık
V	: Volt
W	: Tungsten
WO₃	: Tungsten Oksit
XRD	: X-Işınları Difraktometresi



SEMBOLLER

A	: Elektrot alanı
C	: Elektrolit konsantrasyonu
C	: Kapasitans
CE	: Renklenme verimliliği
D	: Difüzyon katsayısı
d	: Filmin kalınlığı
e	: Elektron yükü
E_g	: Bant aralığı enerjisi
E_a	: Aktivasyon enerjisi
I	: Elektron demeti akımı
k_B	: Boltzmann sabiti
m	: Elektron kütlesi
n	: Elektron akışı
n	: Aktarılan elektron sayısı
ΔOD	: Optik yoğunluk değişimi
% T_x	: Yüzde geçirgenlik
T_b	: Saydam durumun geçirgenliği
T_c	: Renkli durumun geçirgenliği
t_c	: Renklenme süresi
t_b	: Saydamlaşma süresi
t	: Elektron demetinin bekleme süresi
U	: İvme voltajı
v	: Voltaj tarama hızı
Q_{in}	: Enjekte edilen yük
α	: Absorpsiyon katsayısı
h	: Planck sabiti
i_p	: Tepe akımı
ν	: Fotonun frekansı
ε*	: Kompleks dielektrik geçirgenlik
ε'	: Kompleks dielektrik geçirgenliğinin gerçek kısmı
ε''	: Kompleks dielektrik geçirgenliğinin sanal kısmı
ε₀	: Vakumun geçirgenliği
w	: Açısal frekans
σ'	: İletkenliğin gerçek kısmı



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : I-V ölçümleri (23 °C için).	43
Çizelge 2.2 : WO _{3-x} ince filmlerin tabaka özdirencinin sıcaklıkla değişimi (0,8 V sabit gerilim altında).	43
Çizelge 2.3 : EIS spektrum sonuçları.	60
Çizelge 2.4 : Hazırlanan cihazların ayrıntılı elektrokimyasal ve elektrokromik verileri.	65
Çizelge 2.5 : SCS-WO ₃ ve C-WO ₃ ince filmlerinin elektrokromik ve optik parametreleri.	71
Çizelge 3.1 : Renklenme etkinliğinin diğer kaplama yöntemlerine göre kıyaslanması.	88



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Elektrokromik cihazların şematik gösterimi: (a) monolitik tamamı katı ince film EC cihaz, (b) "simetrik" ve (c) "asimetrik" sandviç EC cihaz tasarımı. EC, IC, IS, TC sırasıyla elektrokromik katmanı, iyon iletkeni, iyon depolama katmanı ve saydam iletkeni temsil etmektedir.....	4
Şekil 1.2 : Standart bir EC cihaz yapısının renklenmesinin şematik gösterimi.....	5
Şekil 1.3 : Asimetrik bir elektrokromik cihazın renklendirme süreci.	8
Şekil 1.4 : Işığın düşük indeksli bir ortamdan yüksek indeksli bir ortama hareketi....	9
Şekil 1.5 : Düzlem paralel yüzeylerden oluşan çok katmanlı ince film kaplamada gelen bir ışının kırılması.	10
Şekil 1.6 : Bir sınırdan yansıyan ve kırılan ışınlar (a) elektrik alan vektörü için geliş düzleminde () ve (b) elektrik alan vektörü için geliş düzlemine dik olarak \perp gösterilmiştir.	12
Şekil 1.7 : Elektrokromik teknolojiler ve yeni gelişmiş uygulamalara entegrasyonu.	15
Şekil 1.8 : Bir elektrokromik cihazın şematik olarak saydam ve renkli durumları. ..	16
Şekil 1.9 : W oksitin bant yapısının ve Fermi seviyesinin gösterimi [66].....	21
Şekil 1.10 : İnce film kaplama yöntemleri.	23
Şekil 1.11 : Elektron demeti buharlaştırma cihazının yapısının şematik görünümü. 25	
Şekil 2.1 : (a) Tungsten oksit tozu, (b) pelet hazırlanışında kullanılan sistem ve (c) hazırlanan peletlerin fotoğrafı.	30
Şekil 2.2 : (a) Elektron demeti buharlaştırma sistemi ile kaplama sonrasında potada kalan tungsten oksit tozların ve (b) kaplanan ince filmlerin fotoğrafları. .	31
Şekil 2.3 : Dektak 150 model profilometre.	32
Şekil 2.4 : IVIUMSOFT potansiyostat cihazı.	33
Şekil 2.5 : Üç elektrot sistemi (1: Çalışma Elektrodu; 2: Karşı Elektrot; 3: Referans Elektrot; 4: Sıvı Elektrolit).	34
Şekil 2.6 : (a) Sinterlenmiş tungsten oksit peletin, (b) WO_{3-x} ince filmin XRD desenleri.....	36
Şekil 2.7 : Tungsten oksit ince filminin farklı ölçeklerde alınan yan-kesit SEM görüntüleri.	37
Şekil 2.8 : Corning cam üzerine kaplanan tungsten oksit ince filminin EDS sonucu.	38
Şekil 2.9 : Isıl işlem görmemiş tungsten oksit filmin $5 \times 5 \mu m$ tarama alanındaki (a) 2D ve (b) 3D yüzey görüntüsü.	38
Şekil 2.10 : $140^\circ C$ 'de tavlanan tungsten oksit filmin $5 \times 5 \mu m$ tarama alanındaki (a) 2D ve (b) 3D yüzey görüntüsü.	39
Şekil 2.11 : (a) Isıl işlem görmeyen, (b) $200^\circ C$, (c) $300^\circ C$, (d) $400^\circ C$ ve (e) $500^\circ C$ sıcaklıkta tavlanan örneklerin 2D AFM ölçümleri.....	39
Şekil 2.12 : (a) Isıl işlem görmeyen, (b) $200^\circ C$, (c) $300^\circ C$, (d) $400^\circ C$ ve (e) $500^\circ C$ sıcaklıkta tavlanan örneklerin 3D AFM ölçümleri.	40
Şekil 2.13 : İki prob yöntemiyle elektriksel özdirenç ölçümü.....	41

Şekil 2.14 : Elektriksel ölçüm düzeneği.	42
Şekil 2.15 : İletkenlik ölçüm sistemi.	42
Şekil 2.16 : WO _{3-x} ince filmin iki prob tekniği ile elektriksel ölçümleri.	43
Şekil 2.17 : E-demeti buharlaştırma yöntemi ile hazırlanmış WO _{3-x} ince filminin Arrhenius grafiği.	44
Şekil 2.18 : Elektron demeti buharlaştırma ve daldırma yöntemi ile kaplanan WO _{3-x} ince filmlerinin CV eğrilerinin karşılaştırması (50mV/s).	45
Şekil 2.19 : 10-100 mV/s arasında çeşitli tarama hızlarında dönüşümlü voltametri eğrileri ve ekli küçük resimde tarama hızının kareköküne karşı tepe akım yoğunluğu grafiği.	46
Şekil 2.20 : 1 M LiClO ₄ /PC sıvı elektroliti içerisinde WO _{3-x} ince filminin saydam ve renkli durumları.	47
Şekil 2.21 : WO _{3-x} ince filminin kronoamperometri grafiği.	48
Şekil 2.22 : ±1V uygulanarak alınan CA ölçümleri.	49
Şekil 2.23 : ±1V uygulanarak alınan CA ölçümleri sonunda 1. ve 100. çevrimin karşılaştırması.	50
Şekil 2.24 : Cam/ITO üzerine kaplı 1 M LiClO ₄ / PC elektrolitinde WO _{3-x} ince filminin (a) yeni renklendirilmiş ve (b) renklendirdikten 1,5 saat sonraki fotoğrafları.	51
Şekil 2.25 : Tungsten oksit ince filminin 1 M LiClO ₄ /PC içerisinde renklendirildikten hemen sonra ve 1,5 saat bekletildikten sonraki (a) 300-2500 nm aralığında ve (b) daha detaylı gösterimi olan (500-1000 nm aralığında) geçirgenlik-dalgaboyu grafiği.	52
Şekil 2.26 : P ve S, geliş düzlemine göreli yönelimleriyle tanımlanan doğrusal polarizasyonlardır.	53
Şekil 2.27 : İşlem görmemiş tungsten oksit ince filmin % geçirgenlik ve yansıma eğrileri (300-1000 nm).	54
Şekil 2.28 : WO _{3-x} ince filmin renkli ve saydam durumları için dalgaboyuna karşı (a, b) geçirgenlik, (c, d) yansıma ve soğurma (e, f) grafikleri.	55
Şekil 2.29 : Oda sıcaklığında hazırlanan tungsten oksit filminin (a) direkt ve indirekt (b) bant aralıkları.	57
Şekil 2.30 : 1 M LiClO ₄ / PC solüsyonunda WO _{3-x} ince filminin optik (a) geçirgenlik ve (b) absorbans spektrumları.	58
Şekil 2.31 : 1 M LiClO ₄ / PC solüsyonundaki WO _{3-x} ince filminin Nyquist grafiği ve eşdeğer devre çizimi.	60
Şekil 2.32 : Prototip Cam / ITO / WO _{3-x} / LiClO ₄ -PC-PMMA Jel Elektrolit / ITO / Cam katı EC cihaz yapısının şematik gösterimi ve renk değişiminin fotoğrafı.	61
Şekil 2.33 : Farklı tarama hızlarına (20-50 mV/s) sahip Cam / ITO / WO _{3-x} / LiClO ₄ -PC-PMMA Jel Elektrolit / ITO / Cam konfigürasyonundaki katı EC cihazın dönüşümlü voltametri grafiği.	62
Şekil 2.34 : Cam / ITO / WO _{3-x} / LiClO ₄ -PC-PMMA Jel Elektrolit / ITO / Cam konfigürasyonundaki katı elektrokromik cihazın izolasyon yapılarak 150 mV/s tarama hızındaki 600 çevrimlik ömür testinin dönüşümlü voltametri grafiği.	63
Şekil 2.35 : Çoklu çevrim için tasarlanan cihazın 600. çevrimdeki renkli ve saydam görüntüleri.	63
Şekil 2.36 : Cam/ITO/WO _{3-x} /LiClO ₄ -PC-PMMA Jel Elektrolit/ITO/Cam konfigürasyonundaki katı EC cihazın kronoamperometri ölçüm grafiği.	64

Şekil 2.37 : Üretilen tüm katmanları katı EC cihazının 300-1000 nm dalgaboyu arasında optik geçirgenlik spektrumları.	65
Şekil 2.38 : C-WO ₃ ve SCS-WO ₃ tozlarının X-ışını kırınım analizi.	68
Şekil 2.39 : SCS-WO ₃ tozunun SEM görüntüsü.	68
Şekil 2.40 : (a, b) SEM grafikleri (iç şekil: yan kesit görüntüleri) ve (c, d) sırasıyla SCS-WO ₃ ve C-WO ₃ ince filmlerin EDS spektrumları.	69
Şekil 2.41 : SCS-WO ₃ ve C-WO ₃ ince filmlerin 50 mV/s potansiyel tarama hızında CV karşılaştırılması (ekli şekil: 1 M LiClO ₄ /PC’de her biri için ± 1 V 60 s potansiyel tarama altında kronoamperometri grafiği, saydamlaşmış ve renkli durumların fotoğrafları ile birlikte).	70
Şekil 2.42 : Renkli ve saydam durumlar için SCS-WO ₃ ve C-WO ₃ ince filmlerinin optik geçirgenlik spektrumları.	71
Şekil 2.43 : Tüm katmanları katı ECD'nin şematik gösterimi (Cam/ITO/SCS-WO ₃ /Nafyon/ITO/Cam).	72
Şekil 2.44 : -2,6 V (renkli) ve +2,6 V (saydam) (60 s) uygulanan katı EC cihazın (Cam/ITO/SCS-WO ₃ / Nafyon/ITO/Cam) kronoamperometri eğrileri. ..	72
Şekil 2.45 : Tamamen katı hal ECD'nin optik geçirgenlik spektrumları (Cam/ITO/SCS-WO ₃ /Nafyon/ITO/Cam).	73
Şekil 2.46 : Cam/ITO/WO _{3-x} /Elektrolit/PANI/ITO cihazın katmanları.	74
Şekil 2.47 : Cam/ITO/WO _{3-x} /Li-PMMA-PC/PANI/ITO EC cihazın (a) farklı tarama hızlarındaki (50-100 mV/s) dönüşümlü voltametri ve (b) kronoamperometri grafikleri. (c) % Geçirgenlik-dalgaboyu eğrileri ve (d) renkli ve saydam durumlardaki cihaz fotoğrafları.	75
Şekil 2.48 : Cam/ITO/WO _{3-x} /Nafyon/PANI/ITO cihazın (a) farklı tarama hızlarındaki (50-100 mV/s) dönüşümlü voltametri grafiği, (b) 30 saniye sabit potansiyeldeki CA eğrileri ve (c) renkli ve renksiz durumlarda cihazın 300-1100 nm dalgaboyu aralığındaki % geçirgenlik eğrileri ve fotoğrafları.	76
Şekil 2.49 : Dielektrik ölçüm için hazırlanan Al/WO _{3-x} /Al sandviç yapısının oluşum aşamasının şematik olarak gösterimi.	78
Şekil 2.50 : Dielektrik ölçüm düzeneğinin (Al/WO _{3-x} /Al yapısı) fotoğrafı.	78
Şekil 2.51 : Kompleks dielektrik geçirgenliğin (a) gerçek kısmının ve (b) sanal kısmının WO _{3-x} ince film için çeşitli sıcaklıklarda frekansın bir fonksiyonu olarak değişimi.	82
Şekil 2.52 : Farklı sıcaklıklarda WO _{3-x} ince film için AC iletkenliğinin frekansa bağlı değişimi.	83



ELEKTRON DEMETİ BUHARLAŞTIRMA YÖNTEMİ İLE HAZIRLANMIŞ TUNGSTEN OKSİT İNCE FİMLER ÜZERİNE DETAYLI BİR ÇALIŞMA: ELEKTROKROMİK CİHAZ ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONLARI

ÖZET

Son yıllarda, akademik ve endüstriyel araştırmacılar, uygulama açısından hızla gelişen elektrokromik (EC) malzeme ve cihaz teknolojilerine gün geçtikçe artan bir ilgi duymaktadır. Elektrokromik cihazlar, uygulanan düşük voltajla renklerini tersinir olarak değiştirebilirler ve bu teknoloji, akıllı camlar, parlamayı önleyici araba dikiz aynaları, akıllı güneş gözlükleri, elektrokromik enerji depolama cihazları ve ekran uygulamaları gibi birçok alanda umut verici olması nedeniyle önem kazanmaktadır. En yaygın uygulama alanlarından biri olan elektrokromik pencereler (akıllı pencereler), odaya giren güneş ışığı miktarını ayarlayarak binalarda enerji tasarrufu sağlayan önemli bir teknoloji haline gelmiştir. Enerji tüketiminin önemli bir kısmı, yaklaşık yüzde kırktan fazlası binalarda ısıtma ve aydınlatmada kullanılmaktadır. Enerji verimliliği açısından binalarda akıllı cam sistemlerinin kullanılması iç mekân konforu ve az enerji tüketimi gibi avantajlar sağlamaktadır. Gelecekte artan bir talep ile mevcut cam sistemlerinin yerini, çoğunlukla elektrokromik olmak üzere akıllı cam sistemlerine bırakması beklenmektedir. Yüksek ticarileşme potansiyeli, enerjinin verimli kullanılması gibi sebeplerden dolayı özellikle tungsten oksit tabanlı elektrokromik cihazlara olan ilgi her geçen gün artmaktadır. Elektrokromik cihazın aktif tabakası olarak kullanılan tungsten oksit, gösterdiği üstün elektrokromik performansından dolayı, üzerinde en çok çalışılan malzemelerden biri olmuştur. Tersinir olarak renk değişiminin önemli olduğu ileri teknoloji sistemlerinde kullanım için yüksek optik modülasyonlu elektrokromik cihaz üretimi daha da önem kazanmaktadır. Bu tezin amacı, ticarileşmeye başlayan, yakın gelecekte farklı uygulama alanları bulacak olan ve gelecek vadeden tungsten oksit ince film tabanlı tersinir, kısmen hızlı yanıt süresine sahip, yüksek optik kontrastlı ve yüksek verimlilikte elektrokromik cihazların üretilmesi, karakterizasyonu ve geliştirilmesidir.

Ekonomik, homojen ve yüksek saflıkta elektrokromik ince film yapılarını üretmek, büyük ölçekte elektrokromik akıllı camlarda kullanımı ve gelecekteki uygulama alanları açısından önemlidir. Kaplama yöntemi ve kaplama parametreleri film kalitesini etkileyen en önemli unsurlardır. Bu çalışmada son yıllarda daha sık kullanılmaya başlanan ve fiziksel kaplama yöntemlerinden biri olan elektron demeti buharlaştırma yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntemin diğer yaygın kullanılan fiziksel yöntemlere göre üstünlüğü, toz numunelerden (genellikle pelet halinde) yüksek saflıkta ince filmlerin üretilmesi sayılabilir. Elektron demeti buharlaştırma yöntemi, hedef malzemeleri yüksek bir sıcaklığa kadar ısıtabilmekte ve ayrıca yüksek kaplama hızlarına ulaşmaya ve yüksek erime noktalı metalleri kolayca buharlaştırmaya olanak sağlamaktadır. Bu şekilde maliyeti yüksek hedef malzemesi alımı, kompozisyonun değiştirilememesi gibi zorluklar elimine edilebilirken, yüksek saflıkta ve kalitede ince filmler üretilmektedir.

Bu çalışmada amaç, anahtarlama hızı, renklenme etkinliği gibi parametreleri optimize edilen elektrokromik cihazlar için, elektron demeti buharlaştırma yöntemi ile homojen ve amorf tungsten oksit ince filmlerini oluşturmaktır. Kaplanan filmlerin elektriksel, optik ve elektrokimyasal ölçümleri ve katı kromojenik cihazda kullanımı incelenmiştir.

İlk aşamada ticari tungsten oksit tozu kullanılarak elektron demeti buharlaştırma yöntemi ile üretilen WO_{3-x} ince filmlerin XRD, SEM, EDS, AFM, NKD, EIS, CV ve CA ölçümleri ile yapısal, optik ve elektrokimyasal karakterizasyonları detaylı olarak incelenmiştir. X-ışını kırınım desenleri, filmlerin amorf olduğunu göstermektedir. Amorf tungsten oksit ince film yapısının elektrokromik cihazlarda kullanımı avantaj sağlamaktadır. Üretilen ince filmlerin kalınlıkları, profilometre ve SEM ölçümleri ile belirlenmiştir. Bütün karakterizasyonlarda, üç elektrotlu sistemde ve katı EC cihaz yapımında kullanılan WO_{3-x} filmlerin kalınlığı ~200 nm'dir. SEM ölçüm sonuçlarına göre e-demeti buharlaştırma yöntemi ile kaplanan filmler yüksek homojenliktedir. Optik, elektriksel ve elektrokimyasal karakterizasyonlar, akıllı sistemlerin farklı koşullarda kullanımı için önem taşımaktadırlar. Bu nedenle homojen ve amorf tungsten oksit ince filmlerin sıcaklığa bağlı elektriksel özellikleri, spektrofotometre ve NKD analizörü ile geniş bir spektrumda optik özellikleri incelenmiştir. DC tip elektriksel ölçümlerde incelenen tüm örnekler için omik bir davranış görülmüştür. Üç elektrot sisteminde ($LiClO_4/PC$ sıvı elektroliti kullanılarak) dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri ölçümleri ile tungsten oksit ince filmlerin elektrokromik özellikleri ayrıntılı olarak araştırılmıştır. Bu ölçümler neticesinde yapının kararlı olduğu, sırasıyla 10 ve 4 saniyelik renklenme ve saydamlaşma anahtarlama süresi gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu sistemde yapılan ömür testlerinde 100 çevrimin sonunda elde edilen CA eğrilerinde ciddi bir değişime rastlanmamıştır. Ayrıca hafıza etkisi incelendiğinde filmin rengini açık devrede ve oda şartlarında 1,5 saat koruduğu, bu süre sonunda yaklaşık % 1 optik geçirgenlik farkı oluştuğu görülmüştür. Optiksel ölçümler sonucunda 630 nm'de % 68,7 optik geçirgenlik farkı gözlemlenmiştir. Filmlerin renklenme verimliliği, 52,6 cm^2/C olarak hesaplanmıştır. Sonraki aşamada ticari tozlardan üretilen tungsten oksit filmler kullanılarak katı EC cihaz yapımına geçilmiştir. Üretilen katı cihazlar, geçirgen iletken elektrot olarak indiyum kalay oksit kaplı cam, katodik renklenen malzeme olarak tungsten oksit ve elektrolit olarak ise $LiClO_4-PC-PMMA$ bazlı iletken jel içermektedirler. Buna göre Cam /ITO/ WO_{3-x} /Jel Elektrolit/ITO/Cam sandviç yapısına sahip katı cihaz üretimi yapılmıştır. Katı cihazın elektrokimyasal ölçümleri $\pm 3,2$ V potansiyel aralığında test edilmiştir ve 630 nm dalga boyunda optik kontrastının yaklaşık % 48,1 olduğu görülmüştür. Ardından çoklu çevrim için tasarlanan cihazın ömür testi yapılarak cihazın renk değişiminin 600. çevrimde de tersinir olarak devam ettiği gözlemlenmiştir. Sonraki aşamada Cam/ITO/ WO_{3-x} /Elektrolit/PANI/ITO konfigürasyonunda olmak üzere $LiClO_4-PC-PMMA$ bazlı iletken jel ve Nafyon elektrolit kullanılarak farklı cihaz üretimleri yapılmıştır ve sırasıyla 124 cm^2/C ve 173 cm^2/C renklenme verimliliği elde edilerek cihaz performansında artış olmuştur.

EC cihazların yapımı için tungsten oksit tozu üretmek ekonomik açıdan önemlidir. Birçok yöntem arasında çözelti yanma sentezi (SCS) yöntemi, sahip olduğu avantajlar neticesinde öne çıkmaktadır. Bu yöntemin en büyük avantajı, nano boyutlu oksitlerin hazırlanmasındaki kolaylıktır. En fazla çalışılmış EC malzeme olan tungsten oksitin EC özellikleri üzerine kapsamlı araştırmalar yapılmış olmasına rağmen, akıllı cam uygulamaları için elektron demeti buharlaştırma yöntemi ile hazırlanmış tungsten oksit ince film çalışmaları sınırlı sayıdadır. Bu nedenle, EC cihazında kullanmak üzere

hazırlanan düzgün ve yüzeye iyi tutunan tungsten oksit ince filmler, kendi ürettiğimiz tungsten oksit tozundan e-demeti buharlaştırma yöntemi ile hazırlanmıştır. Yeni tozun ince filmlerin özellikleri üzerindeki etkisini gösterebilmek için, fiziksel ve morfolojik özellikleri, ticari tungsten oksit tozu ile hazırlanan ince film ile karşılaştırılmıştır. SCS yöntemi ile sentezlenen ve ticari tungsten oksit tozlarından e-demeti buharlaştırma yöntemi ile hazırlanan ince filmler (~150-200 nm) cam ve ITO kaplı cam altlıklar üzerine kaplanmış ve SEM görüntüleri filmlerin homojen ve düzgün yapıda olduğunu göstermiştir. Filmlerin EC özellikleri incelendikten sonra sentezlenen tungsten oksit tozu ile katı EC cihaz üretimi yapılmıştır. Yüksek optik geçirgenlik modülasyonuna (550 nm'de % 63) sahip Nafyon elektrolit ile hazırlanan ve tüm katmanları katı halde EC cihazının elektrokimyasal ve optik özellikleri incelenmiştir. Bu çalışma, EC aktif tabaka için çözelti yanma sentezi yöntemiyle sentezlenen nano boyutlu, yüksek saflıkta tungsten oksit tozundan üretilen ince filmlerin ayrıntılı olarak incelenmesinde öncü çalışmalardan biridir. Böylece bu çalışma istenilen boyutta ve kompozisyonda tozların sentezlenmesine olanak sağlayan SCS yöntemiyle sentezlenmiş tungsten oksit tozunun kullanımını mümkün kılan ve e-demeti buharlaştırma yöntemi ile hazırlanan filmlerle daha ekonomik, enerji verimli EC aktif malzeme ve cihazlarının geliştirilmesi ve tasarlanması için bir temel sağlamaktadır.

En son aşamada ticari tungsten oksit tozu kullanılarak elektron demeti buharlaştırma ile hazırlanan ince filmlerin dielektrik özellikleri farklı sıcaklıklarda frekansa bağlı incelenerek yapı hakkında daha detaylı araştırma yapılmıştır.

Deneysel sonuçlar, kaplanan filmlerin yapılarının çok düzgün ve homojen olmasından dolayı hem katı hem de sıvı elektrolit ile hazırlanan elektrokromik cihazların başlangıçta çok saydam olduğunu ve yapılarına rahat iyon girmesi nedeniyle mükemmel optik modülasyon ve renklenme etkinliği sergilediklerini göstermiştir. Ortaya çıkan en önemli bulgulardan biri, elektron demeti buharlaştırma yöntemi ile hazırlanmış tungsten oksit ince film tabanlı elektrokromik cihazların, diğer kaplama yöntemlerine göre göreceli olarak üstün performans göstermesidir. Bu nedenle, renk değişimi davranışının mükemmel tersinir olması elektrokromik enerji depolama cihazlarında ve gelecekteki birçok uygulama alanında kullanım için önemli olmaktadır.

Bu tez, elektron demeti buharlaştırma yöntemi ile kaplanmış ince, homojen ve düzgün tungsten oksit film tabanlı katı elektrokromik cihazlara yönelik kapsamlı ve ayrıntılı bir çalışmadır. Ticarileştirmeye aday ve yüksek performanslı prototip elektrokromik cihazlar üretilmiş ve detaylı olarak karakterize edilmiştir. Bu çalışma, her geçen gün ticarileşme oranı artan akıllı cihazların mevcut ve gelecekteki uygulamaları için bir temel oluşturmaktadır.



A DETAILED STUDY ON TUNGSTEN OXIDE THIN FILMS PREPARED BY ELECTRON BEAM EVAPORATION METHOD: ELECTROCHROMIC DEVICE PREPERATION AND CHARACTERIZATIONS

SUMMARY

In recent years, academic and industrial researchers have shown an increased interest in electrochromic (EC) materials and related device technologies that are rapidly developing in terms of application. Electrochromic devices change their color reversibly in response to an applied low voltage and this technology is becoming important due to promising applications in many areas such as smart windows, anti-glare car rear-view mirrors, smart sunglasses, electrochromic energy storage devices and display applications. Electrochromic windows (smart windows) become an important technology that provides energy efficiency in buildings by adjusting the amount of sunlight entering the room. A significant part of energy consumption, about more than forty percent, is used for heating and lighting in buildings. In terms of energy efficiency, the use of smart glass systems in buildings provides advantages such as indoor comfort and low energy consumption. It is expected that the current glass systems will be replaced by smart glass systems, mostly electrochromic, with an increasing demand in the future. Due to the high commercialization potential and efficient use of energy, interest in tungsten oxide based electrochromic devices is increasing day by day. Tungsten oxide, which is used as the active layer of the electrochromic device, has been one of the most studied material due to its superior electrochromic performance. The production of high optical modulation electrochromic devices for use in advanced technology systems where reversible color change is important is gaining even more importance. The objective of this thesis is the production, characterization and development of tungsten oxide thin film based reversible, having relatively fast response time, high optical contrast and high efficiency electrochromic devices that have started commercialization and will find different application areas in the near future.

Producing economical, homogeneous and high-purity electrochromic thin film structures is important for large-scale use in electrochromic smart glasses and future application areas. The coating method and coating parameters are the most important factors affecting the film quality. In this study, electron beam evaporation method, which is one of the physical coating methods that has been used more frequently in recent years, was applied. The advantage of this method over other commonly used physical methods is the production of high purity thin films from powder samples (usually in pellet form). The electron beam evaporation method is able to heat the target materials to a high temperature and also allows to achieve high coating rates and to easily evaporate metals with high melting points. In this way, while thin films with high purity and quality can be produced, the difficulties can be eliminated such as costly target material purchase and the inability to change the composition.

The aim of this study is to form homogeneous and amorphous tungsten oxide thin films by electron beam evaporation method for electrochromic devices whose parameters such as switching speed and coloration efficiency are optimized. Electrical, optical and electrochemical measurements of the coated films and their use in solid chromogenic device were investigated.

In the first stage, XRD, SEM, EDS, AFM, NKD, EIS, CV and CA measurements and structural, optical and electrochemical characterizations of WO_{3-x} thin films produced by e-beam evaporation method using commercial tungsten oxide powder were investigated in detail. X-ray diffraction patterns show that the films are amorphous. The use of amorphous tungsten oxide thin film structure in electrochromic devices provides an advantage. The thickness of the thin films was determined by profilometry and SEM measurements. WO_{3-x} films that are used in all characterizations of three-electrode system and solid EC device construction have thickness of ~200 nm. According to the SEM measurement results, films coated with e-beam evaporation method have high homogeneity. Optical, electrical and electrochemical characterizations are important for the use of smart systems in different conditions. For this reason, temperature-dependent electrical properties of homogeneous and amorphous tungsten oxide thin films, optical properties of a wide spectrum were investigated by spectrophotometer and NKD analyzer. An ohmic behavior was observed for all samples examined in DC type electrical measurements. Electrochromic properties of tungsten oxide thin films were investigated in detail by cyclic voltammetry and chronoamperometry measurements in a three-electrode system (using LiClO_4/PC liquid electrolyte). As a result of these measurements, it was observed that the structure was stable and showed a coloration and bleaching response time of 10 and 4 seconds, respectively. In the life tests performed on this system, no significant change was observed in the CA curves obtained at the end of 100 cycles. In addition, when the memory effect was examined, it was observed that the film retained its color for 1.5 hours in open circuit and room conditions, and at the end of this period, an optical transmittance difference of about 1 % occurred. As a result of the optical measurements, 68.7 % optical transmittance difference was observed at 630 nm. The coloration efficiency of the films was calculated as $52.6 \text{ cm}^2/\text{C}$. In the next step, solid EC device construction was made by using tungsten oxide films produced from commercial powder. The produced solid devices contain indium tin oxide coated glass as transparent conductive electrode, tungsten oxide as cathodic coloring material and $\text{LiClO}_4\text{-PC-PMMA}$ based conductive gel as electrolyte. Accordingly, solid device with Glass /ITO/ WO_{3-x} /Gel Electrolyte/ITO/Glass sandwich structure was produced. Electrochemical measurements of the solid device were tested in the potential range of $\pm 3.2 \text{ V}$, and the optical contrast at a wavelength of 630 nm was found to be approximately 48.1 %. Then, the life test of the device designed for multiple cycles was carried out and it was observed that the color change of the device continued reversibly in the 600th cycle. In the next stage, different devices with high performance were produced using $\text{LiClO}_4\text{-PC-PMMA}$ based conductive gel and Nafion electrolyte in Glass/ITO/ WO_{3-x} /Electrolyte/PANI/ITO configuration, and the coloration efficiency of $124 \text{ cm}^2/\text{C}$ and $173 \text{ cm}^2/\text{C}$ was achieved, respectively.

It is economically important to produce tungsten oxide powder for the construction of EC devices. Among many methods, the solution combustion synthesis (SCS) method stands out as a result of its advantages. The biggest advantage of this method is the ease of preparation of nano-sized oxides. Despite extensive research on the EC properties of tungsten oxide that is the most studied EC material, studies of tungsten

oxide thin films coated with e-beam evaporation method for smart glass applications are limited. Therefore, smooth and well-adhering tungsten oxide thin films prepared for use in the EC device were prepared by e-beam evaporation from the produced tungsten oxide powder. In order to show the effect of the new powder on the properties of thin films, its physical and morphological properties were compared with the thin film prepared with commercial tungsten oxide powder. Thin films (~150-200 nm) were coated on glass and ITO coated glass substrates by e-beam evaporation method from synthesized and commercial tungsten oxide powder. SEM images showed that the films were homogeneous and uniform. After examining the EC properties of the prepared thin films, solid EC device was produced with synthesized tungsten oxide powder. Electrochemical and optical properties of the EC device prepared with Nafion electrolyte with high optical transmittance modulation (63 % at 550 nm) and all layers in solid state were investigated. This study is one of the pioneering studies in the detailed investigation of thin films produced from nano-sized, high-purity tungsten oxide powder synthesized by solution combustion synthesis method for the electrochromic active layer. Thus, this study provides a basis for the development and design of more economical, energy efficient EC active materials and devices with films prepared by the e-beam evaporation method, which enables the use of tungsten oxide powder synthesized by the SCS method, that allows the synthesis of powders of the desired size and composition.

In the last step, the dielectric properties of the films prepared by electron beam evaporation using commercial tungsten oxide powder were investigated, and more detailed research was carried out on the structure.

Experimental results have shown that electrochromic devices prepared with both solid and liquid electrolytes are initially very transparent because the structures of the coated films are very smooth and homogeneous, and they exhibit excellent optical modulation and coloration efficiency due to easy ion penetration into their structures. One of the most important findings is that tungsten oxide thin film-based electrochromic devices prepared by electron beam evaporation method show relatively superior performance compared to other coating methods. Therefore, excellent reversibility of the color change behavior is important for use in electrochromic energy storage devices and many future applications.

This thesis is a comprehensive and detailed study of solid electrochromic devices based on thin, homogeneous and uniform tungsten oxide thin film coated by electron beam evaporation method. Prototype electrochromic devices that are candidates for commercialization and high performance were produced and characterized in detail. This study provides a basis for the current and future applications of smart devices, whose commercialization rate is increasing day by day.



1. GİRİŞ

Renk değiştiren maddeler bilimsel olarak kromojenik olarak adlandırılır ve çevresel koşullardaki (sıcaklık, ışık değişimi gibi) değişikliklere veya uyarıcılara tepki olarak renklerini tersine çevrilebilir şekilde değiştirebilirler. Bu malzemelerin renk değiştirmesini sağlayan teknik olay, elektronlar arasında kimyasal bağların bölünmesi veya molekül içinde meydana gelen değişiklikler gibi uyarının neden olduğu elektron dengesindeki bir değişiklikle açıklanabilir. Bu durumun sonucunda da optik özelliklerin (yansıma, absorpsiyon veya geçirgenlik gibi) değişmesi meydana gelmektedir. Uyarın sona erdiğinde, malzeme orijinal elektronik durumuna dönerek en baştaki optik özelliklerini, dolayısıyla ilk renk veya şeffaflığını yeniden kazanır. Birçok doğal bileşik kromizm sergilemektedir ve günümüzde spesifik kromik özelliklere sahip birçok yapay bileşik sentezlenmiştir. Kromik malzemeler, dış uyarınlara tepki verip bunun sonucunda renkte değişiklik gösterdiklerinden bu malzemeler, optik özelliklerin değiştirilmesine neden olan enerji kaynağına göre kategorilerde gruplandırılırlar [1]. Buna göre;

- Fotokromik malzemeler, ışığın etkisiyle optik özelliklerde (renkte) tersinir bir değişiklik gösteren maddelerdir [2].
- Termokromik malzemeler, sıcaklığa bağlı olarak renklerini değiştirirler. Bu nedenle, termokromik malzemenin optik spektrumu, çevre sıcaklığına duyarlıdır [3].
- Elektrokromik (EC, electrochromic) malzemeler, bir elektrik alanının uygulanması üzerine optik özelliklerini değiştiren malzemelerdir [4].
- Piezokromik malzemeler, belirli bir basınç uygulaması ile renk değiştirebilen malzemelerdir [5].
- Halokromik malzemeler, pH değişiklikleri meydana geldiğinde renk değiştiren malzemelerdir [5].

- Mekanokromik malzemeler, uygulanan gerilimler ve/veya deformasyonlar nedeniyle renk değiştiren malzemelerdir [6, 7].
- Kemokromik malzemeler, belirli bir kimyasal ortama maruz kaldığında renk değiştiren malzemelerdir [7].
- Solvatokromik malzemeler, solvatokromizmlı kromojenik malzeme turleridir ve solvatokromizm, kimyasal bir maddenin çözücü polaritesindeki bir değişiklik nedeniyle renk değiştirme yeteneğidir [8].
- Manyetokromik malzemelerde ise manyetik alan bu malzemelerin rengini değiştiren uyarıcı olmaktadır [5].
- Gazokromik malzemeler, bir gaza maruz kaldığında optik özelliklerde veya renkte tersine çevrilebilir değişiklik gösterirler. Bu malzemeler, gaz sensörlerinde kullanım için umut verici bir potansiyel sergilemektedirler [9].

Termokromik ve fotokromik cihazlar, ortamda meydana gelen değişikliklere tepki veren pasif cihazlar olurken, elektrokromik cihazlar ise elektrik alanının uygulanması üzerine renk değiştiren aktif cihazlardır [10]. Kromojenik malzemeler, birçok yeni malzeme türüyle sürekli artmaktadır. Bu teknoloji camlar, aynalar, şeffaf ekranlar gibi birçok çeşitli uygulamada kullanışlı olmaktadır [11].

İleri teknolojiler sayesinde, son yıllarda yeni fonksiyonel cihazlar geliştirilmiştir. Bu yeni teknolojilerin kullanımı için, elektrokromik cihazların imalatı mükemmel bir örnek oluşturmaktadır [12]. Elektrokromik malzemeler, uygulanan küçük bir elektrik gerilimi altında optik özelliklerini değiştirirler ve bu ilk olarak 1960'ların sonunda S.K. Deb tarafından keşfedilmiştir. Elektrokromik bir malzemenin optik özellikleri tersine çevrilebilir olmalıdır. Bu nedenle, uygulanan gerilimin polaritesi değiştiğinde, malzeme orijinal durumuna tekrar geri dönmelidir [11, 13, 14].

EC cihazlar, geniş alanlarda kullanılabilen anahtarlama cihazları için günümüzde popüler bir teknoloji olmaktadır. Elektrokromik teknolojiler için çok sayıda uygulama tasarlanmıştır ve bazıları için prototip cihazlar geliştirilmiştir. Bu uygulamalar arasında EC bilgi ekranları, değişken yansımali aynalar, değişken geçirgenlikte pencereler ve değişken emisyonlu yüzeyler sayılabilmektedir. Bunlara ek olarak pil şarj durumu göstergeleri olarak elektrokromik şeritler, elektrokromik güneş gözlükleri, otomobiller için dikiz aynaları, yeniden kullanılabilir fiyat etiketleri,

koruyucu gözlükler, kontrol edilebilir uçak kanopileri, ofisler için parlama azaltma sistemleri ve kamuflaj malzemeleri gibi EC uygulamaları da vardır. Elektrokromik malzemeler özel ekranlar, elektronik kitaplar, kağıt benzeri ve afiş ekranları gibi uygulamalarda da kullanım alanlarına sahiptir. Bunlara ek olarak, elektrokromik mürekkeplerin tekstilde de uygulamaları mevcuttur. Günümüzde elektrokromik malzemelerde, özellikle gece sürüş güvenliği için parlamayı algılayan ve bunu otomatik olarak ayarlayabilen dinamik yansıma önleyici aynalar piyasanın büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Genel olarak elektrokromik teknolojilerin çoğu, bina ve otomotiv pencereleri, aynalar ve cam uygulamaları için geliştirilmektedir [1, 4, 10, 15, 16].

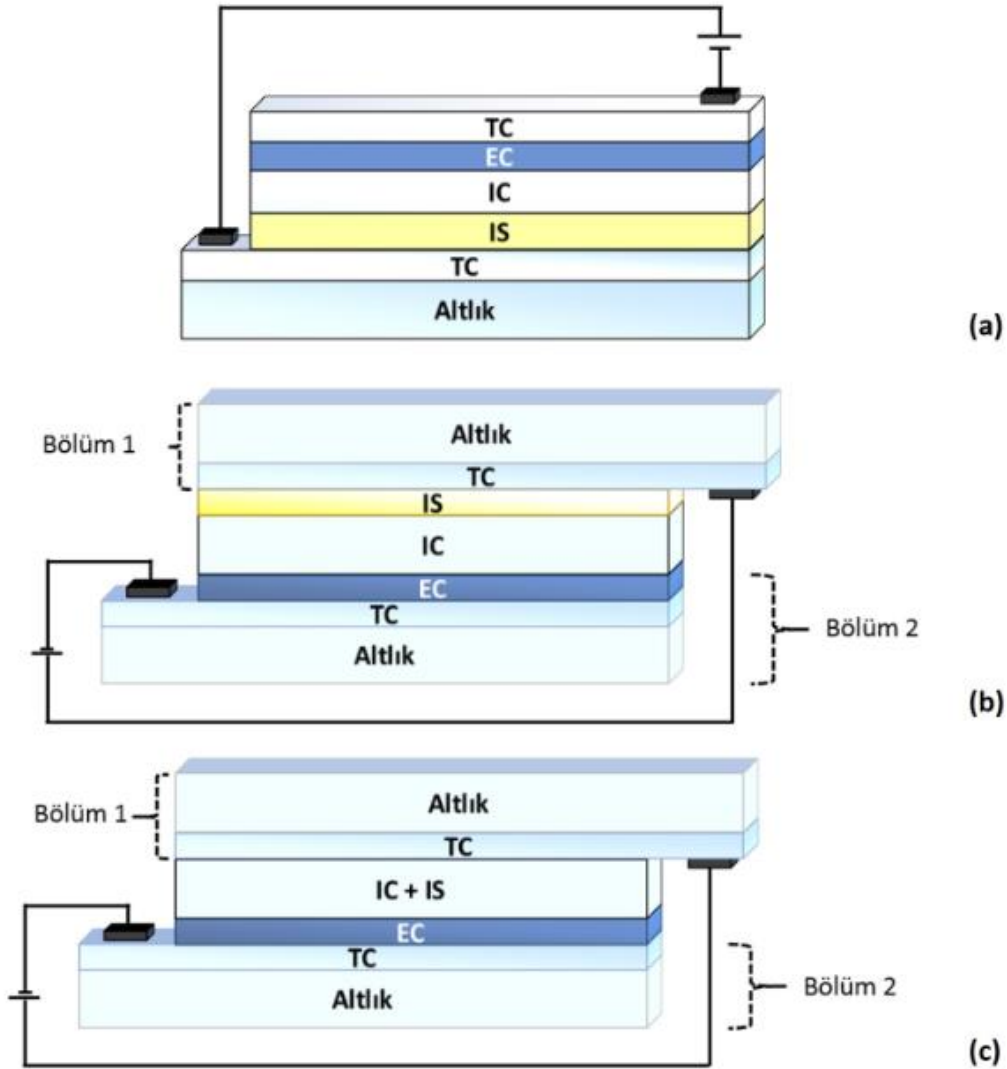
Son zamanlarda enerji tasarrufu gün geçtikçe önemli hale gelmektedir ve toplam birincil enerjinin % 40'ından fazlasının soğutma, ısıtma, havalandırma ve diğer elektrikli aletler için kullanılmasından dolayı binalarda enerji korunumuna artan bir talep olmaktadır [17–19]. Bu nedenle son yıllarda akademik ve endüstriyel araştırmacılar, mükemmel iç mekân konforuna sahip enerji verimli binalar için pencere ve cam cephelerde uygulama açısından hızla gelişen ve ticarileşen elektrokromik malzemeler ve bunlarla ilgili cihaz teknolojileri ile daha fazla ilgilenmeye başladılar [20, 21]. Güneş enerjisi ve görünür ışığın kontrol edilebilir geçirgenliğine izin veren elektrokromik camlar - bu tür camlar çoğunlukla "akıllı" olarak adlandırılır - ile enerji verimliliğine ulaşmak mümkündür [20]. Dinamik olarak güneş ışınımını kontrol eden akıllı pencereler, binalarda önemli hale gelmektedir. Bu dinamik cam sistemleri, kışın ısıtma ve yazın soğutma ihtiyacını azaltarak termal koşulların kontrolünde çok önemli bir rol oynamaktadırlar [18, 22]. Başka bir deyişle, bir binanın akıllı penceresindeki elektrokromik cam (pencereler ve cam cepheler), günün güneşli saatlerinde güneş ışığını dışarıda tutan koyu renge geçerek sıcak dönemlerde soğutma için enerji tüketimini azaltmaktadır. 2017'de yapılan bir çalışmaya göre, elektrokromik camlar, genellikle eski binalarda bulunan tek camlı pencere sistemlerine kıyasla yaklaşık % 40 tasarruf sağlamaktadırlar [23].

1.1 Elektrokromik Cihaz Yapısı ve Çalışma Prensibi

Elektrokromik cihazların şematik gösterimleri Şekil 1.1'de yer almaktadır. Şekil 1.1a'dan görülebileceği gibi, monolitik EC cihazı, beş katmanın tek bir altlık üzerine yerleştirilmesinden oluşur. Monolitik EC cihaz yapısında tek bir altlık üzerine aynı

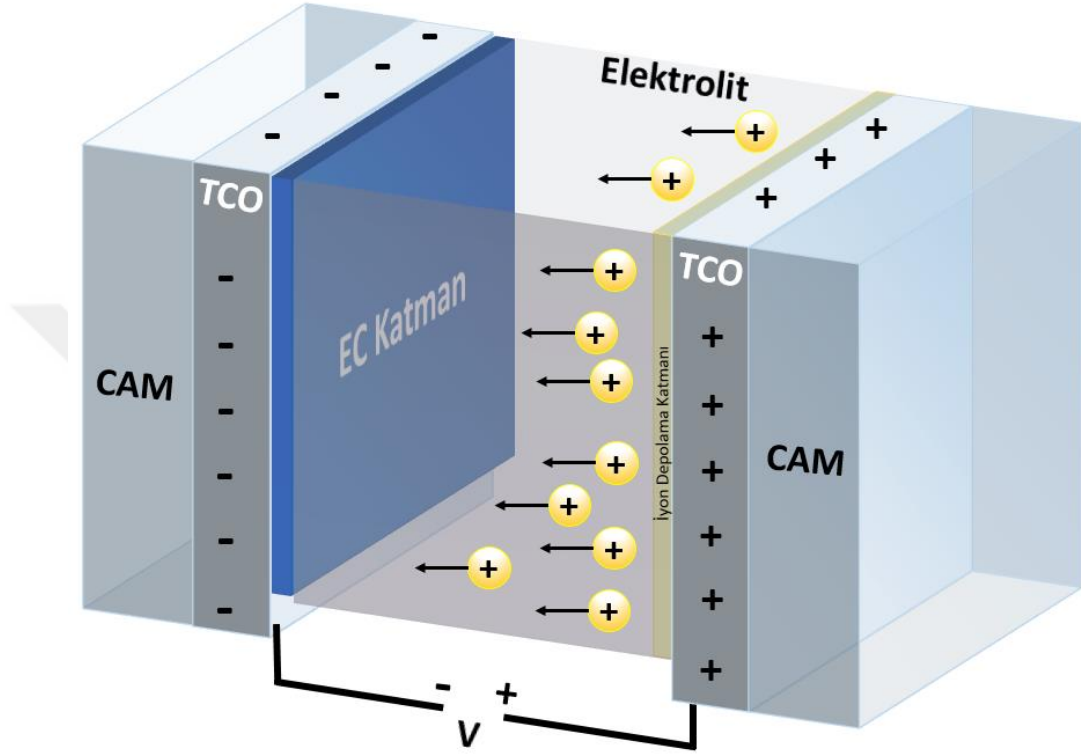
şartlarda tek parça üretilebilirken, her katmanın entegre bir parça olarak ayrı ayrı optimize edilmesi zordur. Şekil 1.1b'de gösterilen TC / EC / IC / IS / TC yapısı "simetrik" hücre olarak adlandırılır. Burada EC, IC, IS, TC sırasıyla elektrokromik katmanı (electrochromic layer), iyon iletkeni (ion conductor), iyon depolama katmanı (ion storage layer) ve saydam iletkeni (transparent conductor) temsil etmektedir.

Şekil 1.1c, ara bileşen IC katmanının da IS rolünü oynadığı TC / EC / IC-IS / TC yapısına sahip "asimetrik" hücreyi (veya "yarım" hücreyi) göstermektedir. "Asimetrik" hücrenin avantajı, geçiş metal oksitlerinin elektrokimyasal testi ve optimizasyonu için kullanılmasıdır. Sandviç ECD tasarımlarında (Şekil 1.1b ve c), bölüm 1 ve bölüm 2 ayrı ayrı hazırlanır ve elektrolit ile birleştirilir [24].



Şekil 1.1 : Elektrokromik cihazların şematik gösterimi: (a) monolitik tamamı katı ince film EC cihaz, (b) "simetrik" ve (c) "asimetrik" sandviç EC cihaz tasarımı. EC, IC, IS, TC sırasıyla elektrokromik katmanı, iyon iletkeni, iyon depolama katmanı ve saydam iletkeni temsil etmektedir.

Şekil 1.2 üst üste beş katmana sahip standart EC cihazının (TCO / EC Katman / Elektrolit / İyon Depolama Katmanı / TCO) renklenmesini gösterir. Altlık olarak en sık kullanılan malzeme ise camdır [21]. Saydam iletken oksit (TCO - Transparent Conductive Oxide) cam üzerine kaplanan ilk tabakadır ve indiyum kalay oksit (ITO – Indium Tin Oxide) bu tabaka için en yaygın olarak kullanılan malzemedir.



Şekil 1.2 : Standart bir EC cihaz yapısının renklenmesinin şematik gösterimi.

EC malzeme, iyonları ve elektronları aynı anda iletmek için üst üste binen katmanların ikinci katmanıdır. Üçüncü katman, elektrokromik bir film ile temas halinde olan saf iyon iletkeni olan bir elektrolittir. İyonları depolamak veya serbest bırakmak için, karşıt elektrot filmi adı verilen dördüncü katman kullanılır. Sonuncusu ise yine cam alt tabaka üzerinde olan beşinci katman TCO'dur. TCO katmanları arasında uygulanan voltajla dağıtılmış bir elektrik alanı oluşturulur ve bu şekilde iyonlar EC filmine eşit olarak taşınır [13, 25, 26].

Adından da anlaşılacağı gibi şeffaf iletken filmler esasen saydam iletken oksit adı verilen optik olarak şeffaf ve elektriksel olarak iletken malzemelerden üretilir. TCO filmleri, optoelektronik ve güneş pillerindeki uygulamaları nedeniyle önemli bir malzeme sınıfıdır [27]. TCO'lar, yüksek elektrik iletkenliği ile birlikte görünür spektral aralıkta yüksek bir optik geçirgenlik gösterirler. Bu malzemeler indiyum, kadmiyum,

kalay ve çinko gibi metallerin oksitlerinden oluşur. İndiyum kalay oksit (ITO), günümüzde en yaygın kullanılan TCO'dur ve güneş pilleri, sıvı kristal ekranlar (LCD'ler), e-kağıtlar, dokunmatik paneller ve ışık yayan diyotlar (LED'ler) gibi çeşitli uygulamalarda yer almaktadır [28].

Bununla birlikte indiyumun az bulunurluğu ve deformasyon altında ortaya çıkan kırılma sorunları, gelecekteki cihazlar için alternatif malzemeler bulmaya ihtiyaç duyulmasına neden olmuştur. Araştırmalarda yüksek şeffaflık ve iletkenliğe sahip bir elektrot arayışı önemli olmaktadır [29]. Umut verici alternatifler, alüminyum katkılı çinko oksit (AZO) ve galyum katkılı çinko oksittir (GZO). Bu ikisinden en iyi aday, doğada bol olması, düşük maliyetli olması, toksik olmaması ve ITO ile karşılaştırılabilir mevcut elektrik direnci nedeniyle AZO'dur [28].

Şeffaf iletken elektrotlar yapmak için karbon nanotüp (CNT), grafen, metalik teller ağı, metal ızgaralar ve hibrit elektrotları benimsemeye yönelik çabalar hayata geçirildi. Geniş en boy oranlarına sahip Ag nanotellerinin, ITO ile rekabet edebilecek en umut verici adaylardan biri olduğu bildirilmiştir [29].

ITO, güçlü fiziksel ve kimyasal etkileşim, düşük çalışma sıcaklığı ve havada güçlü termal kararlılık (500 °C'ye kadar) gibi özelliklere sahiptir. Bundan dolayı da ITO'nun kullanım alanı çok geniştir. Bu özellikler, ITO'yu optoelektronik cihazlar, kızılötesi reflektörler, yansıma önleyici kaplamalar, ince film dirençleri, düz panel ekranlar, güneş pilleri ve organik ışık yayan diyotlar gibi birçok uygulamalar için iyi aday haline getirmektedir [27].

Ağır katkılı geniş bant aralıklı iletken oksitlerden oluşan ince filmler, elektrokromik cihazlarda yaygın olarak kullanılırlar. Bu malzemeler arasında $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Zn}$, $\text{ZnO}:\text{Al}$, $\text{ZnO}:\text{Ga}$, $\text{ZnO}:\text{In}$, $\text{ZnO}:\text{Si}$, $\text{ZnO}:\text{B}$, $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO), $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ve $\text{TiO}_2:\text{Nb}$; katkı seviyeleri tipik olarak birkaç atomik yüzdendir. ITO filmleri yaygın olarak kullanılmaktadır, ancak biriktirilmesi dikkatli süreç kontrolü gerektirir. $\text{ZnO}:\text{Al}$ ve $\text{ZnO}:\text{Ga}$ filmleri benzer optik ve elektriksel özelliklere ulaşabilir ancak daha sıkı proses denetimi gerekme eğilimindedir ve iyi FTO ve $\text{TiO}_2:\text{Nb}$ filmleri sıcak cam üzerine yerleştirilmelidir. Kısacası, her tür şeffaf iletken oksit film belirli zorluklar gösterir ve bu nedenle elektrokromik tabanlı ve diğer cihazlar için en iyi seçeneği bulmak her zaman kolay olmamaktadır [10].

Ayrıca, gelecekteki TCO'ya gerilebilirlik ve katlanabilirlik gibi daha karmaşık işlevler kazandırmak için alternatif alt tabakalar geliştirilmelidir. Geleneksel esnek şeffaf iletken elektrotlara, polietilen tereftalat (PET), poliimid (PI) veya polikarbonat (PC) örnek olarak verilebilmektedir [29].

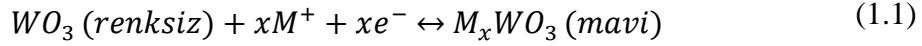
Elektrokromik film, EC cihazda meydana gelen renklenme ve saydamlaşma değişiklikleri için önemli bir katmandır. Kısmen daha kısa bir anahtarlama süresi elde edebilmek için yüksek optik modülasyona, yüksek renklenme verimliliği (CE, coloration efficiency) değerine ve döngüsel dayanıklılığa, yüksek elektronik iletkenliğe ve iyonik iletkenliğe sahip olması gerekir. Elektrokromik cihazda yer alan iyon depolama film katmanı ise, iyonları depolamak ve ayrıca elektrik yük dengesini korumak için bir “karşıt elektrot” görevi görmektedir [30].

Katodik renklenme, Ti, Nb, Mo, Ta ve W oksitlerinde bulunur ve tungsten oksit en kapsamlı olarak çalışılmıştır. Anodik renklenme, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh ve Ir oksitlerinde bulunur ve en detaylı araştırılanlar ise nikel oksit ve iridyum oksittir. Bunların yanı sıra vanadyum, pentoksitin (V^{5+} ile) farklı dalga boyu aralıklarında anodik ve katodik elektrokromizm sergilemesi, dioksitin (V^{4+} ile) ise anodik elektrokromizm göstermesi bakımından istisnai bir durumdur [4].

Elektrokromik malzemeler, inorganik (örneğin, WO_3 , V_2O_5 , NiO ve Prusya mavisi) ve organik sistemleri (örneğin, viyolojen, polianilin (PANI) ve poli(3,4-etilendioksitiyofen)) içerir [31]. İletken polimer filmler, EC cihazlarda yaygın olarak kullanılmaktadır ve bu polimerler kolayca sentezlenebilir, ince filmler halinde işlenebilir ve optik özellikleri yapısal modifikasyonlarla ayarlanabilir. Çeşitli iletken polimerler arasında polianilin, benzersiz optik özellikleri ve yüksek çevresel kararlılığı nedeniyle araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Lökoeemeraldin bazı (sarı), zümrüt tuzu (yeşil), zümrüt bazı (mavi) ve pernigranilin bazı (mor) olmak üzere farklı renklere sahip dört redoks durumuna sahiptir. Lökoeemeraldin bazından zümrüt tuzuna dönüşüm, düşük tarama potansiyeli altında oldukça tekrarlayıcıdır ve görünür ışık bölgesinde renk kontrastı yüksektir. Polianilin'in bir elektrokromik malzeme olarak ticari kullanımının önündeki ana engel, bu polimerin sadece düşük pH değerlerine sahip sulu çözeltilerde elektroaktiviteye sahip olmasıdır [32]. İnorganik elektrokromik malzemeler ise yüksek döngü, iyi termal ve kimyasal kararlılık ve uzun dayanıklılık gibi organik moleküller veya polimerik malzemelere göre bazı önemli avantajlara sahiptirler ve bu nedenle ticarileşmenin en başlarında yer alırlar [33]. Bu malzemeler

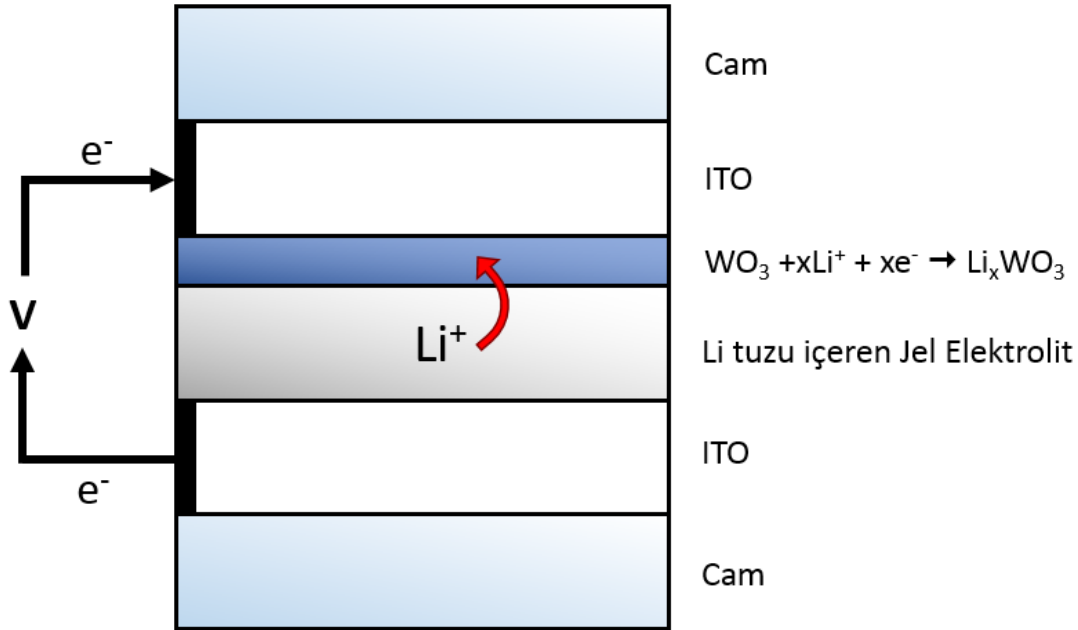
arasında yaygın olan ve en iyi inorganik elektrokromik malzeme olarak bilinen WO₃ uzun yıllar boyunca büyük ilgi görmüştür. Ayrıca, tungsten bronzlarında tersine çevrilebilir renk değişiklikleri yaklaşık olarak 100 yıldan fazla süredir incelenmektedir [30].

Tungsten oksitin elektrokromik davranışı, WO₃ / elektrolit arayüzündeki redoks reaksiyonları nedeniyle oluşur ve aşağıdaki gibi ifade edilebilmektedir (denklem 1.1);



burada M⁺ ; H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺,... ve e⁻ ; elektronları temsil etmektedir [13, 34].

Li⁺ içeren WO₃ film ve jel elektrolit ile asimetrik bir EC cihazın (Cam/ITO/WO₃/Jel Elektrolit/ITO/Cam) renklendirilmesine örnek Şekil 1.3'te şematik olarak gösterilmiştir [35]. Buradan da görüldüğü gibi, voltaj uygulandığında, iyonlar elektrolitten elektrokromik katmana hareket ederler.



Şekil 1.3 : Asimetrik bir elektrokromik cihazın renklendirme süreci.

EC malzemelerin genel olarak avantajları:

- çok düşük anahtarlama voltajına (1-5 V) sahip olması,
- yalnızca anahtarlama sırasında güç gerektirmesi,
- ve uzun süreli belleğe (12-48 saat) sahip olması

şeklinde sıralanabilir [11, 36].

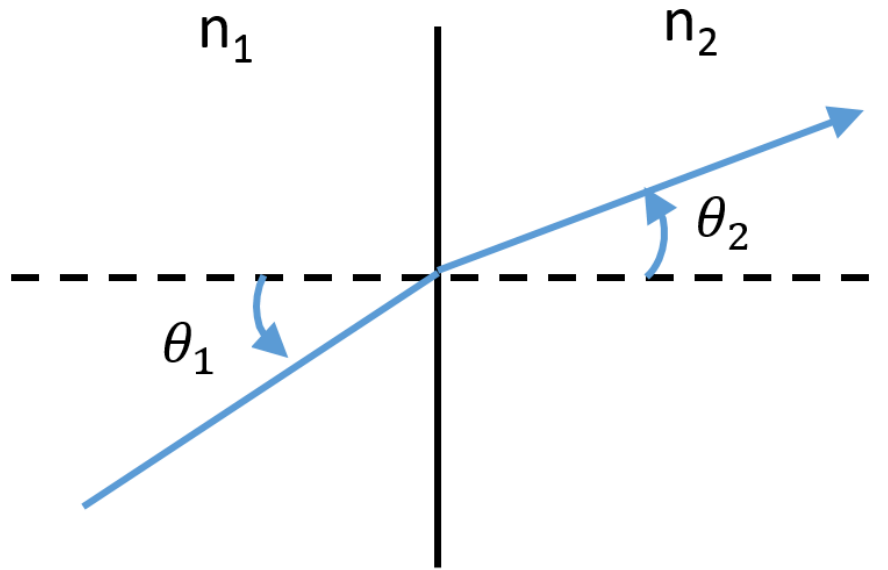
Elektrokromik akıllı camın yukarıda sayılan avantajlar içerisinde en önemli olanı ise sadece anahtarlama sırasında güç gerektirmesidir [37]. Buna ek olarak elektrokromik cihazın renk değişikliğinden sonra rengi, güç kullanımı çok az iken veya güç hiç kullanılmadan da devam eder, bu duruma ise "hafıza etkisi" adı verilir [38].

1.1.1 Optik kaplama teorisi

Bir ince film sisteminin spektral geçirgenlik ve yansıtma değerlerinin ölçülmesi, ince film spektroskopisindeki standart görevlerdir. İnce bir film sistemine çarpan elektromanyetik dalga, önce ince film yüzeyi ile temas eder. Bu nedenle, ince film spektrumlarını anlamamanın ilk adımı, yüzeylerde ve arayüzlerde elektromanyetik dalga ile ne olduğunu anlamaktır. Optik kaplamaları anlamak için Fresnel kırılma ve yansıtma denklemlerini anlamak gerekir. Kırılma, bir optik ortamdan diğerine geçerken dalganın yayılma yönündeki değişiktir ve Snell'in kırılma yasası (denklem 1.2) ile açıklanır:

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (1.2)$$

Burada n_1 gelen ortamın kırılma indisi, θ_1 gelen ışının açısı, n_2 kırılan/yansıyan ortamın indisi ve θ_2 kırılan/yansıyan ışının açısıdır (Şekil 1.4). Gelen ışın, kırılan ışın ve yüzey normali eş düzlemlidir. Bir dizi paralel arayüz boyunca yayılırken, $n \sin \theta$ miktarı korunur.

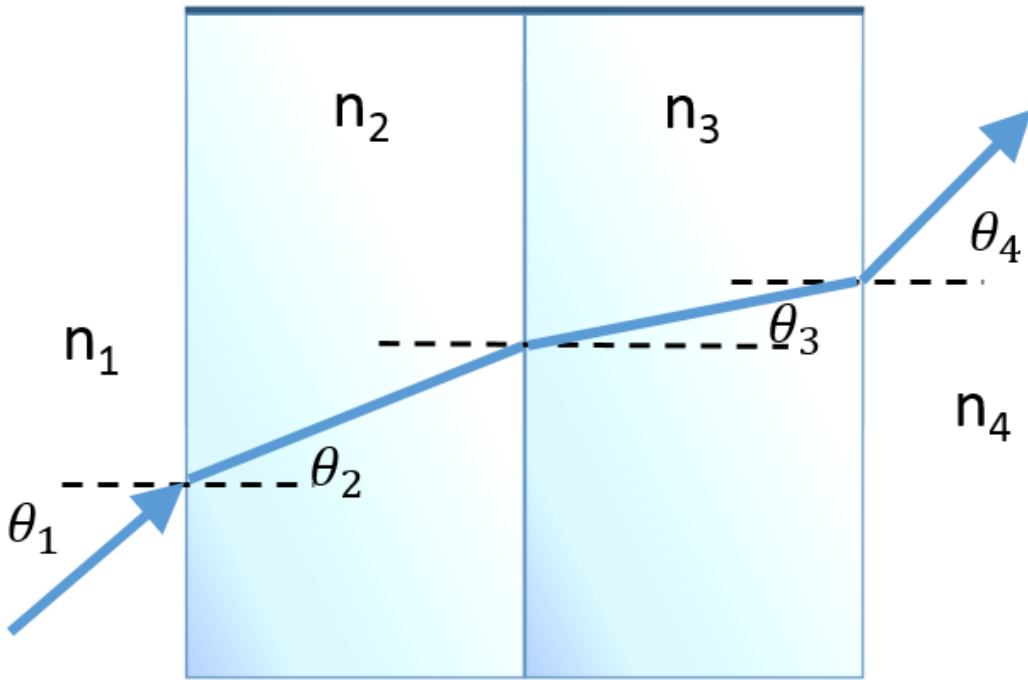


Şekil 1.4 : Işığın düşük indeksli bir ortamdan yüksek indeksli bir ortama hareketi.

Çeşitli indislere sahip düzlem paralel ince film yüzeylerinden oluşan çok katmanlı ince film kaplamada, belirli bir film içindeki bir ışının açısı Snell yasası kullanılarak hesaplanabilir. Yasa her arayüzde geçerli olduğundan ve bir önceki arayüzden takip edildiğinden filmdeki iç açı, filmlerin sırasından veya o filmin yığın içinde nerede olduğundan bağımsızdır (denklem 1.3):

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 = n_3 \sin \theta_3 = n_4 \sin \theta_4 \quad (1.3)$$

Şekil 1.5'teki çıkan ışın, $n_1 = n_4$ olduğundan, gelen ışına paralel olacaktır. Daha mikroskobik bir ölçekte (~ 1 nm), gerçek kaplamaların yüzeyleri genellikle çok pürüzsüz veya düz değildir. Ancak kaplamaların inceliği nedeniyle, bundan daha büyük (bir veya iki büyüklük derecesindeki) dalga boylarında, "düz" yaklaşımı hâlâ geçerlidir.



Şekil 1.5 : Düzlem paralel yüzeylerden oluşan çok katmanlı ince film kaplamada gelen bir ışının kırılması.

Yansıma yasası, yansıyan ışının yüzey normaline göre açısının gelme açısına eşit büyüklükte, ancak yüzey normaline göre zıt yönde olduğunu belirtir (denklem 1.4).

$$\theta_1 = -\theta_2 \quad (1.4)$$

Toplam iç yansıma, yüksek indeksli bir ortamdan düşük indeksli bir ortama yayılan bir ışının geliş açısı kritik açığı aştığında meydana gelir:

$$\sin \theta_c = \frac{n_2}{n_1} \quad (1.5)$$

Kritik açıda, kırılma açısı θ_2 90° 'ye eşittir.

Bu bölümde tartışılanlar, bir ışın kırılma ortamına girerken veya çıkarken gelme ve kırılma açıları ile ilgili Snell yasasına genel bir açıklama getirmektedir. Farklı kırılma indeksleri n_1 , n_2 olan ortamlar arasında bir sınırla karşılaşan bir dalga sadece kırılmayacak, aynı zamanda kısmen yansıtılacaktır. Yansıyan ve geçen dalgaların genliklerinin gelen dalganın genliklerine oranları, genlik yansıma ve geçme katsayıları, r ve t olarak bilinir. Bir elektromanyetik dalga için Fresnel denklemleri, bu katsayıların geliş (θ_1) ve kırılma açıları (θ_2) ve dalganın polarizasyonuna bağlı olduğu yolu ifade eder. Şekil 1.6'da, **E** (a) geliş düzleminde ve (b) ona dik olduğunda, iki düzlem polarizasyonu durumu için yansıyan ve kırılan ışınlar gösterilmektedir. Üç ışının bulunduğu sınırdaki arayüzün her iki tarafındaki elektrik ve manyetik alanların bileşenleri arasında bir eşleşme olmalıdır. **E** ve **B** tarafından karşılanacak sınır koşulları: (i) sınıra paralel elektrik alanının bileşeni ve (ii) yüzeye dik manyetik alanın bileşeni, sınırın her iki tarafında da aynı olmalıdır. Alt simgeler \parallel ve \perp elektrik alan vektörünün yönelimini ifade eder; \parallel için geliş düzlemine paraleldir ($\hat{\mathbf{k}}$ yayılım vektörünü içeren düzlem ve ara yüzeyin normali) ve \perp için diktir.

Şekil 1.6a'da gelen ışının ve geçen ışınların elektrik alanlarının yüzey bileşeni $E_i \cos \theta_1$ ve $E_t \cos \theta_2$ 'dir. Yansıyan ışın $\pi - \theta_1$ açısındadır, böylece yüzey bileşeni $-E_r \cos \theta_1$ olur. İlk sınır koşulu bu nedenle şu şekilde olur:

$$E_i \cos \theta_1 - E_r \cos \theta_1 = E_t \cos \theta_2 \quad (1.6)$$

Manyetik alanlar arayüze paraleldir ve ikinci bir sınır koşulu sağlar:

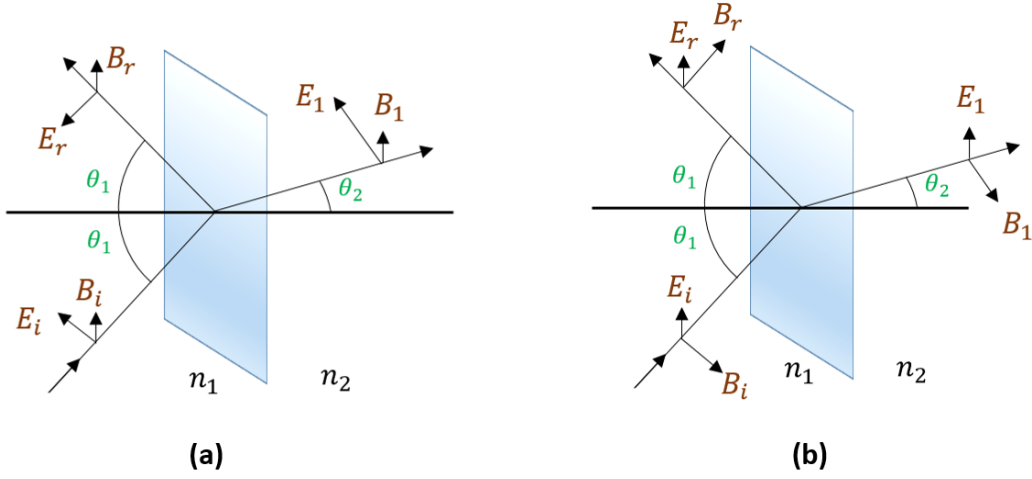
$$B_i + B_r = B_t \quad (1.7)$$

E ve B 'nin büyüklükleri şu şekilde ilişkilidir:

$$B = \frac{n}{c} E \quad (1.8)$$

n , ortamın kırılma indisidir ve denklem 1.9'u verir:

$$n_1 E_i + n_1 E_r = n_2 E_t \quad (1.9)$$



Şekil 1.6 : Bir sınırdan yansıyan ve kırılan ışınlar (a) elektrik alan vektörü için geliş düzleminde (\parallel) ve (b) elektrik alan vektörü için geliş düzlemine dik olarak (\perp) gösterilmiştir.

(1.6) ve (1.9) denklemlerini birleştirmek, genlik oranları olarak tanımlanan yansıma ve geçirgenlik katsayıları r_{\parallel} ve t_{\parallel} 'yi verir:

$$r_{\parallel} = \left(\frac{E_r}{E_i} \right)_{\parallel} = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} \quad (1.10)$$

$$t_{\parallel} = \left(\frac{E_t}{E_i} \right)_{\parallel} = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} \quad (1.11)$$

Geliş düzlemine dik olan \mathbf{E} için benzer bir analiz şunu verir:

$$r_{\perp} = \left(\frac{E_r}{E_i} \right)_{\perp} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad (1.12)$$

$$t_{\perp} = \left(\frac{E_t}{E_i} \right)_{\perp} = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad (1.13)$$

Snell kanunu $n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$ kullanılarak, genlik yansıma ve geçme katsayıları sadece açı cinsinden ifade edilebilir [39–41]:

$$r_{\parallel} = \frac{\tan(\theta_1 - \theta_2)}{\tan(\theta_1 + \theta_2)} \quad (1.14)$$

$$r_{\perp} = -\frac{\sin(\theta_1 - \theta_2)}{\sin(\theta_1 + \theta_2)} \quad (1.15)$$

$$t_{\parallel} = \frac{2\sin\theta_2\cos\theta_1}{\sin(\theta_1 + \theta_2)\cos(\theta_1 - \theta_2)} \quad (1.16)$$

$$t_{\perp} = \frac{2\sin\theta_2\cos\theta_1}{\sin(\theta_1 + \theta_2)} \quad (1.17)$$

1.1.2 Optik yoğunluk değişimi ve renklenme verimliliği

Elektrokromik olay, uygulanan bir potansiyelin uygulanması altında UV-Vis-NIR (Ultraviyole, görünür ışık ve yakın kızılötesi) dalga boyu aralığında tersinir bir absorptans-geçirgenlik değişikliği olarak tanımlanabilir. Çeşitli performans ölçütleri, elektrokromik malzemenin ne kadar iyi performans gösterdiğini ölçmektedir. Bunlar optik yoğunluk değişimi (ΔOD), güç gereksinimleri, yüzde geçirgenlik (% T_x), yanıt süreleri ve renklenme verimliliği (CE) ile tanımlanır. CE, uygulanan potansiyel ile optik iletimdeki etkin değişimi ölçmek için kullanılan standart yöntemlerden biridir. Yüksek renklendirme verimliliği, az bir yük ekleme/çıkarmada büyük bir optik modülasyon sağlar ve elektrokromik cihazlar için çok önemli bir parametredir. CE, iyon interkalasyonu (katodik elektrokromizm) altında absorpsiyon arttığında pozitif ve iyon interkalasyonu altında absorpsiyon azaldığında (anodik elektrokromizm) negatif olarak alınır. Buna göre renklendirme verimliliği, tungsten oksit için pozitifdir [13, 42, 43]. Optik yoğunluk, elektrokromik filmlerin ışığı absorbe etme yeteneği olarak açıklanabilir. Burada ΔOD , güneş optik yoğunluğunun değişimidir. Denklem 1.18'den, ΔOD şu şekilde açıklanabilir [42, 43];

$$\Delta OD = \log(T_b/T_c) \quad (1.18)$$

Burada saydam (bleach) ve renkli (color) durumun geçirgenliği sırasıyla $T_{bleaching}$ (T_b) ve $T_{coloring}$ (T_c) olarak gösterilir. T_c ve T_b değerleri, tipik olarak maksimum optik yoğunluk değişikliğini üreten dalga boyu olmak üzere belirlenmiş bir dalga boyunda ölçülür. Elektrokromik filmlerin imalatı ve uygulamaları için renklenme verimliliği CE, denklem 1.19'da verildiği gibi bulunan önemli bir indekstir;

$$CE = \Delta OD / Q_{in} \quad (1.19)$$

Burada, Q_{in} birim alan başına enjekte edilen yüküdür, cihazın geometrik elektrot alanına bölünür (denklem 1.20). CE, cm^2/C birimi ile ifade edilir [42].

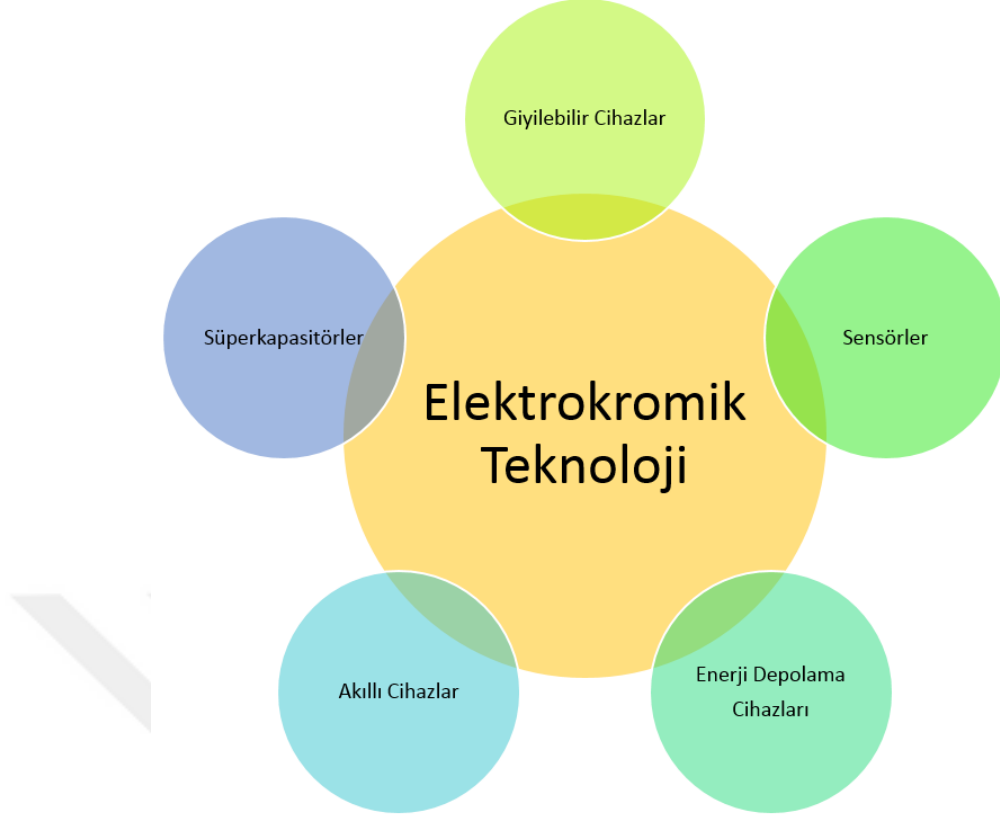
$$Q_{in} = (I \times t) / A \quad (1.20)$$

1.2 Elektrokromik Cihaz Üreten Firmalar

Yeni binalarda akıllı teknolojilerin kullanılmasına yönelik artan trend, mimari sektörde akıllı cam ürünlerine olan talebi artırmaktadır. Ayrıca, daha enerji verimli hale getirebilmek için konut binaları günden güne yenilenmekte ve böylece cam üreticileri için yeni iş alanları sağlanmaktadır. Teknolojik olarak geliştirilen bu ürünler, şeffaftan opak hale kısa sürede dönüşebilmektedir. Bu nedenle hastanelerde, restoranlarda, ticari binalarda ve otomotivde akıllı cam talebi hızla artmaktadır. Sonuç olarak bu artan taleplerden dolayı son yıllarda elektrokromik cihaz (ECD, electrochromic device) teknolojisi gün geçtikçe daha da ticarileşmektedir ve akıllı cam sistemleri çok sayıda şirket tarafından üretilmektedir [14]. Genel olarak, SAGE Electrochromics, Saint Gobain, EControl-Glas, ChromoGenics, Gentex Corporation ve View Inc. gibi şirketler elektrokromik camın ana üreticileri arasında sayılabilmektedirler [14, 44, 45]. Örneğin, Gentex Corporation, gece sürüşü için otomatik karartma kontrolü kullanarak dikiz aynasından gelen parlamayı ortadan kaldıran bir sistem geliştirdi. ChromoGenics (İsveç) ise ışık geçişinin % 70 olduğu saydam durumdan, % 37 renkli duruma geçiş yapan bir elektrokromik penceresinin ($0,8 \times 1,8 \text{ m}^2$) prototipini sunmuştur [14].

1.3 Günümüzde Elektrokromik Teknolojiler

Son yıllarda elektrokromik teknolojiler, akıllı cihazlar, süperkapasitörler, enerji depolama cihazları, giyilebilir cihazlar ve sensörler gibi önemli yeni gelişmiş uygulamalara entegrasyonu nedeniyle büyük ilgi görmektedirler (Şekil 1.7). Bu bölümde, elektrokromik cihazların mimari ve otomotiv akıllı cam sistemlerinin yanı sıra günden güne artan yeni teknolojilerle entegre olduğu ve geliştiği son yıllara ait çalışmalara yer verilmiştir.



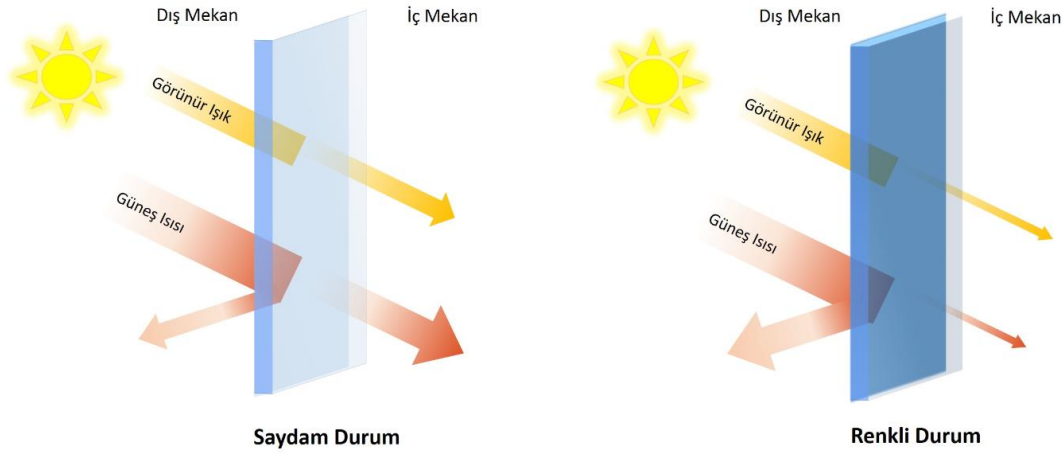
Şekil 1.7 : Elektrokromik teknolojiler ve yeni gelişmiş uygulamalara entegrasyonu.

Son yıllarda elektrokromik süperkapasitörler kapsamlı bir şekilde çalışılmış, elektrokromik ve ayrıca süperkapasitör özellikleri göstermeleri nedeniyle akıllı bir enerji cihazı olarak dikkat çekmişlerdir. 2020'de Guo ve ark. [46] mükemmel EC ve süperkapasitif özellikler gösteren yeni poli (indol-5-karboksilik asit) / WO_3 (P5ICA / WO_3) nanokompozitler hazırladı. 2017'de Zhong ve ark. [47], gelecek için akıllı elektroniklerde ve akıllı binalarda mükemmel bir potansiyel kullanım alanına sahip olacak WO_3 ve polianiline (PANI) dayalı bir katı EC asimetrik süper kapasitör tasarladı ve imal etti. 2021'de EC süper kapasitörlerinin performansını geliştirmek için Zhu ve ark. [48], WO_3 elektrodu ile elektrolit arasında koruyucu bir tabaka çalışmasını gerçekleştirdi. Bu araştırmanın sonucu, elektrot tasarımı için yeni bir bakış açısı sağlamaktadır.

2020'de Liu ve ark. [49], pil-tipi ($LiMn_2O_4$) ve süper kapasitör-tipi (WO_3) elektrokromik malzemeleri tek bir hücrede birleştirerek yeni ultra ince tamamen inorganik bir elektrokromik Li-iyon hibrit süperkapasitör tasarladılar. Bu çalışma ile, yeni nesil güvenli ve taşınabilir hibrit enerji depolama cihazlarının geliştirilmesi için yeni yollar açılabileceği öngörülmektedir.

Dahası, farklı enerji cihazlarını birbirine entegre etmeye yönelik gün geçtikçe artan bir ilgi olmaktadır. 2016 yılında akıllı pencereler için Xia ve ark. [50], perovskit güneş pilleri ve katihal elektrokromik pillerinin kombinasyonu üzerine çalışmalarını bildirdi. Yapılan bu kombinasyonun enerji israfını azaltmak ve binaya eklenen ekstra bileşenleri azaltmak gibi avantajları olmaktadır. Bu araştırmanın bulguları, yüksek performanslı çok işlevli akıllı pencereler üretmenin yeni bir yolunu sunmaktadır.

Piyasada EC cam rengi tipik olarak mavidir çünkü çoğunlukla elektrokromik malzeme olarak tungsten oksit kullanılır [51]. Şekil 1.8, güneş ısı kazanım katsayısı 0,46 ile 0,06 arasında olan ve ışık geçirgenliği % 60'tan % 1'e değişen saydam ve renkli durumdaki akıllı pencerenin güzel bir örneğini şematik olarak göstermektedir [52].



Şekil 1.8 : Bir elektrokromik cihazın şematik olarak saydam ve renkli durumları.

Uzun yıllardır giyilebilir elektrokromik kumaş üzerine araştırmalar devam etmektedir. 2014 yılında ise Yan ve ark. [53] iyi bir döngüsel stabiliteye sahip giyilebilir ve giyilebilir WO₃ elektrokromik cihazları üretti. 2017'de Park ve ark. [54], etkileşimli bir şekilde renk değiştiren elektrokromik cihaz ile cilde entegre olan şeffaf ve esneyebilen bir gerilim sensörünü çalıştırdılar. Gerilim sensörü ve ECD, vücut hareketinin gerçek zamanlı görsel gösterimini sağlayan, uygulanan gerilimin varyasyonu ile etkileşimli bir renk değişimi için bir Arduino devresi aracılığıyla cilde entegre edilmiştir. Bu entegre sistem, etkileşimli giyilebilir cihazlarda, askeri uygulamalarda ve akıllı robotlarda kullanım için yüksek bir potansiyel göstermektedir. 2019'da Yu ve ark [55], elektrotlar olarak ucuz ve ticari olarak temin edilebilen ITO filmini kullanarak yanal olarak yapılandırılmış bir organik EC kumaş cihazı oluşturdu. Bu yeni elektrokromik kumaş renk değiştirme yeteneğine sahip olmakla birlikte mükemmel esneklik ve stabilite sergilemiştir.

Bu bölüm, elektrokromik teknolojinin gelişmiş yeni uygulamalara entegrasyonunun literatür taramasının kısa bir özetini sağlamaya çalışmıştır. Daha fazla araştırma ile her geçen gün artan yeni EC teknoloji ve uygulamalara ulaşmak mümkün olmaktadır.

1.4 Tungsten Oksit Özellikleri

Tungsten (W) ve oksitleri, 1900'lerin başından beri üzerinde çalışılan malzemelerdir. Yaklaşık son 50 yılda, tungsten alaşımları ve çeşitli stokiyometrilere sahip oksitleri ile ilgili araştırmalarda, birçok uygulamaya olan uygunlukları nedeniyle önemli bir artış olmuştur. Bu geçiş metal oksit bol miktarda bulunur ve maliyeti kısmen düşüktür. Bu özellikler, birçok uygulama için uygun bir pH aralığında yüksek kimyasal stabilite ve yarı iletken özellikleriyle birlikte son yıllarda yeni çalışmalara yol açmıştır [56].

Son yıllarda birçok geçiş metal oksit, nano ve mikroelektronik, bilgisayar bilimi, enerji, ulaşım, güvenlik mühendisliği, askeri teknolojiler, optoelektronik, elektrokromik cihazlar gibi olmak üzere çeşitli alanlarda kullanılmıştır. Geçiş metal oksitleri arasında tungsten trioksit (WO_3), özellikle ince film formunda olmak üzere gelişmiş teknolojik uygulamalar için kullanışlı olan ve çok çeşitli yeni özellikler sergileyen en ilginç malzemelerden biri olmuştur. Görüntüleme sistemleri ve mikroelektronik alanlarındaki potansiyel bilimsel ve teknolojik uygulamalarını keşfetmek için son yıllarda araştırmacıların ilgisini çeken yapısal dönüşümler ve alt stokiyometrik (sub-stoichiometric) faz geçişleri sergilemektedir. Bu malzemenin gösterdiği elektrokromik özellikler, değişken yansımali aynalar, otomobillerde göz kamaştırmayan aynalar, genellikle "akıllı pencere" olarak adlandırılan değişken güneş koruma sistemi ve uyduların termal kontrolünün ayarlanabilir yayılımına sahip yüzeyler için uygun olmaktadır. Ayrıca tungsten oksit, elektro, foto, gaz, lazer ve termokromizm işlemleriyle renklendirilebilen önemli bir kromik malzeme olarak kabul edilmiştir [57].

Tungsten oksit, bugüne kadar en çok çalışılan elektrokromik malzemelerden biridir. Tungsten trioksit kristalleri, köşe paylaşımlı WO_6 oktahedrale (oktahedral - sekiz yüzlü) dayanan perovskit benzeri atomik konfigürasyonlara sahiptir. İdeal kübik perovskit benzeri yapıdan sapmalar, W atomlarının anti-ferroelektrik yer değiştirmelerine ve oksijen (O) oktahedralin karşılıklı dönüşlerine karşılık gelmektedir [4]. Tungsten oksit, kenar paylaşımlı oktahedral içeren alt stokiyometrik (sub-stoichiometric) fazlar oluşturma eğilimindedir. Buna göre bileşimler WO_{3-x} olarak

ifade edilebilir ($x > 0$) [4]. $0 < x < 1$ olan WO_{3-x} alt stokiyometrik tungsten oksit fazları çok çeşitli şekil, boyut ve fiziksel özelliklere sahip nanoparçacıkları sentezleme ve inceleme olanağı sağlar [58].

$WO_{2,9}$, $WO_{2,83}$ ve $WO_{2,72}$ gibi, genellikle mavi renkli olan birçok WO_{3-x} formu da elektriksel iletkenliği büyük ölçüde iyileştiren kusurlara sahiptir. WO_3 'e bir elementin katkılanması, güneş spektrumundaki optik absorpsiyonu daha da artıran M_xWO_3 üretir. M_xWO_3 çok çeşitli kristal yapılar gösterir ve ayrıca elektrokromik, optik-elektriksel ve süper iletken özellikler gibi birçok önemli özelliğe sahiptir. Tungsten oksit bazlı malzemeler $WO_{2,72}$, M_xWO_3 ve bunların hibritleri, ısı üretimi, fotokataliz ve enerji ile ilgili ve gaz sensörü uygulamaları gibi çeşitli alanlarda çok ilgi görmüştür. Bu nedenle bu uygulamalar hem önemli hem de ilgi çekici olmaktadır [59].

Tungsten oksit, 231,838 g/mol moleküler ağırlık, 7,2 g/cm³ yoğunluk ve yaklaşık 1473°C erime noktası özelliklerine sahiptir. Buna ek olarak su ve amonyakta çözünür, ancak hidroflorik asitte az çözünür ve asitte çözünmez. Tungsten bileşikleri genellikle W^{2+} , W^{3+} , W^{4+} , W^{5+} ve W^{6+} olmak üzere beş farklı iyonizasyon durumu sergileyebilir. WO_3 , tungstenin en yüksek değerlik oksididir. Tungsten oksit içindeki oksijen içeriği, tam stokiyometrik oranı (O:W = 3:1) tam olarak karşılamadığı için kimyasal formülü genellikle WO_{3-x} şeklinde ifade edilir. Tungsten oksitin iletkenlik mekanizması esas olarak oksijen boşlukları yoluyla olur. Oksijen boşlukları, düzenlenmiş çok sayıda tungsten oksit nedeniyle oluşur ve yapıdaki oksijen atomları, malzemenin kendisindeki kusurlardan dolayı boştur [60]. Yani, oksijen eksiklikleri, doğal olarak var olan WO_3 'te çok yaygındır ve W'nin değerliliğinin +3, +4 veya +5 olabileceği WO_{3-x} ($0 < x < 1$) stokiyometrik olmayan tungsten oksitlerin varlığına neden olur. Bunlar arasında $W_{18}O_{49}$, $W_{20}O_{58}$ ve $W_{24}O_{68}$ en yaygın olanlarıdır ve içlerindeki oksijen eksiklikleri iletkenliklerini artırabilir. Bu özellik, WO_3 'ü, içindeki oksijen boşluğu miktarı kontrol edilerek elektrik iletkenliği ayarlanabilen n-tipi bir yarı iletken yapmaktadır [61]. Oksijen boşlukları iletim bandının altında yeni bir enerji seviyesi üretir. Üretilen enerji seviyesinde, aktif elektronlar üst enerji seviyelerine iletilebilir. İletim bandı serbest elektronlar üretir ve bu nedenle elektriksel olarak iletken [60].

WO_3 , özellikle amorf halde en çok çalışılan elektrokromik malzemedir. Amorf WO_3 filmleri elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde şimdiye kadar olan en yüksek renklenme verimini (CE) göstermiştir [57]. Bir n-tipi yarı iletken olan tungsten oksitin elektron konsantrasyonu, oksijen boşlukları gibi stokiyometri kusur

konsantrasyonlarına bağlıdır. W^{5+} ve W^{6+} olarak isimlendirilen iki farklı değerlik durumuna sahiptir. Bu iki değerlik durumu arasındaki elektronların sıçraması, bu metal oksitin değiştirilebilir optik davranışlarla iletilmesine neden olur. Bu nedenle, günümüzde, tungsten oksit ince filmlerin optik özelliklerine artan bir ilgi olmaktadır [62].

Özet olarak, tungsten trioksit, çeşitli özelliklere sahip çok umut verici bir metal oksittir ve n-tipi (Bant aralığı $E_g = 2,60 - 3,25$ eV) yarı iletken bir yapıya sahiptir. Ayrıca, görünür ve kızılötesi ışığa karşı saydamdır. Bu nedenle akıllı pencereler, fotokatalistler, güneş pilleri, nem sensörleri ve gaz sensörleri gibi farklı uygulamalarda kullanılmıştır. Bunlara ek olarak, mükemmel renklenme verimliliği nedeniyle WO_3 , fotokromik, elektrokromik ve gazokromik uygulamalarda en çok kullanılan kromojenik malzemedir [9, 63]. WO_3 'ün bant aralığı, hem uygulamalı hem de temel araştırmalar için büyük bir öneme sahiptir [64].

1.5 Tungsten Oksitin Renklenme Mekanizması

Uygulanan bir elektrik alanının neden olduğu kalıcı ve tersine çevrilebilir bir renk değişikliği olan amorf tungsten oksit filmlerdeki elektrokromizm, Deb tarafından keşfedildiğinden beri kapsamlı bir şekilde incelenmektedir. Hazırlanan filmler saydamdır, ancak H^+ veya Li^+ gibi iyonlar ve elektronlar enjekte edildiğinde, filmlerin rengi koyu maviye dönmektedir [13]. Bununla birlikte, 50 yıldan fazla süredir çalışılan bu renk değişikliğinin fiziksel mekanizmasında hâlâ tam olarak cevaplanamayan sorular bulunmaktadır.

Kromojenik malzemelerde ve cihazlarda meydana gelen fiziksel ve kimyasal süreçler, bilimsel açıdan oldukça ilgi çekicidir; elektronik ve iyonik taşıma nedeniyle, malzeme bileşimindeki değişiklikler, yapıdaki veya kimyasal potansiyeldeki değişiklik, küçük polaronlar gibi etkiler birbiriyle ilişkilidir, yani tersinir optik anahtarlama sırasındaki işlemler oldukça karmaşıktır [65].

Stokiyometrik W oksit (WO_3) oda sıcaklığında çoğunlukla monoklinik bir yapıya sahiptir. İnce film formunda bir yalıtıcıdır ve görünür ışığa karşı saydamdır. Fermi seviyesi, O 2p durumlarının hakim olduğu değerlik bandı ile W 5d durumlarının hakim olduğu iletim bandı arasındaki bant boşluğunda konumlanmıştır. Alt stokiyometrik W oksit, WO_2 'ye kadar renklidir. Hafif alt stokiyometrik olan WO_3 mavimsi ve WO_2 'ye

yakın olan W oksitleri ise kahverengimsidir. Alt stokiyometrik W oksit iletkendir, yani Fermi seviyesi iletim bandında bulunur. Buna ek olarak alt stokiyometrinin en yaygın nedeni oksijen boşluklarıdır. Kısaca bu durum, tek bir yüklü oksijen boşluğu durumunun bir W^{6+} iyonu ile iyonik bir bağ oluşturması ve bunun sonucunda fazladan elektronun komşu tungsten iyonunda boş bir alana girerek W^{5+} oluşturması olarak bahsedilebilir. İyi elektrokromik özellikler, alt stokiyometrik olarak hazırlanan saydam tungsten oksit ince filmler ile elde edilir. Alt stokiyometrik elektrokromik W oksitlerinin saydam olmasının ve renkli olmamasının nedeni aslında bilinmemektedir, ancak tartışmalar, farklı W oksidasyon durumlarının, W^{4+} , W^{5+} ve W^{6+} bir arada bulunma olasılığını içermektedir [66].

Y'nin oksijen eksikliğini gösterdiği a- WO_{3-y} amorf tungsten oksitin, yük nötrlüğünü dengelemek için W^{5+} ve W^{6+} iyonları içerdiği ve filmlerdeki renk değişiminin, filmlerde elektronların ve iyonların çift girişi / çıkışı ile doğrudan ilişkili olduğu düşünülmektedir, bu da basitleştirilmiş bir biçimde aşağıdaki şekilde yazılabilmektedir (denklem 1.21):

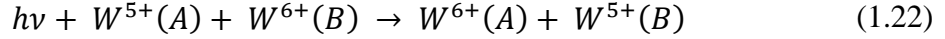


burada $M^+=H^+$, Li^+ , vb. olmaktadır [67].

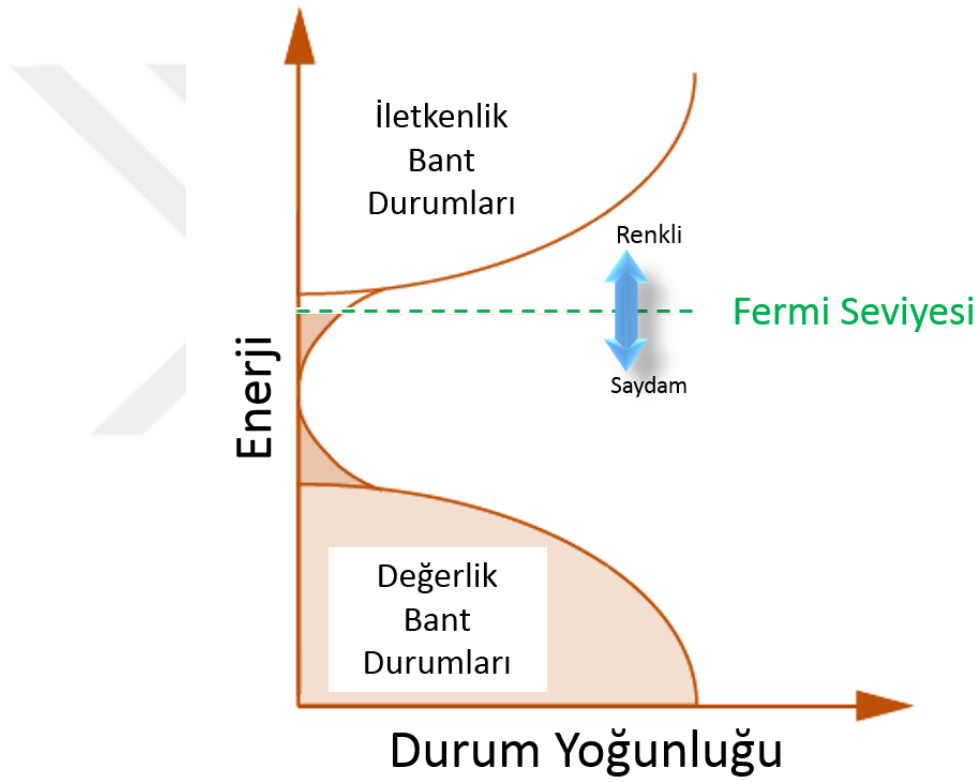
İnterkalasyon ve de-interkalasyon (yani yük giriş ve çıkışı), Fermi seviyesini sırasıyla iletim bandında daha yüksek enerjilere veya bant kuyruklarında daha düşük enerjilere doğru hareket ettirir ve bu da W oksiti, sırasıyla az ya da çok soğurucu bir durum arasında kaydırmaktır. Bu durum, Şekil 1.9'da şematik olarak gösterilmektedir [66].

Renklenme verimliliği ve anahtarlama süresi gibi elektrokromik özellikler atomik yapıya, nanoparçacık boyutuna, gözenek boyutuna ve absorpsiyon özelliklerine bağlıdır. İyon katkılı amorf tungsten oksit filmlerinin optik absorpsiyonunun, W^{5+} ve W^{6+} iyonları arasındaki elektron değişiminden kaynaklandığını öne süren modeller bulunmaktadır. Örneğin O. F. Schirmer, tungsten oksit filmlerindeki optik absorpsiyonun, W^{5+} iyonlarından W^{6+} iyonlarına küçük polaron (small polaron, yüklü ve polarize kuazi parçacıklar) geçişlerinden kaynaklandığını öne sürmüştür. Yani optik absorpsiyon, iki tungsten bölgesi (W^{5+} ve W^{6+}) arasındaki küçük polaron geçişlerinden kaynaklanmaktadır ve buna göre elektronlar, W^{5+} bölgelerini lokalize etmesi sonucu küçük polaronlar oluşturarak çevrelediği örgüyü polarize etmektedir.

Fotonlar, denklem 1.22’de gösterildiği gibi bir bölgeden diğerine atlayan bu küçük polaronlar tarafından absorbe edilir:



Burada A ve B, tungsten alt örgü düğümlerini temsil etmektedir. Optik absorpsiyon sonucu a-WO_{3-y} filmleri W⁵⁺ ve W⁶⁺ iyonlarının oluşumu ile mavi renkte olacaktır. Bu modele göre a-WO_{3-y} filmlerinde oksijen miktarı kritik rol oynamaktadır. Oksijen eksikliği (y) olan tüm filmler, 0,3’e kadar saydam görünür. Ayrıca, mevcut küçük polaron modeli, daha yüksek oksijen eksikliği olan filmlerin daha iyi bir renklenme verimliliğine sahip olduğunu açıklayamamaktadır [13, 67, 68].



Şekil 1.9 : W oksitin bant yapısının ve Fermi seviyesinin gösterimi [66].

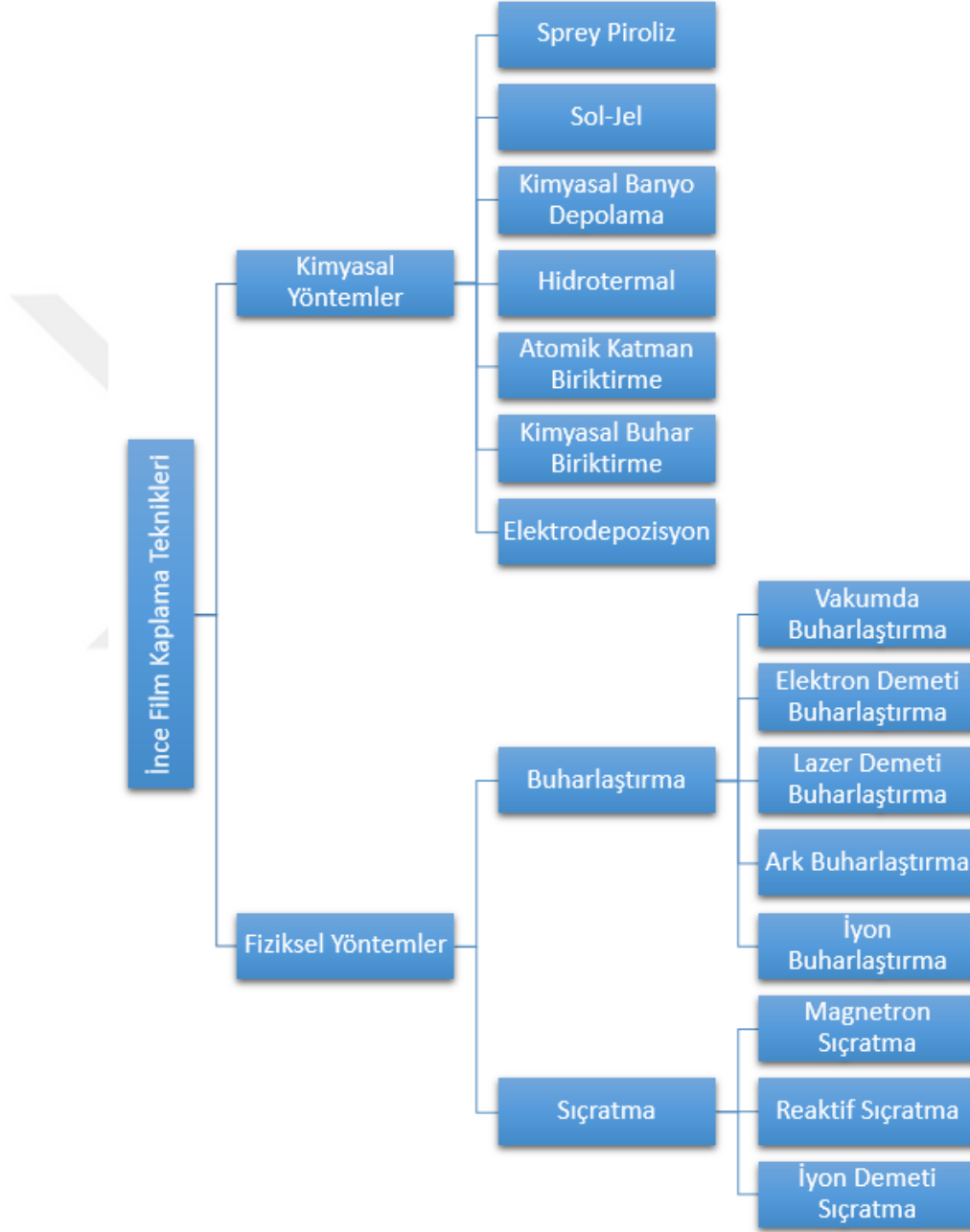
Tungsten oksit filmlerin farklı renklendirme etkileri üzerine çok sayıda çalışmaya rağmen, birçok çelişkili sonuç bildirilmektedir ve deneysel verilerin yorumlanması hâlâ tartışmalıdır. Tungsten oksit filmin renklendirilmesi için kabul edilebilir modeller, W⁵⁺ ve W⁶⁺ bölgeleri arasındaki bantlar arası yük transfer geçişi ve küçük polaron absorpsiyonudur. Ancak elektronun, enerjisini daha da düşürmek için tungsten etrafındaki örgüyü gerçekten bozup bozmadığı sorusu hâlâ belirsizdir [65].

Genel olarak, elektronların eklenmesiyle W^{6+} iyonlarının W^{5+} 'e indirgenmesinin, bantlar arası yük transferi (intervalence charge transfer, IVCT) ve küçük polaron absorpsiyonu aracılığıyla görünür spektrumda optik absorpsiyona neden olacağı kabul edilmektedir. Bu soğurma süreçleri, elektronun W^{5+} 'dan komşu bir W^{6+} iyonuna transfer edildiği iletim bandındaki durumlar arasında elektronik geçişler oluşturmaları bakımından benzerdir. Küçük polaron, elektronun kafes çevresini polarize ettiği ve böylece potansiyel enerjisini düşürdüğü bir durumdur. Kafes çevresinin çarpılmaları nedeniyle elektronun potansiyel bir enerji kuyusunda hapsediği bir durum olarak görülebilir. Bu durumlardan geçişler, yalnızca yörünge enerjisindeki farklılıklarla değil, aynı zamanda yapısal gevşemeyle ilişkili enerjilerle de belirlenen enerjilere sahiptir. Hem IVCT hem de WO_3 'teki küçük polaron, yakın kızılötesi spektral bölgede maksimum absorpsiyona ve ayrıca görülebilir aralıkta absorpsiyona sahiptir. Amorf filmlerin, kristal filmlere göre iyonların daha hızlı yerleştirilmesi için daha yüksek bir kapasiteye sahip olduğu bilinmektedir, bu da daha hızlı renklenme yanıt sürelerine yol açmaktadır. Bu nedenle ticari uygulamalarda kullanım için daha yaygındırlar. Ayrıca elektrokromik filmlerin oksijen eksikliği ile alt stokiyometrik olduğu ve su ve hidroksil grupları içerdikleri bulunmuştur. Oksijen boşlukları, malzemenin iyonik karakterinden dolayı elektronları çeker ve boş yerler lokalize olduğu için elektronlar için yerel enerji durumları oluştururlar. Bunlar genellikle "tuzak durumlar" olarak adlandırılır çünkü elektron, iletim bandına göre sahip olduğu düşük enerji nedeniyle boşluk alanında hapsolür. Bu nedenle, bant aralığı durumları olarak da adlandırılırlar ve bir bant diyagramında değerlik ve iletim bandı arasında yer alan durumlar olarak çizilirler. Oksijen boşluklarının "elektron vericileri" olarak rolü, WO_{3-x} 'in bir n-tipi yarı iletken olarak görülmesini sağlar [13, 24, 62, 65, 69].

1.6 İnce Film Kaplama Yöntemleri

Günümüzde teknolojilerin çoğu, optik, elektrik, optoelektronik, dielektrik uygulamalar gibi alanlarda kullanım için malzemeleri nano boyuta küçültmede kullanılmaktadır. Bu nedenle, malzeme biliminde ince film ve kaplama yöntemleri büyük bir öneme sahiptir. İnce film, kalınlığı birkaç nanometreden birkaç mikrometreye kadar değişen ince bir malzeme tabakası olarak tanımlanabilir. Kaplama tekniklerinin öne çıkan alt kümeleri, fiziksel buhar biriktirme (physical vapor deposition, PVD) ve kimyasal buhar biriktirmedir (chemical vapor deposition, CVD).

PVD ve CVD arasındaki ayırt edici özellik buhardır. PVD'de buhar, altlık üzerinde yoğunlaşan atomlardan ve moleküllerden oluşur. CVD'de ise buhar, altlık üzerinde kimyasal bir reaksiyona girer ve ince bir film oluşur. İyi kalitede ince filmler elde etmek için iki yaygın kaplama tekniği olan fiziksel ve kimyasal kaplama yöntemleri aşağıda Şekil 1.10'da gösterildiği gibi özetlenebilmektedir [70–72].



Şekil 1.10 : İnce film kaplama yöntemleri.

Tungsten oksit ince filmlerini hazırlamak için fiziksel buhar biriktirme, kimyasal buhar biriktirme, sol-jel (döndürme veya daldırma), püskürtme, atomik katman biriktirme, termal buharlaştırma vb. birçok kaplama tekniği vardır [73, 74]. Bu

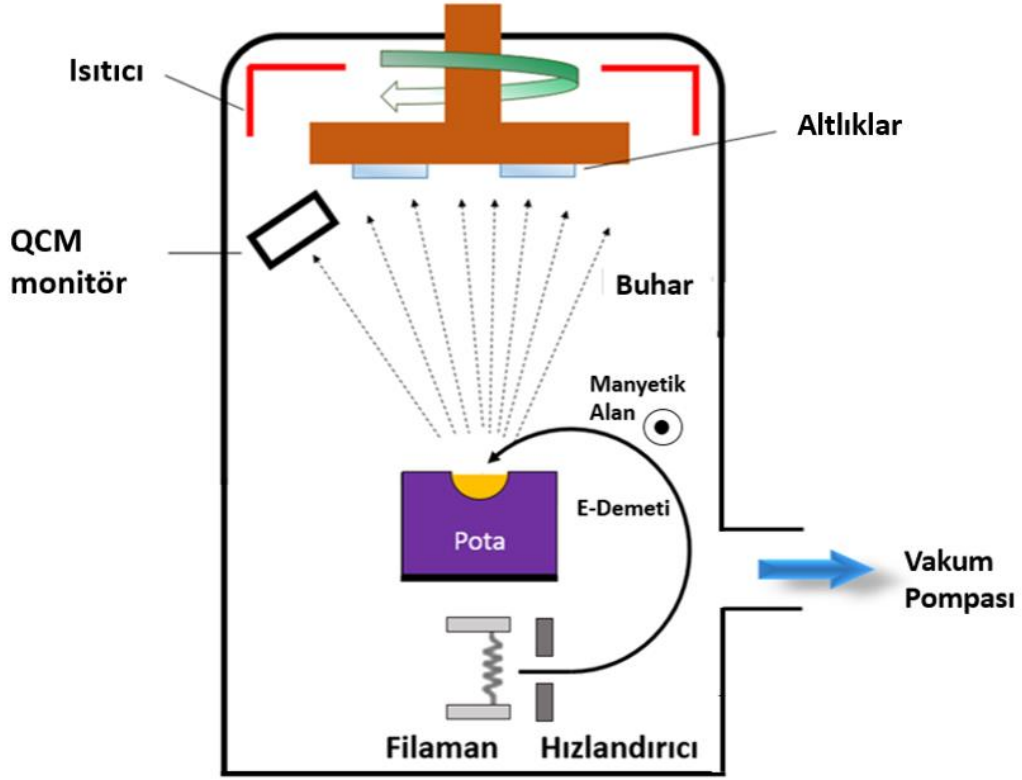
çalışmada yoğun olarak kullanılacak olan elektron demeti (e-demeti) buharlaştırma yöntemi 1.6.1 numaralı alt başlıkta detaylı olarak anlatılmaktadır.

1.6.1 Elektron demeti buharlaştırma yöntemi

Elektron demeti buharlaştırma ile ince film kaplama yönteminde, kaynak malzemeleri buharlaştırmak veya vakum altında moleküler başlangıç malzemelerinin ayrışmasını uyarmak için elektronlar kullanılır. Bu yöntem, dirençli şekilde ısıtılan buharlaşma kaynaklarının dezavantajlarını ortadan kaldırır. Elektron demeti sistemlerinin ticari gelişimi ile elektron demeti buharlaştırma yöntemi, yüksek oranda kontrol edilebilir hızı ve yüksek erime noktalı metalleri kolayca buharlaştırma kabiliyeti nedeniyle metal filmlerin üretilmesi için popüler bir yöntem haline gelmiştir [75].

Elektron demeti buharlaştırma, bir su soğutma potasına yerleştirilen hedef malzemeleri doğrudan ısıtmak ve daha sonra altlıklar üzerinde ince filmler oluşturmak için elektron demetlerini kullanan önemli bir kaplama tekniğidir. Bu teknik ile, hedef malzemeler 6000 °C'ye kadar ısıtılabilir; hemen hemen tüm yaygın malzemeler eritilebilir ve metal, alaşım, oksit, yarı iletken ve plastik altlıklar üzerinde yüksek oranda biriktirilebilir. Bir bileşik için biriktirme hızı yaklaşık 100 nm/s'dir, ancak bu hız metaller için 1 µm/s'ye ulaşabilir; bu da, püskürtme yöntemleriyle elde edilen biriktirme hızından iki ilâ üç kat daha fazladır [75].

Vakumlu buharlaştırma cihazında bulunan ve elektron üreten, elektron demeti olarak hızlandıran ve onları saptıran bir elektron kaynağı ve buharlaşan malzemeyi tutan bir pota (ocak) bölümü olmak üzere bu cihaz iki ana bölümden oluşmaktadır ve aşağıdaki şekil (Şekil 1.11), elektron demeti buharlaştırma cihazının yapısının şematik bir görüntüsünü göstermektedir. Bir elektron demeti buharlaştırma sisteminde, hedef malzeme, bir filaman kaynağı tarafından oluşturulan elektron demeti ile ısıtılır. Daha sonra elektron demeti hızlandırılır ve statik bir mıknatıs ve bir elektrostatik elektrik alan jeneratörü tarafından oluşturulan bir elektromanyetik alan ile hedef malzemeye odaklanır. Bu kurulum Şekil 1.11'de gösterilmektedir.



Şekil 1.11 : Elektron demeti buharlaştırma cihazının yapısının şematik görünümü.

Elektron demeti buharlaştırmasında, kaynak malzeme yoğun bir demet biçimindeki yüksek enerjili elektronlar kullanılarak buharlaştırılabilir. Sıcak bir filaman, ivmeden sonra herhangi bir malzemeyi buharlaştırmak için yeterli enerji sağlayabilen elektronların termiyonik emisyonuna (yani bir malzemenin yüzeyinden termal olarak indüklenen elektron emisyonuna [76]) neden olur. Filamanın buharlaştırıcıda erimesini önlemek için, filaman Şekil 1.11’de gösterildiği gibi buharlaştırıcının görüş alanı dışında bulunur ve elektron demeti B manyetik alanı tarafından yüzeye çekilir (nokta bundaki yönü gösterir). Elektrik (E) ve manyetik alandaki bir elektron üzerindeki birleşik kuvvet F , Lorentz kuvveti olarak bilinir ve aşağıdaki denklem 1.23 ile verilir:

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_E + \mathbf{F}_B = q_e \mathbf{E} + q_e (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (1.23)$$

Burada F , q_e , E , B ve elektron hızı v birimleri sırası ile N, C, V/m, webers/m² = tesla ve m/s olmaktadır. Çapraz ürün vektörü F_B , Şekil 1.11’de gösterildiği gibi hem v hem de B 'ye dik olarak yönlendirilir. Denklem 1.23’te ilk kuvvet terimi elektronları filaman veya katottan uzaklaştırır. Bu şekilde elde edilen hız, elektronların ikinci kuvvet

terimine göre manyetik alan çizgilerini geçerken yanlara doğru sapmasına neden olur. r yarıçapında kıvrılan elektronların merkezkaç kuvveti, ikinci kuvveti dengeler [77].

Elektron demetlerinin ısıtma prensibinde, bir tel filamanı yüksek bir sıcaklığa ısıtmak için yüksek bir akımdan geçirilir. Bu yüksek sıcaklıkta filaman yüzeyinden bir elektron akışı yayılır. Kinetik enerjili bu elektronlar, anotun ivmelenmesiyle hızlandırılır, manyetik mercekle tarafından yönlendirilir ve kaynak malzemeyi eritmek üzere bombardıman etmeye odaklanır. Bu yüksek enerjili bombardıman, kaynağı eriyip buharlaştığı (veya süblimleştiği) noktaya kadar ısıtır. Başlangıç hızı dikkate alınmazsa, bir elektronun ivmeden sonraki kinetik enerjisi $\frac{1}{2}mv^2$ 'dir ve elektronun başlangıç konumundaki elektrik potansiyel enerjisine eşit olmalıdır. İlişki aşağıda verilen denklem 1.24'teki gibidir:

$$\frac{1}{2}mv^2 = eU \quad (1.24)$$

Burada m elektron kütlesi ($9,1 \times 10^{-31}$ kg), e elektron yükü ($1,6 \times 10^{-19}$ C) ve U ivme voltajıdır. Kaynak malzemelere çarpan elektronların hızı azaltılmalıdır (denklem 1.25):

$$v = 5,93 \times 10^5 \sqrt{U} \left(\frac{m}{s}\right) \quad (1.25)$$

U=10 kV ise elektron hızı 6×10^4 m/s'ye ulaşmalıdır. Yüksek hızla akan bu elektronlar bir elektromanyetik alan tarafından demete odaklanarak buharlaştırıcının yüzeyini bombalarlar ve kinetik enerji ısı enerjisine dönüşür. Elektronun gücü (denklem 1.26),

$$W = neU = IU \quad (1.26)$$

olmaktadır, burada n elektron akışıdır (s^{-1}) ve I elektron demeti akımıdır (A). Eğer t elektron demetinin bekleme süresi ise, ısı Q (J) şu şekilde olmalıdır (denklem 1.27):

$$Q = 0,24Wt \quad (1.27)$$

Yüksek bir hızlanma voltajı kullanıldığında, yukarıda belirtilen formüldeki gibi üretilen ısı, hedef malzemeyi buharlaştırmaya yeterli olmalıdır; böylece elektron demeti ısıtması, vakumlu buharlaştırma tekniğinde iyi bir ısıtma kaynağı haline gelmektedir.

Hedef malzeme, soğutulabilen veya soğutulamayan bir pota içinde tutulabilir. Bazı malzemeler, su soğutmalı metalik bir pota kullanarak çalışır ve buharlaşma için yüzeyde erimiş bir havuzun oluşmasını sağlamak için pota ile yüzey arasındaki termal

gradyana dayanır. Bu şekilde, malzeme saf kalır ve pota ile reaksiyona girme olasılığı, erimiş formdakinden çok daha düşük olmaktadır [75].

1.7 Tezin Amacı

Bu tezin temel amacı, gelecekteki akıllı uygulamalar ve ticarileştirme için çeşitli katkılar sağlayabilecek tungsten oksit bazlı elektrokromik cihazların umut verici adayını araştırmak ve geliştirmektir. Elektrokromik cihazlar genellikle çok katmanlı olup, bunların içerisindeki en önemli kısmı elektrokromik aktif katmandır. Ayrıca EC aktif film, cihazın performansının iyileştirilmesinde kritik rol oynayan anahtar katmandır. Bu çalışmada, EC katmanın EC özelliklerini ayrıntılı olarak değerlendirmek için, basit bir Cam/ITO/Tungsten Oksit İnce Film/Elektrolit/ITO/Cam konfigürasyonu ile katı cihazlar yapılmıştır. Bu araştırma ile, ticarileşmeye aday ve yüksek elektrokromik özelliklere sahip olabilecek gelecekteki EC uygulamaları için bir prototip cihaz geliştirmek amaçlanmıştır.

Kimyasal tekniklerle hazırlanan filmler, büyük ölçekli uygulamalarda kalınlıklar açısından homojen olmayabilir. Bu nedenle, bu tezde amaç, EC cihazlarında kullanılmak üzere e-demeti buharlaştırma tekniği ile oldukça homojen tungsten oksit ince filmler üretmektir. Literatürdeki benzer çalışmalarda çoğunlukla e-demeti buharlaştırma yöntemi ile hazırlanan tungsten oksit filmlerin optik ve yapısal özelliklerine odaklanılmıştır [43, 78–83]. Bu tez çalışmasında ise üretilen tungsten oksit ince filmlerin elektriksel ve yüzeysel özelliklerinin detaylı olarak incelenmesinin yanı sıra, kararlılık ve mükemmel tersinirlik sergileyen filmlerin elektrokromik özellikleri, LiClO₄/PC sıvı çözeltisinde karakterize edilmiştir. Daha sonra amaç, jel elektrolit kullanarak iyi elektrokromik özelliklere sahip tüm katmanları katı EC cihazı üretmek olmuştur. Üretilen cihazların elektrokromik özellikleri incelendikten sonra ömür testi yapılmıştır.

Daha ekonomik ve ticarileşmeye aday akıllı camların üretimi için tungsten oksit tozu sentezlenerek ince filmler oluşturulmuş (SCS-WO₃); yapısal ve EC özellikleri, aynı şartlarda ticari WO₃ tozu ile hazırlanan ince filmler ile kıyaslanmıştır. Sonraki aşamada, yüksek optik geçirgenlik modülasyonuna sahip cam/ITO/SCS-WO₃/Nafyon/ITO/cam yapısında katı ECD üretilmiş, elektrokimyasal ve optik özellikleri incelenmiştir. Ardından ticari tungsten oksit tozu ile hazırlanan ince filme karşı elektrot olarak PANI ince film kullanılarak farklı konfigürasyonlarda katı

cihazlar hazırlanmıştır. Bu cihazlarda elektrolit olarak Li^+ içeren jel ve sonrasında Nafyon film elektrolit kullanılarak katmanları katı haldeki ECD'lerin karakterizasyonları yapılmıştır. Çalışmanın son bölümünde EC aktif katman tungsten oksit ince filmin dielektrik özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmanın önemi ve özgünlüğü, e-demeti buharlaştırma ile hazırlanan tungsten oksit ince film tabanlı tüm katmanları katı EC cihazlarının üretimini ayrıntılı olarak incelemesidir.



2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tez çalışmasının genel amacı, elektron demeti buharlaştırma yöntemi ile kaplanmış tungsten oksit ince film tabanlı elektrokromik cihazları üretmek ve karakterize etmektir. Deneysel kısım, elektron demeti buharlaştırma yöntemi ile üretilen homojen tungsten oksit ince filmlerin elektriksel, yapısal ve optik özelliklerinin incelenmesini ve akıllı cam sistemlerinde kullanılmaya aday olabilecek tamamen katı elektrokromik cihazların yapımı ve karakterizasyonunu içermektedir. Bu tez çalışmasının nihai amacı olan yüksek optik modülasyon, düşük cevap süresi gibi üstün EC özelliklere sahip tungsten oksit ince filmlerin hazırlanması için e-demeti buharlaştırma yönteminin kaplama parametreleri optimize edilmiştir. İnce ve homojen kaplamalar elde edildikten sonra ince filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri detaylı olarak incelenmiştir. Elde edilen homojen filmlerin, üç elektrot sistemi içerisinde elektrokromik özellikleri incelendikten sonra prototip katı EC cihazlar üretilerek ve karakterize edilerek ömür testi gerçekleştirilmiştir. Son olarak EC cihazda çalışma elektrodu olarak görev alan tungsten oksit ince filmin dielektrik özellikleri incelenerek elektrokromik katmanın yapısı hakkında detaylı araştırma yapılmıştır.

2.1 Deneyleerin Yapılışı

2.1.1 Tungsten oksit ince filmlerin hazırlanışı

Çalışmanın bu bölümünde, e-demeti buharlaştırma yönteminde kullanılacak olan tungsten oksit tozlardan peletler hazırlanmış ve ardından kaplama işlemine geçilmiştir. Bu aşamalar 2.1.1.1 ve 2.1.1.2 numaralı alt başlıklarda detaylı olarak açıklanmıştır.

2.1.1.1 Peletlerin hazırlanışı

Elektron demeti buharlaştırma sisteminde kullanılmak üzere pelet hazırlanışı için ticari olarak alınan Alfa Aesar'ın % 99,8 saflıkta olan WO_3 tozu kullanılmıştır (Şekil 2.1a). Kaplamada kullanılmak üzere WO_3 tozu Şekil 2.1b'de gösterilen sistemde sıkıştırılarak, her biri 1,4-2 mm kalınlığında ve 1 cm çapında olacak şekilde tablet

halinde peletler hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan peletler 8 saat boyunca Azot gazı etkisi altında fırında, 850 °C sıcaklıkta sinterlenmiştir (Şekil 2.1c).

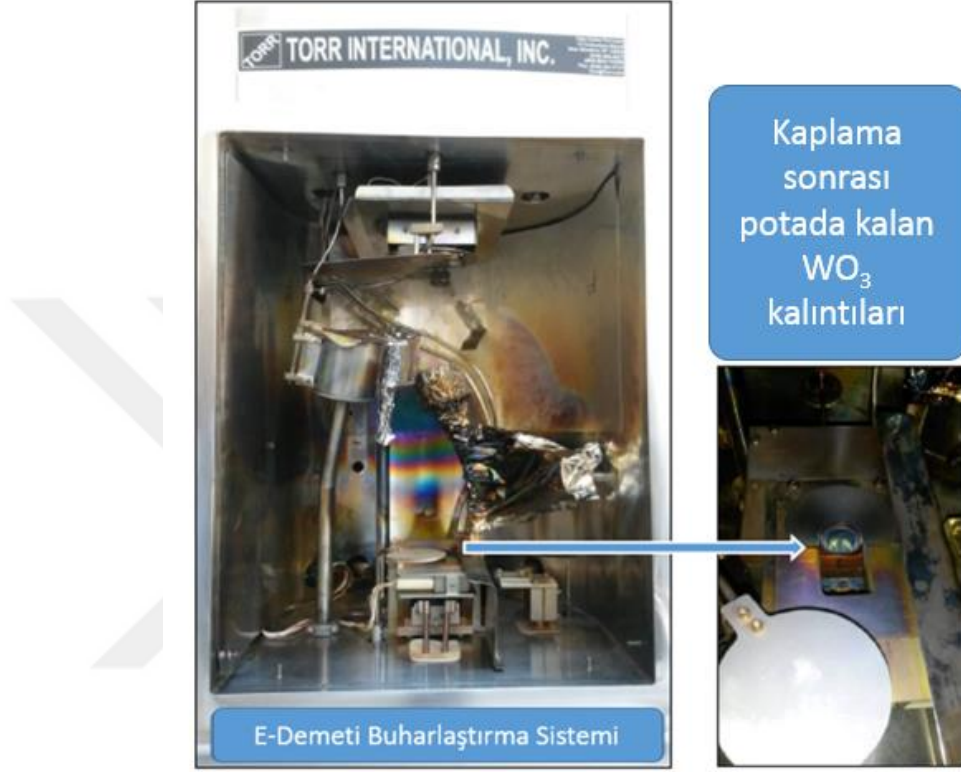


Şekil 2.1 : (a) Tungsten oksit tozu, (b) pelet hazırlanışında kullanılan sistem ve (c) hazırlanan peletlerin fotoğrafı.

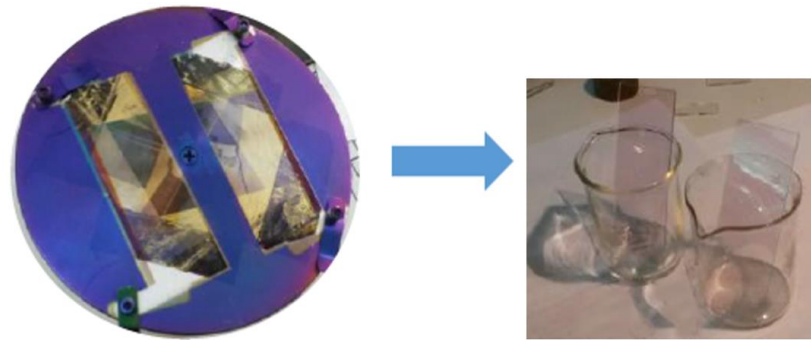
2.1.1.2 Elektron demeti buharlaştırma ile kaplama

Çalışmada ITO kaplı cam ve Corning cam olmak üzere iki ayrı altlık kullanılmıştır. Kaplama öncesinde ITO kaplı cam (7 x 50 x 0,7 mm boyutlarında, $R_s = 8-12 \Omega$) ve Corning cam altlıkların (75 mm x 25 mm) temizleme prosedürü ultrasonik banyoda beher içinde sırasıyla alkol, deiyonize su, alkol ve deiyonize su şeklinde her adım için 10 dakika olmak üzere gerçekleştirilmiştir. Dielektrik, yapısal ve optik özellikleri incelemek için Corning cam altlık üzerine kaplı tungsten oksit filmler; optik ve elektrokimyasal davranışları incelemek için ise ITO kaplı cam altlık üzerine kaplı tungsten oksit filmler kullanıldı. Altlıkların vakum ortamında kaplama öncesi yüzey temizliğini sağlamak için elektron demeti buharlaştırma sisteminin içerisine Argon gazı gönderilerek 10^{-2} Torr vakum mertebesinde temizliği yapıldı. Kaplama işlemi $8,2 \times 10^{-6}$ Torr vakum altında elektron demeti buharlaştırma sisteminin su soğutmalı metal potasından yapıldı (Şekil 2.2a). Kaplama süresince cam altlıklar oda sıcaklığında döner başlıklı metal disk üzerinde tutuldu ve tungsten oksit film, biriktirme hızı 1,5 - 2 Å / s olacak şekilde ITO kaplı cam ve Corning cam altlıklar üzerinde elde edildi. Kaplama sırasında filmlerin kalınlığı, eş zamanlı olarak kaplama sistemi içerisindeki kalınlık monitörüne ait quartz kristal ile belirlendi. Kaplama sisteminin iç yapısı ve işlem sonrasında potada kalan tungsten oksit tozlarının fotoğrafı Şekil 2.2a'da gösterilmiştir. Kaplaması yapılan filmlerin kalınlıkları ayrıca profilometre ile tekrar ölçülmüş ve ~ 200 - 300 nm kalınlığındaki filmlerin çalışması yapılmıştır.

Şekil 2.2b’de kaplama sisteminde altlıkların tutulduğu döner metal disk ve kaplanan tungsten oksit ince filmlerin fotoğrafları verilmektedir. Kaplama işleminden hemen sonra ve katı aygıt yapımı öncesinde (oda sıcaklığında ve şartlarında tutulan kaplamalar) ince filmlere çizilme testi yapılarak hızlı bir şekilde mekanik dayanıklılığı incelenmiş, filmlerin çok dayanıklı olduğu ve çizilmediği gözlemlenmiştir.



(a)



(b)

Şekil 2.2 : (a) Elektron demeti buharlaştırma sistemi ile kaplama sonrasında potada kalan tungsten oksit tozların ve (b) kaplanan ince filmlerin fotoğrafları.

2.1.2 Karakterizasyon çalışmaları

X-ışınları difraktometresi (X-ray diffraction, XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (scanning electron microscope, SEM) çalışmaları ile WO_{3-x} ince filminin yapısal özellikleri incelendi. XRD ölçümleri için kaynak prob olarak dalga boyu 1,5406 Å olan Cu-K α radyasyonu kullanıldı. Faz analizi X-ışınları difraktometresi (XRD, Philips PANalytical) ile yapıldı. Örnekler, 1° / dakikalık bir tarama hızıyla 10° ile 80° arasında tarandı. İnce filmlerin elementel ve morfolojik karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM, JSM) kullanılarak yapılmıştır. Film kalınlıkları ölçümü için Dektak profilometre sistemi kullanılmıştır (Şekil 2.3). Elektrokimyasal ölçümler için IVIUMSOFT potansiyostat (Şekil 2.4) ve optik ölçümler için Agilent UV-VIS Spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Elektriksel ölçümler, Keithley cihaz ile yapılmıştır. Dielektrik ölçümler, Novocontrol Inc. cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.3 : Dektak 150 model profilometre.



Şekil 2.4 : IVIUMSOFT potansiyostat cihazı.

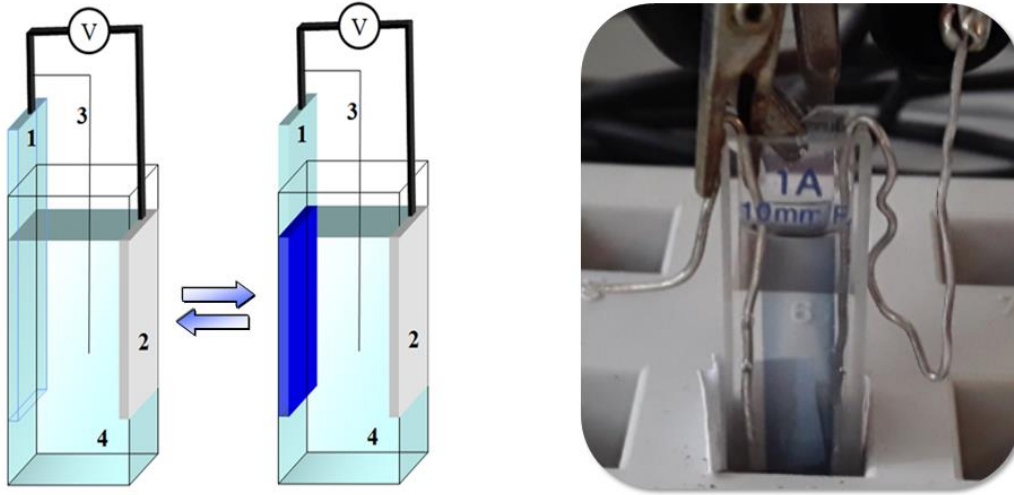
2.1.3 Elektrolitlerin hazırlanması

Bu aşamada hem sıvı hem de katı cihaz üretimlerinde kullanılmak üzere elektrolitler hazırlanmıştır. 1 M LiClO₄/PC sıvı elektrolit için 10 ml propilen karbonat (PC) içerisine 1,06 gr LiClO₄ (lityum perklorat) eklendi ve çözünene kadar karıştırıldı. Daha sonra, katı elektrolit hazırlanışı için 1 M LiClO₄ jel elektroliti, önce LiClO₄'ü asetonitril içinde çözerek hazırlandı ve ardından PMMA (Poli (metil metakrilat)) ve PC eklenerek plastikleştirildi ve üretilecek katmanları katı elektrokromik cihazda elektrolit olarak kullanılmak üzere oldukça şeffaf ve iletken bir jel elde edilmiş oldu. Çalışmanın son aşamasında ticari olarak alınan Nafyon film elektroliti kullanılmıştır. Farklı yapıda ve kompozisyonda elektrolitler geliştirilmiş olup katı EC aygıtta ön denemeleri yapılmıştır. Ancak karakterizasyon işlemleri detaylandırılmadığı için tezde bu çalışmalara yer verilmemiştir. Bu nedenle sadece Nafyon ve PMMA tabanlı elektrolit ile kapatılan EC aygıt sonuçları verilmiştir.

2.1.4 Hazırlanan filmlerin elektrokimyasal ölçümleri

Hazırlanan tungsten oksit ince filmlerin elektrokimyasal ölçümleri üç elektrotlu bir hücre sisteminde gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.5'te sıvı elektrolit içerisinde çalışma elektrodu (WO_{3-x}), karşıt elektrot (platin) ve referans elektrot (gümüş) olan üç elektrot sistemi verilmiştir. Bu sistemde elektrot, çözünmüş taşıyıcıların elektronları alabileceği veya kaybedebileceği arayüzdür. Çalışma elektrodu, indirgenme veya oksidasyon gibi araştırılan elektrokimyasal olayların gerçekleştiği elektrokimyasal sistemdeki elektrottur. Sistemde gerçekleşen elektrokimyasal olay, çalışma elektrotu yüzeyinde meydana geldiğinden elektrot yüzeyinin temiz olması ve yüzey alanının iyi tanımlanmış olması gereklidir. Akım, karşıt ve çalışma elektrodu arasında akar. İki elektrot arasında elektriksel iletkenliği sağlamak için bir elektrolite ihtiyaç vardır. Karşıt elektrotun amacı elektrik devresini tamamlamaktır. Akım, çalışma ve karşıt

elektrot arasında elektron akışı olarak kaydedilir. Karşıt elektrot olarak genellikle platin tel veya plaka kullanılır, ancak karbon bazlı karşıt elektrotlar da mevcuttur. Bu sistemde referans elektrotunun rolü, herhangi bir akım geçirmeden çalışma elektrotu potansiyelini ölçmek ve kontrol etmek için bir referans görevi görmektir. Yani referans elektrot, potansiyel kontrolü ve ölçümü için elektrokimyasal hücrede bir referans noktası olarak kullanılır. Referans elektrot, düşük akım yoğunluğunda sabit bir elektrokimyasal potansiyele sahip olmalıdır. Çalışma ve referans elektrodu arasındaki potansiyel fark, kullanıcı tarafından belirtilen potansiyel farka eşit olacak şekilde ayarlanır. Bu konfigürasyon, çalışma elektrodundaki elektrokimyasal arayüz boyunca potansiyelin referans elektroduna göre kontrol edilmesini sağlar [84, 85].



Şekil 2.5 : Üç elektrot sistemi (1: Çalışma Elektrodu; 2: Karşıt Elektrot; 3: Referans Elektrot; 4: Sıvı Elektrolit).

2.2 Deney Sonuçları

2.2.1 Yapısal özellikler

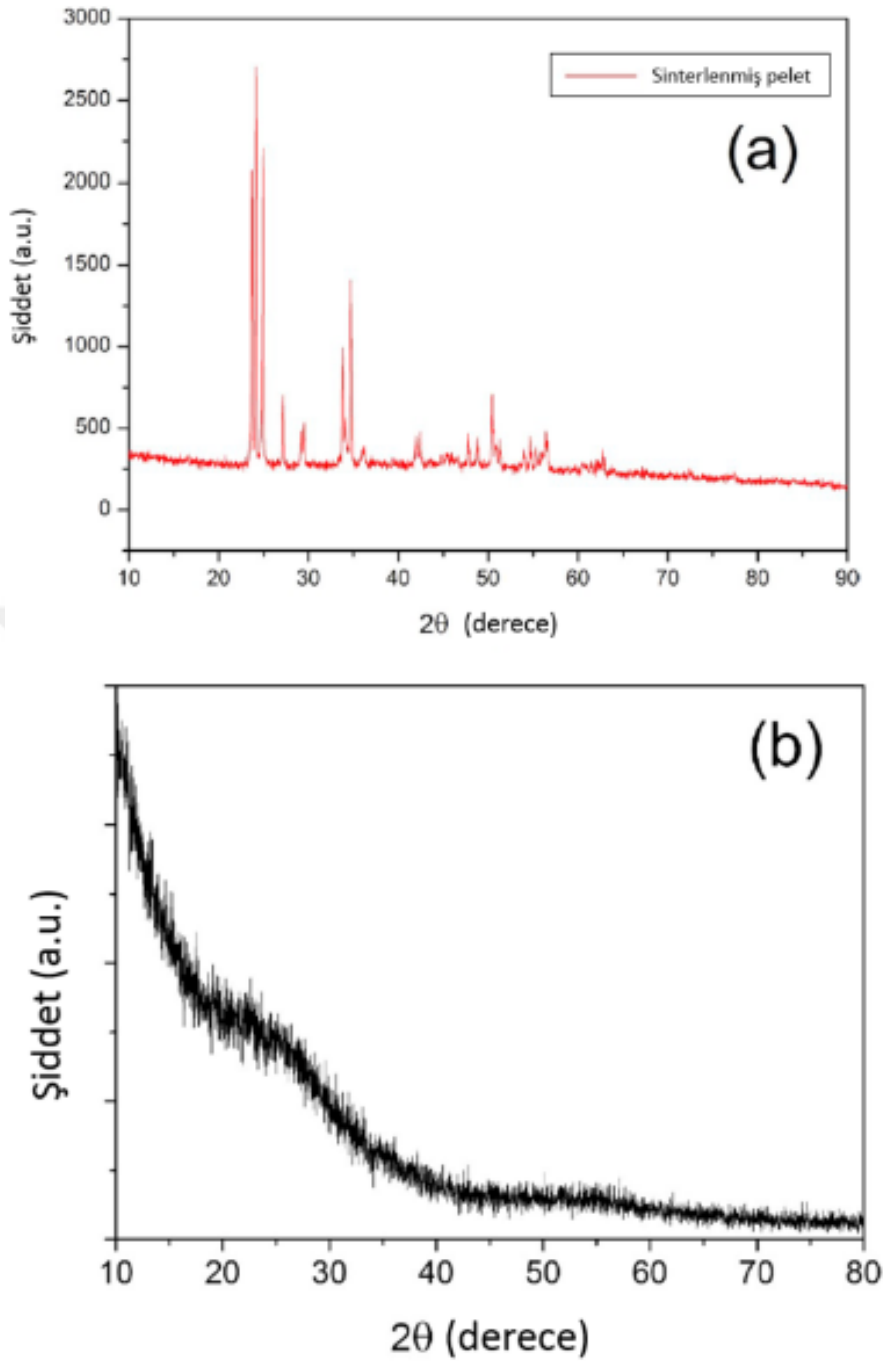
İlk aşamada, WO_{3-x} 'in faz ve yapısal özellikleri için XRD, SEM ve enerji dağılım spektroskopisi (energy dispersive spectroscopy, EDS) ölçümleri incelenmiştir. E-demeti buharlaşma yöntemi ile kaplanan filmlerin kristal yapısının tayini için X-ışını kırınımı kullanılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM), yüksek çözünürlüklü görüntüleme almak için kullanılmıştır. Hazırlanan filmlerin kimyasal analizi, göreceli olarak ekonomik ve kolay bir teknik olan enerji dağılım x-ışını dedektörü ile yapılmıştır [86].

Bilindiği gibi atomik kuvvet mikroskobu (atomic force microscopy, AFM), polimerler, seramikler, kompozitler, cam ve biyolojik numuneler dahil hemen hemen her tür yüzeyin görüntülenmesinde yaygın kullanılan bir yüzey tekniğidir [86]. XRD, SEM ve EDS ölçümlerinden sonra ısıtma işlemi görmemiş ve farklı sıcaklıklarda tavlanan tungsten oksit ince filmlerin AFM ölçümleri yapılarak (2D ve 3D görüntüleri ile) yüzey yapıları hakkında detaylı araştırma yapılmıştır. Bu aşamalar sırası ile 2.2.1.1, 2.2.1.2 ve 2.2.1.3 alt başlıklarında detaylı olarak incelenmiştir.

2.2.1.1 XRD ölçümleri

X-ışınları difraktometresi (kırınımı), kristal malzemelerin yapısını analiz etmek için kullanılan tahribatsız bir test yöntemidir [87]. XRD analizi, kristal yapının incelenmesi yoluyla, bir malzemede bulunan kristal fazları tanımlamak ve böylece kimyasal bileşim bilgilerini ortaya çıkarmak için kullanılır. Bu amaçla, WO₃ yapısının tayininde XRD yöntemi kullanılmıştır. Ticari tungsten oksit tozlarından hazırlanan peletlerin ve bu peletler kullanılarak vakum ortamında kaplanan filmlerin XRD ölçümleri yapılmıştır. Şekil 2.6a, tungsten oksit peletinin (850 °C'de yaklaşık 8 saat sinterlemeden sonra) 10°-90° aralığındaki XRD sonuçlarını ve peletin kimyasal bileşiminin tungsten oksit olduğunu göstermektedir. Peletlerin XRD analizinde tespit edilen kırınım zirveleri, WO_{2,9} (ICSD 01-073-2182) ve WO₃ (ICSD 01-087-2383) kompozisyonlarının bir karışımı ile bir monoklinik kristal yapısını göstermektedir.

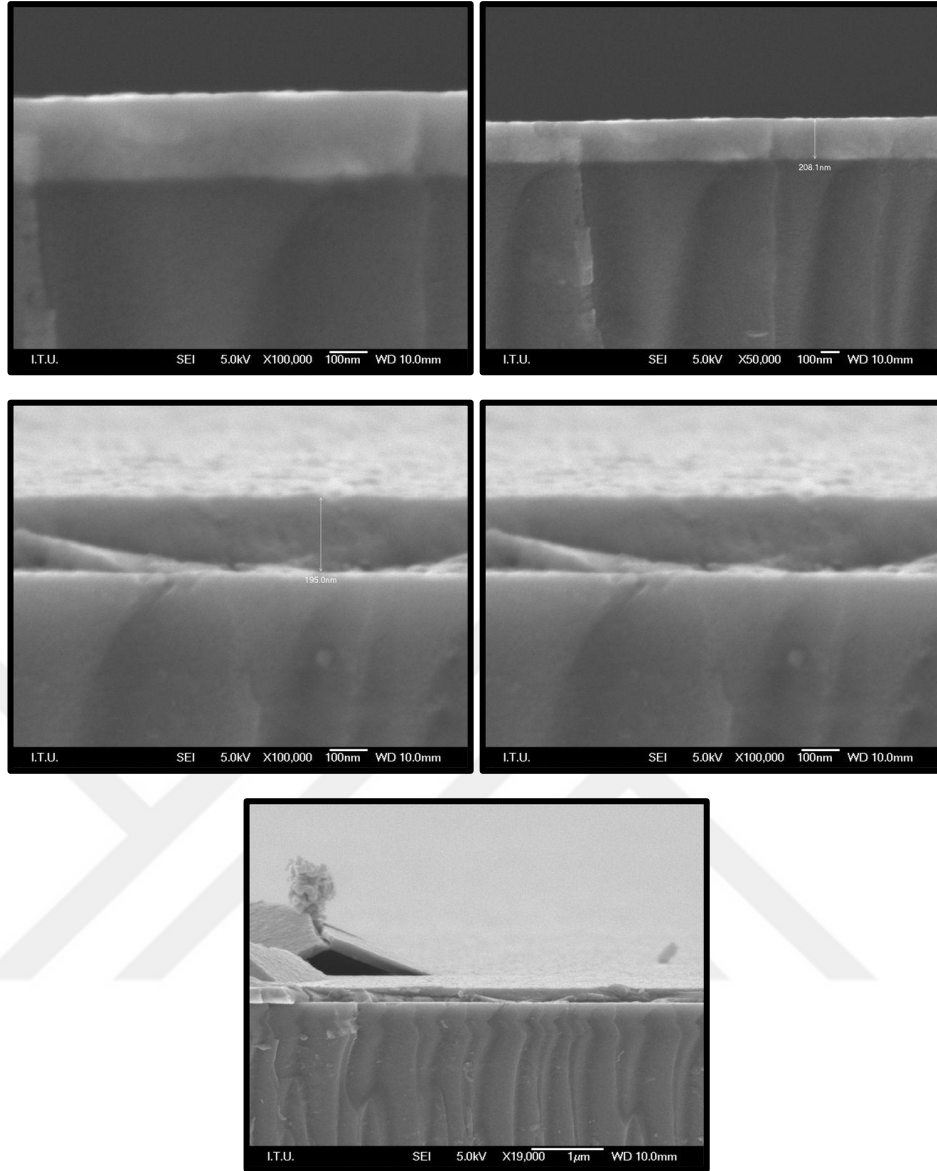
8 saat boyunca 850 ° C sıcaklıkta sinterlenen ve monoklinik yapıda olan tungsten oksit tozlarından elde edilen ince filmlerin amorf yapıda olduğu Şekil 2.6b'de görülmektedir. Elektrokromik cihaz uygulamaları için amorf WO_{3-x} (a-WO_{3-x}) filmin kristal WO_{3-x} (c-WO_{3-x}) filminden çok daha etkili ve kullanışlı olduğu iyi bilinmektedir [4, 88]. Bu nedenle amorf tungsten oksit ince filmi elektrokromik cihazlarda katot malzemesi olarak sıklıkla kullanılmaktadır.



Şekil 2.6 : (a) Sinterlenmiş tungsten oksit peletin, (b) WO_{3-x} ince filmin XRD desenleri.

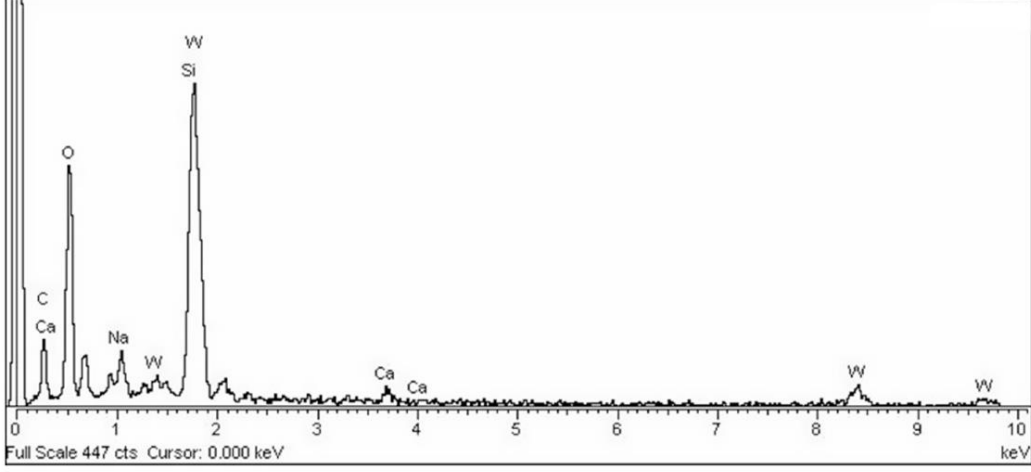
2.2.1.2 SEM ve EDS ölçümleri

Şekil 2.7’de, tungsten oksit ince filminin farklı ölçeklerdeki SEM görüntüleri verilmiştir. Tungsten oksit ince filmlerin kalınlıkları yan-kesit SEM görüntüleriyle incelenmiştir. Profilometre ve SEM sonuçları birbirleri ile uyumlu olup filmlerin kalınlıkları 200 nm civarında ölçülmüştür. SEM görüntülerinden filmlerin yüzeyinin çok homojen ve kalınlığın yüzey boyunca aynı kaldığı gözlenmiştir.



Şekil 2.7 : Tungsten oksit ince filminin farklı ölçeklerde alınan yan-kesit SEM görüntüleri.

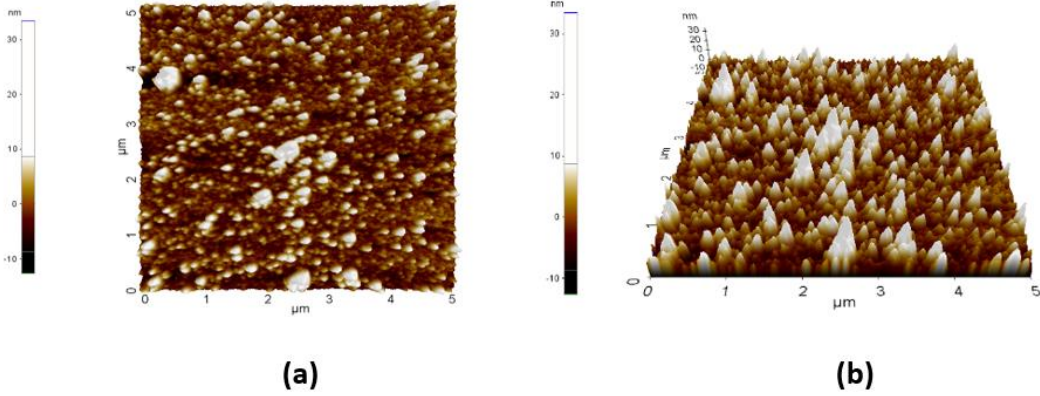
Şekil 2.8’de verilen EDS analizinde, tungsten ve oksijen elementlerinin yanı sıra altlıktan kalsiyum, sodyum, silisyum gibi elementlere ait pikler de görülmektedir. W ve O için elde edilen atomik yüzde değerleri sırasıyla % 10,76 ve % 66,88 olarak belirlenmiştir.



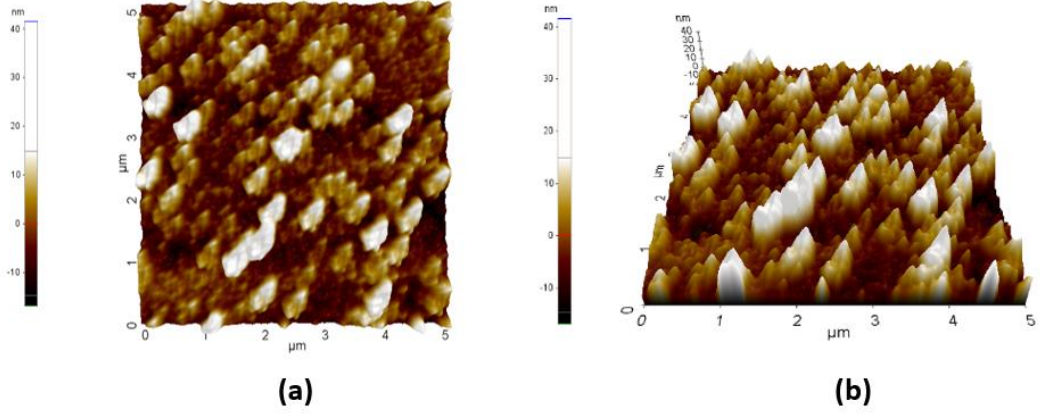
Şekil 2.8 : Corning cam üzerine kaplanan tungsten oksit ince filminin EDS sonucu.

2.2.1.3 AFM ölçümleri

SEM ölçümlerine ek olarak yüzeydeki değişim AFM ile de incelenmiştir. Dielektrik ölçümlerde örnekler 140 °C’de ısıtılma tabi tutulduğu için, AFM ölçümleri, ısıtılma işlem görmemiş (Şekil 2.9) ve 140 °C’de ısıtılma işlem görmüş (Şekil 2.10) tungsten oksit filmler için yapılmıştır. Ortalama karekök (RMS) değerleri ısıtılma işlem görmemiş örnekte yaklaşık 4,47 nm, ısıtılma işlem görmüş örnekte ise yaklaşık 5,79 nm olarak belirlenmiştir.

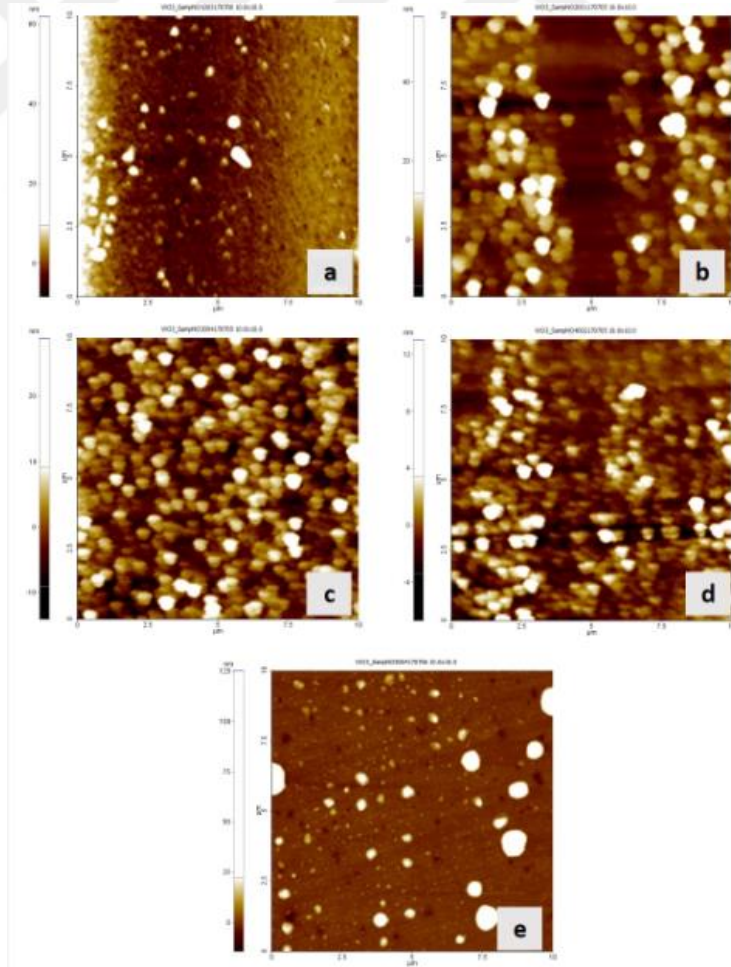


Şekil 2.9 : Isıtılma işlem görmemiş tungsten oksit filminin 5x5 µm tarama alanındaki (a) 2D ve (b) 3D yüzey görüntüsü.



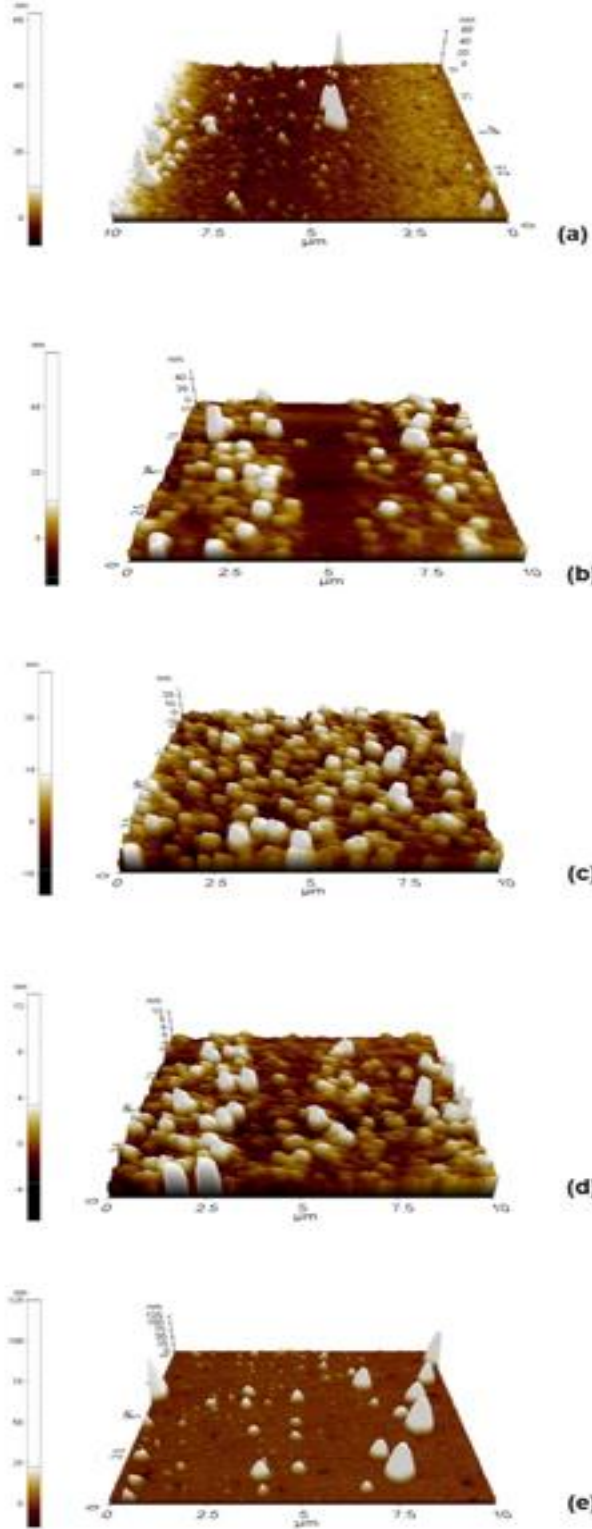
Şekil 2.10 : 140 °C’de tavlanan tungsten oksit filmin 5x5 µm tarama alanındaki (a) 2D ve (b) 3D yüzey görüntüsü.

Şekil 2.11 ve Şekil 2.12, ısıl işlemsiz, 200 °C, 300 °C, 400 °C ve 500 °C olmak üzere farklı sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanan tungsten oksit ince filminin sırasıyla 2D ve 3D AFM mikrograflarını göstermektedir. 2D şekillerde, ısıl işleme bağlı olarak tanecikli yapılar oluştuğu gözlemlenmiştir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 : (a) Isıl işlem görmeyen, (b) 200 °C, (c) 300 °C, (d) 400 °C ve (e) 500 °C sıcaklıkta tavlanan örneklerin 2D AFM ölçümleri.

Şekil 2.12, sıcaklık artışına bağlı olarak yaklaşık 100 nm'ye varan ve oldukça küçük bir boyuta sahip, yüzeyden dışarı çıkan ve ortalama olarak ayrı sütunlu taneleri göstermektedir.



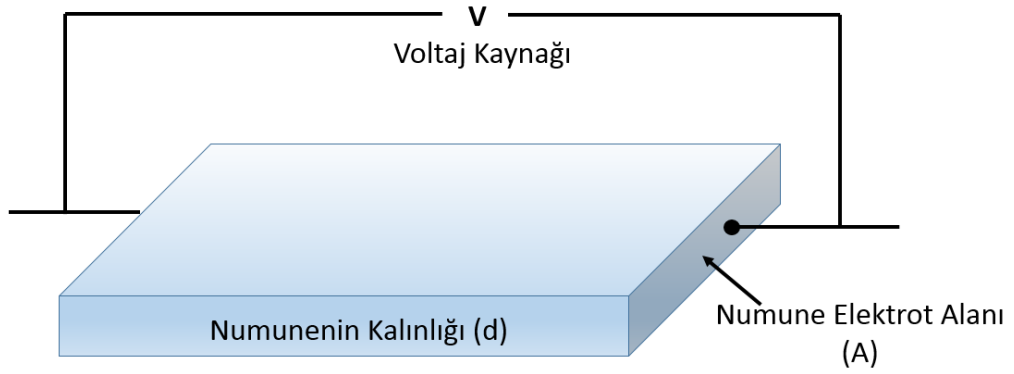
Şekil 2.12 : (a) Isıl işlem görmeyen, (b) 200 °C, (c) 300 °C, (d) 400 °C ve (e) 500 °C sıcaklıkta tavlanan örneklerin 3D AFM ölçümleri.

2.2.2 Elektriksel ölçümler

Bir numunenin elektriksel iletkenliğini ölçmek için kullanılan en yaygın yöntem, iki probun veya numune üzerindeki kontağın temas ettirilmesinden ve problar arasında bir voltaj uygulanırken akım ölçülmesinden oluşan iki problu tekniktir [89]. Bu, öz direnç ölçmenin en basit yöntemidir ve Şekil 2.13'te şematik olarak gösterilmiştir. Bu yöntemde, numune üzerine uygulanan voltaj V ve numuneden geçen I akımı ölçülür. A numunenin kesit alanı ve d numunenin kalınlığı olmak üzere öz direnç şu şekilde bulunur (denklem 2.1):

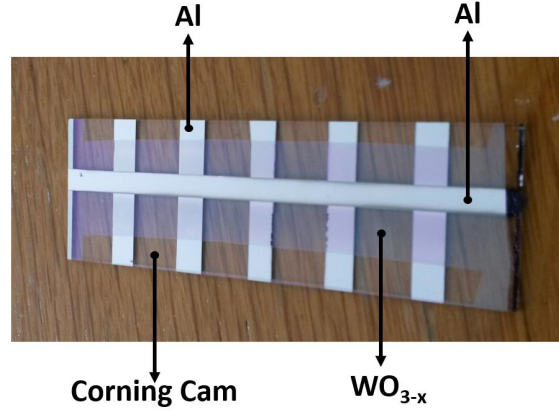
$$\rho = \frac{VA}{Id} \quad (2.1)$$

Bu yöntem, numune büyük bir dirence sahip olduğunda kullanışlı olmaktadır [90].



Şekil 2.13 : İki prob yöntemiyle elektriksel öz direnç ölçümü.

Bu çalışmada iletkenlik ölçümleri, karanlık ortamda 10^{-2} Torr vakum ortamında bir Pt100 termokupl ve Itron 32 sıcaklık kontrol cihazı kullanılarak 293 K - 373 K sıcaklık aralığında gerçekleştirildi. Sıcaklığa bağlı olarak tungsten oksit ince filmin akım voltaj davranışını belirlemek için Şekil 2.14'te görüldüğü gibi geometrik bir düzenekten faydalanıldı (düzeneğin detaylı açıklaması bölüm 2.2.10'da verilmektedir.) ve Keithley 2410C voltaj kaynağı kullanıldı (Şekil 2.15). Elektrotların mesafe ve genişlikleri gezer mikroskop ile ölçülürken, ince filmin kalınlık değeri Dektak 150 model profilometre kullanılarak belirlendi (300 nm). İncelenen tüm örnekler için omik bir davranış gözlemlendi.



Şekil 2.14 : Elektriksel ölçüm düzeneği.

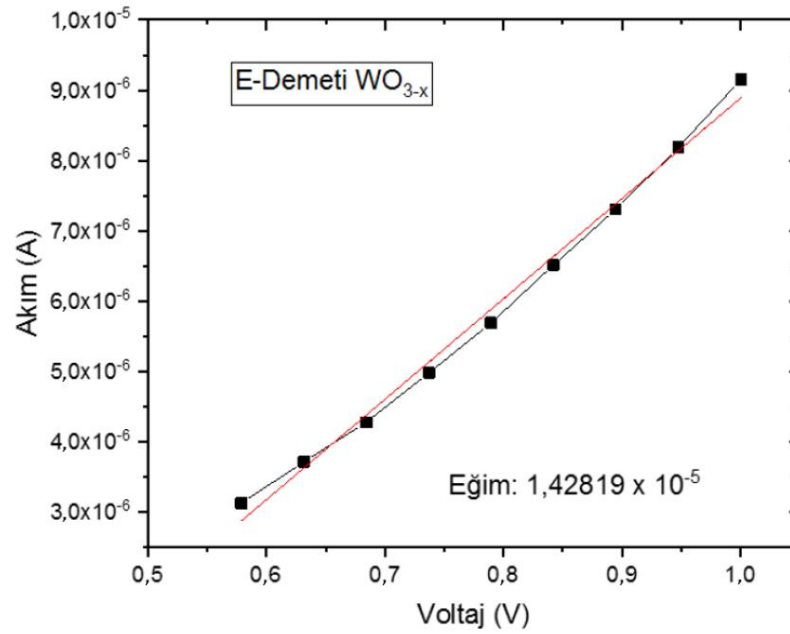


Şekil 2.15 : İletkenlik ölçüm sistemi.

Tungsten oksit ince filmin iki prob tekniği ile elektriksel ölçüm sonuçları 23 °C için Çizelge 2.1’de ve I-V grafiği Şekil 2.16’da verilmektedir.

Çizelge 2.1 : I-V ölçümleri (23 °C için).

Voltaj (V)	Akım (Amper)
0,57	$2,606 \times 10^{-6}$
0,63	$3,715 \times 10^{-6}$
0,68	$4,278 \times 10^{-6}$
0,74	$4,980 \times 10^{-6}$
0,79	$5,688 \times 10^{-6}$
0,84	$6,512 \times 10^{-6}$
0,89	$7,308 \times 10^{-6}$
0,95	$8,185 \times 10^{-6}$
1	$9,151 \times 10^{-6}$

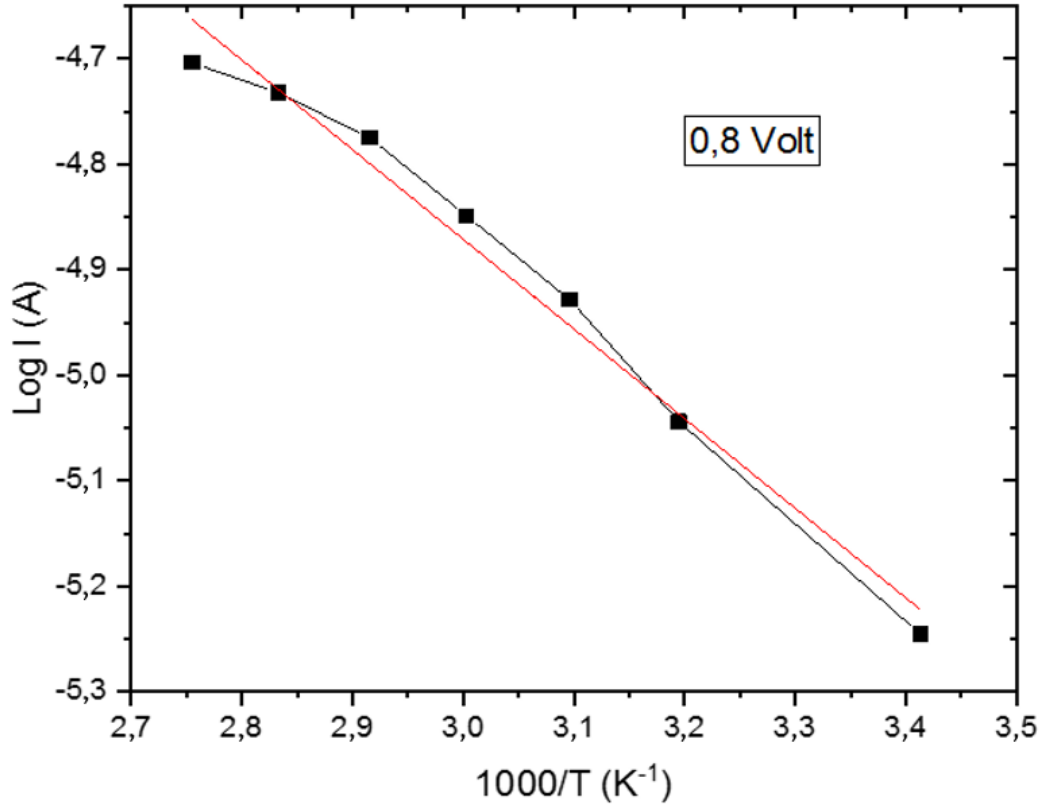


Şekil 2.16 : WO_{3-x} ince filmin iki prob tekniği ile elektriksel ölçümleri.

0,8 V sabit gerilim altındaki tungsten oksit ince filmlerin özdirencinin sıcaklık ile değişimi (23 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C) sonuçları ve Arrhenius grafiği sırasıyla Çizelge 2.2 ve Şekil 2.17’de verilmektedir.

Çizelge 2.2 : WO_{3-x} ince filmlerin tabaka özdirencinin sıcaklıkla değişimi (0,8 V sabit gerilim altında).

$T(^{\circ}C)$	$\rho_s (\Omega cm)$
23	$21 \times 10^{+7}$
40	$13,46 \times 10^{+7}$
50	$11,49 \times 10^{+7}$
60	$10,01 \times 10^{+7}$
70	$9,17 \times 10^{+7}$
80	$8,74 \times 10^{+7}$
90	$8,57 \times 10^{+7}$



Şekil 2.17 : E-demeti buharlaştırma yöntemi ile hazırlanmış WO_{3-x} ince filminin Arrhenius grafiği.

Buradan eğim -5,54339 olarak hesaplanmıştır. Katı yapılardaki iletkenliğin sıcaklık bağımlılığının genellikle Arrhenius denklemi gibi ifade edilebileceği bilinmektedir. Benzer şekilde, filmlerdeki elektriksel iletkenliğin sıcaklıkla ilişkisi (σ) Arrhenius denklemi (denklem 2.2) kullanılarak ifade edilir [91–93];

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{kT}\right) \quad (2.2)$$

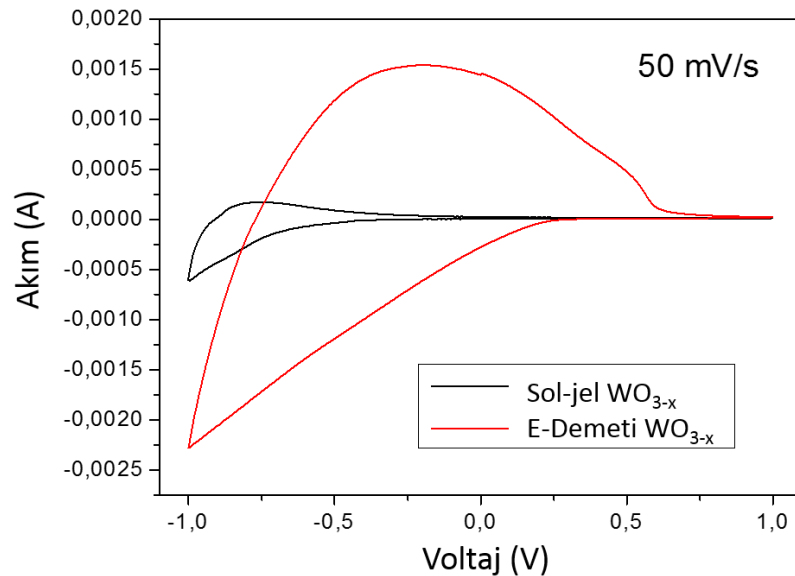
Bu denklemde σ_0 ön üstel faktör, ΔE_a iletimin aktivasyon enerjisi, k Boltzmann sabiti ve T mutlak sıcaklıktır. İletimin aktivasyon enerjisi, belirli bir sıcaklıkta malzemede bir eşik akımı oluşturmak için gereken enerji olarak tanımlanabilir. Aktivasyon enerjisi, 293 K – 373 K sıcaklık aralığında denklem 2.2 kullanılarak hesaplanmıştır. Sonuçlar (Çizelge 2.2) filmlerin oda sıcaklığında öz direnç değerlerinin sıcaklık artarken $21 \times 10^{+7}$ 'ten $8,57 \times 10^{+7}$ Ωcm değerine düştüğünü göstermiştir. Öz direncin sıcaklık artışına bağlı olarak düşmesi, iletkenliğin artmasına karşılık gelmektedir, bu durum da ince film yapının sıcaklık artışına bağlı olarak iletkenliğinin artması yarı iletken bir davranışa sahip olduğunu bize göstermektedir. Zaten bilindiği gibi tungsten oksit n-tipi yarı iletken özelliği gösterdiğinden [94] sıcaklığa bağlı sonuçlar bu durumu

desteklemektedir. Yapıda sıcaklığa bağlı olarak aktif edilebilen taşıyıcılar söz konusudur. 100 °C'ye kadar tavllanmış ince filmler için olan taşıyıcıların aktivasyon enerjisi Arrhenius denklemi kullanılarak 0,1645 eV olarak hesaplanmıştır.

2.2.3 Hazırlanan WO_{3-x} ince filminin elektrokimyasal özellikleri

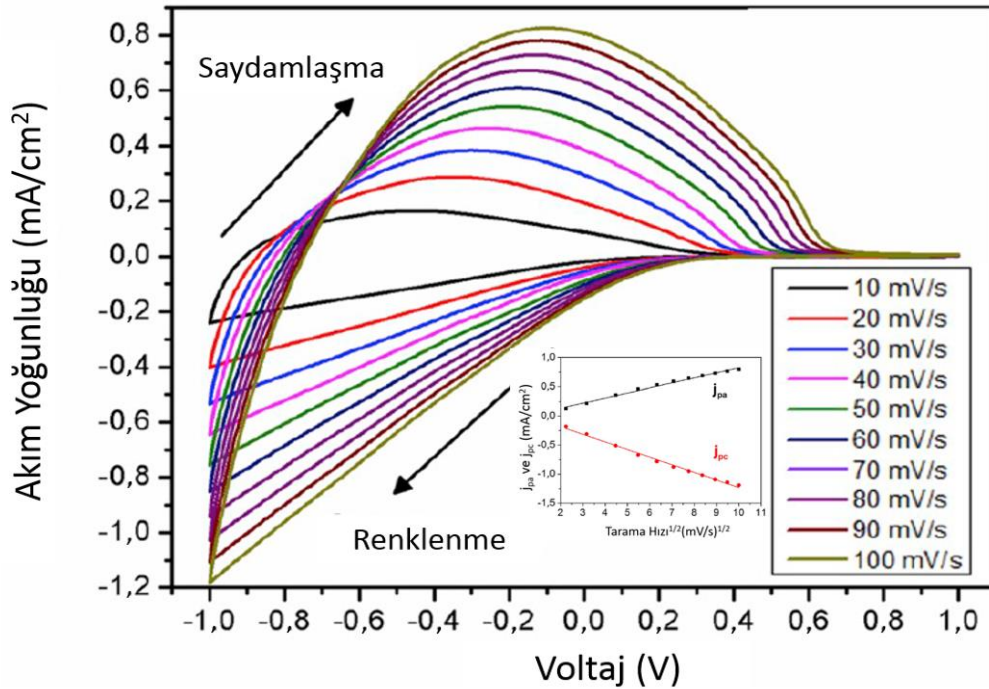
Elektrokimyasal karakterizasyonlar, elektrokromik uygulamalar için çok önemlidir. Bu nedenle elektron demeti buharlaştırma yöntemi ile elde edilen WO_{3-x} tabanlı EC cihazların dönüşümlü voltametri (CV), kronoamperometri (CA) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri yapılmıştır. Filmlerin elektrokimyasal davranışını görebilmek için sıvı elektrolit (1 M LiClO₄/PC) içerisinde üç elektrot sistemi ile ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Kaplanan filmlerin CV eğrileri, ıslak kaplama yöntemlerinden biri olan sol-jel daldırma yöntemi ile hazırlanmış olduğumuz yaklaşık aynı kalınlıktaki tungsten oksit ince filmler [95] ile 50 mV/s tarama hızında kıyaslanmıştır (Şekil 2.18). Bilindiği gibi CV eğrisinin alanı depolanan yük kapasitesi ile ilişkilidir ve alanın büyümesi redoks reaksiyonlarında daha fazla yükün yer aldığını göstermektedir [96]. Şekil 2.18'de görüldüğü gibi, vakum ortamında, yüksek saflıkta ve homojenlikte kaplanan filmlerden yük giriş/çıkışı aynı kalınlıkta atmosfer ortamında hazırlanan filmlere göre belirgin şekilde fazladır.



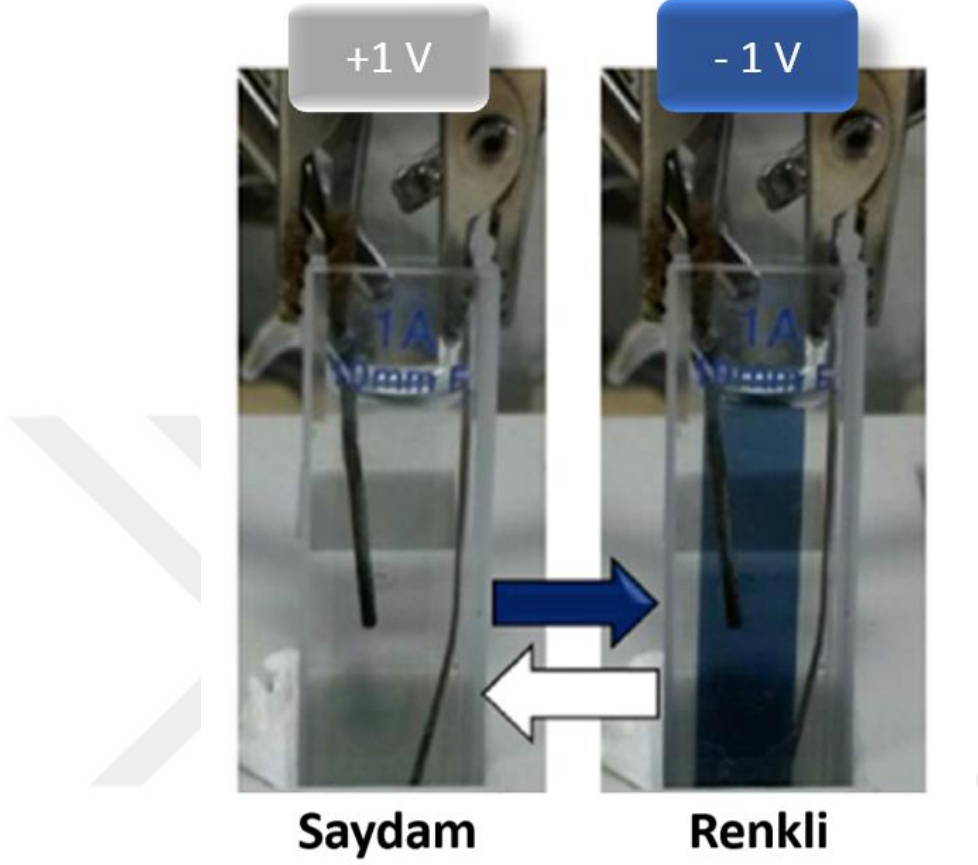
Şekil 2.18 : Elektron demeti buharlaştırma ve daldırma yöntemi ile kaplanan WO_{3-x} ince filmlerinin CV eğrilerinin karşılaştırması (50mV/s).

Şekil 2.19’da, $\pm 1,0$ V arasında 1 M LiClO₄/PC çözeltisinde e-demeti buharlaştırma yöntemi ile kaplanan WO_{3-x} ince filmlerinin farklı tarama hızlarında (10 mV/s-100 mV/s) alınan dönüşümlü voltametri eğrileri verilmiştir. 10 mV/s tarama hızındaki en yüksek 0,18 mA/cm² akım yoğunluğu değeri, artan tarama hızı değerleri ile 100 mV/s tarama hızında yaklaşık olarak 0,81 mA/cm² değerine ulaşmaktadır. Akım yoğunluğu, artan tarama hızına göre artış göstermektedir. $\pm 1,0$ V potansiyel aralığında dönüşümlü voltametri katodik pik potansiyelleri değişmezken, anodik pik potansiyellerinde çok az bir kayma meydana gelmektedir. 10-100 mV/s değişen tarama hızlarında, redoks (yükseltgenme ve indirgenme) aşamalarının meydana geldiği voltajın, belirgin bir şekilde değişmediğini dönüşümlü voltametri grafiğinde görmek mümkün olmaktadır. Filmde meydana gelen indirgenme işleminin bir sonucu olarak, bu tarama hızlarında, katodik akım yoğunluğunda net olarak gözlenen bir artış vardır. Bilindiği gibi, eğrinin altındaki alan ile filme aktarılan yük miktarı birbiriyle doğrudan ilişkilidir. Şekil 2.19’daki ekli resim, filmlerin oksidasyon tepe akım yoğunluğunun, tarama hızının artan kareköküne göre doğrusal olarak arttığını göstermektedir. Bu doğrusallık, yüksek tarama hızlarında olmasına rağmen elektrokimyasal işlemlerin tersine çevrilebilirliğini de gösterir.



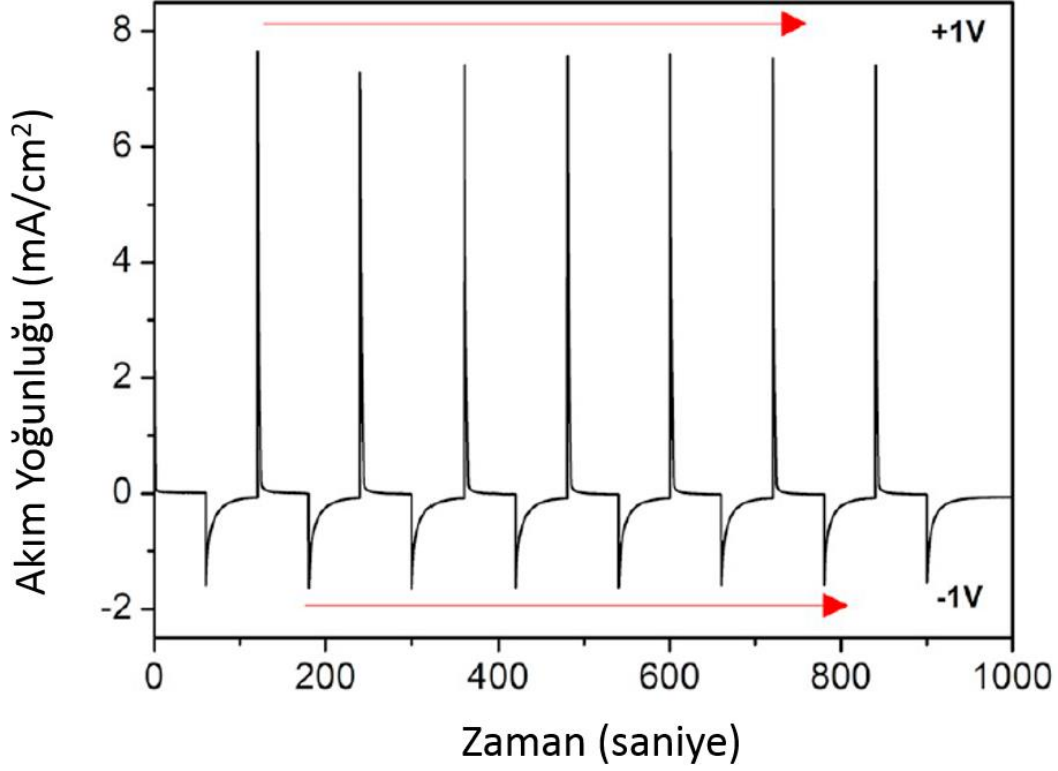
Şekil 2.19 : 10-100 mV/s arasında çeşitli tarama hızlarında dönüşümlü voltametri eğrileri ve ekli küçük resimde tarama hızının kareköküne karşı tepe akım yoğunluğu grafiği.

Üç elektrot hücre sistemi kullanılarak, WO_{3-x} ince filminin 1 M $LiClO_4/PC$ sıvı elektroliti içerisinde +1 V ve -1 V potansiyel uygulandığında meydana gelen saydam ve koyu mavi renkli durumlarının fotoğrafları Şekil 2.20’de verilmektedir.



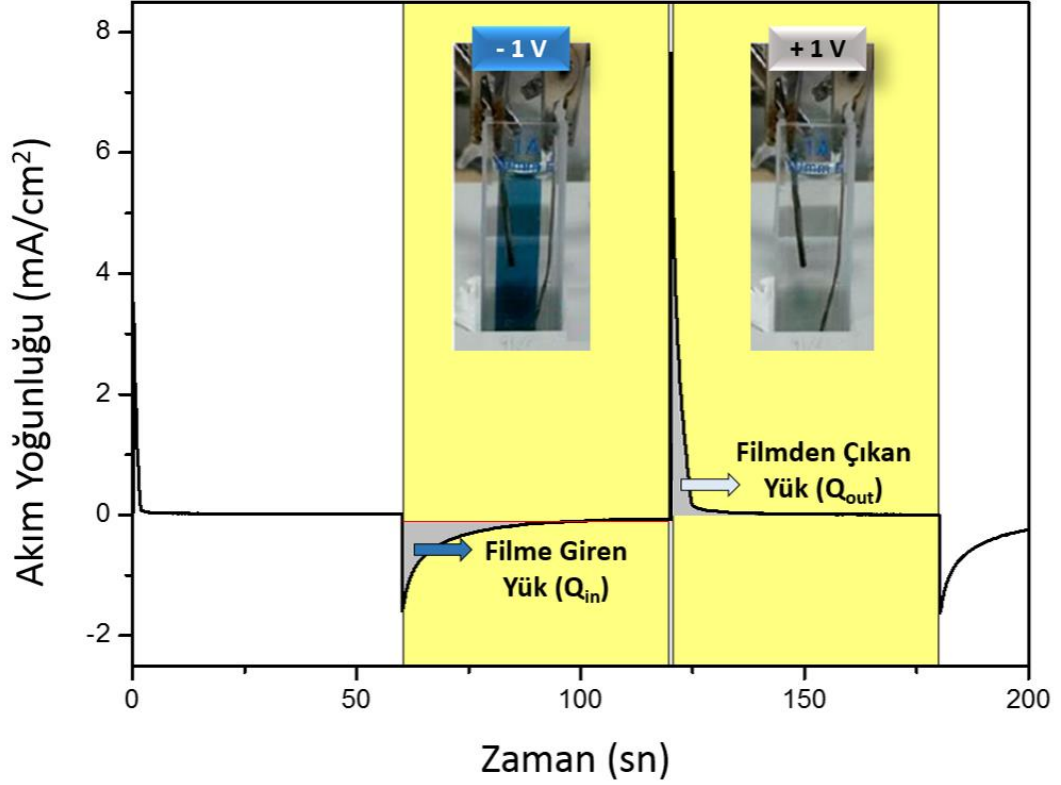
Şekil 2.20 : 1 M $LiClO_4/PC$ sıvı elektroliti içerisinde WO_{3-x} ince filminin saydam ve renkli durumları.

Kronoamperometri, günümüzde en sık olarak kullanılan ve temel bir voltametrik işlemin analizi için ideal bir tekniktir. Bu elektrokimyasal ölçüm tekniği, çözeltilerdeki bir elektrota potansiyel bir adım uygulamayı ve ardından elektrotta üretilen akımı zamanın bir fonksiyonu olarak ölçmeyi esas almaktadır [97]. Bu çalışmada, Şekil 2.21’de de gösterildiği gibi, hazırlanan tungsten oksit ince filmlerin potansiyelinin 60 saniyelik sürelerde olmak üzere -1,0 ile + 1,0 V arasında 7 kez tekrarlandığı kronoamperometri ölçümü gerçekleştirilmiştir. Akım yoğunluğunun tepe pik değerleri, tekrar eden döngülerle sabit kalarak kararlı bir durum göstermiştir.



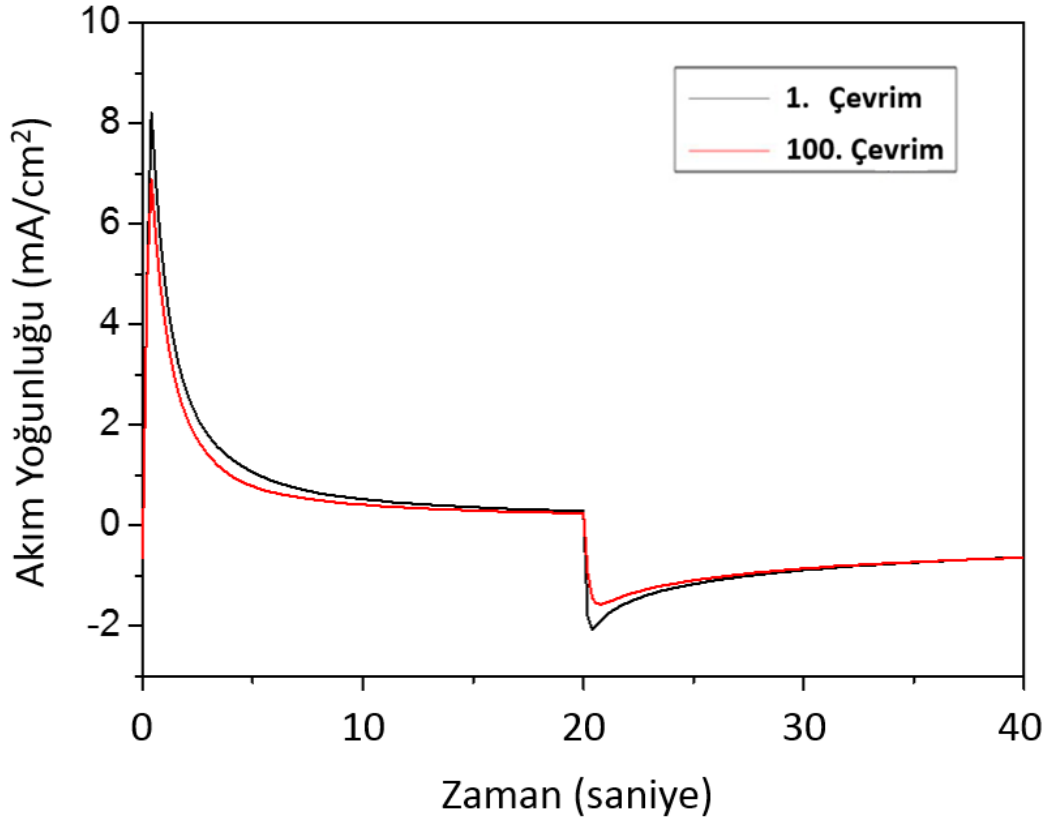
Şekil 2.21 : WO_{3-x} ince filminin kronoamperometri grafiği.

EC aygıtların önemli özelliklerinden biri olan anahtarlama süresi hakkında bilgi CA ölçümlerinden elde edilir. Çalışma elektrotuna -1 V değerinde potansiyel uygulanarak Li⁺ iyonlarının filmin arayüzeyine girişine izin verilir ve bu işlem sonucunda renklenme meydana gelir. Uygulanan potansiyelin polaritesi değiştirilerek arayüzeye giren Li⁺ iyonları filmde çıkması ve oksidasyon nedeniyle filmin saydamlaşması sağlanır. EC filmin renklenme ve saydamlaşma anahtarlama süreleri (t_c ve t_b), cihaz uygulamalarında büyük önem taşımaktadır. Anahtarlama süreleri, CA eğrilerinde tam akım değişiminde % 90 değişim için gereken süre olarak tanımlanabilir [98]. Kısaca, CA ölçümlerinden, elektrokromik WO_{3-x} ince film için renklenme (t_c) ve saydamlaşma (t_b) süresi yani anahtarlama tepkisi süresi sırasıyla 10 ve 4 saniye olarak bulunmuştur. Saydamlaşma aşaması, renklenme aşamasından daha hızlıdır ($t_c > t_b$). Film arayüzüne giren ve çıkan yük miktarını bulabilmek için Şekil 2.22’de gösterildiği gibi CA grafiği altında kalan alan (gri bölgeler) kullanılmıştır.



Şekil 2.22 : $\pm 1V$ uygulanarak alınan CA ölçümleri.

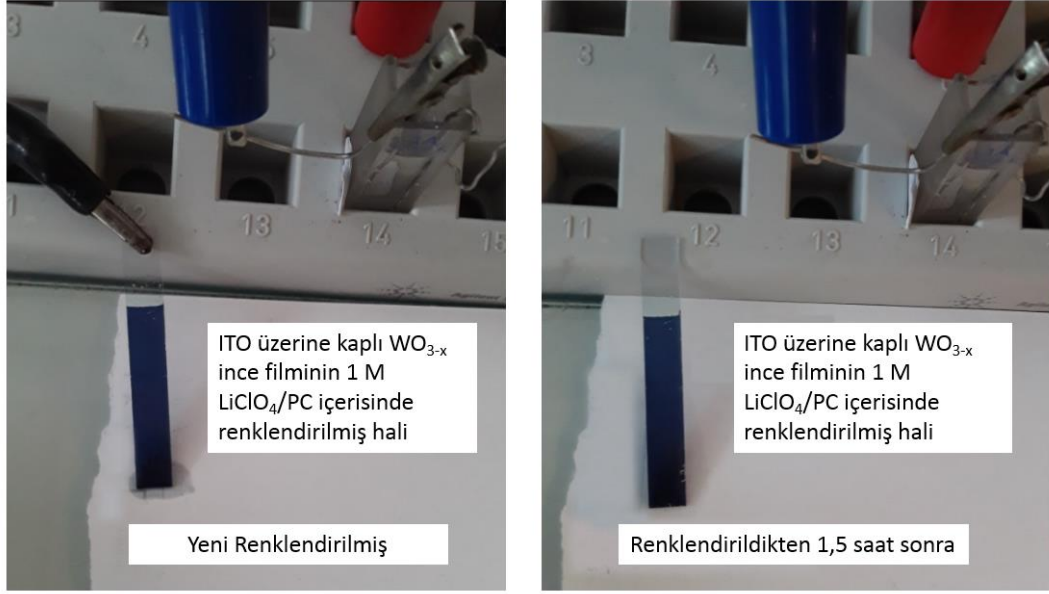
EC aygıtlar için en önemli parametrelerden biri olan ömür testi Şekil 2.23'te gösterilmiştir. Tungsten oksit ince filmin, 1 M LiClO₄ / PC sıvı elektrolit içinde ve üç elektrolit sistemi kullanılarak yapılan CA ölçümleri ile ömür testleri gerçekleştirilmiştir. Kısmen hızlı bir test olarak 1-100 döngü boyunca 60 sn aralıklarla $\pm 1 V$ potansiyel uygulanarak filmlerin yorulması sağlanmıştır ve 100 döngü sonunda meydana gelen akım yoğunluğundaki değişim incelenmiştir. Anodik akım yoğunluğunun pik değeri 1. çevrimde 8 mA/cm² iken 100. çevrimde ise 7 mA/cm²'ye düşmüştür. Ölçüm sonuçlarına göre, 100. çevrimin sonunda ulaşılan akım değeri, yüklerin giren ve çıkan akım miktarında ciddi bir azalma olmadığı göstermektedir. Bu ölçümler sıvı elektrolit içinde EC filmlerin kararlı ve dayanıklı yapıda olduğunu göstermektedir. İzolasyonla hava ile temasın kesildiği ideal tasarım ve uygun arayüzey şartlarının sağlanması uzun ömürlü, kararlı ve dayanıklı ECD sistemlerinin yapımına olanak sağlayacaktır.



Şekil 2.23 : $\pm 1V$ uygulanarak alınan CA ölçümleri sonunda 1. ve 100. çevrimin karşılaştırması.

2.2.4 WO_{3-x} ince filmlerin hafıza etkisi

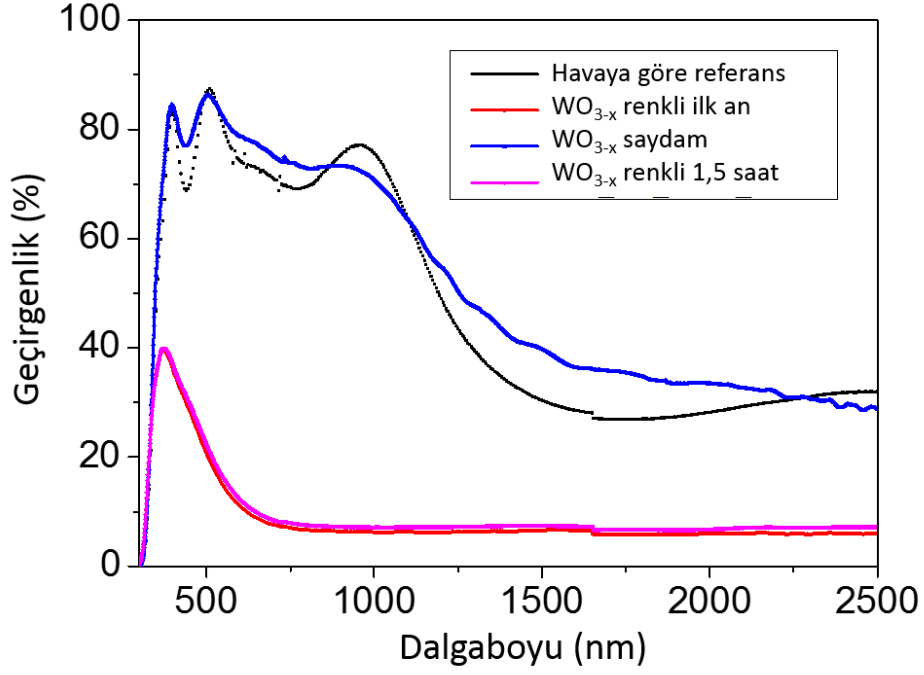
Elektrokromik sistemleri cazip hale getiren en önemli özelliklerden biri hafıza etkilerinin olmasıdır. Bu özellikleri sayesinde enerji tasarrufu ve kullanım kolaylığı gibi avantajlar sağlanmaktadır. EC sistemlerde devreyi besleyen güç kapatıldığında görüntülenene rengin korunması hafıza etkisi olarak tanımlanır. ITO kaplı cam altlıklar üzerine hazırlanan tungsten oksit ince filmlerinin elektrolit içerisinde renklendirildikten sonra devre kesilerek renklerini korudukları süre ölçülmüştür. Şekil 2.24a'da sabit -1 V potansiyel altında renklendirilen filmin, güç kapatıldıktan sonra sistemden çıkarılmış ilk andaki görüntüsü yer almaktadır. Yaklaşık 22-25 °C sıcaklıkta ve % 60 nem oranında laboratuvar ortamında (ECD kullanılacağı ortama benzer bir ortamda) tutulan filmlerin 1,5 saat sonraki fotoğrafı Şekil 2.24b'de gösterilmektedir.



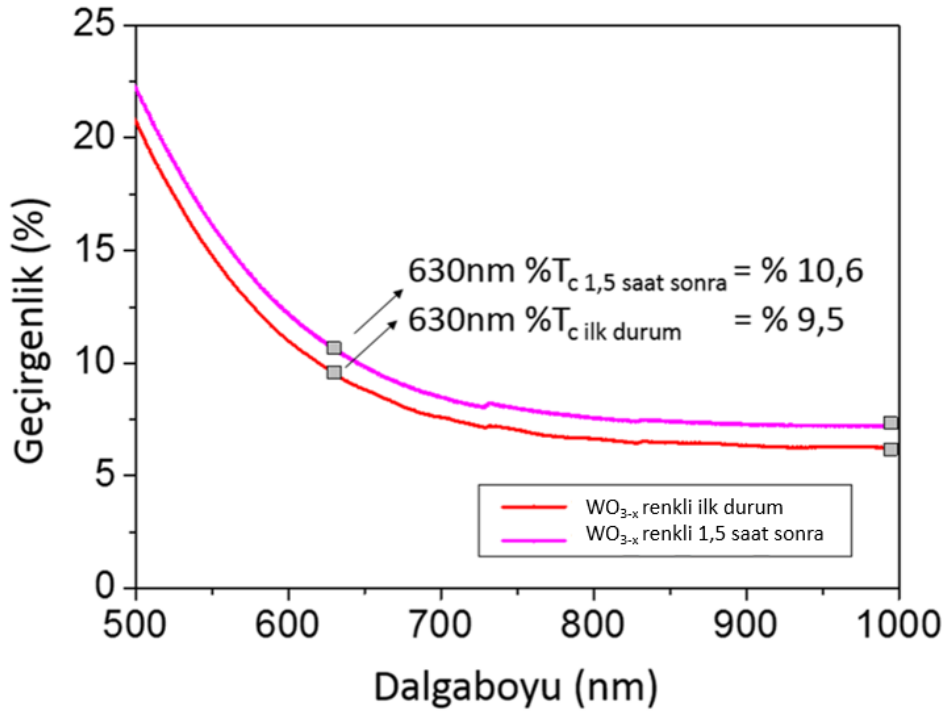
(a)

(b)

Şekil 2.24 : Cam/ITO üzerine kaplı 1 M LiClO₄ / PC elektrolitinde WO_{3-x} ince filminin (a) yeni renklendirilmiş ve (b) renklendirdikten 1,5 saat sonraki fotoğrafları. Fotoğraflardan da görüldüğü gibi filmin renginde gözle görülür belirgin bir değişim olmamıştır. Optik özelliklerini net olarak inceleyebilmek için Şekil 2.25a'da gösterildiği gibi 300-2500 nm dalgaboyu aralığında geçirgenlik ölçümü yapılmıştır. İlk durum ile 1,5 saat sonraki durum değişimini daha detaylı görebilmek için ise Şekil 2.25b'de geçirgenlik-dalgaboyu grafiğinin 500-1000 nm aralığında olmak üzere yakından görünüşü verilmektedir. Buradaki sonuçlara göre, tungsten oksit ince filmi ilk renklendiğinde 630 nm dalgaboyunda % 9,5 geçirgenlik gösterirken, 1,5 saat sonra geçirgenlik değeri % 10,6 değerine yükselmiştir. Bu değişim 1000 nm dalgaboyu için incelendiğinde ise geçirgenliğinde % 6,22 değerinden % 7,22'ye doğru değişim meydana geldiği belirlenmiştir. Sonuç olarak, renklenen tungsten oksit ince filmde geçen zamanla yaklaşık olarak % 1 optik geçirgenlik farkı oluşmuştur; buna ek olarak renkte ve yüzey yapısında gözle görünür herhangi bir değişiklik/deformasyon olmamıştır.



(a)



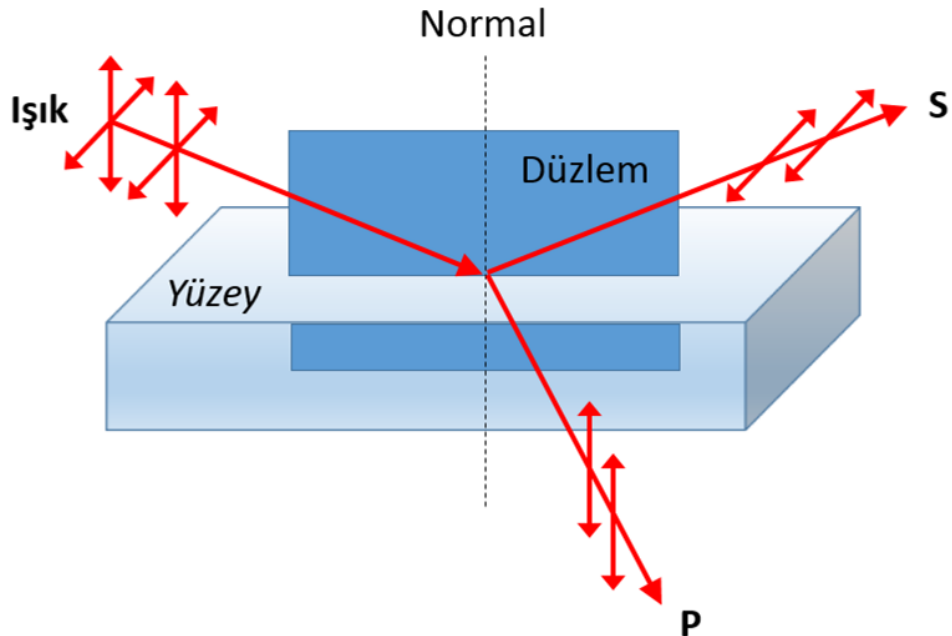
(b)

Şekil 2.25 : Tungsten oksit ince filminin 1 M LiClO₄/PC içerisinde renklendirildikten hemen sonra ve 1,5 saat bekletildikten sonraki (a) 300-2500 nm aralığında ve (b) daha detaylı gösterimi olan (500-1000 nm aralığında) geçirgenlik-dalgaboyu grafiği.

2.2.5 Optik ölçümler

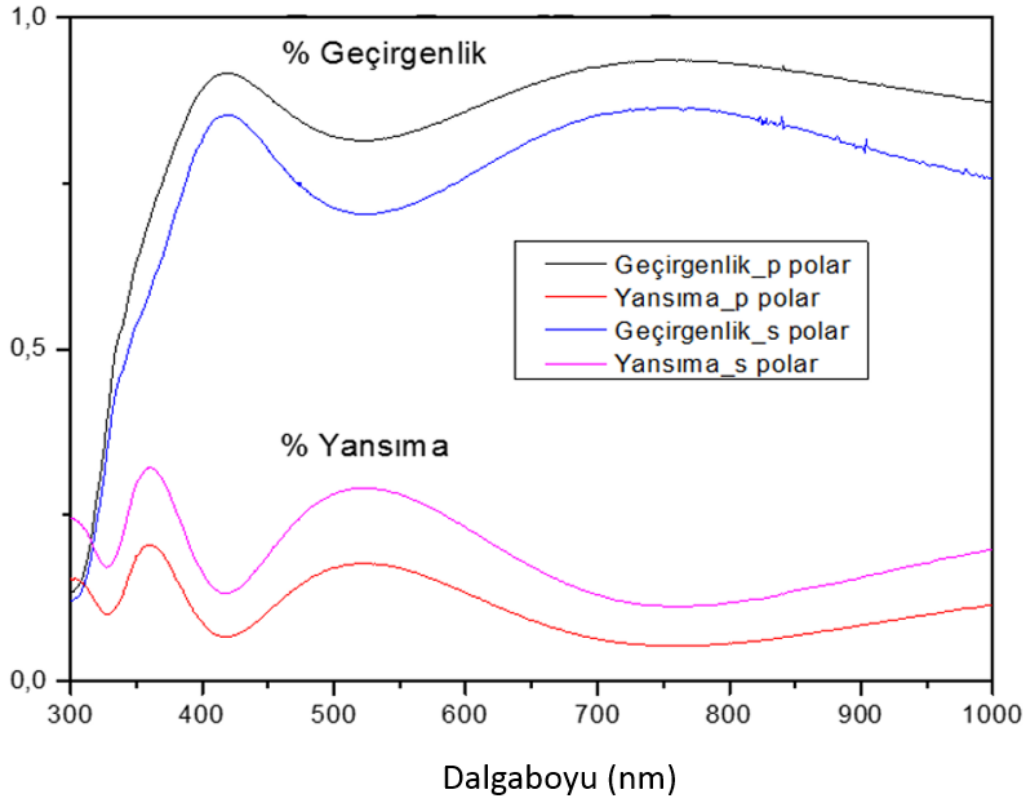
Tungsten oksit filmlerin tersinir olarak optik özelliklerini değiştirmeleri; enerjiyi ve dış etkiyi soğurma, yansıtma ya da geçirme özelliklerini değiştirmeleri ve geniş renk spektrumları sayesinde farklı görsel özellikler sunabilmeleri nedeniyle çok geniş kullanım alanlarına sahiptir. Bu akıllı malzemelerinin büyük bina camlarında, mimarlıkta, araba ayna ve camlarında kullanımı enerji tüketiminin azaltılmasına katkıda bulunmaktadır.

Bu nedenle çalışmanın bu aşamasında hazırlanan filmlerin optik ölçümleri detaylı olarak incelenmiştir. E-demeti buharlaşma yöntemi ile hazırlanan homojen ve şeffaf filmlerin optik özellikleri NKD analizör ve spektroskopi kullanılarak ölçülmüştür. 200 nm kalınlığında tungsten oksit ince filmlerin NKD analizleri, 30° geliş açısında ve 300-1000 nm dalgaboyu aralığında olacak şekilde geniş bir spektral aralıkta (s- ve p-) polarize ışık kullanılarak ölçülmüştür. Bilindiği gibi yansıma ve geçirgenlik için önemli olan iki ortogonal lineer polarizasyon durumu, p- ve s-polarizasyon olarak adlandırılır. P-polarize ışık, geliş düzlemine paralel polarize bir elektrik alanına sahipken, s-polarize ışık bu düzleme diktir (Şekil 2.26). Bu sonuçlar Şekil 2.27’de verilmiştir.



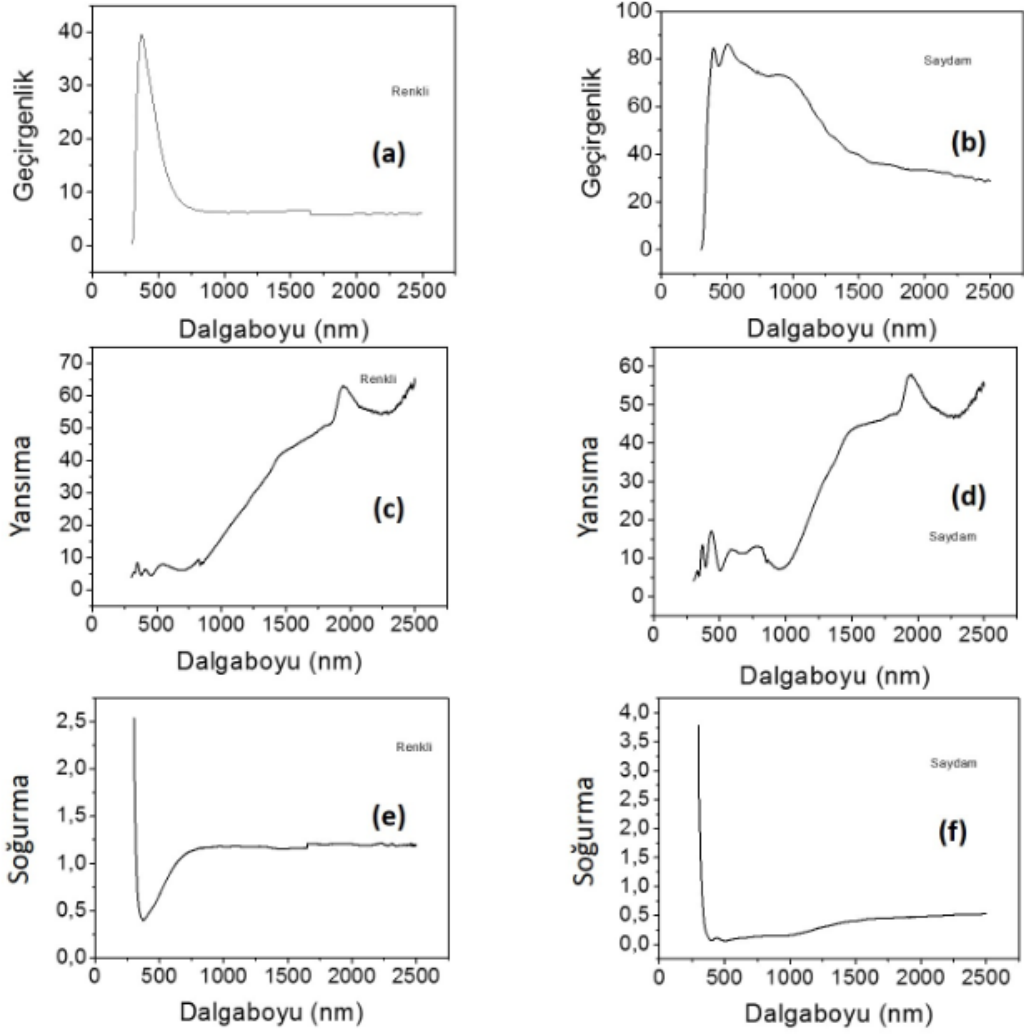
Şekil 2.26 : P ve S, geliş düzlemine göreli yönelimleriyle tanımlanan doğrusal polarizasyonlardır.

Şekil 2.27’de kaplama sonrasında işlem görmemiş tungsten oksit ince filminin s- ve p- polarize dalga için 300-1000 nm dalgaboyu aralığındaki % geçirgenlik ve yansım a eğrileri verilmektedir. Geçirgenliği maksimum olan 418 nm olan dalgaboyunda geçirgenlik p polarize dalga için 0,91 ve s polarize dalga için 0,85 olmaktadır. Yansım a değerleri ise 418 nm’de p- ve s- polar için sırasıyla 0,06 ve 0,13 değerlerine düşmüştür. 418 nm’den sonra geçirgenlikte azalma ve yansımada artış olmaktadır. Daha yüksek dalgaboyunda yaklaşık 520 nm’de ise geçirgenlik p- ve s- polar için sırasıyla 0,81 ve 0,70 değerlerine azalırken, bu dalgaboyu için yansım a değerleri p- ve s- polar için sırasıyla 0,17 ve 0,29 değerlerine artmaktadır. Kaplanan filmler bütün spektrum boyunca yüksek optik geçirgenliğe sahiptir. Görünür bölgedeki spektrumda görüldüğü gibi optik geçirgenlik değeri % 85 civarındadır ve girişim etkisi gözlenmiştir.



Şekil 2.27 : İşlem görmemiş tungsten oksit ince filmin % geçirgenlik ve yansım a eğrileri (300-1000 nm).

Renklendirilen ve saydamlaştırılan tungsten oksit ince filmlerin geniş spektrumda (300-2500 nm dalgaboyu aralığında) geçirgenlik, yansım a ve soğurma (absorbans) eğrileri Şekil 2.28’de verilmektedir.



Şekil 2.28 : WO_{3-x} ince filmin renkli ve saydam durumları için dalgaboyuna karşı (a, b) geçirgenlik, (c, d) yansımaya ve soğurma (e, f) grafikleri.

Filmlerin optik enerji bant değerleri T ve R değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Literatürde, Lambert Beer yasası kullanılarak en basit yolla optik bant aralığı hesaplamaları yapan çalışmalar da bulunmaktadır. Optik absorpsiyon yoğunluğu ile absorpsiyon yapan türlerin konsantrasyonu arasındaki ilişki aşağıdaki denklem 2.3 gibi verilebilir:

$$-\log I(\lambda)/I_0(\lambda) = -\log T(\lambda) \equiv OD(\lambda) = c\varepsilon(\lambda)t \quad (2.3)$$

Burada $I_0(\lambda)$ ve $I(\lambda)$ sırasıyla λ dalga boyunda gelen ve geçen radyasyonların ışığın yoğunlukları, OD optik yoğunluk (veya absorbans), c absorpsiyon türlerinin hacimsel molar konsantrasyonu, ε tungsten oksit filmin molar absorpsiyon katsayısı ve t film kalınlığı olmaktadır [99].

Hem T hem de R ölçümlerin yapıldığı durumlarda saydam cam yarı sonsuz bir altlık üzerine kaplanan ince bir filmin absorpsiyon katsayısını (α_{film}) hesaplamak için kullanılan geleneksel deneysel yöntem, aşağıdaki formüle dayanmaktadır (denklem 2.4):

$$\alpha_{film}(\lambda) = \frac{1}{d_{film}} \ln \left(\frac{1-R_{film}(\lambda)}{T_{film}(\lambda)} \right) \quad (2.4)$$

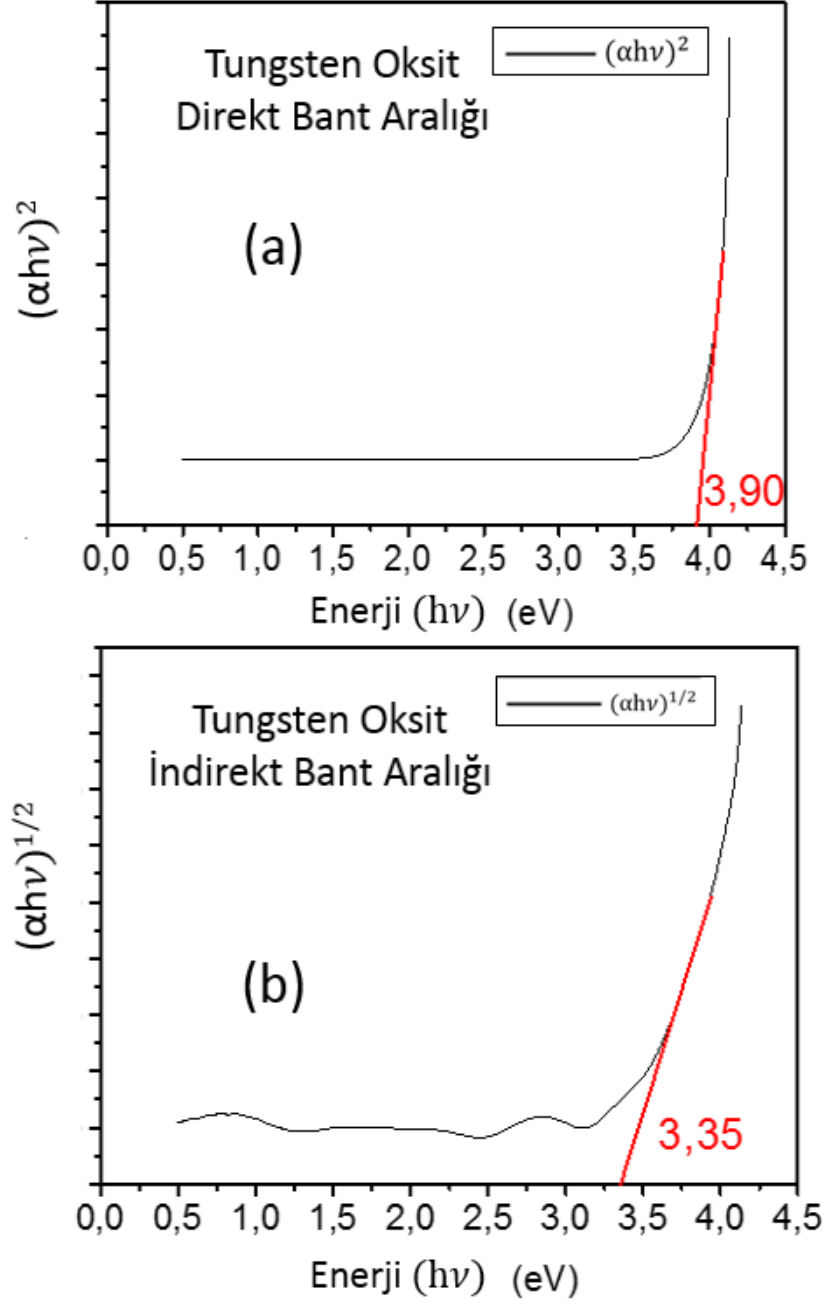
Burada d_{film} , R_{film} ve T_{film} sırasıyla filmin kalınlığı, yansımaları ve geçirgenliğidir [100].

Tungsten oksit filmlerinin optik absorpsiyon katsayısı, foton enerjisine üstel olarak bağımlıdır. Optik absorpsiyon katsayısının üstel bağımlılığı, bant boşluğundaki yerel durumlar arasındaki elektronik geçişlerden kaynaklanabilmektedir. İnce filmlerin optik enerji bant aralığı değerleri, α absorpsiyon katsayısı ve $h\nu$ foton enerjisi olmak üzere Tauc bağıntısı (denklem 2.5) kullanılarak hesaplanır:

$$(\alpha h\nu)^n = \beta(h\nu - E_g) \quad (2.5)$$

Burada h Planck sabiti, ν fotonun frekansı, E_g bant aralığı enerjisi ve β , enerjiden bağımsız bir sabittir. n faktörü elektron geçişinin doğasına bağlıdır ve izin verilen doğrudan (direkt), izin verilen dolaylı (indirekt), yasak doğrudan ve yasak dolaylı geçişler için sırasıyla 2, 1/2, 2/3 ve 1/3'e eşit olmaktadır [101, 102].

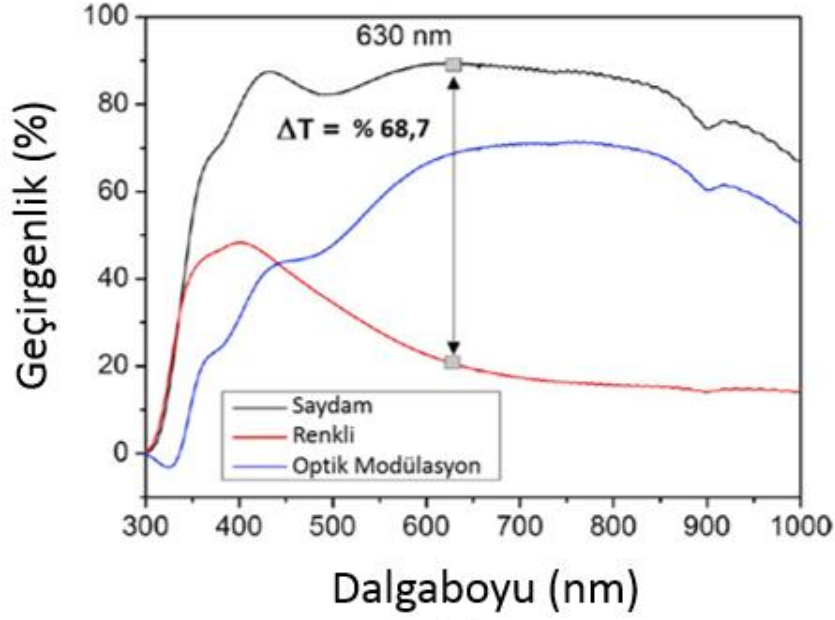
WO_3 dolaylı bant geçişli n tipi bir yarı iletkenidir. Doğrudan ve dolaylı geçiş bant aralığı için n değeri sırasıyla 2 ve 1/2 olarak alınarak bant aralığı değeri hesaplanmıştır [103, 104]. Tungsten oksit ince filmlerin direkt ve indirekt bant aralıklarının bulunabilmesi için, Şekil 2.29'da gösterildiği gibi $(\alpha h\nu)^2$ ve $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 'ye karşı $h\nu$ grafikleri çizilir. $(\alpha h\nu)^2$ 'nin ve $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 'nin $h\nu$ 'ye karşı grafiğinde enerji eksenini ($h\nu$) üzerindeki düz çizginin kesişim noktasından, optik bant aralığı enerjileri belirlenebilmektedir. Buna göre Şekil 2.29'da, tungsten oksit ince filmler için direkt bant aralığı 3,90 eV bulunurken, indirekt bant aralığı ise 3,35 eV olarak bulunmuştur. Literatüre bakıldığında bu değerler, oda sıcaklığında hazırlanan filmler için tahmini bant aralığı değeri olan ve Deb [105] tarafından bildirilen değere yakın olmaktadır.



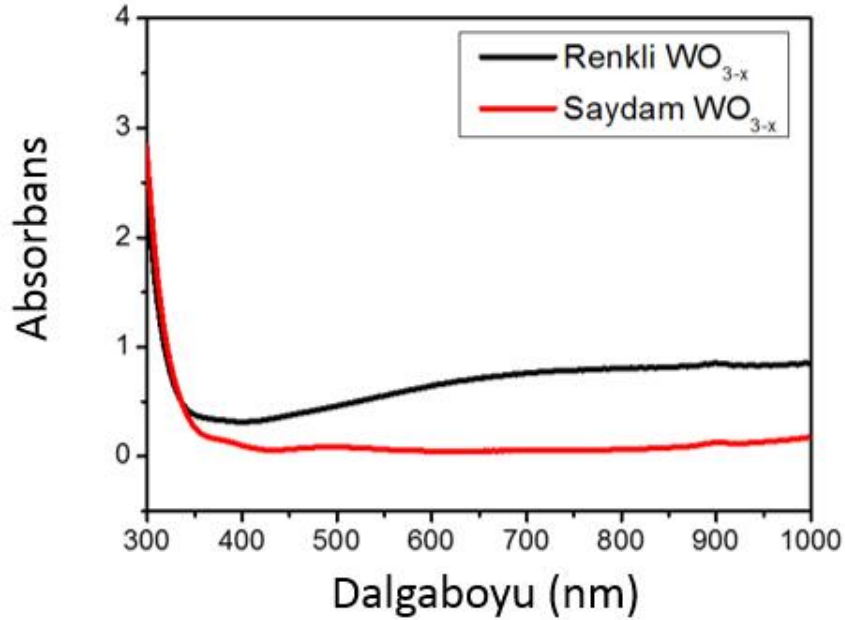
Şekil 2.29 : Oda sıcaklığında hazırlanan tungsten oksit filminin (a) direkt ve indirekt (b) bant aralıkları.

Renkli ve saydam durumdaki WO_{3-x} ince filminin 300-1000 nm dalgaboyu aralığında geçirgenlik spektrum grafiği Şekil 2.30a'da gösterilmiştir. Kronoamperometri ölçümü sırasında her biri 60 saniye olmak üzere +1,0 V ve -1,0 V sabit potansiyel uygulanarak eş-zamanlı optik ölçümleri yapılmıştır. 630 nm'de renksiz ve renkli durumdaki numunelerde sırasıyla ~ % 89 ve ~ % 20 geçirgenlik değerleri gözlemlenmiştir. Optik modülasyonla ilişkili geçirgenlik değerlerinde önemli bir azalma vardır ve 630 nm'de bu değer yaklaşık olarak % 68,7 olmaktadır.

Şekil 2.30b’de gösterildiği gibi 300-1000 nm dalgaboyu aralığında eş-zamanlı absorbans ölçümü gerçekleştirilmiştir. Buna göre 400 nm’den sonra renkli film absorbansında artış olmuştur. Renklenme verimliliği (CE), denklem 1.19’deki bağıntı kullanılarak bulunduğu üzere $52,6 \text{ cm}^2/\text{C}$ olarak hesaplanmıştır.



(a)



(b)

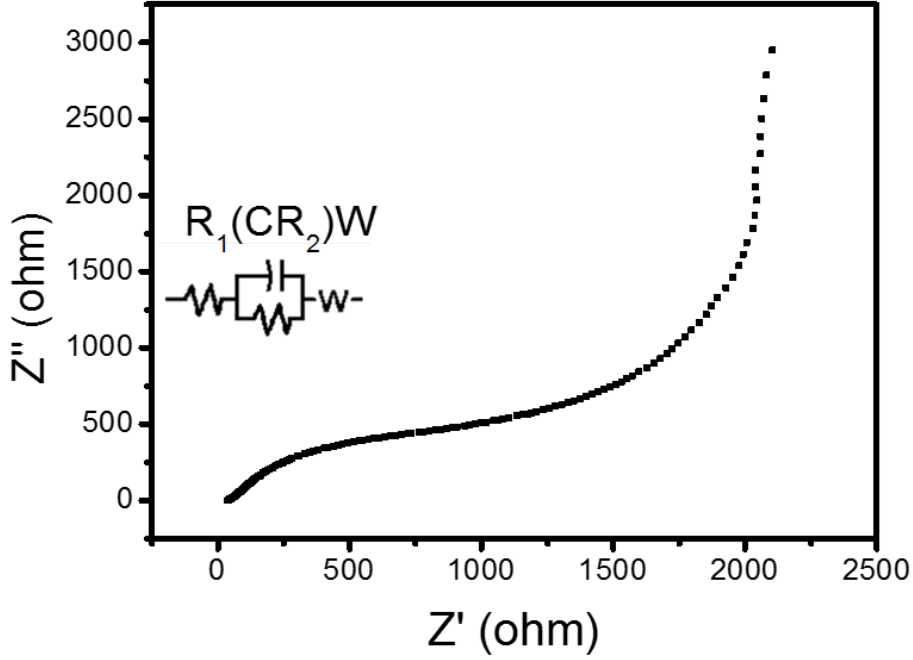
Şekil 2.30 : 1 M $\text{LiClO}_4 / \text{PC}$ solüsyonunda WO_{3-x} ince filminin optik (a) geçirgenlik ve (b) absorbans spektrumları.

2.2.6 Empedans ölçümleri

Sistemin fiziksel anlamını ve üç elektrotlu sistemin elektriksel tepkisini tahribatsız bir şekilde görebilmek için tungsten oksit ince filminin elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümü yapılmıştır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi, elektrokimyasal kapasitörler, piller ve yakıt hücreleri dahil olmak üzere elektrik enerjisi depolama ve dönüştürme cihazlarının performansını karakterize etmek için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Ayrıca elektrokimyasal kapasitörler, korozyon testleri ve kapasitif deiyonizasyon için kullanılan elektrotları ayrı bir şekilde karakterize etmek için de kullanılmaktadır [106]. EIS, tek bir deneyle yığının, arayüz katmanının, yük transfer reaksiyonunun ve difüzyon işleminin hücre direncini ayırabilir ve miktarını belirleyebilir. EIS ölçümünün avantajı, hücrenin sökülmesini gerektirmeden hassas numunelerin nem ve oksijenle kirlenmesini önlemektir. Ayrıca, bu ölçümleri hücre üzerinde herhangi bir bozucu etki olmaksızın spektrumların elde edilmesine yardımcı olan çalışma koşulları altında yapmak da mümkündür. Son olarak, EIS analizleri çok az zaman ve maliyet gerektirmektedir. Bu güçlü analiz aracı ilk olarak 19. yüzyılda "empedans" kavramını öneren Oliver Heaviside tarafından başlatılmıştır. Daha sonra Warburg, kimyasal difüzyon süreci ile ilişkili olan "Warburg empedansı" terimini tanımlayarak empedans spektrumu yorumuna lityum iyon taşınımını da dahil etmiştir [107]. EIS verileri, karmaşık bir düzlem (Nyquist) grafiği olarak gösterilebilir. Nyquist grafiği, "bir geri besleme sisteminin (özellikle bir amplifikatörün) vektör yanıtının, geri besleme ve kazanç arasındaki ilişkiyi gösteren karmaşık bir grafik çizim olarak temsil edilmesi" olarak tanımlanır ve genellikle sistemin kararlılığını geri besleme ile değerlendirmek için kullanılır. Kartezyen koordinatlarda, gerçek kısım x-ekseninde (Z') ve sanal kısım y-ekseninde (Z'') çizilir [108].

Bu çalışmada, EIS ölçümünde alternatif akım (AC) sinyal voltajının genliği 10 mV değerinde ve frekansı 10 Hz ile 1 MHz arasında değişmiştir. Şekil 2.31, 1 M LiClO₄/PC elektroliti içerisinde WO_{3-x} ince film için Nyquist grafiğini göstermektedir. Veri analizi için bir $R_1(CR_2)W$ modeli kullanılmış ve bu modelin eşdeğer devresi Şekil 2.31 içinde şematik olarak gösterilmiştir. Bu modelde, R_1 , elektrolit, akım kollektörleri ve hücre konnektörlerinin direncini içeren omik dirençleri temsil etmektedir. Şekil 2.31'de, yüksek frekanstaki yarım daire, tungsten oksit ince film-elektrolit arayüzünün çift katmanlı kapasitansı (CPE-sabit faz elemanı) ve direnç (R_2) ile ilgilidir. Modele

göre, Li^+ iyon difüzyon süreci Warburg empedansı (W) ile gösterilmiştir. EIS spektrum sonuçları Çizelge 2.3'te gösterilmektedir. Şekil 2.31'de gösterildiği gibi, WO_{3-x} ince film yüzeyinin yoğunluğu çok yoğundur ve bu durum film ve elektrolit arayüzü arasındaki iyon difüzyon sürecini etkilemektedir. Yüzey özelliklerinden dolayı yüksek değerlerde yük transfer direnci gözlemlenebilmektedir.



Şekil 2.31 : 1 M LiClO_4 / PC solüsyonundaki WO_{3-x} ince filminin Nyquist grafiği ve eşdeğer devre çizimi.

Çizelge 2.3: EIS spektrum sonuçları.

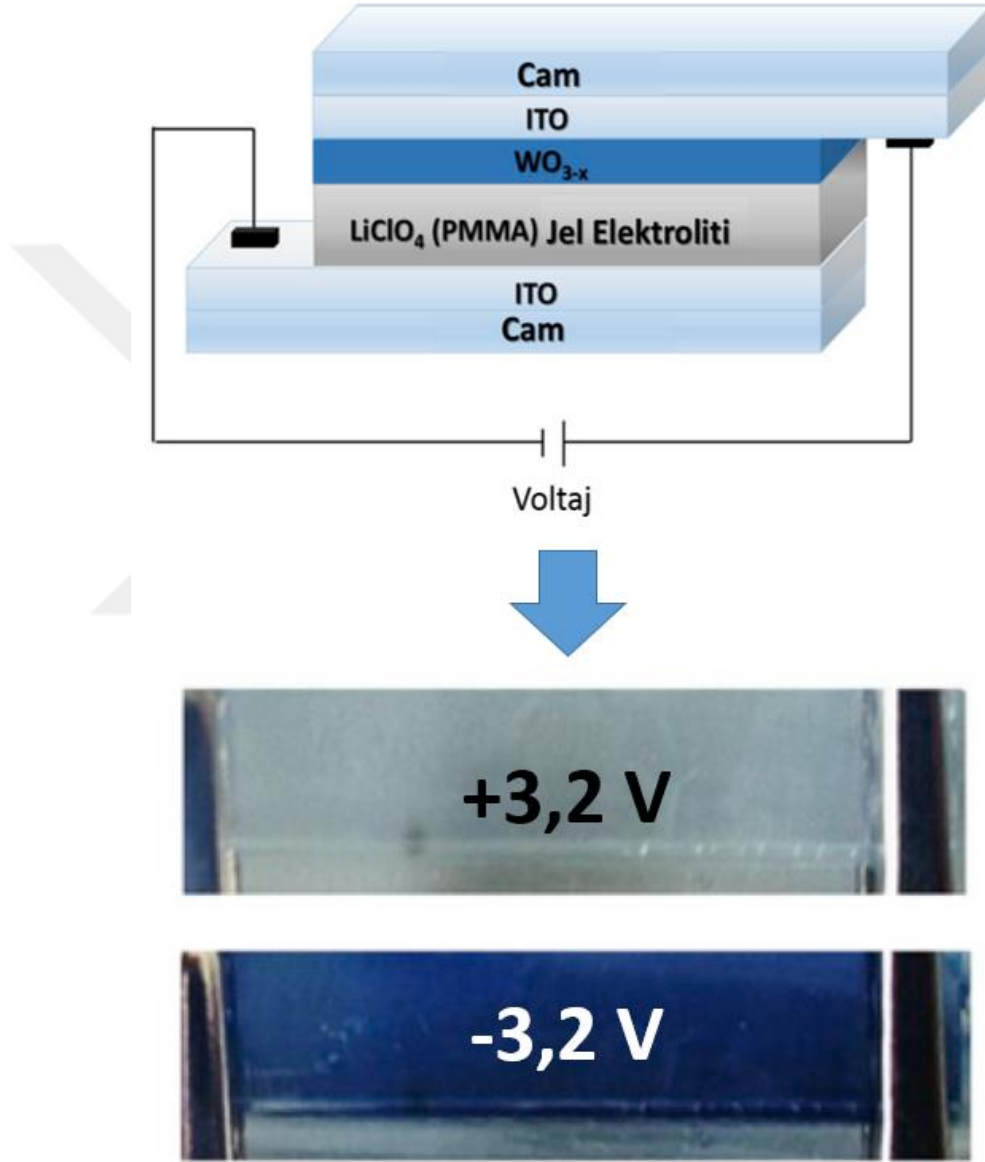
İndeks	Sabit	Parametre	Başlangıç	Bitiş
1	0	R_1	37,19	37,19
2	0	C	5,16E-5	5,159E-5
3	0	R_2	27,77	277,8
4	0	W	0,0002624	0,0002624

2.2.7 Katı EC cihazın hazırlanması ve karakterizasyonları

2.2.7.1 Katı EC cihazın elektrokimyasal ölçümleri

Hazırlanan filmin üç elektrotlu sıvı elektrolit içerisindeki sistemde elektrokimyasal ölçümleri tamamlandıktan sonra, bu aşamada katmanları katı EC cihaz sistemi tasarlandı. Bunun için Cam / ITO / WO_{3-x} / LiClO_4 -

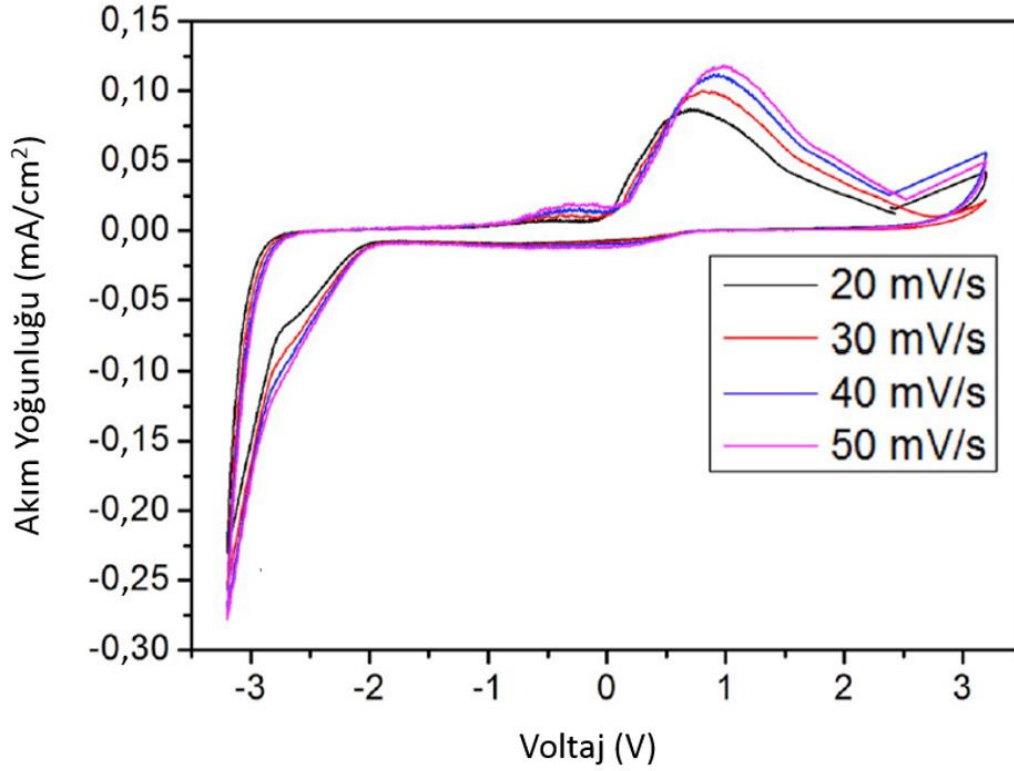
PC-PMMA Jel Elektrolit / ITO / Cam sandviç yapısı ile tüm tabakalar bir araya getirilerek prototip cihaz oluşturulmuş oldu. Bu konfigürasyonda elektrokromik katman olarak WO_{3-x} ince film, katı elektrolit olarak poli (metil metakrilat) (PMMA) polimer ile hazırlanan $LiClO_4$ -PC-PMMA jel elektrolit ve şeffaf iletken elektrot olarak ITO kullanılmaktadır (Şekil 2.32). Hazırlanan cihazın +3,2 V ve -3,2V potansiyel uygulaması ile meydana gelen renk değişimi Şekil 2.32’de verilmektedir.



Şekil 2.32 : Prototip Cam / ITO / WO_{3-x} / $LiClO_4$ -PC-PMMA Jel Elektrolit / ITO / Cam katı EC cihaz yapısının şematik gösterimi ve renk değişiminin fotoğrafı.

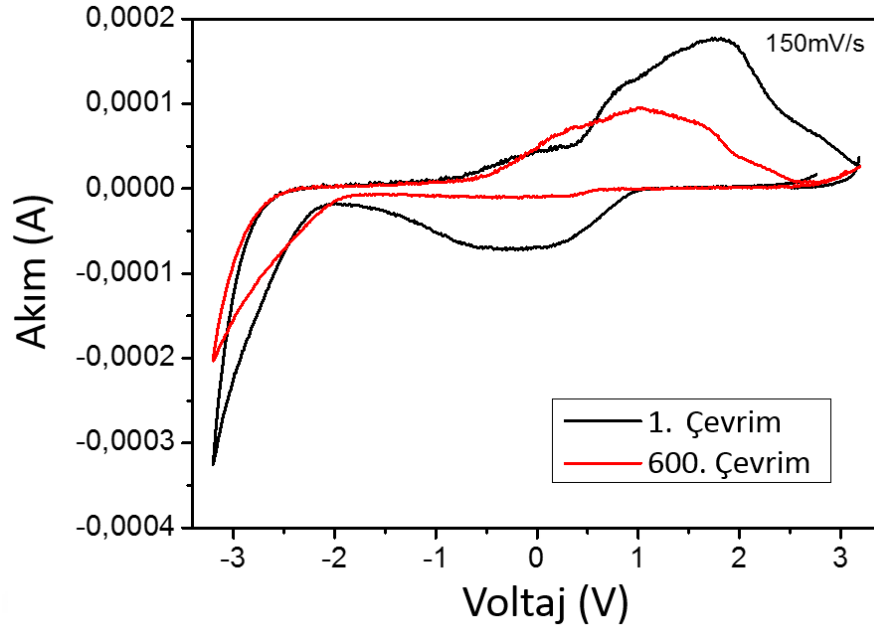
Hazırlanan katı EC cihazın elektrokimyasal ölçümleri için Şekil 2.33’te gösterildiği gibi 20–50 mVs^{-1} tarama hızı aralığında –3,2 V ile +3,2 V potansiyel uygulaması ile dönüşümlü voltametri ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu grafikte WO_{3-x} 'in tipik bir

redoks reaksiyonu gösterdiği gözlemlenmiştir. Dönüşümlü voltametri grafiğinden görüldüğü gibi üretilen tüm katmanları katı EC cihaz, tepe akımda güçlü tersinirlik ve yanıt sergilemektedir. Saydamlaşma için tarama hızı arttıkça akım yoğunluğu değerlerinin yaklaşık olarak 0,08'den 0,12 mA/cm² değerine çıktığı gözlemlenmiştir.



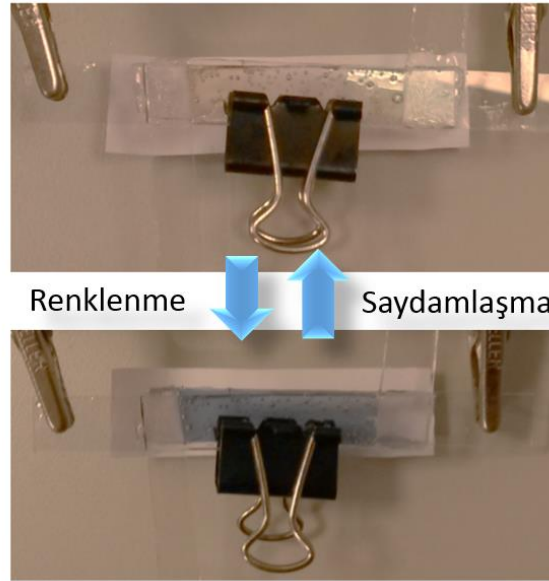
Şekil 2.33 : Farklı tarama hızlarına (20-50 mV/s) sahip Cam / ITO / WO_{3-x} / LiClO₄-PC-PMMA Jel Elektrolit / ITO / Cam konfigürasyonundaki katı EC cihazın dönüşümlü voltametri grafiği.

Daha sonra ömür testi için üretilen katı cihazın kenarlarına sistem içerisine hava girişini önleyici izolasyon yapılmıştır ve 150 mV/s tarama hızında ve -3,2 V ile +3,2 V potansiyel aralığında, yaklaşık 3 gün süren ve 600 çevrim sürekliliği olan dönüşümlü voltametri ölçümü ile ömür testi gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.34). Geçen zaman içerisinde, çevrim sayısı arttıkça anodik ve katodik piklerde azalma olmuştur. Bu süreç boyunca, üretilen tungsten oksit tabanlı katı EC cihazda film yüzeyine iyon giriş/çıkışının 600. çevrimde de meydana geldiği ve renk değişiminin tersinir olarak devam ettiği gözlemlenmiştir.



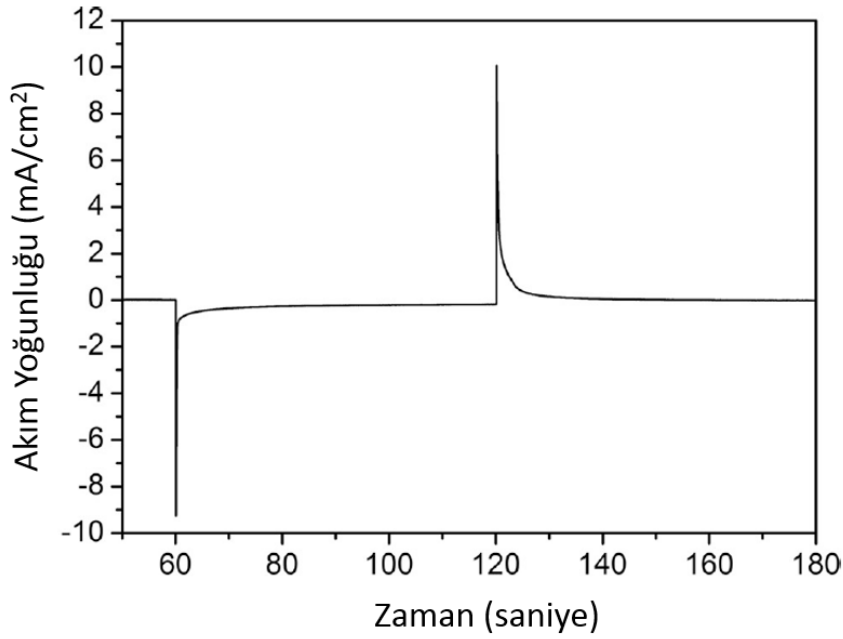
Şekil 2.34 : Cam / ITO / WO_{3-x} / LiClO₄-PC-PMMA Jel Elektrolit / ITO / Cam konfigürasyonundaki katı elektrokromik cihazın izolasyon yapılarak 150 mV/s tarama hızındaki 600 çevrimlik ömür testinin dönüşümlü voltametri grafiği.

Şekil 2.35'te çoklu çevrim için tasarlanan cihazın 600. çevrimdeki renkli ve saydam görüntüleri verilmektedir. İzolasyonun zaman içinde azalması ve elektrolit içerisinde hava kabarcıkları oluşması nedeniyle cihaz ömrü azalmıştır. Bu nedenle Şekil 2.34'te görüldüğü gibi çevrim sayısı arttıkça anodik ve katodik piklerde azalma olmuştur. Daha iyi izolasyon ile daha uzun çevrim almanın mümkün olması beklenmektedir.



Şekil 2.35 : Çoklu çevrim için tasarlanan cihazın 600. çevrimdeki renkli ve saydam görüntüleri.

Bir diğerk önemli nokta ise renkli ve saydam durumlar arasındaki optik geçirgenlikteki değişim için gereken süre olarak tanımlanabilen optik anahtarlamadır. Bu aşamada kronoamperometri ölçümü sırasında renklendirme-saydamlaştırma işlemi meydana getirildi ve bu durum akımın kademeli gerilim uygulaması altında yani $-3,2$ V ile $+3,2$ V potansiyel için her biri 60 saniye süre olmak üzere anahtarlama uygulanarak gerçekleştirildi (Şekil 2.36). Bu verilere göre, hem renkli hem de saydam durumların yaklaşık 10 saniye kadar sonra sabit bir akım değerine ulaştığı sonucuna varılabilmektedir.



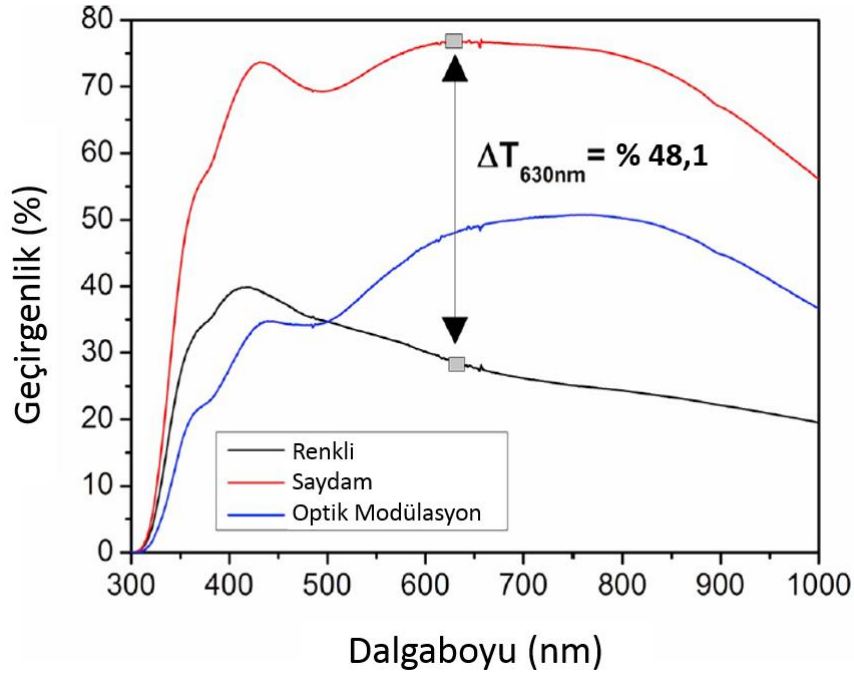
Şekil 2.36 : Cam/ITO/ WO_{3-x} /LiClO₄-PC-PMMA Jel Elektrolit/ITO/Cam konfigürasyonundaki katı EC cihazın kronoamperometri ölçüm grafiği.

2.2.7.2 Katı EC cihazın optik ölçümleri

Dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri ölçümlerinden sonra hazırlanan katı EC cihazın 300-1000 nm dalgaboyu aralığında optik ölçümleri araştırılmıştır ve buna göre Şekil 2.37, renksiz ve renkli durumlar ile dalga boyuna bağlı olarak geçirgenlikteki değişimi göstermektedir. Bu grafikten anlaşılacağı gibi 630 nm dalga boyundaki katı EC cihazın, elektrokromik optik kontrastı yaklaşık % 48,1 olmaktadır. Tüm katmanları katı haldeki elektrokromik cihazın renklenme verimliliği (CE), denklem 1.19 kullanılarak $68,7$ cm²/C değerinde bulunmuştur. Daha sonra difüzyon katsayısı, mevcut tarama oranı ilişkisinden Denklem 2.6'da verildiği gibi Randles-Sevcik denklemini uygulanarak hesaplanmıştır [109];

$$i_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (2.6)$$

Burada i_p , n , A , D , C ve v sırasıyla tepe akımı, aktarılan elektron sayısı, elektrot alanı, difüzyon katsayısı, elektrolit konsantrasyonu ve voltaj tarama hızıdır. Hem $\text{LiClO}_4 / \text{PC}$ sıvı solüsyonunda WO_{3-x} ince film hem de tüm katmanları katı haldeki EC cihazı için giren (interkalasyon) ve çıkan (deinterkalasyon) yüklerin oranı ($Q_{\text{in}}/Q_{\text{out}}$), saydam ve renkli durumların geçirgenlik yüzdeleri (sırasıyla 630 nm'de % T_b ve % T_c), geçirgenlik kontrastı yüzdesi (630 nm'de % ΔT), optik yoğunluk (ΔOD), renklenme verimliliği (CE) ve difüzyon katsayısı (D) değerleri Çizelge 2.4'te gösterilmektedir. Çizelge 2.4'ten görülebileceği gibi, denklem 1.19 kullanılarak renklendirme verimliliği (630 nm'de) sıvı ve katı ECD'ler için sırasıyla $52,6 \text{ cm}^2/\text{C}$ ve $68,7 \text{ cm}^2/\text{C}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 2.37 : Üretilen tüm katmanları katı EC cihazının 300-1000 nm dalgaboyu arasında optik geçirgenlik spektrumları.

Çizelge 2.4: Hazırlanan cihazların ayrıntılı elektrokimyasal ve elektrokromik verileri.

	$Q_{\text{in}}/Q_{\text{out}}$	% T_b (630 nm)	% T_c (630 nm)	% $\Delta T_{630\text{nm}}$	ΔOD (630 nm)	CE (cm^2/C)	D (cm^2s^{-1})
LiClO_4/PC içerisinde WO_{3-x} ince filmi	0,98	89,28	20,53	68,7	0,638	52,6	$1,44 \times 10^{-11}$
Tüm katmanları katı EC cihaz	0,64	76,74	28,67	48,07	0,427	68,7	$1,09 \times 10^{-12}$

2.2.8 Sentezlenen WO₃ tozu ile hazırlanan ince filmlerle EC cihaz üretimleri

Son zamanlarda, tungsten oksit tabanlı elektrokromik malzemelere olan ilgi artmaktadır ve bu malzemelerle ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır, ancak çözelti yanma sentezi (solution combustion synthesis, SCS) metoduyla sentezlenen tungsten oksit ile hazırlanmış katı EC cihaz etkisi hakkında şimdiye kadar ciddi bir çalışma bildirilmemiştir. Çalışmanın bu bölümünde temel amaç, EC cihazı için çözelti yanma sentezi metodu ile sentezlenen tozdan düzgün ve yüzeye iyi tutunan tungsten oksit ince filmler üretmektir. Tungsten oksitin EC özellikleri üzerine kapsamlı araştırmalar yapılmış olmasına rağmen, akıllı pencere uygulaması için e-demeti buharlaştırma yöntemi ile üretilen tungsten oksit ince film çalışmalarında sınırlı çalışma bulunmaktadır. Bu nedenle, tungsten oksit ince filmler, kendi ürettiğimiz tozdan e-demeti buharlaştırma yöntemi ile hazırlanmıştır.

Üretilen tozla hazırlanan ince filmlerin yapısal ve EC özelliklerini görebilmek için, ticari WO₃ tozu ile hazırlanan ince filmler ile karşılaştırılmıştır. Sonraki aşamada, yüksek optik geçirgenlik modülasyonuna (550 nm'de % 63) sahip cam/ITO/SCS-WO₃/Nafyon/ITO/cam konfigürasyonunda tüm katmanları katı EC cihazı üretilmiş, elektrokimyasal ve optik özellikleri incelenmiştir.

Bu çalışma, EC aktif tabaka için SCS metodu ile sentezlenen tungsten oksit tozunun ayrıntılı olarak incelenmesine yönelik önemli girişimlerden biri olmakta ve EC aktif ince film tabakasının üretimi için kullanılacak çözelti yanma sentezi metoduyla üretilen tungsten oksit tozunu anlamamıza çeşitli şekillerde katkıda bulunarak, enerji verimli EC aktif malzemeleri ve cihazlarının geliştirilmesi ve tasarlanması için bir temel sağlamaktadır. Filmlerin hazırlanışı ve sonuçlar 2.2.8.1 ve 2.2.8.2 alt başlıklarında detaylı olarak verilmektedir.

2.2.8.1 SCS-WO₃ ve C-WO₃ ince filmlerin hazırlanışı

Bu çalışmada, amonyum tungsten oksit hidrat ((NH₄)₆W₁₂O₃₉.xH₂O, Alfa Aesar) ve oksalik asit (C₂H₂O₄, Merck), sırasıyla oksitleyici ve yakıt olarak kullanılmıştır. Oksitleyicinin yakıt oranı (O/F) 1 olarak tutulmuştur. 6,08 gram amonyum tungsten oksit hidrat ve 2,27 gram oksalik asit tartıldı. Ardından her iki kimyasal da ayrı ayrı 15 ml distile su içinde çözüldü. Daha sonra iki çözelti karıştırıldı ve homojenizasyon için 15 dakika boyunca manyetik olarak karıştırıldı. Bir ısıtma mantosu kullanılarak

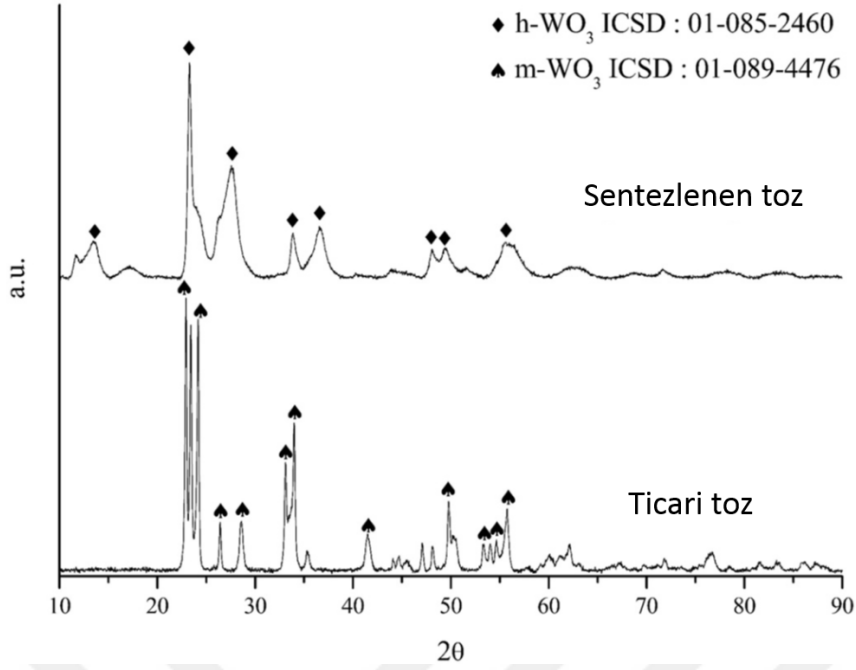
300 °C'de yanma reaksiyonu başlatıldı. Birkaç saniye içinde reaksiyon tamamlandı ve sentezlenen toz birkaç kez etanol ile yıkandı. Toz, süzme işleminden sonra gece boyunca 80°C'de kurutuldu. Reaksiyonun patlayıcı özelliğinden dolayı elde edilen tozun miktarı teorik değerden daha az olmuştur.

Sentezlenen ve ticari (% 99,8 saflıkta, Alfa Aesar) tozların kıyaslanabilmesi için, her aşamada iki örneğe aynı işlemler uygulanmıştır. Kolaylık olması açısından çözelti yanma sentezi ile hazırlanan tungsten oksit toz için SCS-WO₃ ve ticari tungsten oksit toz için de C-WO₃ kısaltmaları kullanılmıştır. Kaplama öncesi hem SCS-WO₃ hem de C-WO₃ tozu için 1 cm çapında ve 0,14 cm kalınlığında peletler hazırlandı ve ardından 850°C'de 8 saat sinterlendi. ITO ve Corning cam altlıkların temizleme prosedürü yapıldıktan sonra WO_{3-x} ince filmler, hazırlanan her iki pelet için bakır potada e-demeti buharlaşma yöntemi ile altlıklar üzerinde kaplandı. Buharlaşma sırasında vakum $8,2 \times 10^{-6}$ Torr civarındaydı. Kaplama işlemi sırasında taşıyıcılar oda sıcaklığında tutuldu ve çökme hızı 2 Å/s idi.

SCS-WO₃ film (~150 nm) ve C-WO₃ film (~200 nm) kaplamaların kalınlıkları Dektak profilometre ile ölçülmüştür. Hazırlanan tungsten oksit ince filmlerin elektrokimyasal ölçümleri üç elektrotlu hücre sisteminde gerçekleştirilmiştir; burada propilen karbonat çözeltisi içinde 1 M LiClO₄'e daldırılmış (LiClO₄/PC) indiyum kalay oksit kaplı cam taşıyıcı üzerine kaplanmış tungsten oksit ince film, platin ve gümüş teller, sırasıyla çalışma, karşıt ve referans elektrot olarak kullanılmıştır. Faz analizi, X-ışınları difraktometresi (XRD, Philips PANalytical) ile yapılmıştır. Numuneler, 1°/dakikalık bir tarama hızıyla 10° ile 80° arasında taranmıştır.

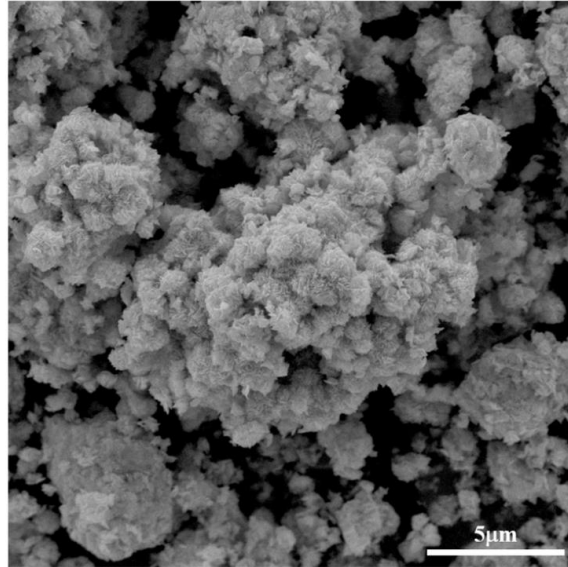
2.2.8.2 Sonuçlar

SCS-WO₃ tozu (O/F) 1 oranında amonyum tungsten oksit hidrat ve oksalik asit kullanılarak elde edilmiştir. Hem sentezlenen hem de ticari tungsten oksit tozlarının X-ışını kırınım analizi Şekil 2.38'de verilmiştir. Analizde, SCS tozunun altıgen WO₃ (h-WO₃) yapısına sahip olduğu (ICSD: 01-085-2460), ticari tozun ise monoklinik yapıda olduğu (ICSD: 01-089-4476) gösterilmiştir.



Şekil 2.38 : C-WO₃ ve SCS-WO₃ tozlarının X-ışını kırınım analizi.

Sentezlenen tozun SEM görüntüsü Şekil 2.39'da verilmiştir. SEM görüntüsünde görüldüğü gibi, BET (Brunauer-Emmett-Teller) ile ölçülen 17,5m²/g özgül yüzey alanına sahip tozların iğne benzeri yapısı tespit edildi. Altıgen tungsten oksit gaz sensörleri, katalizörler ve pillerde uygulama alanlarına sahiptir.

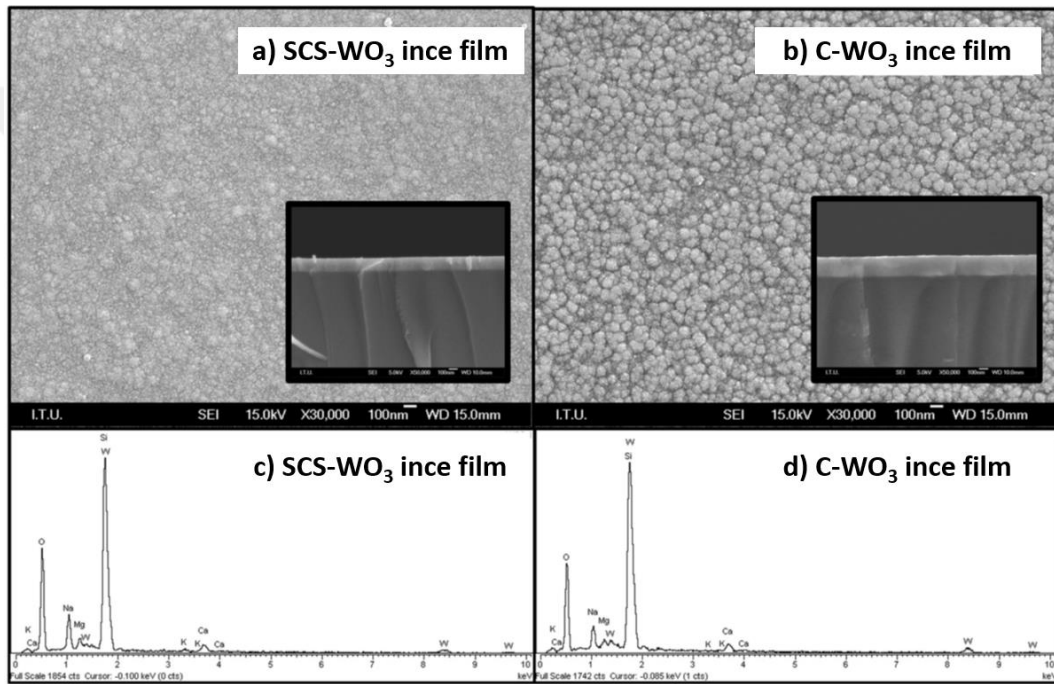


Şekil 2.39 : SCS-WO₃ tozunun SEM görüntüsü.

Öte yandan, h-WO₃, şeffaftan koyu maviye kolayca geçiş yapması nedeniyle EC cihazlarında yoğun olarak çalışılmaktadır ve benzersiz yapısı nedeniyle büyük ilgi

görmektedir. Bu avantajlarından dolayı h-WO₃, akıllı pencere gibi enerji tasarruflu cihazlar için umut verici aday olmaktadır.

Filmlerin yüzey SEM görüntüleri, Şekil 2.40(a,b)'de, her iki numunenin de düzgün bir şekilde kaplandığı çatlaksız homojen morfoloji gösteren bir başka analiz olarak değerlendirilmiştir. SCS-WO₃ ve C-WO₃ ince filmlerinin kalınlığı, yan kesit SEM görüntüsünden görüldüğü gibi yaklaşık 150-200 nm olmaktadır ve bu değerler profilometre sonuçları ile uyumludur. EDS sonuçlarında her iki örneğin esas olarak W ve O elementleri içerdiği, bunun yanı sıra Si, Ca, Na, Mg, K'nin ise Corning cam altlıklara ait olduğu görülmektedir (Şekil 2.40(c, d)).

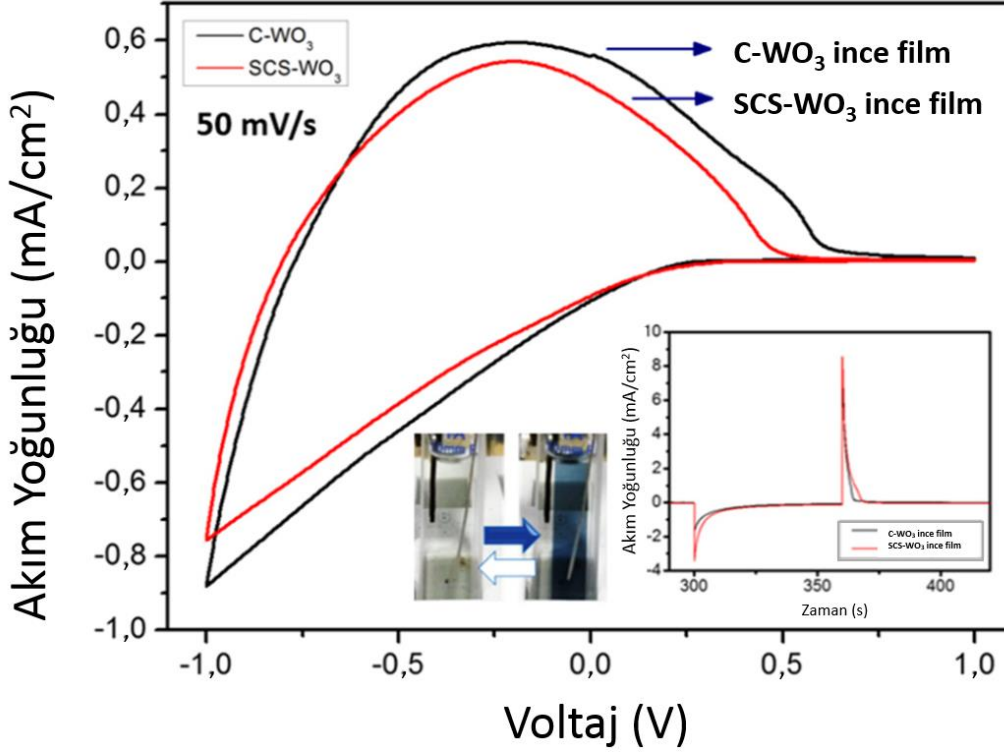


Şekil 2.40 : (a, b) SEM grafikleri (iç şekil: yan kesit görüntüleri) ve (c, d) sırasıyla SCS-WO₃ ve C-WO₃ ince filmlerin EDS spektrumları.

Elektrokimyasal özellikleri görebilmek için daha fazla deneysel araştırmaya ihtiyaç vardır. Uygulanan akım negatif olduğunda tungsten oksit filminin lityum iyon interkalasyonu ile renklendiği, ancak uygulanan akım pozitif olduğunda, filmin saydamlaşma işlemi sırasında lityum iyonunun deinterkalasyona uğradığı bilinmektedir.

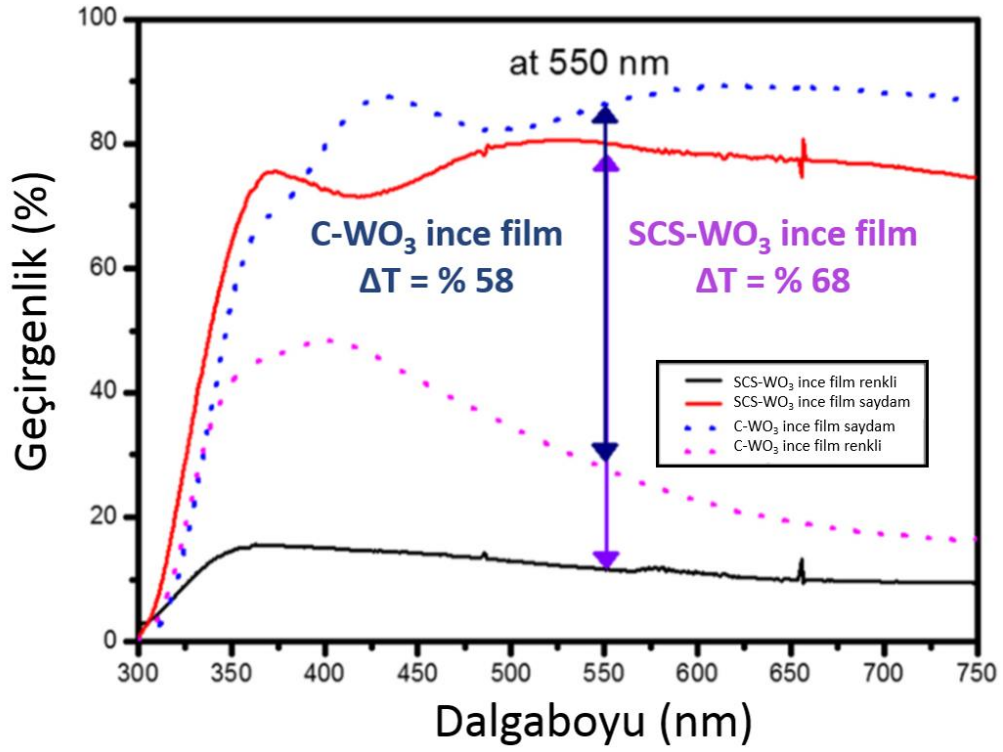
Hem sentezlenen hem de ticari tozla hazırlanan tungsten oksit ince filmlerinin elektrokromik özellikleri, Şekil 2.41'de gösterildiği gibi 1 M LiClO₄/PC elektrolitinde gerçekleştirilen elektrokimyasal ölçümlerle (CV ve CA) karşılaştırılmıştır. CV için 50 mV/s'lik bir tarama hızı uygulandı. Bunun sonucunda her iki ince film de benzer

redoks reaksiyonları sergilemiştir (Şekil 2.41). WO_{3-x}/ITO elektrotunun 60 s süreli ± 1 V potansiyel tarama altında renklenme (-1 V) ve saydamlaşma (+1 V) işlemleri kronoamperometri ölçümü ile Şekil 2.41 içindeki ekli şekilde karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Sonuç olarak örnekler, yaklaşık aynı sürede renklenme ve saydamlaşma sergilemişlerdir.



Şekil 2.41 : SCS- WO_3 ve C- WO_3 ince filmlerin 50 mV/s potansiyel tarama hızında CV karşılaştırılması (ekli şekil: 1 M $LiClO_4/PC$ 'de her biri için ± 1 V 60 s potansiyel tarama altında kronoamperometri grafiği, saydamlaşmış ve renkli durumların fotoğrafları ile birlikte).

Her iki ince filmin renkli ve saydam durumlarındaki geçirgenlik spektrumları (T_c ve T_b) Şekil 2.42'de verilmiştir. SCS- WO_3 ve C- WO_3 ince film numuneleri için 550 nm'de renkli ve saydam durumlar arasındaki optik geçirgenlik modülasyonu sırasıyla % 68 ve % 58 olarak bulunmuştur (Şekil 2.42).



Şekil 2.42 : Renkli ve saydam durumlar için SCS-WO₃ ve C-WO₃ ince filmlerinin optik geçirgenlik spektrumları.

Elektrokromik cihaz performansını karşılaştırabilmek için hazırlanan ince filmlerin optik kontrast ve renklenme verimliliğini incelemek önemlidir. Film arayüzüne giren/çıkan yükler, kronoamperometri eğrilerinin altındaki alan ile hesaplanmaktadır. Çizelge 2.5'te EC özellikleri karşılaştırılan örneklerin % T_b, % T_c, optik modülasyon (ΔT), ΔOD ve CE değerleri verilmektedir. Verilere göre SCS-WO₃ ve C-WO₃ ince film için CE değerleri sırasıyla 60 cm²/C ve 44 cm²/C olmaktadır.

Çizelge 2.5 : SCS-WO₃ ve C-WO₃ ince filmlerinin elektrokromik ve optik parametreleri.

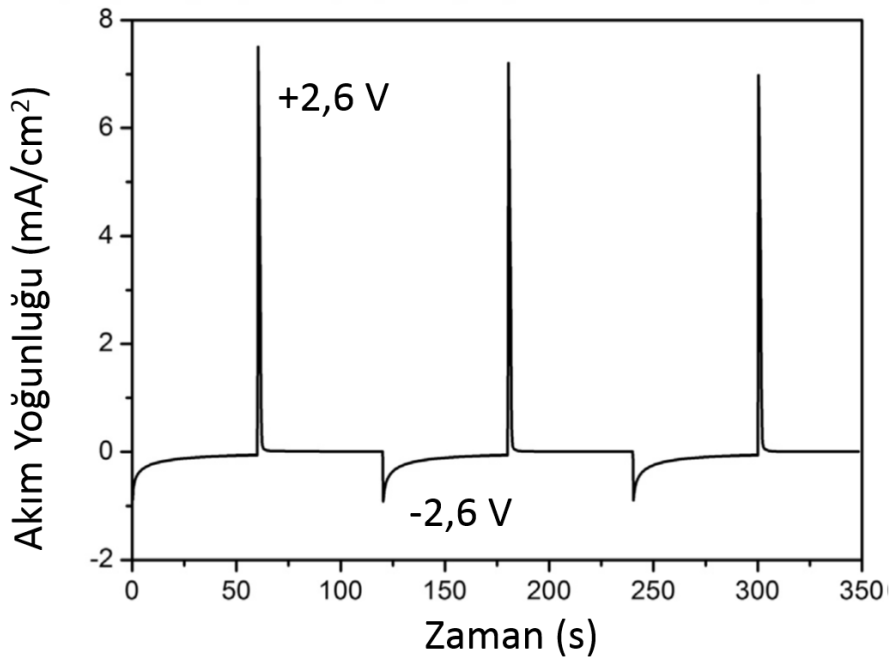
Örnek ince film	% T _b	% T _c	% ΔT _{550nm}	ΔOD (550 nm)	CE (cm ² /C)
SCS-WO ₃	80	12	68	0,82	60
C-WO ₃	86	28	58	0,48	44

SCS-WO₃ ince filminin tüm katmanları katı ECD'deki davranışını anlamak için daha ileri çalışmalar yapılmıştır. Katı EC cihazı üretmek için proton deposu ve proton iletkeni görevi gören Nafyon elektroliti seçilmiştir. Burada Nafyon elektrolit filminin kalınlığı 175 μm'dir. Cam/ITO/SCS-WO₃/Nafyon/ITO/Cam cihaz konfigürasyonu Şekil 2.43'te gösterildiği gibi tasarlanmıştır.



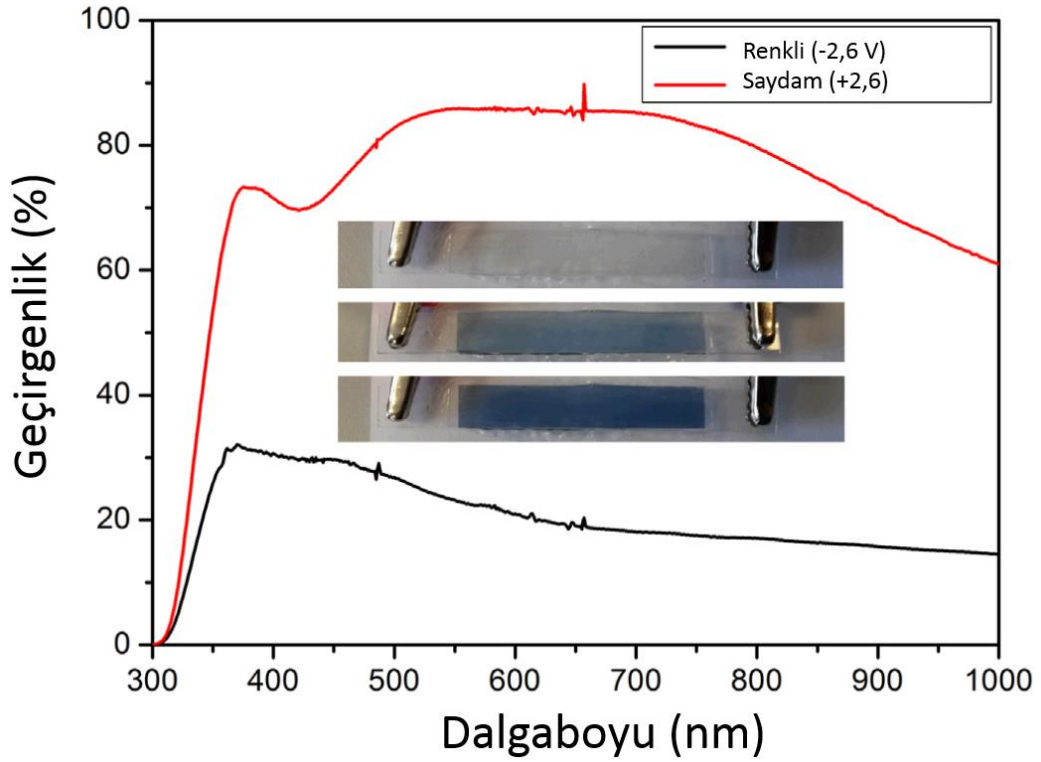
Şekil 2.43 : Tüm katmanları katı ECD'nin şematik gösterimi (Cam/ITO/SCS-WO₃/Nafyon/ITO/Cam).

Şekil 2.44'te gösterildiği gibi her bir adım için 60 saniye olmak üzere $\pm 2,6$ V potansiyel uygulanarak CA ölçümleri yapılmıştır. Optik geçirgenlik ölçümleri, uygulanan +2,6 V ve -2,6 V potansiyelleri altında ECD'nin saydam (şeffaf) ve renkli (koyu mavi) durumlarına karşılık gelen fotoğrafları ile gösterildiği gibi eş-zamanlı olarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.45). Optik geçirgenlik spektrumlarında, ECD'nin optik modülasyonunun 550 nm dalga boyunda +2,6 V potansiyelde % 86 ve -2,6 V potansiyelde ise % 23 olduğu gözlemlenebilmektedir.



Şekil 2.44 : -2,6 V (renkli) ve +2,6 V (saydam) (60 s) uygulanan katı EC cihazın (Cam/ITO/SCS-WO₃/ Nafyon/ITO/Cam) kronoamperometri eğrileri.

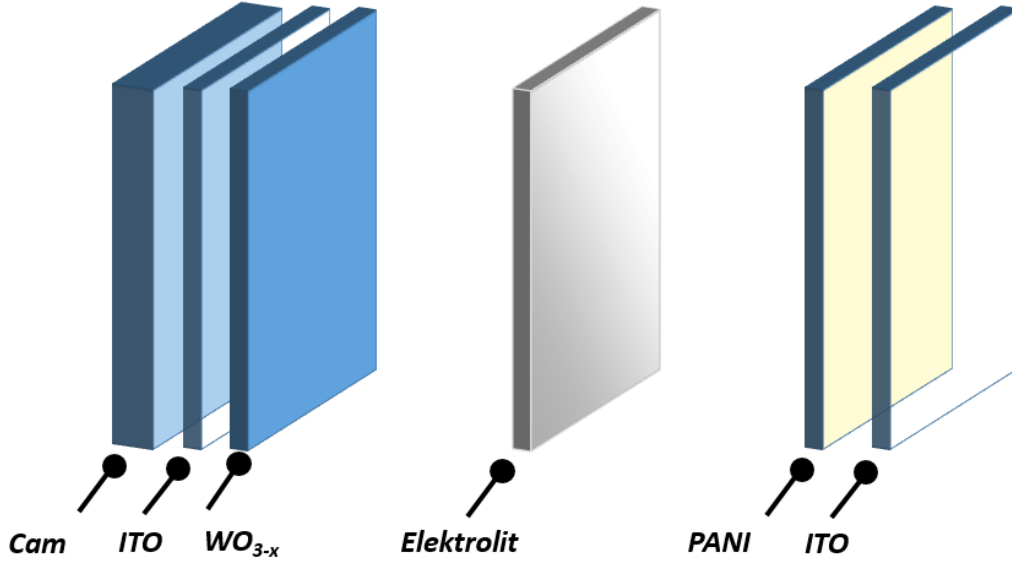
Denklem 1.18 ve 1.19 kullanılarak, hazırlanan katı EC cihazın ΔOD ve CE değerleri sırasıyla 0,57 ve 97 cm^2/C olarak bulunmuştur.



Şekil 2.45 : Tamamen katı hal ECD'nin optik geçirgenlik spektrumları (Cam/ITO/SCS-WO₃/Nafyon/ITO/Cam).

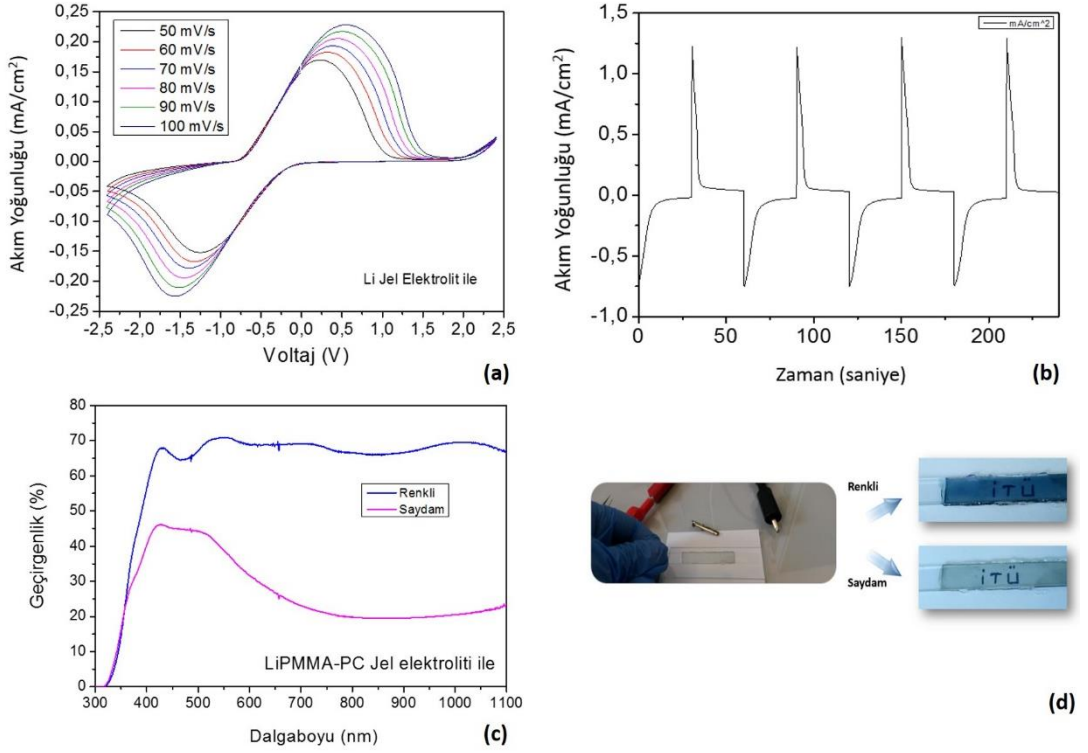
2.2.9 Farklı konfigürasyonlarda EC cihaz üretimleri

Bu bölümde çeşitli konfigürasyonlara sahip tüm katmanları katı haldeki EC cihazların iki farklı prototipi oluşturulmuş ve karakterize edilmiştir. Çalışma elektrodu olarak ticari tungsten oksit tozu ile e-demeti buharlaştırma yöntemi ile hazırlanan WO_{3-x} ince film ve karşıt elektrot olarak ise yaklaşık aynı kalınlıkta olacak şekilde ıslak kaplama yöntemi ile hazırlanan PANI (Polianilin) ince filmi kullanılmıştır. Hazırlanan Cam / ITO / WO_{3-x} / Elektrolit / PANI / ITO konfigürasyonundaki cihazların (Şekil 2.46) elektrokimyasal davranışını karakterize etmek için dönüşümlü voltametri (CV) ve kronoamperometri (CA) ölçümleri yapılmıştır.



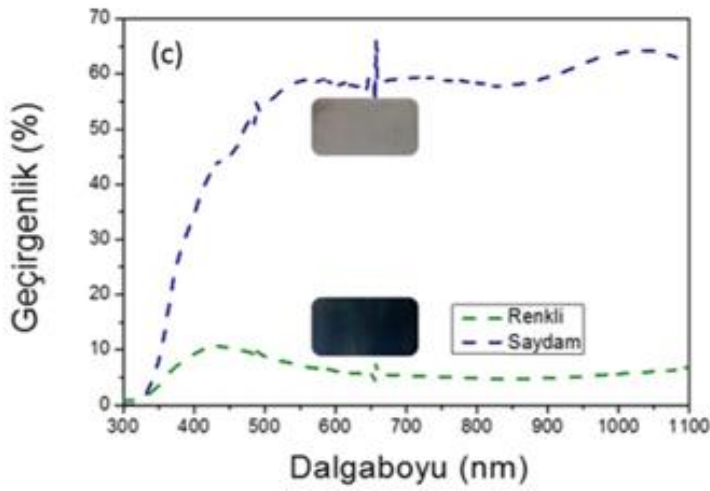
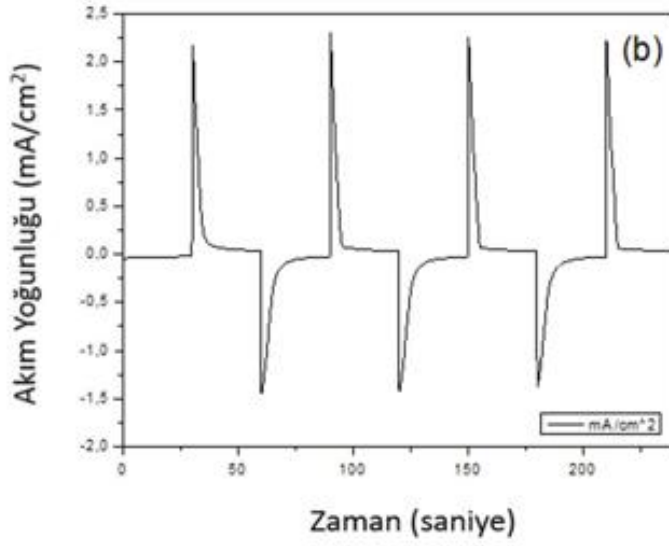
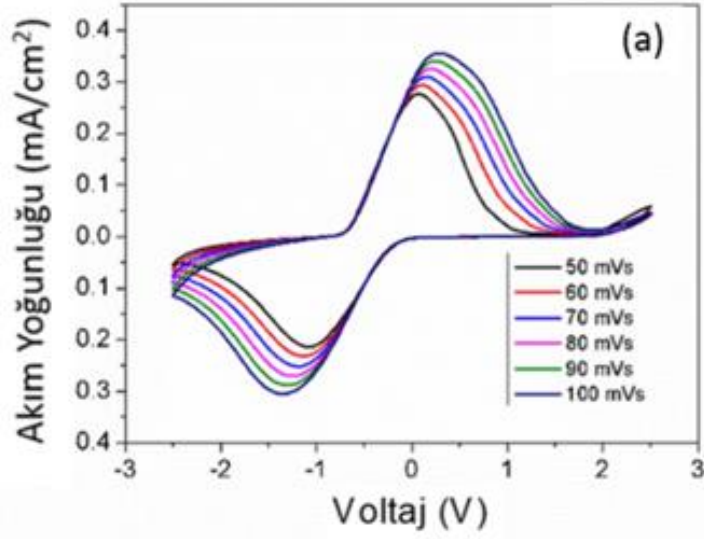
Şekil 2.46 : Cam/ITO/ WO_{3-x} /Elektrolit/PANI/ITO cihazın katmanları.

İlk etapta LiPMMA-PC jel elektrolit kullanılarak Cam/ITO/ WO_{3-x} /Li-PMMA-PC/PANI/ITO cihaz üretilmiştir. Şekil 2.47a'da -2,4 V ve +2,4 V potansiyel aralığında uygulanan potansiyel için 50-100 mV/s'lik çeşitli tarama hızlarındaki CV eğrileri gösterilmiştir. Şekil 2.47b'de her biri 30 saniye olmak üzere sabit potansiyel (-2,4 V ve +2,4V) altında uygulanan akım yoğunluğu-zaman eğrileri verilmektedir ve burada cihazın renkli ve saydam durumları için sırasıyla $-0,7 \text{ mA/cm}^2$ ve $1,2 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğu değerlerine ulaştığı görülmektedir. Kronoamperometri grafiğine göre, renklenme (t_c) ve saydamlaşma (t_b) süreleri yaklaşık olarak 5 saniye ve 3 saniye olmaktadır. Şekil 2.47c'de 300-1100 nm dalgaboyu aralığında % geçirgenlik eğrileri verilmektedir, buradan optik modülasyon 630 nm'de yaklaşık % 40,27 olarak bulunmaktadır. Li^+ iyonlarının film içerisine difüzyonu ile Li-PMMA-PC bazlı elektrolit için negatif potansiyel uygulaması ile mavi bir renk elde edilmiştir. Renklenme verimliliği (CE) $124 \text{ cm}^2/C$ olarak hesaplanmıştır. Şekil 2.47d'de hazırlanan cihazın renkli ve renksiz durumlardaki fotoğrafları verilmektedir.



Şekil 2.47 : Cam/ITO/WO_{3-x}/Li-PMMA-PC/PANI/ITO EC cihazın (a) farklı tarama hızlarındaki (50-100 mV/s) dönüşümlü voltametri ve (b) kronoamperometri grafikleri. (c) % Geçirgenlik-dalgaboyu eğrileri ve (d) renkli ve saydam durumlardaki cihaz fotoğrafları.

Daha sonra Nafyon film elektroliti ile hazırlanan Cam/ITO/WO_{3-x}/Nafyon/PANI/ITO sandviç yapısındaki EC cihazda, -2,5 V ile +2,5 V potansiyel aralığı uygulanmıştır. Şekil 2.48a'da 50-100 mV/s tarama hızlarındaki dönüşümlü voltametri eğrileri yer almaktadır. Artan tarama hızı ile birlikte anodik ve katodik piklerde düzgün artış gözlemlenmiştir. Şekil 2.48b'de sabit potansiyel uygulanarak ve her biri 30 saniyelik döngüler olmak üzere kronoamperometri grafiği yer almaktadır, bu grafiğe göre renkli ve saydam durumları için sırasıyla -1,4 mA/cm² ve 2,3 mA/cm² akım yoğunluğu değerleri ve anahtarlama tepki süreleri t_c ve t_b sırasıyla yaklaşık olarak 5 saniye ve 4 saniye olmaktadır. İlerleyen zamanla birlikte akım yoğunluğu pikleri sabit kalmaktadır, bu da cihazın kararlı yapıda olduğunu göstermektedir. Şekil 2.48c'de, 300–1100 nm dalgaboyu aralığında EC cihazın optik geçirgenlik spektrumu görülmektedir. Maksimum optik modülasyon 630 nm'de (% 51,97) olup, burada Nafyon elektrolit ile tasarlanan cihaz için 1100 nm'ye kadar en iyi geçirgenlik değerleri elde edilmiştir. Optik ölçümlerin ardından cihazın renklenme verimliliği 173 cm²/C olarak bulunmuştur.



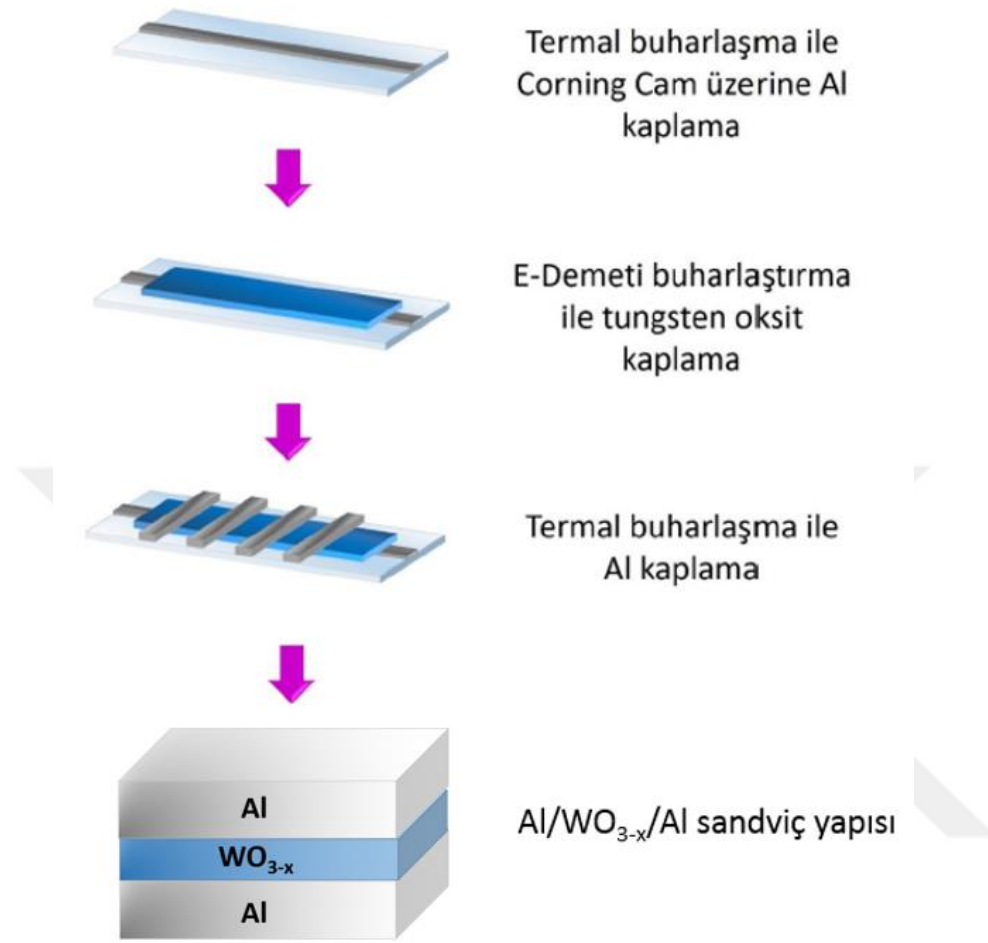
Şekil 2.48 : Cam/ITO/ WO_{3-x} /Nafyon/PANI/ITO cihazın (a) farklı tarama hızlarındaki (50-100 mV/s) dönüşümlü voltametri grafiği, (b) 30 saniye sabit potansiyeldeki CA eğrileri ve (c) renkli ve renksiz durumlarda cihazın 300-1100 nm dalgaboyu aralığındaki % geçirgenlik eğrileri ve fotoğrafları.

2.2.10 Dielektrik ölçümler

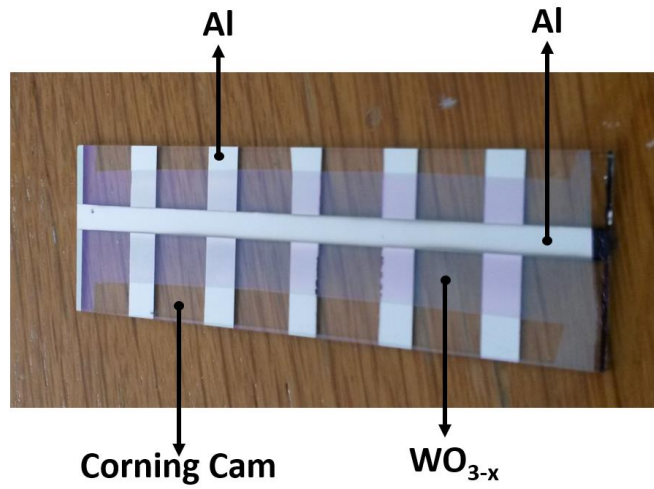
Çalışmanın bu aşamasında ticari tungsten oksit tozu ile üretilen ince filmin dielektrik özellikleri incelenmiştir. Taşıyıcı olarak kullanılacak Corning cam taşıyıcılar (75 mm x 25 mm) sırasıyla aseton, saf su, etil alkol ve saf su içinde ultrasonik temizleyici kullanılarak her adımda 10 dakika boyunca temizlenmiş ve ardından azot gazı ile kurutulmuştur. 700 nm kalınlığında Alüminyum (Al) metal (% 99,99 saflıkta) baz elektrot, 1×10^{-5} Torr vakum basıncında termal buharlaştırma tekniği kullanılarak oda sıcaklığında (room temperature, RT) tutulan cam taşıyıcılar üzerine kaplandı. Alfa Aesar'dan elde edilen saf tungsten oksit (WO_3) tozu (% 99,8 metal esaslı, 10-20 mikron toz) ~ 1073 K'de 8 saat sinterlenen peletler (1,5 mm kalınlık ve 1 cm çap) yapmak için kullanıldı. Bu topaklar, su ile soğutulmuş bakır bir bloğa yerleştirilen elektron demeti hedefindeki tungsten potasına alındı. Al elektrot kaplı Corning cam taşıyıcı, vakum odasındaki döner başlıklı metal tutucusuna yerleştirildi ve e-demet hedefi ile cam taşıyıcı arasındaki mesafe 25 cm'de tutuldu. Tungsten oksit ince film hazırlamak için, WO_3 sinterlenmiş pelet hedefi kullanılarak 4-5 kV arasında elektron enerjisi ile e-demeti buharlaştırma tekniği (HVCEB-3 3000W Güç Kaynağı ile Mercury E-Beam ARC Control) kullanıldı. E-demet odası, biriktirmeden önce 1×10^{-6} Torr'a vakumlanırken, WO_{3-x} ince filmlerin biriktirilmesi, buharlaştırma odasında yaklaşık 5×10^{-5} Torr'luk bir basınçta gerçekleştirildi. Buharlaşma sırasında, Al kaplı cam taşıyıcının dönüş hızı ve ısısı sırasıyla 20 rpm (revolutions per minute, dakikadaki devir sayısı) ve oda sıcaklığında tutuldu. Filmlerin kalınlığı ve biriktirme hızı, kuvars kristali kalınlık monitörü ile kontrol edildi. Film kalınlığı ve kaplama oranı sırasıyla 300 nm ve 0,2 nm/sn olarak belirlendi. Bu WO_{3-x} ince film üzerine maskeleme kullanılarak 5×10^{-5} Torr vakum koşullarında termal buharlaştırma tekniği ile üst Al elektrot oluşturuldu. Sonuç olarak 9 mm² yüzey alanına sahip Al/ WO_{3-x} /Al sandviç yapısı elde edildi (Şekil 2.49). Dielektrik ölçüm için Corning cam üzerine oluşturulan Al/ WO_{3-x} /Al yapısının fotoğrafı Şekil 2.50'de verilmektedir.

Geniş bant dielektrik spektroskopisi ölçümleri, $10^{-1} - 10^{+7}$ Hz frekans aralığında Alpha-A yüksek çözünürlüklü dielektrik, iletkenlik, empedans ve kazanç faz modüler ölçüm sistemi (Novocontrol Inc.) kullanılarak gerçekleştirildi. Numune sıcaklığı Novocontrol Quatro Cryosystem ile 183 K – 373 K arasında kontrol edildi. Numune

atmosferik basınçta nitrojen gaz akışı altında tutuldu ve sıcaklık geçişlerindeki sıcaklık artış hızı 10 K/dk olarak belirlendi.



Şekil 2.49 : Dielektrik ölçüm için hazırlanan Al/WO_{3-x}/Al sandviç yapısının oluşum aşamasının şematik olarak gösterimi.



Şekil 2.50 : Dielektrik ölçüm düzeneğinin (Al/WO_{3-x}/Al yapısı) fotoğrafı.

Frekans ve sıcaklığa bağlı olarak filmin genel dielektrik davranışı, aşağıda gösterildiği gibi kompleks dielektrik fonksiyonun ifadesi ile verilmektedir (denklem 2.4):

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (2.4)$$

Burada ε^* ; kompleks dielektrik geçirgenlik, ε' ; kompleks dielektrik geçirgenliğinin gerçek kısmı (dielektrik sabiti veya depolanmış enerji), ε'' ; kompleks dielektrik geçirgenliğinin sanal kısmı (dielektrik dağılımı veya harcanan enerji) olmaktadır. Dielektrik spektroskopisi ölçüm sisteminde, kapasitans, C ve dielektrik kaybı, $\tan \delta$ verileri ısıtma sırasında farklı sıcaklıklar için bir frekans fonksiyonu olarak toplanmış ve dielektrik sabiti ε' ölçülen kapasitansın aşağıdaki denklemle elde edilmiştir:

$$\varepsilon' = \frac{C d}{\varepsilon_0 A} \quad (2.5)$$

Burada C ölçülen kapasitans, d tungsten oksit ince filmin kalınlığı (300 nm), A elektrotların alanıdır (9 mm^2) ve ε_0 ($8,852 \times 10^{-12} \text{ F / m}$) vakumun geçirgenliğidir. Numunelerin kompleks dielektrik sabiti ε'' aşağıdaki ilişki kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \tan \delta \quad (2.6)$$

Burada $\tan \delta$, uygulanan alandan numuneye enerji kaybıyla orantılı olan (bu enerji ısı olarak dağıtılır) ve bu nedenle dielektrik kaybı olarak belirtilen dielektrik kayıp tanjantıdır. Bağlantıda $\delta = 90 - \Phi$ olmak üzere Φ kondansatörün yüklenme akımı (polarizlenme, dielektrik polarizasyon akımı) ve kayıp akımı (kayıp enerji veya joule ısıtma) arasındaki faz farkıdır [110–112].

Şekil 2.51'de WO_{3-x} ince filminin kompleks dielektrik geçirgenliğinin gerçek (ε') ve sanal (ε'') kısmının farklı sıcaklıklarda frekansa bağlı davranışı verilmiştir. Şekil 2.51a'da dielektrik sabiti ε' , 183-283 K sıcaklık aralığında, düşük frekans ($0,1 - 10 \text{ Hz}$) mertebelerinde 320'ler değerinde iken yüksek frekans ($10^3 - 10^5 \text{ Hz}$) mertebelerine doğru gidildikçe 200 değerine gelmekte, daha da yüksek frekans ($10^5 - 10^6 \text{ Hz}$) mertebelerine gidildikçe çok şiddetli bir şekilde düşme eğilimi göstermektedir.

$0,1 - 10^5 \text{ Hz}$ frekans aralığında dielektrik sabitinin artışı mikroskopik ölçekte yapı içinde uzay yük polarizasyonu veya arayüzey polarizasyonuna bağlı bloke edilmiş yük taşıyıcılar vasıtasıyla oluşur. Bu davranış aynı zamanda Maxwell-Wagner tip relaksasyon davranışı olarak da bilinmektedir. Tungsten oksit yapı içinde bahsedilen dielektrik ve polarizasyon etkileri, hareket eden elektronların W iyonları ile

etkileşmesine bağlı olarak meydana getireceği dipoller vasıtasıyla açıklanabilir. Metal elektrodlar arasında kalan yapıya bir dış elektrik alan uygulandığı zaman, uygulanan elektrik alanın yönü boyunca dipoller yönelir ve polarizlenme adını verdiğimiz durum meydana gelir. Eğer uyguladığımız dış elektrik alanın frekansını artırırsak alan içinde titreşim yapacak olan dipol, alanın değişim hızını takip edemez geride kalır ve sonunda tepki veremez hale gelir. Polarizlenme azalır dolayısıyla buna bağlı olarak dielektrik sabiti belirgin bir şekilde azalır. Şekil 2.51a'da yüksek frekans değerlerinde (10^5 - 10^7 Hz) dielektrik sabiti değeri birdenbire düşme eğilimine girmiş olması bu şekilde açıklanabilir. Dielektrik sabitinin orta frekans bölgesinde yapmış olduğu omuz hareketinin sıcaklığın artışına bağlı olarak yüksek frekanslara kaydığı gözlemlendi. Bu kısım ile ilgili açıklama dielektrik sabitinin sanal bileşeninin frekansa bağlılığını gösteren Şekil 2.51b üzerinden yorumlanmıştır.

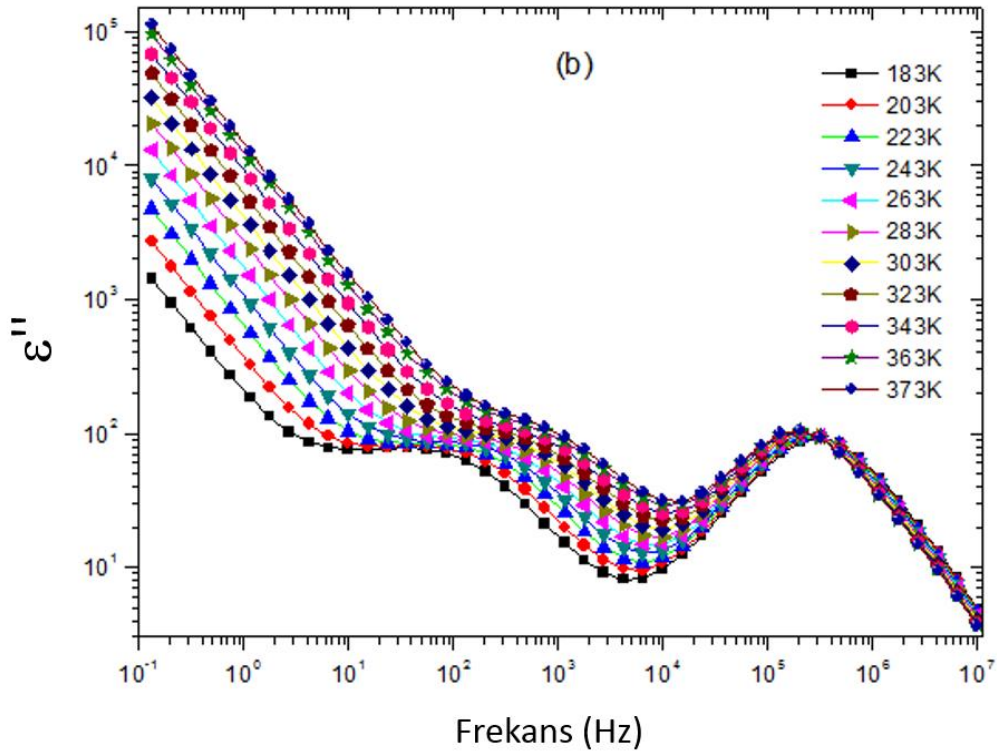
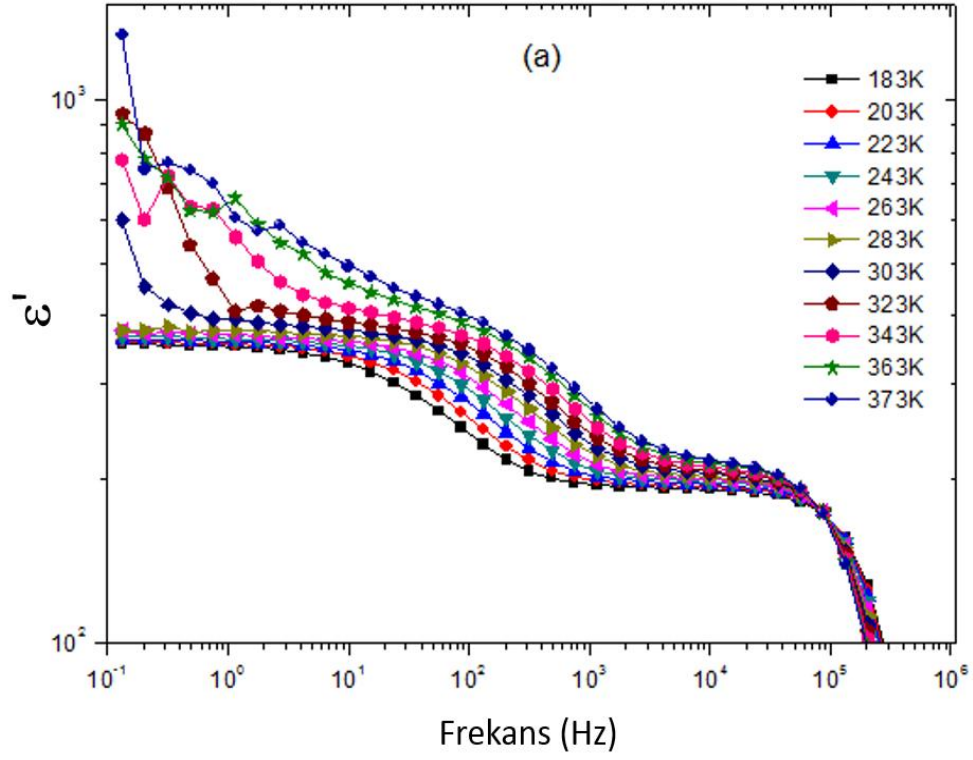
Şekil 2.51a üzerinde dielektrik sabiti, yüksek sıcaklıklarda (303-373 K) ve özellikle düşük frekans ($0,1 - 10^2$ Hz) bölgesinde belirgin bir artış göstermektedir. Sıcaklığın artışına bağlı olarak yapının yüzeyi ile metal kontaklar arasında yük birikimi bu artışa neden olmaktadır. WO_{3-x} ince film yapısının amorf olmasından dolayı yapı içerisinde yük taşıyıcılarının veya iyonların hem DC iletkenliğe hem de elektrot polarizasyonuna katkıda bulunması yüksek sıcaklık aralığında ve düşük frekanslarda kuvvetle muhtemel olduğu belirlenmiştir [113]. Yapıya etki eden elektrik alanın değişimi düşük frekanslarda yük taşıyıcılarının arayüzeylerde birikmesini artırır ve sonuçta materyalin tüm kapasitansı yani dielektrik sabiti artar. Yüksek sıcaklıklarda veya düşük frekanslarda bu durum sıklıkla gözlemlenir ve Şekil 2.51'de görüldüğü gibi kompleks dielektrik geçirgenliğinin hem gerçek (ϵ') hem de sanal (ϵ'') kısmında belirgin bir şekilde artmasına neden olur.

Şekil 2.51b'de düşük frekans bölgesinde tüm sıcaklık değerlerinde dielektrik kayıp frekansa lineer olarak bağlıdır ($\epsilon'' \propto 1/f$). Düşük frekanslarda uygulanan dış elektrik alan yapı içinde serbest yükleri rahatlıkla sürükleyebilmektedir çünkü dış alanın uygulanma zamanı yeterince uzun tutulmaktadır dolayısıyla bu frekans değerlerinde iyonik DC iletkenlik davranışı ortaya çıkmaktadır. Yüklerin yapı içinde uzun erişimli sürüklenmesi sonucu oluşan elektriksel relaksasyon kompleks dielektrik geçirgenliğinin sanal kısmında bir katkıya neden olur. İyonik iletkenlerde öz direnç düşük olduğundan DC iletkenliğin katkısı baskındır ve düşük frekans bölgelerinde dielektrik kayıp (ϵ'') frekansa $1/f$ şeklinde bağlı olarak değişir.

Şekil 2.51b’de orta frekans bölgesinde gözlemlenen geniş bir dielektrik kayıp piki yer almaktadır. Orta frekans bölgesinde gözlemlenen dielektrik kayıp mikroskopik ölçekte yapı içinde uzay yük polarizasyonu veya arayüzey polarizasyonuna bağlı bloke edilmiş yük taşıyıcılar vasıtasıyla oluşur. Bu davranış aynı zamanda Maxwell-Wagner tip relaksasyon davranışı olarak da bilinmektedir. Yüklü taşıyıcıların hoplama frekansı dışarıdan uygulanan alanın frekansına eşit olduğu zaman bu tip kayıp pikleri beklenir. Bu pik için gözlemlenen maksimum frekans değerinden faydalanılarak relaksasyon zamanı bulunulabilir. Şekil 2.51b’de orta frekans bölgesinde fit çalışmalarına göre maksimum frekans değerleri farklı sıcaklık mertebeleri için belirlenmiştir. Pik merkezlerinin artan sıcaklığa bağlı olarak yüksek frekanslara doğru kaydığı görülmüştür. Yük taşıyıcıları için termal aktivasyonun söz konusu olduğu ve hoplama frekans değerlerinin artan sıcaklığa bağlı olarak artmış olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 2.51b’de orta frekans bölgesinde gözlenen relaksasyon zamanı 183 K’de $1,43 \times 10^{-3}$ saniye iken 373 K’de $1,05 \times 10^{-4}$ saniye değerine azalmaktadır. Sıcaklık arttıkça relaksasyon zamanının azalması filmin direncinin azaldığı sonucunu da ortaya çıkarmaktadır.

Şekil 2.51b’de yüksek frekans bölgesinde gözlemlenen pik için pik merkezinin (pik maksimum frekans değerinin) artan sıcaklık etkisine bağlı olarak çok az bir değişimle düşük frekans değerlerine kaydığı gözlemlendi. Relaksasyon zamanında bu bölgede meydana gelen bir miktar artışa yönelik davranış için bir yorum getirilmedi.



Şekil 2.51 : Kompleks dielektrik geçirgenliğin (a) gerçek kısmının ve (b) sanal kısmının WO_{3-x} ince film için çeşitli sıcaklıklarda frekansın bir fonksiyonu olarak değişimi.

2.2.10.1 AC iletkenlik ölçümleri

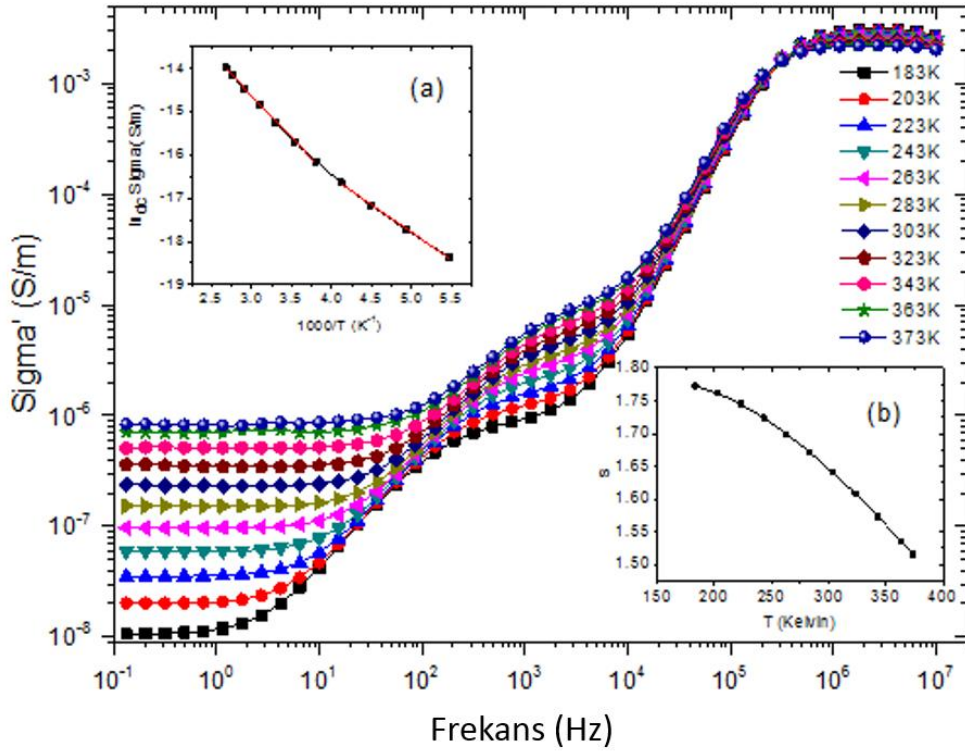
Şekil 2.52’de, tungsten oksit ince filmin alternatif (AC) iletkenliğinin $\sigma'(\omega)$ gerçek kısmı 183 K ile 273 K sıcaklık aralığında frekansa bağlılığı görülmektedir. Bu grafik üzerinde AC iletkenlik $\sigma'(\omega)$ denklem 2.7 kullanılarak elde edilmiştir.

$$\sigma'(\omega) = \omega \epsilon_0 \epsilon' \tan \delta = \omega \epsilon_0 \epsilon'' \quad (2.7)$$

Burada ω , örnek üzerine uygulanan AC sinyalinin açısal frekansını göstermektedir.

AC iletkenliğin farklı sıcaklık değerlerinde frekansa bağlı detaylı analizi örnek içerisinde mikroskobik mekanizmaların karakterize edilmesi için gereklidir. Ayrıca yük taşıyıcı iletiminin relaksasyon davranışı ile ilişkilendirilmesi diğer bir amaçtır.

Şekil 2.52’de, iletkenliğin gerçek kısmı $\sigma'(\omega)$, frekansa bağlı olarak belirgin bir şekilde değişim içerisindedir ve bu değişim iyonik iletkenliğin tipik davranışını göstermektedir. Grafik dört ayrı bölgeden oluşmaktadır.



Şekil 2.52 : Farklı sıcaklıklarda WO_{3-x} ince film için AC iletkenliğinin frekansa bağlı değişimi.

Düşük frekans bölgesinde (10^{-1} Hz – 10^2 Hz) AC iletkenlik frekansa bağlı olmayan düzgün bir plato olarak davranmaktadır. Bu davranış iyonik yük taşıyıcılarının DC iletkenliği olarak yorumlanır. Bu bölgede sıcaklık arttıkça frekansa bağlı olmayan platoda belirgin bir genişleme gözlenmekte ve 183 K'de 1 Hz olan sınır değeri, 373K'de 100 Hz'e kadar çıkmaktadır. DC iletkenlik bölgesi sıcaklık artışına bağlı olarak genişlemektedir. Bu etki yüksek sıcaklıklarda artarak önemli olmaya başlar çünkü sıcaklık artışı yük taşıyıcılarının yüksek hareketliliğine neden olur. Yapı içerisinde, sıcaklığın etkisi ile aktive edilmiş iyonik yük taşıyıcılarının rastlantısal difüzyonu, frekansa bağlı olmayan DC iletkenlik adını verdiğimiz iletkenliğe neden olmaktadır [114]. Düşük frekans bölgesinde platonun en düşük frekans değerleri farklı sıcaklıklar için dikkate alınarak Şekil 2.52 içinde yer alan (a) grafiğinden (Arrhenius Grafiği) faydalanarak DC iletkenlik aktivasyon enerjisi elde edildi.

Sıcaklıkla aktive edilmiş yüklü taşıyıcılar için iletkenlik denklemi $\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T)$ ifadesinden faydalanarak, ifadede k_B Boltzmann sabiti olmak üzere, E_a aktivasyon enerjisi grafiğin eğiminden elde edilir. Bu grafik üzerinde iki farklı sıcaklık bölgesi için iki farklı aktivasyon enerji değeri bulundu. 183–283K sıcaklık aralığı için 0,109 eV ve 283–373K sıcaklık aralığı için 0,166 eV elde edilmiştir. Bu elde edilen iki farklı aktivasyon enerjisi değeri ince film yapıda iki ayrı tip faz durumunun olduğuna atfedilmiştir [113, 115]. Aktivasyon enerjisinde 0,109 eV değerinden 0,166 eV değerine geçişin belli bir sıcaklıktan (283 K) sonra meydana geldiği belirlenmiştir.

Elektriksel ölçümler (I-V çalışmaları) dikkate alındığında bu kısımda sıcaklığa bağlı olarak (296-363K) yapılan DC iletkenlik çalışmalarından aktivasyon enerjisi 0,164 eV bulmuştuk. AC iletkenlik çalışmalarından da benzer şekilde frekansın çok düşük olduğu 0.1 Hz değer için 283 -373 K sıcaklık bölgesi dikkate alındığında 0,166 eV değeri elde edildi. Bu sonuç bize benzer sıcaklık aralığında hem DC hem AC iletkenlik mekanizmasının büyük olasılıkla benzer bir tip iletkenlik mekanizması olduğunu göstermektedir.

Orta frekans bölgesinde (10^1 – 10^4 Hz) iletkenlik bir omuz biçimi göstermektedir. Düşük sıcaklık değerlerinde belirgin bir genişliğe ve şiddete sahip olan bu omuz biçimi, yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça azalmaktadır. Omuz hareketinin gözlemlendiği bu bölge için Maxwell-Wagner tip (MW) relaksasyon etkisinin söz konusu olacağı metal oksit yapılar için ifade edilmiştir. MW relaksasyon etkisi dielektrik ortamlar için tanımlanan çift tabakalı bir modelledir [116]. Bu modele göre yapının taneciksi

sınırlarındaki arayüzey direnç etkisi düşük frekanslarda çok etkindir ve bu arayüzey direnci, muhtemelen $W^{5+} \leftrightarrow W^{6+}$ iyonları arasındaki yük taşıyıcılarının zıplamasını oldukça engellemektedir. Bununla birlikte yapının iletken tanecikleri yüksek frekans mertebelerinde etkin olmaya başlayacağından, yapıdaki taneciksi iletken bölgelerin komşu iyonlar arasındaki yük taşıyıcılarının hoptamasını kolaylaştıracaktır. Yapıda oksijen boşlukları, tanecik sınır etkileri, W^{5+} iyonları gibi durumlar relaksasyonu etkileyen önemli etkilerden olarak öne sürülmüştür [117].

MW tip relaksasyon, ince film yapısının mikroskopik ölçekte göz önüne alındığında taneciksi bir yapıya sahip olduğunu ve bu taneciklerin birbirleri ile temas ederek yapıyı meydana getirdiğini düşündüğümüzde, bu taneciklerin sınır yüzeylerinde biriken yüklü taşıyıcıların meydana getirmiş olduğu durum olarak açıklanmaktadır [114]. Yapı içindeki iç dielektrik sınır tabakalarında yük taşıyıcılarının bloke edildiği veya tuzaklandığı düşünülür. MW relaksasyon mekanizması aslında iyonik iletkenlik ve arayüzey ya da uzay yük polarizasyonunun toplamıdır denilebilir.

Tungsten gibi metal oksit yapılarda, iyonik yük taşıyıcıları, düşük mobiliteli sistemlerdir ve bu yapılarda asıl iletkenlik, W iyonları arasında elektron değişimi, elektron hoptama işlemi adını verdiğimiz bir mekanizma ile gerçekleştiği belirtilmiştir. İncelenen tungsten oksit filmler için AC iletkenlik sıcaklık arttıkça belirgin bir biçimde artmaktadır. Sıcaklık arttıkça daha fazla sayıda aktive edilen yüklü taşıyıcıların hoptama hareketliliği artmaktadır, dolayısıyla AC iletkenliğin artması mümkün olmaktadır.

Yüksek frekans bölgesinde, $2 \times 10^4 - 2 \times 10^5$ Hz frekans aralığında, AC iletkenliğin, $\sigma'(\omega)$, frekansın üssel kuvveti $A\omega^s$ ile bağlantılı olduğu görülmüştür. Dolayısıyla toplam AC iletkenlik için DC iletkenliğe, σ_{dc} , ilave $A\omega^s$ gibi bir katkı dikkate alınabilir. Bu durum Jonscher tarafından denklem 2.8 [118] ile açıklanmaktadır.

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^s \quad (2.8)$$

Burada A bir sabit ve s üssel değeri, 0 ile 1 arasında sıcaklığa bağlı değişen üssel bir sayısal değeri göstermektedir. Tam olarak $2 \times 10^4 - 2 \times 10^5$ Hz frekans bölgesinde iletkenlikte gözlenen doğrusal davranış lokalize olmuş iyonların hoptama hareketinden kaynaklanan polarizasyon iletkenliği olarak açıklanır. Frekans arttıkça iyonların hoptama hareketliliği artmakta dolayısıyla AC iletkenlik artışı görülmektedir. Şekil 2.52 içindeki (b)'de görüldüğü gibi bu frekans bölgesi için AC

iletkenlik frekansın üssel katsayısı s değerleri sıcaklığın artışına bağlı olarak 1,77'den 1,51 değerine düştüğü bulundu. Sıcaklığa bağlı olarak s değerinin düşme eğiliminde olması tungsten oksit yapısında AC iletkenliğin engeller arası hoplama ile ilişkilendirilmiş bir iletkenlik modeli (Correlated Barrier Hopping, CBH) ile açıklanabileceğini bize göstermiştir [119, 120]. Yapı içinde yüklerin hoptaması özellikle komşu iyonlar arasındaki ani bir hoptamayla bir öteleme hareketine yol açtığı düşünülmektedir. CBH model için aslında s değerlerinin 1'den küçük olması gerekirken bizde daha yüksek mertebeler gözlemlendi. Bu durum, s değerinin 1'den büyük olması durumu, orta frekans bölgesinde geniş bir etkiye sahip MW etkisinden kaynaklanabileceği konusunda yorum yapıldı. MW etkisinin olması s değerinin 1 değerinden daha fazla çıkmasına neden olacağı Şekil 2.52 üzerinden görülmektedir.

Sonuç olarak AC iletkenlik çalışmaları bize tungsten oksit ince filmlerde polaronik tip bir iletkenlik mekanizmasının mümkün olabileceğini ve ayrıca O. F. Schirmer düşüncesinin doğru olabileceğini göstermektedir. O. F. Schirmer, tungsten oksit filmlerindeki optik absorpsiyonun, W^{5+} iyonlarından W^{6+} iyonlarına küçük polaron (small polaron, yüklü ve polarize kuazi parçacıklar) geçişlerinden kaynaklandığını, yani optik absorpsiyonun iki tungsten bölgesi (W^{5+} ve W^{6+}) arasındaki küçük polaron geçişlerinden kaynaklanabileceğini ve buna göre elektronlar, W^{5+} bölgelerini lokalize etmesi sonucu küçük polaronlar oluşturarak çevrelediği örgüyü polarize edebileceğini ifade etmişti.

Yüksek frekans bölgesinde (10^6 – 10^7 Hz) iletkenliğin frekansa bağlı olmayan bir durumu gözlemlendi. Bu frekanslarda sıcaklıktan ciddi bir şekilde etkilenmeyen, sabit kalan AC iletkenlik davranışı gözlemlendi. Düşük frekans bölgesindeki gibi sıcaklıkla aktif olmayan DC iletkenlik davranışına benzer bir durum gözlemlendi. Bu bölgedeki davranışla ilgili literatür taramasında bir açıklama gözlemlenmediği için ve aynı zamanda ölçü cihazının sınır değerinde olabilecek güvenilir olmayan sonuçlarından dolayı yorum yapılmadı.

3. SONUÇLAR

Bu çalışmanın genel amacı, elektrokromik ve akıllı cihazlarda kullanılmak üzere e-demeti buharlaştırma yöntemi ile tungsten oksit ince filmlerin üretilmesi, elektrokimyasal, optiksel ve elektriksel özelliklerin incelenmesi, aktif tabakası tungsten oksit olacak şekilde farklı elektrolitler ile oluşturulmuş katı EC cihazların ayrıntılı bir şekilde araştırılmasıdır. E-demeti buharlaştırma yöntemi ile Corning cam ve ITO kaplı cam altlıklar üzerinde oluşturulan tüm tungsten oksit ince filmlerin hem homojen ve amorf bir yapıya, hem de iyi bir elektrokromik özelliğe sahip olduğu bu çalışmayla ortaya konulmuştur. Alfa Aesar firmasından alınan % 99,8 saflıkta ticari tozlar kullanılarak cam altlık üzerine kaplanan WO_{3-x} filmlerin optik, yapısal ve elektriksel özellikleri detaylı incelenmiştir. Hazırlanan yaklaşık 200 nm kalınlığında tungsten oksit ince filmlerin elektrokimyasal ve elektrokromik özellikleri 1 M $LiClO_4/PC$ sıvı elektrolit içerisinde 50-100 mV/s farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltametri eğrileri ile incelenmiştir. ± 1 V sabit potansiyel altında ve 100 çevrimlik ömür testinde sistemin kararlı bir akım-zaman grafiği elde edilmiştir. Enerji tasarrufu için önemli olan hafıza etkisi yani filmlerin renklendirilmiş halinin açık devre potansiyelinde mevcut halini 1,5 saat koruduğu tespit edilmiştir. Ticari tozlarla elde edilen WO_{3-x} filmler, sıvı elektrolit içinde % 68,7'ye kadar geçirgenlik modülasyonu ve $52,6 \text{ cm}^2/C$ 'lik renklenme verimliliği göstermiştir. PMMA tabanlı jel elektrolit kullanılarak hazırlanan katı EC cihazın ise optik modülasyonu ve renklenme etkinliği sırasıyla % 48,1 ve $68,7 \text{ cm}^2/C$ olarak bulunmuştur. E-demeti buharlaştırma yöntemi ile elde edilen filmlerin renklenme etkinliği, elektrodepozisyon ($11,6 \text{ cm}^2/C$) [121], ultrasonik spreysel piroliz ($16 \text{ cm}^2/C$) ve termal buharlaşma ($30 \text{ cm}^2/C$) [122] gibi literatürde yaygın kullanılan kaplama tekniklerine göre daha iyi sonuçlar vermiştir (Çizelge 3.1). Hızlı, yüksek saflıkta, homojen ince filmlerin hazırlanmasına olanak sağlayan e-demeti buharlaştırma yöntemi ile kaplanan filmlerin elektrokromik performansının diğer kaplama yöntemlerine göre üstün özellikler sergilediği gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 : Renklenme etkinliğinin diğer kaplama yöntemlerine göre kıyaslanması.

Kaplama Yöntemi	CE (cm²/C)	Referans
E-Demeti Buharlaştırma	52,6	Bu çalışma
Elektrodepozisyon	11,6	[121]
Ultrasonik Sprey Piroiliz	16	[122]
Termal Buharlaştırma	30	[122]

Üstün özelliklere sahip EC camların üretilmesinden sonra, SCS metoduyla sentezlenmiş tozlardan filmler e-demeti buharlaştırma yöntemi ile kaplanmıştır. SCS, yüksek saflıkta homojen oksit tozları üretmek için hızlı ve kolay bir metot olduğu için tercih edilmiştir. İyi bir kıyaslama için hem ticari hem de sentezlenmiş tozlardan elde edilen filmler, aynı koşullarda ve aynı özelliklerde hazırlanmıştır. Bu çalışmada e-demeti buharlaştırma yönteminin diğer mevcut kaplama yöntemlerine göre tercih edilmesinin nedeni, metal ya da metal oksit hedef malzemesine ihtiyaç duyulmadan ister ticari ister sentezlenen tozlardan büyük ölçekte, yüksek saflıkta ve homojenlikte EC camların üretimine olanak vermesidir. SCS-WO₃ tabanlı katı elektrokromik cihazlar ilk defa bu çalışmada üretilmiştir. SCS-WO₃ kullanılarak hazırlanan EC cihazların elektrokimyasal özellikleri C-WO₃'e göre daha iyi sonuçlar vermiştir. Üç elektrot hücre SCS-WO₃ ve C-WO₃ sistemlerinde, 550 nm'de renklenme etkinliği ve optik modülasyonu sırasıyla 60 cm²/C - % 68 ve 44 cm²/C - % 58 olarak bulunmuştur. Hazırlanan bütün EC cihazlar, hızlı renklenme ve saydamlaşma hızı göstermiştir. SCS-WO₃ tabanlı katı ECD üretiminde Nafyon elektroliti kullanılmıştır. Elde edilen ECD renklenme etkinliği ve optik modülasyon değerleri 97 cm²/C ve % 63 bulunmuştur. Bu değerler, C-WO₃ tabanlı katı ECD (PMMA elektrolit) için 68,7 cm²/C - % 48,1 olarak bulunmuştur. Buna ek olarak burada rapor edilen bulgular, renklendirme verimliliğinin literatürde çalışılan ECD'lerden [121, 123] daha yüksek olduğunu ve tungsten oksit ince film bazlı (ticari WO₃ tozu ile hazırlanmış) ECD'lerle karşılaştırılabilir olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar, üstün elektrokromik özelliklere sahip SCS-WO₃ ince filmin elektrokromik cihazlarda kullanımı için iyi bir aday olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, ticari tungsten oksit tabanlı EC cihazlarına dayalı mevcut elektrokromik teknolojilerin çoğundan farklı olarak, yenilikçi SCS-WO₃ filmleri gelecekte enerji verimli akıllı cihazlarda ve ekran uygulamalarında geniş çapta olmak üzere kullanılmaya aday olmaktadır.

Daha sonra ticari tungsten oksit tozu ile elde edilen ince filmlerle farklı konfigürasyonlarda, elektrolitleri sırasıyla PMMA tabanlı ve Nafyon film olmak üzere PANI iyon depolama katmanı ile katı EC cihazlar hazırlanmıştır. Üretilen PMMA

tabanlı ve Nafyon film elektrolitli cihazlarda sırasıyla $124 \text{ cm}^2/\text{C}$ ve $173 \text{ cm}^2/\text{C}$ renklenme verimliliği bulunmuştur.

Elektrokromik, yapısal ve optiksel özelliklerinin incelenmesinden sonra tungsten oksit ince filmin elektriksel (akım-voltaj) özellikleri ve dielektrik özellikleri incelenerek yapının iletkenlik mekanizması hakkında araştırma yapılmıştır. Tungsten oksit ince filmlerin elektriksel ölçümlerinde, $\pm 1 \text{ V}$ voltaj aralığında yapılan DC iletkenlik çalışmalarında, tüm örnekler için omik bir davranış gösterdiği belirlenmiştir. Bu DC iletkenlik çalışmalarından sıcaklık artışına bağlı olarak filmlerin iletkenliğinin artmış olması onların yarı iletken bir davranış sergilediğini bize göstermiştir. Filmlerin sıcaklığa bağlı DC iletkenlik çalışmalarından aktivasyon enerjisi $0,164 \text{ eV}$ olarak belirlenmiştir. Bu elde edilen sonuç dielektrik ölçüm sonuçlarında AC iletkenlik çalışmalarından elde edilen aktivasyon enerjisi $0,166 \text{ eV}$ değerine oldukça yakın değerde elde edilmiştir. Bu sonuçlar arasındaki yakınlık bize hem DC hem de düşük frekanslarda AC iletkenlik mekanizmasının benzer tip bir mekanizma olduğu konusunda bilgi vermiştir.

Dielektrik özelliklerinin incelenmesine bağlı olarak elektron demeti buharlaştırma yöntemiyle elde edilen tungsten oksit ince filmlerin dielektrik sabitinin referans kabul edilen 1 kHz frekans değeri için $183\text{-}373 \text{ K}$ sıcaklık aralığında $200 - 300$ değerinde yüksek bir dielektrik sabiti değerine sahip olduğu görülmüştür. Dielektrik sabitinin orta ve düşük frekans bölgesindeki artışının arayüzey polarizasyonundan kaynaklandığı bu çalışmada belirlenmiştir. Dielektrik sabitinin sanal kısmının (ϵ'') düşen frekans değerlerine doğru doğrusal bir artış göstermesi ve bu doğrusallığın sıcaklık artışına bağlı olarak yüksek frekanslara doğru genişlemesi bize bu frekans bölgelerinde DC tip iletkenliğin etkin olduğunu göstermiştir. Dielektrik sabitinin sanal kısmının yüksek frekanslara doğru değişiminin Maxwell-Wagner tip polarizasyon mekanizmasına ilişkilendirildiğini gördük yani arayüzey polarizasyon mekanizmasının etkin olduğunu ve hoplama tip iletkenliğin relaksasyon zamanının sıcaklık artışına bağlı olarak azaldığını belirledik. Hoplama iletkenlik mekanizmasının CBH tipi iletkenlik mekanizmasının etkin olabileceğini gördük.

AC iletkenlik sonuçlarından amorf tungsten oksit ince filmin iletkenlik mekanizmasının polaronik tip bir iletkenlik mekanizması olacağı ortaya çıkmakla beraber DC iletkenlik mekanizması içinde aynı tip iletkenlik mekanizmasının geçerli olabileceği yorumlanmıştır.



KAYNAKLAR

- [1] **Ferrara, M., & Bengisu, M.** (2014). Intelligent design with chromogenic materials. *Journal of the International Colour Association*, 54–66.
- [2] **Ashrit, P.** (2017). *Photochromic Thin Films and Devices. Transition Metal Oxide Thin Film based Chromogenics and Devices*. Elsevier Ltd.
- [3] **Hu, J., & Yu, X. (Bill).** (2017). Measurement of Wavelength and Temperature-Dependent Optical Properties of Thermo-chromic Pigments. *Applied Spectroscopy*, 72(2), 297–304.
- [4] **Granqvist, C. G.** (1995). *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*. Elsevier.
- [5] **Qader, I. N., Kök, M., Dagdelen, F., & Aydogdu, Y.** (2019). A Review of Smart Materials: Researches and Applications. *El-Cezerî Journal of Science and Engineering*, 2019(3), 755–788.
- [6] **Calvino, C., Neumann, L., Weder, C., Schrettl, S., & Verdiers, C.** (2016). Approaches to Polymeric Mechanochromic Materials. *Journal of Polymer Science Part A: Polym. Chem.*, 640–652.
- [7] **Addington, D. M., & Schodek, D. L.** (2005). *Smart Materials And New Technologies - For the architecture and design professions*. Elsevier.
- [8] **He, J., & Chen, J.** (2018). The Solvatochromic Materials: A Progress Review. *Materials Science Forum*, 914, 182–192.
- [9] **Mirzaei, A., Kim, J., Kim, H. W., & Kim, S. S.** (2019). Gasochromic WO₃ Nanostructures for the Detection of Hydrogen Gas: An Overview. *Applied Sciences*.
- [10] **Mortimer, R. J., Rosseinsky, D. R., & Monk, P. M. S.** (2015). *Electrochromic Materials and Devices*. Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [11] **Lampert, C. M.** (2004). Chromogenic smart materials. *Materials Today*, 7(3), 28–35.
- [12] **Park, S. I., Quan, Y. J., Kim, S. H., Kim, H., Kim, S., Chun, D. M., ... Ahn, S. H.** (2016). A review on fabrication processes for electrochromic devices. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing - Green Technology*, 3(4), 397–421.
- [13] **Granqvist, C. G.** (2002). *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*. Elsevier Science B.V.
- [14] **Shchegolkov, A. V., Tugolukov, E. N., & Shchegolkov, A. V.** (2020). Overview of Electrochromic Materials and Devices: Scope and Development Prospects. *Advanced Materials & Technologies*, 2(18), 66–73.

- [15] **Cronin, J. P., Gudgel, T. J., Kennedy, S. R., Agrawal, A., & Uhlmann, D. R.** (1999). Electrochromic Glazing. *Materials Research*, 2(1), 1–9.
- [16] **Mattila, H. (Ed.).** (2006). *Intelligent Textiles and Clothing*. Woodhead Publishing Series in Textiles.
- [17] **Cai, G., Eh, A. L., Ji, L., & Lee, P. S.** (2017). Recent Advances in Electrochromic Smart Fenestration. *Advanced Sustainable Systems*, 1(12), 1–23.
- [18] **Kalagi, S. S., Mali, S. S., Dalavi, D. S., Inamdar, A. I., Im, H., & Patil, P. S.** (2011). Limitations of dual and complementary inorganic – organic electrochromic device for smart window application and its colorimetric analysis. *Synthetic Metals*, 161(11–12), 1105–1112.
- [19] **DeForest, N., Shehabi, A., Selkowitz, S., & Milliron, D. J.** (2017). A comparative energy analysis of three electrochromic glazing technologies in commercial and residential buildings. *Applied Energy*, 192, 95–109.
- [20] **Granqvist, C. G., Arvizu, M. A., Bayrak Pehlivan, Qu, H. Y., Wen, R. T., & Niklasson, G. A.** (2018). Electrochromic materials and devices for energy efficiency and human comfort in buildings: A critical review. *Electrochimica Acta*, 259, 1170–1182.
- [21] **Granqvist, C. G.** (2019). *Nanotechnology in Eco-efficient Construction: Materials, Processes and Applications. 20 - Electrochromic glazing for energy efficient buildings*. Elsevier Ltd.
- [22] **Wang, H., Chiang, P. C., Cai, Y., Li, C., Wang, X., Chen, T. L., ... Huang, Q.** (2018). Application of wall and insulation materials on Green building: A review. *Sustainability*, 10(9).
- [23] **Erdemli, M. İ.** (2018). *Elektrokromik Kaplamalı Camın Farklı İklim Bölgelerine Göre Enerji Performansı Değerlendirilmesi*.
- [24] **Ashrit, P.** (2017). *Transition Metal Oxide Thin Film-Based Chromogenics And Devices*. (G. Korotcenkov, Ed.). Elsevier Ltd.
- [25] **Xu, J. W., Chua, M. H., & Shah, K. W. (Eds.).** (2019). *Electrochromic Smart Materials: Fabrication and Applications*. UK: The Royal Society of Chemistry.
- [26] **Niklasson, G. A., & Granqvist, C. G.** (2007). Electrochromics for smart windows: Thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these. *Journal of Materials Chemistry*, 17(2), 127–156.
- [27] **Oladigbo, O. E., Adedokun, O., & Sanusi, Y. K.** (2018). Review on Transparent Conductive Oxides Thin Films deposited by Sol-gel spin coating technique. *International Journal of Engineering Science and Application*, 2(3).
- [28] **Cardoso, V. F., Marques-Almeida, T., Rodrigues-Marinho, T., Minas, G., Rebouta, L., & Lanceros-Mendez, S.** (2018). Layer-by-layer fabrication of highly transparent polymer based piezoelectric transducers. *Materials Research Express*.
- [29] **Kang, W., Yan, C., Foo, C. Y., & Lee, P. S.** (2015). Foldable Electrochromics Enabled by Nanopaper Transfer Method. *Advanced Functional Materials*, 25, 4203–4210.

- [30] **Wu, W., Wang, M., Ma, J., Cao, Y., & Deng, Y.** (2018). Electrochromic Metal Oxides: Recent Progress and Prospect. *Advanced Electronic Materials*, 4(8), 1–19.
- [31] **Levasseur, D., Mjejri, I., Rolland, T., & Rougier, A.** (2019). Color Tuning by Oxide Addition in PEDOT:PSS-Based Electrochromic Devices. *Polymers*, 11(1), 1–12.
- [32] **Zhao, L., Zhao, L., Xu, Y., Qiu, T., Zhi, L., & Shi, G.** (2009). Polyaniline electrochromic devices with transparent graphene electrodes. *Electrochimica Acta*, 55(2), 491–497.
- [33] **Wang, Z., Wang, X., Cong, S., Chen, J., Sun, H., Chen, Z., ... Zhao, Z.** (2020). Towards full-colour tunability of inorganic electrochromic devices using ultracompact fabry-perot nanocavities. *Nature Communications*, 1–9.
- [34] **Kuroki, T., Matsushima, Y., & Unuma, H.** (2016). Electrochromic response of WO₃ and WO₃-TiO₂ thin films prepared from water-soluble precursors and a block copolymer template. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 4(4), 367–370.
- [35] **Tilley, R. J. D.** (2011). *Colour and the Optical Properties of Materials: An Exploration of the Relationship Between Light, the Optical Properties of Materials and Colour* (Second Edi.). United Kingdom: Wiley.
- [36] **Lampert, C. M.** (1999). The World of Large-Area Glazing and Displays. In *Switchable Materials and Flat Panel Displays* (Vol. 3788, pp. 2–11). Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE).
- [37] **Xu, J. W., Chua, M. H., & Shah, K. W. (Eds.)**. (2019). *Electrochromic Smart Materials: Fabrication and Applications*. UK: The Royal Society of Chemistry.
- [38] **Monk, P. M. S., Mortimer, R. J., & Rosseinsky, D. R.** (1995). *Electrochromism: Fundamentals and Applications*. Germany: VCH.
- [39] **Smith, G. F., King, T. A., & Wilkins, D.** (2007). *Optics and Photonics: An Introduction* (Second Edi.). Wiley.
- [40] **Willey, R. R.** (2006). *Field guide to optical thin films*. USA: SPIE The International Society for Optical Engineering.
- [41] **Stenzel, O.** (2005). *The Physics of Thin Film Optical Spectra: An Introduction*. Germany: Springer.
- [42] **Fabretto, M., Mazurkiewicz, J., & Wallace, G. G.** (2007). Colouration efficiency measurements in electrochromic polymers: The importance of charge density. *Electrochemistry Communications*, 9(8), 2032–2036.
- [43] **Joraid, A. A.** (2009). Comparison of electrochromic amorphous and crystalline electron beam deposited WO₃ thin films. *Current Applied Physics*, 9(1), 73–79.
- [44] **Pittaluga, M.** (2015). *Eco-efficient Materials for Mitigating Building Cooling Needs: Design, Properties and Applications*. (F. Pacheco-Torgal, J. Labrincha, L. Cabeza, & C. Granqvist, Eds.) *Electrochromic glazing and walls for reducing building cooling needs* (1st Editio.). Woodhead Publishing.

- [45] **Baetens, R., Jelle, B. P., & Gustavsen, A.** (2010). Properties, requirements and possibilities of smart windows for dynamic daylight and solar energy control in buildings: A state-of-the-art review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(2), 87–105.
- [46] **Guo, Q., Zhao, X., Li, Z., Wang, B., Wang, D., & Nie, G.** (2020). High Performance Multicolor Intelligent Supercapacitor and Its Quantitative Monitoring of Energy Storage Level by Electrochromic Parameters. *ACS Applied Energy Materials*, 3(3), 2727–2736.
- [47] **Zhong, Y., Chai, Z., Liang, Z., Sun, P., Xie, W., Zhao, C., & Mai, W.** (2017). Electrochromic asymmetric supercapacitor windows enable direct determination of energy status by the naked eye. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(39), 34085–34092.
- [48] **Zhu, G., Sun, Y., Li, M., Tao, C. X., Zhang, X., Yang, H., ... Lin, B.** (2021). Ionic crosslinked polymer as protective layer in electrochromic supercapacitors for improved electrochemical stability and ion transmission performance. *Electrochimica Acta*, 365.
- [49] **Liu, L., Diao, X., He, Z., Yi, Y., Wang, T., Wang, M., ... Du, K.** (2020). High-performance all-inorganic portable electrochromic Li-ion hybrid supercapacitors toward safe and smart energy storage. *Energy Storage Materials*, 33, 258–267.
- [50] **Xia, X., Ku, Z., Zhou, D., Zhong, Y., Zhang, Y., Wang, Y., ... Fan, H. J.** (2016). Perovskite solar cell powered electrochromic batteries for smart windows. *Materials Horizons*, 3(6), 588–595.
- [51] **Casini, M.** (2018). Active dynamic windows for buildings: A review. *Renewable Energy*, 119, 923–934.
- [52] **Casini, M.** (2015). Smart windows for energy efficiency of buildings. In *Second International Conference on Advances In Civil, Structural and Environmental Engineering- ACSEE 2014*. Institute of Research Engineers and Doctors.
- [53] **Yan, C., Kang, W., Wang, J., Cui, M., Wang, X., Foo, C. Y., ... Lee, P. S.** (2014). Stretchable and wearable electrochromic devices. *ACS Nano*, 8(1), 316–322.
- [54] **Park, H., Kim, D. S., Hong, S. Y., Kim, C., Yun, J. Y., Oh, S. Y., ... Ha, J. S.** (2017). A skin-integrated transparent and stretchable strain sensor with interactive color-changing electrochromic displays. *Nanoscale*, 9(22), 7631–7640.
- [55] **Yu, H., Qi, M., Wang, J., Yin, Y., He, Y., Meng, H., & Huang, W.** (2019). A feasible strategy for the fabrication of camouflage electrochromic fabric and unconventional devices. *Electrochemistry Communications*, 102, 31–36.
- [56] **Mardare, C. C., & Hassel, A. W.** (2019). Review on the Versatility of Tungsten Oxide Coatings. *Physica Status Solidi (A)*, 216(12), 1–16.
- [57] **Rao, M. C.** (2013). Structure And Properties Of WO₃ Thin Films For Electrochromic Device Application. *Journal of Non-Oxide Glasses*, 5(1), 1–8.
- [58] **Pirker, L., Višić, B., Kovač, J., Škapin, S. D., & Remškar, M.** (2021). Synthesis and Characterization of Tungsten Suboxide WnO_{3n-1} Nanotiles. *Nanomaterials*, 11, 1–12.

- [59] **Wu, C. M., Naseem, S., Chou, M. H., Wang, J. H., & Jian, Y. Q.** (2019). Recent advances in tungsten-oxide-based materials and their applications. *Frontiers in Materials*, 6, 1–17.
- [60] **Wang, S. J., Wang, M. C., Chen, S. F., Li, Y. H., Shen, T. S., Bor, H. Y., & Wei, C. N.** (2018). Electrical and physical characteristics of WO₃/Ag/WO₃ sandwich structure fabricated with magnetic-control sputtering metrology. *Sensors*, 18(9).
- [61] **Han, W., Shi, Q., & Hu, R.** (2021). Advances in Electrochemical Energy Devices Constructed with Tungsten Oxide-Based Nanomaterials. *Nanomaterials*, 11(3), 692.
- [62] **Shakoury, R., Arman, A., Rezaee, S., Korpi, A. G., Kulesza, S., Luna, C., ... Mardani, M.** (2021). Optical properties and morphology analysis of hexagonal WO₃ thin films obtained by electron beam evaporation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32, 798–805.
- [63] **Ahmadi, M., & Guinel, M. J.** (2013). Large-Scale Synthesis of Tungsten Oxide (WO₃) Nanoleaves, Nanoparticles and Nanoflakes. *Microscopy and Microanalysis*, 19(S2), 1580–1581.
- [64] **González-Borrero, P. P., Sato, F., Medina, A. N., Baesso, M. L., Bento, A. C., Baldissera, G., ... Ferreira Da Silva, A.** (2010). Optical band-gap determination of nanostructured WO₃ film. *Applied Physics Letters*, 96(6).
- [65] **Bange, K.** (1999). Colouration of tungsten oxide films: A model for optically active coatings. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 58, 1–131.
- [66] **Green, S.** (2012). *Electrochromic Nickel – Tungsten Oxides: Optical, Electrochemical and Structural Characterization of Sputter-deposited Thin Films in the Whole Composition Range*. Uppsala University.
- [67] **Lee, S., Cheong, H. M., Zhang, J., Mascarenhas, A., Benson, D. K., Deb, S. K., ... Deb, S. K.** (1999). Electrochromic mechanism in a-WO₃-y thin films. *Applied Physics Letters*, 74(2).
- [68] **Shchegolkov, A. V., Jang, S. H., Shchegolkov, A. V., Rodionov, Y. V., Sukhova, A. O., & Lipkin, M. S.** (2021). A brief overview of electrochromic materials and related devices: A nanostructured materials perspective. *Nanomaterials*, 11(9).
- [69] **Langhammer, D.** (2015). *On the chromogenic behaviour of tungsten oxide films A cryogenic experiment*. Uppsala University.
- [70] **Jilani, A., Abdel-wahab, M. S., & Hammad, A. H.** (2017). Advance Deposition Techniques for Thin Film and Coating. In N. N. Nikitenkov (Ed.), *Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coatings*. IntechOpen.
- [71] **Pedaneekar, R. S., Shaikh, S. K., & Rajpure, K. Y.** (2020). Thin film photocatalysis for environmental remediation: A status review. *Current Applied Physics*, 20(8), 931–952.
- [72] **Abegunde, O. O., Akinlabi, E. T., Oladijo, O. P., Akinlabi, S., & Ude, A. U.** (2019). Overview of thin film deposition techniques. *AIMS Materials Science*, 6(2), 174–199.

- [73] **Zhang, G., Lu, K., Zhang, X., Yuan, W., Ning, H., Tao, R., ... Peng, J.** (2018). Enhanced Transmittance Modulation of SiO₂ -Doped Crystalline WO₃ Films Prepared from a Polyethylene Oxide (PEO) Template. *Coatings*, 8(7).
- [74] **Tan, G., Tang, D., Dastan, D., Jafari, A., Silva, P. B., & Yin, X.** (2021). Effect of heat treatment on electrical and surface properties of tungsten oxide thin films grown by HFCVD technique. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 122.
- [75] **Lin, Y., & Xin, C.** (2016). *Advanced Nano Deposition Methods*. (Y. Lin & X. Chen, Eds.). Germany: Wiley-VCH.
- [76] **Croot, A., Wan, G., Rowan, A., Andrade, H. D., Smith, J. A., & Fox, N. A.** (2017). Beta radiation enhanced Thermionic emission from Diamond Thin Films. *Front. Mech. Eng*, 3, 1–8.
- [77] **Bashir, A., Awan, T. I., Tehseen, A., Tahir, M. B., & Ijaz, M.** (2020). Chapter 3. Interfaces and surfaces. In *Chemistry of Nanomaterials: Fundamentals and Applications* (pp. 51–87). Elsevier.
- [78] **Madhuri, K. V., & Bujji Babu, M.** (2016). Studies on electron beam evaporated WO₃ thin films. *Materials Today: Proceedings*, 3(1), 84–89.
- [79] **Madhukar, P., Shanmukhi Jyothi, D., Jayababu, N., & Ramana Reddy, M. V.** (2016). Influence of annealing temperature on structural and dielectric properties of e-beam evaporated WO₃ thin films. *Materials Today: Proceedings*, 3(10), 4199–4204.
- [80] **Sivakumar, R., Gopalakrishnan, R., Jayachandran, M., & Sanjeeviraja, C.** (2007). Preparation and characterization of electron beam evaporated WO₃ thin films. *Optical Materials*, 29, 679–687.
- [81] **Von Rottkay, K., Rubin, M., & Wen, S. J.** (1997). Optical indices of electrochromic tungsten oxide. *Thin Solid Films*, 306(1), 10–16.
- [82] **Karuppasamy, K. M., & Subrahmanyam, A.** (2009). Studies on the correlation between electrochromic colouration and the relative density of tungsten trioxide (WO_{3-x}) thin films prepared by electron beam evaporation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(9).
- [83] **Alamri, S. N.** (2009). The effect of WO₃ source stability on the properties of films deposited by electron beam deposition. *Vacuum*, 83(6), 996–1000.
- [84] **Elgrishi, N., Rountree, K. J., Mccarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L.** (2017). A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197–206.
- [85] **Autolab Application Note EC08.** (2011). Basic overview of the working principle of a potentiostat/galvanostat (PGSTAT) – Electrochemical cell setup. *Metrohm Autolab.B.V*, 1–3.
- [86] **Ross, R. J. (Ed.).** (2011). *Microelectronics Failure Analysis* (Sixth Edit.). United States of America: ASM International.
- [87] **Makhlouf, A. S. H., & Aliofkhazraei, M.** (2016). *Handbook of Materials Failure Analysis With Case Studies from the Oil and Gas Industry*. USA: Elsevier.

- [88] **Wang, C. M., Wen, C. Y., Chen, Y. C., Kao, K. S., Cheng, D. L., & Peng, C. H.** (2014). Effect of deposition temperature on the electrochromic properties of electron beam-evaporated WO₃ thin films. *Integrated Ferroelectrics*, 158(1), 62–68.
- [89] **Rojo, M. M., Manzano, C. V., Granados, D., Osorio, M. R., Borca-tasciuc, T., Rojo, M. M., ... Martín-González, M.** (2015). High electrical conductivity in out of plane direction of electrodeposited Bi₂Te₃ films. *AIP Advances*, 5(8).
- [90] **Singh, Y.** (2013). Electrical Resistivity Measurements: A Review. *International Journal of Modern Physics: Conference Series*, 22, 745–756.
- [91] **Abdel-karim, A. M., Salama, A. H., & Hassan, M. L.** (2018). Electrical conductivity and dielectric properties of nanofibrillated cellulose thin films from bagasse. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 31(9), 1–9.
- [92] **Patidar, D., Rathore, K. S., Saxena, N. S., Sharma, K., & Sharma, T. P.** (2008). Energy Band Gap And Conductivity Measurement of CdSe Thin Films. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 5(2), 21–25.
- [93] **Aziz, S. B., & Abidin, Z. H. Z.** (2013). Electrical Conduction Mechanism in Solid Polymer Electrolytes : New Concepts to Arrhenius Equation. *Journal of Soft Matter*, 2013.
- [94] **Lassner, E., & Schubert, W.** (1999). *Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds*. United States of America: Kluwer Academic / Plenum Publishers.
- [95] **Evecan, D.** (2012). *Katı Elektrokromik Cihaz Tasarımı. Yüksek Lisans Tezi*. ITU.
- [96] **Chen, P., Chang, C., Ko, T., Hsu, S., Li, K., & Wu, J.** (2020). Fast response of complementary electrochromic device based on WO₃/NiO electrodes. *Scientific Reports*, 1–12.
- [97] **Franklin, R. K., Martin, S. M., Strong, T. D., & Brown, R. B.** (2016). Chemical and Biological Systems: Chemical Sensing Systems for Liquids. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, 1–30.
- [98] **Xie, Z., Zhang, Q., Liu, Q., Zhai, J., & Diao, X.** (2018). Enhanced electrochromic performance of 2D grid-structured WO₃ thin films. *Thin Solid Films*, 653, 188–193.
- [99] **Scarminio, J., Urbano, A., & Gardes, B.** (1999). The Beer-Lambert law for electrochromic tungsten oxide thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 61, 143–146.
- [100] **Cesaria, M., Caricato, A. P., & Martino, M.** (2012). Realistic absorption coefficient of ultrathin films. *Journal of Optics*, 14(10).
- [101] **Çavuşoğlu, H.** (2018). Band-gap Control of Nanostructured CuO Thin Films using PEG as a Surfactant. *European Journal of Science and Technology*, (13), 124–128.
- [102] **Babu, M. B., & Madhuri, K. V.** (2016). Structural, morphological and optical properties of electron beam evaporated WO₃ thin film. *Journal of Taibah University for Science*.

- [103] **Hamed, A. E. S. M., Siddig, M. A., Elbadawi, A. A., Mohamed, A. I., & Elhadi, M.** (2015). Preparation of Cobalt Oxide Thin Film using Chemical Spray Pyrolysis Method and the Effect of Annealing Temperature in its Optical properties. *International Journal of Scientific Research and Innovative Technology*, 2(5), 112–116.
- [104] **Raja, M., Chandrasekaran, J., & Balaji, M.** (2016). The Structural, Optical and Electrical Properties of Spin Coated WO₃ Thin Films Using Organic Acids. *Silicon*, 9, 201–210.
- [105] **Deb, S. K.** (2008). Opportunities and challenges in science and technology of WO₃ for electrochromic and related applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(2), 245–258.
- [106] **Mei, B., Munteshari, O., Lau, J., Dunn, B., & Pilon, L.** (2018). Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122, 194–206.
- [107] **Choi, W., Shin, H., Kim, J. M., Choi, J.-Y., & Yoon, W.-S.** (2020). Modeling and Applications of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for Lithium-ion Batteries. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 11(1), 1–13.
- [108] **Gupta, S. Sen, Islam, R., & Pradeep, T.** (2019). Capacitive Deionization (CDI): An Alternative Cost-Efficient Desalination Technique. In S. Ahuja (Ed.), *Advances in Water Purification Techniques: Meeting the Needs of Developed and Developing Countries* (pp. 165–202). Elsevier.
- [109] **Soliman, H. M. A., Kashyout, A. B., El Nouby, M. S., & Abosehly, A. M.** (2010). Preparation and characterizations of tungsten oxide electrochromic nanomaterials. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 21, 1313–1321.
- [110] **Hongbo, L.** (2017). Dielectrics under under Electric Electric Field Field Dielectrics. In M. S. Kandelousi (Ed.), *Electric Field*.
- [111] **Tataroğlu, A.** (2013). Dielectric Permittivity, AC Conductivity and Electric Modulus Properties of Metal/Ferroelectric/Semiconductor (MFS) Structures. *Gazi University Journal of Science*, 26(3), 501–508.
- [112] **Orak, İ., & Karabulut, A.** (2020). Frequency and voltage dependence of electrical conductivity , complex electric modulus , and dielectric properties of Al / Alq₃ / p-Si structure. *Turkish Journal of Physics*, 44, 85–94.
- [113] **Barsoukov, E., & Macdonald, J. R. (Eds.).** (2005). *Impedance Spectroscopy* (Second Edi.). Wiley-Interscience.
- [114] **Kremer, F., & Schönhals, A. (Eds.).** (2003). *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer.
- [115] **Kavas, H., Durmus, Z., Baykal, A., Aslan, A., Bozkurt, A., & Toprak, M. S.** (2010). Synthesis and conductivity evaluation of PVTri – Fe₃O₄ nanocomposite. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(9–10), 484–489.
- [116] **Farea, A. M. M., Kumar, S., Mujasam, K., Yousef, A., Gyu, C., & Alimuddin.** (2008). Structure and electrical properties of Co_{0.5}Cd_xFe_{2.5-x}O₄ ferrites. *Journal of Alloys and Compounds*, 464, 361–369.

- [117] **Maxwell, J. C.** (1873). *A Treatise on Electricity and Magnetism*. London: Oxford at the Clarendon Press.
- [118] **Jonscher, A. K.** (1977). The ‘universal’ dielectric response. *Nature*, 267, 673–679.
- [119] **Extance, P., Elliott, S. R., & Davis, E. A.** (1985). Frequency-dependent conductivity in sputtered amorphous phosphorus thin films. *Physical Review B*, 32(12), 8148–8161.
- [120] **Koshy, J., Samuel, M. S., Chandran, A., & George, K. C.** (2015). Correlated barrier hopping of CuO nanoparticles. *Journal of Semiconductors*, 36(12), 1–6.
- [121] **De Andrade, J. R., Cesarino, I., Zhang, R., Kanicki, J., & Pawlicka, A.** (2014). Properties of Electrodeposited WO₃ Thin Films. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 604(1), 71–83.
- [122] **Turel, O., Hacıoglu, S. O., Coskun, S., Toppare, L., & Unalan, H. E.** (2017). Sequential Deposition of Electrochromic MoO₃ Thin Films with High Coloration Efficiency and Stability. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(14), E565–E571.
- [123] **Meenakshi, M., Sivakumar, R., Sivanantharaja, A., & Sanjeeviraja, C.** (2017). Electrochromic performance of RF sputtered WO₃ thin films by Li ion intercalation and de-intercalation. *AIP Conference Proceedings*, 1832(1).



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Dilek EVECAN

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2008, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fizik Mühendisliği
- **Yükseklisans** : 2012, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fizik Mühendisliği

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Evecan, D.**, & Zayim, E. 2019. Highly uniform electrochromic tungsten oxide thin films deposited by e-beam evaporation for energy saving systems. *Current Applied Physics*, 19(2), 198–203.
- **Evecan, D.**, Kaplan, Ş. S., Sönmez, M. Ş., Yıldırım, S., Okutan, M., Deligöz, H., & Zayim, E. 2019. Smart glass electrochromic device fabrication of uniform tungsten oxide films from its powder synthesized by solution combustion method. *Microelectronic Engineering*, 215, 110989.
- **Evecan, D.**, Yıldırım, S., Zayim, E. O., 2018. Electrochemical and Optical Study of WO_{3-x} Thin Films, Turkish Physical Society 34th International Physics Congress, 5-9 September 2018, Bodrum, Turkey. (Oral Presentation)
- Yıldırım, S., **Evecan, D.**, Zayim, E. O., 2018. Dielectric Properties of E-Beam Evaporated WO_3 Thin Films, Turkish Physical Society 34th International Physics Congress, 5-9 September 2018, Bodrum, Turkey. (Oral Presentation)

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Evecan, D.**, Gurcuoglu, O., & Zayim, E. O. (2014). Electrochromic device application of tungsten oxide film with polymer electrolytes. *Microelectronic Engineering*, 128, 42–47.
- Gurcuoglu, O., **Evecan, D.**, & Zayim, E. O. (2015). Synthesis and characterization of tungsten oxide films by electrodeposition with various precursors and electrochromic device application. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 19 (2), 403–413.

- Okutan, M., **Evecan, D.**, Yıldırım, S., Zayim, E. O., & Deligöz, H. (2020). Investigating the effect of electrolyte types with various ionic liquids on the electrochromic performance of PEDOT:PSS based LbL multilayers. *Microelectronic Engineering*, 234, 111454.
- **Evecan, D.**, Zayim, E. O., 2012. Effect of Different Ions Intercalation into Tungsten Oxide Films, Turkish Physical Society 29th International Physics Congress, 5-8 September 2012, Bodrum, Turkey. (Oral Presentation)
- Mohseni, A. T., **Evecan, D.**, Bütün, İ., Baba, E. M., Karazhanov, S., Zayim, E. O., 2018. PEDOT:PSS based hybrid electrochromic device, The 13th International Meeting on Electrochromism (IME-13). (Poster Presentation)

