



MARMARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**MAGNETRON SIÇRATMA YÖNTEMİYLE  
FARKLI ZİRKONYUM KATKILAMA  
ORANLARIYLA HAZIRLANAN TUNGSTEN  
OKSİT İNCE FİLMLERİNİN  
KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKROMİK  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

CEREN GİRAY  
520718001

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
Kimya Anabilim Dalı  
Fizikokimya Programı

**DANIŞMAN**  
Dr. Öğr. Üyesi Efe Baturhan ORMAN

**EŞ-DANIŞMAN**  
Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA

İSTANBUL, 2023



**MARMARA UNIVERSITY**  
**INSTITUTE FOR GRADUATE STUDIES**  
**IN PURE AND APPLIED SCIENCES**



**CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION  
OF ELECTROCHROMIC PROPERTIES OF  
ZIRCONIUM DOPED TUNGSTEN OXIDE THIN  
FILMS COATED BY MAGNETRON  
SPUTTERING METHOD**

---

---

**CEREN GIRAY**  
520718001

**MASTER THESIS**  
Department of Chemistry  
Physical Chemistry Programme

**Thesis Supervisor**  
Asst. Prof. Efe Baturhan ORMAN

**Thesis CO- Supervisor**  
Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA

**ISTANBUL, 2023**

---

---

## TEŞEKKÜR

Deneyisel çalışmalar, Şişecam Bilim ve Teknoloji Merkezi Vakum Kaplama Departmanı'nda gerçekleştirilmiştir. Bana orada çalışma imkanı sunan süpervizörüm Dr. Öcal TUNA'ya, deneyler süresince her zaman yardımcı olan sevgili arkadaşım, Dr. Ali Kemal MAK'a;

Bilgileri ile bana yol gösteren değerli eş danışmanım Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA ve danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Efe Baturhan ORMAN hocalarıma;

Yüksek lisans öğrenimim boyunca bana ilham ve yardımcı olan doktora öğrencisi Özgün AKDAĞ'a;

Tezi oluşturma aşamasında bana zaman tanıyan müdürüm Yüksel GÜNAR'a ve şirketim KALEKALIP'a,

Desteklerinden dolayı değerli iş arkadaşlarım Levent AYTUNA'ya, Erinç KARAEİLİ'ne,

Hep destekçim olan canım aileme,

Çalışmaya proje bağlamı ile destek sunan Marmara Bilimsel Araştırma Merkezi (BAPKO) 'ya;

Teşekkür ederim.

Nisan 2023

Ceren GİRAY

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET.....	iv
SUMMARY .....	vi
SEMBOLLER .....	viii
KISALTMALAR .....	ix
ŞEKİL LİSTESİ .....	x
TABLO LİSTESİ .....	xii
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Akıllı Cihazlar .....	2
1.1.1. Elektrokromik aygıtın çalışma ilkesi.....	3
1.2. İnce Filmleri Oluşturma Yöntemleri .....	4
1.2.1. Sol-Jel.....	5
1.2.2. Darbeli Lazer Biriktirme (PLD).....	6
1.2.3. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD).....	6
1.2.4. Magnetron Sıçratma .....	7
1.2.4.1. DC manyetik sıçratma tekniği .....	7
1.2.4.2. RF manyetik sıçratma tekniği .....	8
1.3. İnce Film Yapılarının Morfolojik Özelliklerinin Aydınlatılması.....	8
1.3.1. X-Işını Kırınımı (XRD).....	8
1.3.2. X-Işını Yansıtması (XRR).....	9
1.3.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) .....	9
1.3.4. Enerji dağılım spektroskopisi (EDX) analizi .....	11
1.3.5. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) .....	11
1.4. Elektrokimyasal Ölçümlerde Kullanılan Yöntemler.....	12
1.4.1. Voltametri.....	12
1.4.2. Üç elektrotlu elektrokimyasal ölçümler .....	13
1.4.3. Dönüşümlü voltametri (CV).....	15
1.4.4. Kronoamperometri (CA) .....	16
1.4.5. Eş zamanlı spektroeletrokimyasal analizler .....	18
1.5. İnce Filmlerin Optik ve Elektrokimyasal Özellikleri .....	19
1.5.1. Elektrokromik Performans Parametreleri.....	19
1.5.1.1. Geçirgenlik Farkı ( $\Delta T$ ) .....	20

1.5.1.2.	Anahtarlama süresi.....	20
1.5.1.3.	Çevrim ömrü .....	20
1.5.1.4.	Optik yoğunluk ( $\Delta OD$ ) .....	20
1.5.1.5.	Renklenme verimi (CE) .....	21
1.5.1.6.	Bant Aralığı ( $E_g$ ) .....	21
1.6.	Elektrokromik Kaplamalarda Kullanılan İnce Filmler.....	22
1.6.1.	Tungsten oksit .....	23
1.6.2.	Zirkonyum .....	26
2.	MATERYAL VE YÖNTEM.....	28
2.1.	Kullanılan Kimyasal Materyaller .....	28
2.2.	İnce Filmlerin Oluşturulması .....	28
2.2.1.	Kaplama Parametreleri ve Katkılama Oranları .....	28
2.3.	Yüzey Morfolojisi ve Karakterizasyon Çalışmaları.....	30
2.4.	Elektrokimyasal ve eş zamanlı spektrokimyasal ölçümler .....	30
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA .....	33
3.1.	Yüzey Morfolojisinin ve Film Yapılarının Aydınlatılması.....	33
3.1.1.	EDS analizi sonuçları .....	33
3.1.2.	SEM görüntüleri .....	34
3.1.3.	AFM görüntüleri .....	35
3.1.4.	XRR sonuçları .....	36
3.1.5.	XRD sonuçları.....	37
3.2.	Spektral (UV-Vis) ölçümler .....	37
3.3.	Elektrokromik performans ölçümleri .....	38
3.3.1.	Dönüşümlü Voltametrik (CV) ölçümler .....	39
3.3.2.	Kronoamperometri (CA) ve eş zamanlı spektrokimyasal ölçümler.....	40
3.4.	Elektrokromik Performans Parametrelerinin Hesaplanması .....	43
3.4.1.	Filme giriş-çıkış yapan yük miktarlarının ( $Q_{in}-Q_{out}$ ) hesaplanması .....	43
3.4.2.	Yüzde Geçirgenlik farklarının ( $\Delta T$ ) hesaplanması .....	45
3.4.3.	Optik yoğunluk ( $\Delta OD$ ) ve renklenme veriminin (CE) hesaplanması .....	46
3.4.4.	Bant aralığının ( $E_g$ ) hesaplanması .....	48
3.4.5.	En iyi performans gösteren filmlerin çevrim ömürlerinin incelenmesi .....	51
4.	SONUÇLAR .....	53
	REFERANSLAR .....	55
	ÖZGEÇMİŞ .....	62

## ÖZET

### MAGNETRON SIÇRATMA YÖNTEMİYLE FARKLI ZİRKONYUM KATKILAMA ORANLARIYLA HAZIRLANAN TUNGSTEN OKSİT İNCE FİLMLERİNİN KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Elektrokromik camlar, bir elektrik akımı uygulandığında renk değişimi gösteren cihazlardır. Bu renk değişimi camın üzerine yapılan kaplamalar vasıtasıyla olur. Elektrokromik camların oluşturduğu sistem, literatürde akıllı cihazlar olarak adlandırılır. Akıllı cihazlar; cam, saydam iletken tabaka (ITO), katodik tabaka, iyon taşıyıcı, anodik tabaka, transparan iletken tabakadan oluşur.

Anodik ve katodik tabakanın modifikasyonu, elektrokromik temelli uygulamaların önde gelen araştırma konularından biridir. Akıllı cihazlardaki renklenme için katodik tabakanın ve anodik tabakanın içerisine iyon giriş-çıkışı gerekmektedir.

Bu tez çalışmasında; renklenen akıllı cihazların, katodik tabakasinda kullanılmak üzere çeşitli oranlarda Zirkonyum (Zr) katkılanmış Tungsten Oksit ( $WO_3$ ) filmleri oluşturulup, bu filmlerin  $Li^+$  iyonu içeren bir sıvı elektrolit içerisindeki elektrokromik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Amaç, katodik tabakanın; renk değişiminin yüksek olması ve yaşam ömrünün literatürdeki diğer çalışmalara göre uzun olmasını sağlamaktır.

Saydam iletken tabaka olarak kullanılan ITO elektrotlara, elektrokromik tabaka oluşturmak için farklı parametrelerde kaplamalar yapılmıştır. Magnetron sıçratma yöntemiyle %50 oksijen, %50 argon gazı olan ortamda 45 Watt (W) güçte Tungsten (W) metal hedefi kullanılarak katkısız  $WO_3$  filmi oluşturulmuştur. Ayrıca 45 W Tungsten metal hedefi ile aynı anda Zr metal hedefi 10 W, 20 W, 30 W, 40 W güçlerde yakılarak Zr: $WO_3$  katkılı filmleri oluşturulmuştur. Bütün filmlerin kalınlıkları birbirine yakın olup yaklaşık 130 nm civarındadır. Örneklerin hepsi Taramalı Elektron Mikroskobu – Enerji Dağılım Spektrometresi (SEM-EDS) yöntemiyle karakterize edilmiştir. Yüzey ve tanecik özelliklerine taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), X ışını kırınımı (XRD) yöntemleri kullanılarak bakılmıştır. Elektrokromik özellikleri; Dönüşümlü voltametri (CV), Kronoamperometri (CA) ve eş zamanlı Ultraviyole – Görünür Işık (UV-Vis) Spektrofotometri yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Elektrokimyasal karakterizasyon ve elektrokromik özelliklerin tayini için üç elektrotlu sistem kullanılmıştır. CV ve CA grafiklerine bakılarak filmlere iyon giriş-çıkış miktarları ve optik yoğunluklar hesaplanmıştır. Elektrokimyasal ölçümler, eş zamanlı

spektroelektrokimyasal ölçümlerle (UV–Vis) birlikte değerlendirilmiş ve filmlerin geçirgenlik farkları kıyaslanmıştır. Her bir filmin-yaşam ömrü belirlenip, hangi filmin kaç çevrime kadar kararlılığını koruduğu ve hangi katkılanma oranıyla hazırlanan filmin daha dayanıklı olduğu incelenmiştir. Bu sonuçların ışığında; %1,4 ve %2,8 Zr katkılama oranı ile oluşturulan filmlerin daha uzun ömürlü ve daha yüksek verimlilikte çalıştıkları gözlenmiştir. Metal oksit temelli ince filmlerinin elektrokromik açıdan incelenmesi hakkında pek çok araştırma gerçekleştirilmektedir.

Manyetik sıçratma yöntemiyle elde edilen Zr katkılı  $WO_3$  filmlerin; elektrokromik özelliklerinin ve bu özelliklere farklı oranlarda katkılama etkisinin incelenmesi hakkında benzer bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır. Bu tez çalışmasından çıkacak sonuçlar, akıllı cihazlarda kullanılacak malzemelere farklı bir boyut kazandırabilir.

## SUMMARY

### CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF ELECTROCHROMIC PROPERTIES OF ZIRCONIUM DOPED TUNGSTEN OXIDE THIN FILMS COATED BY MAGNETRON SPUTTERING METHOD

Electrochromic glasses are devices that show color change when electric current is applied. This color change occurs through coatings applied to the glass. The system created by electrochromic glasses is referred to as smart devices in the literature. Smart devices consist of glass, transparent conductive layer (ITO), cathodic layer, ion conductor, anodic layer, and transparent conductive layer.

Modification of the anodic and cathodic layers is one of the leading research topics in electrochromic-based applications. Ion intercalation and de-intercalation into the cathodic and anodic layers are required for coloration in smart devices.

In this thesis study, various ratios of Zirconium (Zr)-doped Tungsten Oxide ( $\text{WO}_3$ ) films were grown for use in the cathodic layer of color-changing smart devices, and electrochromic measurements of these films were conducted in a liquid electrolyte containing  $\text{Li}^+$  ions. The aim was to ensure a high color change and long life time of the cathodic layer compared to other studies in the literature.

ITO electrodes, used as transparent conductive layers, were coated with different parameters to create an electrochromic layer. Undoped  $\text{WO}_3$  films were created using a Tungsten (W) metal target with 45 Watts (W) growth power, the sputter consisting of 50% oxygen and 50% argon gases, using magnetron sputtering. In addition,  $\text{Zr:WO}_3$  doped films were created by simultaneously sputtering Zr metal targets with 45 W Tungsten metal target at growth power of 10 W, 20 W, 30 W, and 40 W. The thickness of all films was approximately 130 nm. All samples was characterized using Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS). Surface and particle properties were examined using scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), and X-ray diffraction (XRD) methods. Electrochromic properties were determined using Cyclic Voltammetry (CV), Chronoamperometry (CA), and simultaneous Ultraviolet - Visible Light (UV-Vis) Spectrophotometry methods. A three-electrode system was used for electrochemical characterization and determination of electrochromic properties. The ion intercalation/de-intercalation amounts and optical densities of the films were calculated by examining CV and CA graphs. Electrochemical measurements were evaluated along with in-situ

spectroelectrochemical (UV–Vis) measurements, and the transmittance differences of the films were compared. The long life time of each film was determined. The stability of each film was investigated to determine at which cycles it remained stable and which doping ratio resulted in more durability. Based on these results, it was observed that films created with Zr doping ratios of 1,4% and 2,8% exhibited longer life time and higher efficiency. Numerous studies have been conducted on the electrochromic examination of metal oxide-based thin films.

A similar study investigating the electrochromic properties of Zr-doped  $\text{WO}_3$  films obtained by magnetron sputtering and the effect of different doping ratios on these properties has not been found in the literature. The results obtained from this thesis study can provide a different dimension to materials that can be used in smart devices.

## SEMBOLLER

$\alpha$	: Absorpsiyon Katsayısı
Co	: Kobalt
Cr	: Krom
$h$	: Plank Sabiti
Li <sup>+</sup>	: Lityum İyonu
mA	: Miliamper
mC	: Milicolomb
M	: Molarite
mT	: Militorr
Nb	: Niyobyum
nm	: Nanometre (10 <sup>-9</sup> m)
Pa	: Paskal
Pt	: Platin
Q <sub>in</sub>	: Giren Yük
Q <sub>out</sub>	: Çıkan Yük
T <sub>b</sub>	: Saydam Haldeki Geçirgenlik
T <sub>c</sub>	: Renkli Haldeki Geçirgenlik
Ti	: Titanyum
V	: Volt
W	: Watt
WO <sub>3</sub>	: Tungsten Oksit
Zr	: Zirkonyum
$\Delta T$	: Geçirgenlik Farkı
$\lambda$	: Dalga Boyu
$\nu$	: Frekans

## KISALTMALAR

AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
Ag/AgCl	: Gümüş/Gümüş Klorür
CA	: Kronoamperometri
CE	: Renklenme Verimi
CV	: Dönüşümlü voltametri
$E_{pa}$	: Anodik pik potansiyeli
$E_{pc}$	: Katodik pik potansiyeli
$E_g$	: Bant aralığı
$E_c$	: İletim bandının en düşük enerjili seviyesi
$E_v$	: Valans bandının en yüksek enerjili seviyesi
EC	: Elektrokromik
EDX	: Enerji Dağılım Spektrometresi
ITO	: İndiyum Kalay Oksit (indium tin oxide)
$i_{pa}$	: Anodik pik akımı
$i_{pc}$	: Katodik pik akımı
OD	: Optik Yoğunluk
PC	: Propilen Karbonat
RE	: Referans Elektrot
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TCO	: Şeffaf İletken Tabaka
UV-Vis	: Ultraviyole Görünür Işık
XRD	: X-Işınları Difraktometresi
XRR	: X-Işınları Kristalografisi

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. EC camın günlük hayata uyarlanan renk değiştirme aşamaları [3].	1
Şekil 1.2. Periyodik tablo ve elektrokromik özellik gösteren elementler [4].	2
Şekil 1.3. Bir elektrokromik cihazın ışığa karşı davranışları [11].	2
Şekil 1.4. Elektrokromik bir cihazın katmanları.	3
Şekil 1.5. Magnetron sıçratmada yüzeyden atom kopartılmasının şematik gösterimi.	7
Şekil 1.6. Kristal düzlemlerinden yansıyan X-ışınları.	9
Şekil 1.7. SEM sisteminin temel bileşenleri.	10
Şekil 1.8. AFM sisteminin şematik gösterimi.	12
Şekil 1.9. Elektrolit çözeltisi içinde üç elektrotlu sistemin şematik gösterimi.	14
Şekil 1.10. CV ölçümlerinde uygulanan potansiyel (a), CV grafiğinde pik potansiyelleri ve pik akımları (b) (potansiyel fark (V) - akım (i)).	16
Şekil 1.11. CA ölçümlerinde uygulanan potansiyel (a), zamana göre akım grafiği (b).	17
Şekil 1.12. Uygulanan potansiyellere göre CA eğrisi (a) ve filme giren-çıkan yük miktarlarının CA eğrisine göre hesaplanması (b).	18
Şekil 1.13. Spektroelektrokimyasal ölçüm düzeneği.	19
Şekil 1.14. İletkenliklerine göre malzemelerin bant aralıkları.	22
Şekil 1.15. Tungsten oksitin Fermi enerji seviyesi [28].	25
Şekil 1.16. Zirkonyumun periyodik cetvelde yeri.	26
Şekil 1.17. Zirkonyum metal hedef.	27
Şekil 2.1. Kaplama anında plazmanın görüntüsü.	29
Şekil 2.2. EC tabaka kaplı cam numuneleri.	30
Şekil 2.3. Elektrokimyasal ölçümler için oluşturulan üç elektrotlu sistem.	31
Şekil 3.1. Film yüzeylerinin farklı ölçeklerdeki SEM görüntüleri (katkısız $WO_3$ (a), %1,4 Zr katkılı Zr: $WO_3$ (b), %2,8 Zr katkılı Zr: $WO_3$ (c), %3,9 Zr katkılı Zr: $WO_3$ (d), %6,2 Zr katkılı Zr: $WO_3$ (e)).	34
Şekil 3.2. Film yüzeylerinin farklı ölçeklerdeki AFM görüntüleri (katkısız $WO_3$ (a), %1,4 Zr katkılı Zr: $WO_3$ (b), %2,8 Zr katkılı Zr: $WO_3$ (c), %3,9 Zr katkılı Zr: $WO_3$ (d), %6,2 Zr katkılı Zr: $WO_3$ (e)).	35
Şekil 3.3. Oluşturulan EC ince filmlerin katkılama oranlarına göre katman yoğunlukları.	36
Şekil 3.4. XRD analizinde görülen ITO pikleri.	37
Şekil 3.5. Oluşturulan EC ince filmlerin yüzde geçirgenlik-dalga boyu spektrumları.	38

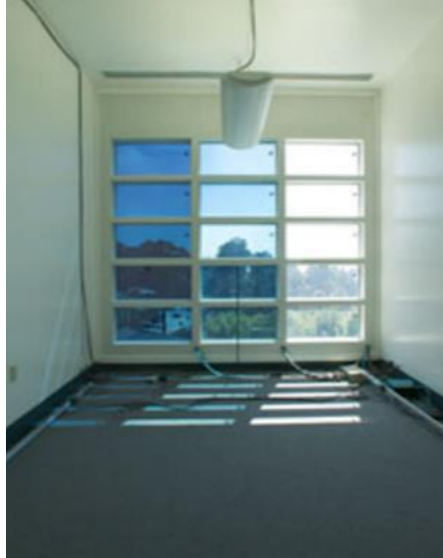
Şekil 3.6. Sıvı elektrolit olarak 0,3 M LiClO <sub>4</sub> -PC içeren çözelti sisteminde, 100 mVs <sup>-1</sup> tarama hızında kaydedilen, farklı katkı oranlarındaki Zr:WO <sub>3</sub> filmlerin voltamogramları. ....	39
Şekil 3.7. Katkısız ve farklı katkılama oranlarındaki EC ince filmlerin 2. çevrimdeki CA grafikleri (a), CA ile eş zamanlı alınan 1-4 çevrim arasındaki UV-Vis spektrumları (b).....	41
Şekil 3.8. Katkısız ve farklı katkılama oranlarındaki EC ince filmlerin 160. çevrimdeki CA grafikleri (a), CA ile eş zamanlı alınan 158-160 çevrim arasındaki UV ölçümleri (b).....	42
Şekil 3.9. CA ile eş zamanlı alınan 319-320. çevrim arasındaki UV ölçümleri. ....	43
Şekil 3.10. Filmlerin 2. çevrimde saydam-renkli haldeki geçirgenlikleri ve geçirgenlik farkı. ....	45
Şekil 3.11. İnce filmlerin 2. Çevrimdeki ve 160. çevrimdeki elektrokromik performansları: Geçirgenlik farkı (a), optik yoğunluk (b), renklenme verimi (c). ....	48
Şekil 3.12. Bant aralığının Tauc Plot tekniğine göre hesaplanması. ....	50
Şekil 3.13. Enerji aralığı değerleri grafiği. ....	51
Şekil 3.14. 600. Çevrimde % 1,4 Zr katkılı Zr:WO <sub>3</sub> (a), % 2,8 Zr katkılı Zr:WO <sub>3</sub> (b), 2-600. çevrimler arası % 1,4 Zr katkılı Zr:WO <sub>3</sub> (c) ve % 2,8 Zr katkılı Zr:WO <sub>3</sub> (d) için geçirgenlik farkları. ....	52

## TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1. İnce film oluşturma teknikleri.....	5
Tablo 2.1. Çalışmalarda kullanılan kimyasal materyaller.....	28
Tablo 3.1. Oluşturulan ince filmlerdeki element oranlarının EDS analizine göre tayini .....	33
Tablo 3.2. XRR sonuçlarına göre EC ince filmlerin katman kalınlığı ve katman yoğunluğu.	36
Tablo 3.3. Kaplama ortamından çıkan filmlerin 630 nm deki geçirgenlikleri.....	38
Tablo 3.4. CA ölçümlerine göre farklı çevrimlerde filmlere giriş-çıkış yapan yük miktarı. ...	44
Tablo 3.5. Eş zamanlı CA ölçümleriyle yapılan, farklı çevrimlerdeki geçirgenlik ölçümleri ve hesaplanan saydam-renkli durumlardaki yüzde geçirgenlik farkları ( $\Delta T$ ).....	46
Tablo 3.6. Oluşturulan ince filmlerin 2, 160 ve 320. Çevrimlerdeki optik yoğunlukları ve renklenme verimleri. ....	47
Tablo 3.7. Oluşturulan ince filmlerin bant aralıkları ( $E_g$ ). ....	50

# 1. GİRİŞ

Gün geçtikçe, artan insan nüfusu sebebiyle enerjinin tasarrufu ve korunması bir ihtiyaç haline gelmiştir. ABD Enerji Bakanlığı'nın yayınladığı Dünya Enerji Görünümü 2019'da, binaların (konut ve ticari yapılar) 2018'de tüm dünyada tüketilen toplam enerjinin %20'sini tükettiği belirtilmektedir [1]. Elektrokromik (EC) camlar hem enerjinin korunması hem konfor hem de güvenlik gibi alanlarda kullanışlı bir malzeme olarak günümüzde yerini almıştır. Ofisler, arabalar, alışveriş merkezleri, plazaların çoğunluğu, uçaklar, güneş gözlükleri, zırhlı araçların bazıları camlardan oluşmaktadır. EC camların küçük miktarlarda elektrik akımları kullanılarak saydamlaştırılıp renklendirilebilmesi sayesinde güneş ışınlarının iç mekana olan etkileri yönetilebilmektedir. İç mekanlarda; sıcaklık dengesinin kurulması, gözlerin ışıktan etkilenmemesi, fazla güneşli günlerde vücudun zarar görmemesi ve savunma sektöründe camların koyu hale getirilmesiyle güvenlik ve kamuflaj sağlanabilmektedir [2].



**Şekil 1.1.** EC camın günlük hayata uyarlanan renk değiştirme aşamaları [3].

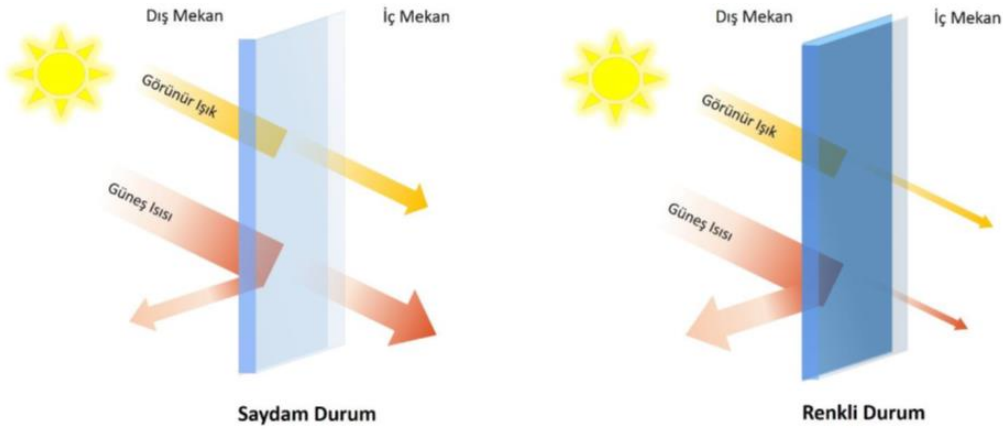
Co, Ni, V, Nb, W, Ti, Cr gibi geçiş metalleri, oksitlerine  $Li^+$ ,  $H^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$  iyonları gibi 1A grubunda olan alkali metaller katkılıandığında, metal oksitler renk değiştirirler. Oluşan renk, çalışılan bileşiğin, film yapısına ve katkılanan iyonla bağlıdır. Tüm EC özellikte olan malzemeler, elektroaktif malzemeler diye isimlendirilir. Elektroaktif olarak isimlendirilen malzemeler elektron alıp vererek indirgenme-yükseltgenme reaksiyonuna giren malzemelerdir. Bu indirgenme-yükseltgenme tepkimeleri bir katmanda olmaktadır. Bu katman elektrokromizmde, yarı iletken bir ince filmidir [3]. Şekil 1.2'de periyodik tablodaki elektrokromik özellikte olan elementler gösterilmiştir.

H																				He
Li	Be																			
Na	Mg																			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
Fr	Ra	Ac																		

■ Katodik renklenme  
■ Anodik renklenme  
○ Saydam iletken oksitler

Şekil 1.2. Periyodik tablo ve elektrokromik özellik gösteren elementler [4].

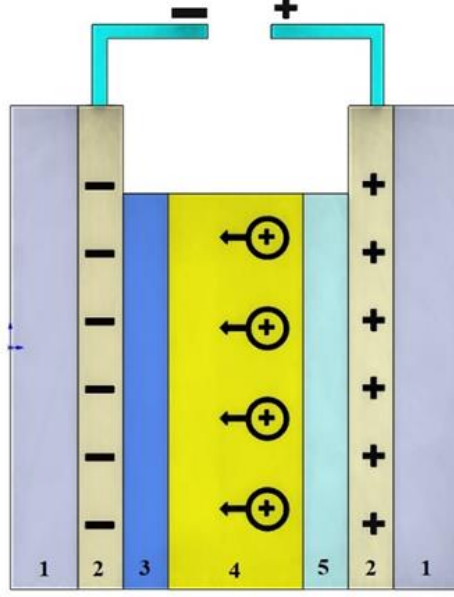
EC özelliklere sahip metal oksitler ve organik polimerlerle ilgili çok sayıda araştırma bulunmaktadır [5-10].



Şekil 1.3. Bir elektrokromik cihazın ışığa karşı davranışları [11].

### 1.1. Akıllı Cihazlar

Elektrokromik akıllı cihaz, beş katmandan oluşan optik özellikte olan bir pildir. Elektrokromizmde optik geçirgenlik, yapı içerisine iyon girişi ve çıkışı ile belirlenir. Voltaj yarı iletken olan saydam iletken tabakaya (2 numaralı) uygulanır. İyon ve elektron hareketleri bu voltaj sayesinde olur. Sistemin çalışması için elektrolitten EC katman içerisine,  $Li^+$ ,  $H^+$  iyonları gibi küçük yarıçaplı tanecikler girmesi sağlanmalıdır. Bu iyonlara sahip olan kısım iyon iletken elektrolit (4 numaralı) olarak adlandırılır. İyon depolayıcı tabaka (5 numaralı), iyon giriş-çıkış hareketini hızlandırmak için kullanılır. Katodik tabaka (3 numaralı), içerisine iyon girdiğinde renklenir. Cihazdaki renk değişimi bu sayede gerçekleşir. Elektrokromik cihazın şematik gösterimi aşağıdaki gibidir.



**Şekil 1.4.** Elektrokromik bir cihazın katmanları.

- 1) Dış tabaka (cam, plastik vb.),
- 2) Saydam-iletken tabaka (ITO),
- 3) EC ince film,
- 4) İyon iletken elektrolit (sıvı, jel)
- 5) İyon depolayıcı ince film.

### 1.1.1. Elektrokromik aygıtın çalışma ilkesi

Elektrokromik cihazlarda saydam iletken tabakalara uygulanan potansiyel fark, renk değişiminin ana nedenidir. Çünkü iyon ve elektron hareketi uygulanan potansiyele bağlıdır. Düşük miktarda uygulanması gereken bu potansiyeller kullanılan ince film malzemesine göre seçilmelidir. Yüksek potansiyeller filmin yanmasına sebep olurken, gereğinden düşük potansiyeller ise iyon/elektron hareketini yeteri kadar sağlayamaz.

Potansiyel uygulanması ile birlikte saydam iletken katmanlar arasında bir elektrik alan oluşmuş olur. İyon depolayan katmandaki pozitif yüklü iyonlar, elektriksel alan ile aynı tarafa hareketlenirler. Bu iyonlar böylece iyon iletken katmandan geçerek EC katman yönünde harekette bulunurlar. Genellikle iyon iletken tabaka için sıvı elektrolitler tercih edilir. Sebebi, yüksek iyon iletkenliklerinin olmasıdır. Aynı zamanda elektronlar elektrik alanın zıt yönüne doğru hareketlenerek negatif halde olan ITO'dan pozitif halde olan ITO'ya ulaşmak isterler. Elektronlar ve iyonlar, bu olaylar sırasında EC katmanda karşılaşırlar, katodik tabakada

renklenme, anodik tabakada saydamlaşma gerçekleşir. Elektron ve iyon hareketi sebebiyle öteki tabakalarda bir renk değişimi olmaz. Elektrokromik cihaza potansiyel uygulandığı müddetçe cihaz doyuma ulaşana kadar renklenme devam eder. Gerilim zıt yönde uygulandığında, EC katmandaki iyonlar, tekrar iyon depolayıcı katmana dönerler. EC tabakada bulunan iyon sayısı düştükçe bu tabaka da şeffaflaşmaya başlar, döngü bu şekilde filmin yaşam ömrü tamamlanana kadar devam eder.

WO<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ve NiO ince filmleri yüksek kararlılıklarından dolayı elektrokromizmde en çok kullanılan bileşiklerdir [12-15]. Elektrokromik özellikler, filmin yapısıyla ilgilidir. Farklı malzemeler çeşitli soğurma spektrumları verdiği için renkleri değişiklik göstermektedir [15, 16]. Buna örnek olarak; H<sup>+</sup> veya Li<sup>+</sup> iyon giriş-çıkışına bağlı olarak renkli hallerinde TiO<sub>2</sub>, Li<sup>+</sup> iyon girdiğinde gri H<sup>+</sup> iyon girişiyle mavi, kristal Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mavi, amorf Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kahverengi, WO<sub>3</sub> mavi, olarak görünmektedir [17, 18]. En çok çalışılan elektrokromik malzemeler katodik tabaka olarak WO<sub>3</sub>, anodik tabaka olarak NiO tir.

EC cihazlarda kullanılacak iyon taşıyıcı elektrolitin sahip olması gereken özellikler; katodik ve anodik tabakalarla çözelti oluşturmaması, yüksek iyon iletimi sağlaması, ışığı saçmaması fakat yüksek geçirgenlik özelliği göstermesidir [19, 20]. Elektrolitin yüksek iyon iletkenliğine sahip olması, kısa sürede renklenme/saydamlaşma olayını gerçekleştirmesi dolayısıyla da yüksek performansa sahip olması anlamına gelir. EC aygıtta elektrolit, katodik ve anodik EC tabakalar arasında elektronlar için bariyer davranışı sergiler (düşük elektronik iletkenlik sebebiyle) ve EC aygıtın kısa devre olmasını engeller. Ayrıca elektrolitin cihazın saydamlığına etkisi olmaması için şeffaf olması gereklidir.

## **1.2. İnce Filmleri Oluşturma Yöntemleri**

Elektrokromik ince filmler, farklı yöntemler ile hazırlanabilmektedirler. Sol-Jel, Vurmalı Lazer Büyütme (PLD), Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD), Magnetron Sıçratma yöntemleri bunlardan bazılarıdır.

**Tablo 1.1.** İnce film oluşturma teknikleri.

İNCE FİLM OLUŞTURMA YÖNTEMLERİ
SOL-GEL
DARBELİ LAZER BİRİKTİRME (PLD)
KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME
SIÇRATMA

### 1.2.1. Sol-Jel

Sol jel kaplama, aşağıdaki adımları içeren basit bir süreçtir:

Jel hazırlama: İlk adım, kaplama için kullanılacak jel hazırlamaktır. Bu jel, agaroz, silika veya titanyum oksit gibi malzemelerden oluőabilir. Jel, istenilen kalınlıkta bir tabaka oluőturacak Şekilde düzgün bir Şekilde hazırlanmalıdır.

Kaplama solüsyonunun hazırlanması: Kaplama solüsyonu, hedef bağlayıcı moleküller içermelidir. Bu solüsyon hazırlanırken, hedef molekülün belirli bir konsantrasyonuna sahip olacak Şekilde ayarlanmalıdır.

Kaplama solüsyonunun jel ile karıőtırılması: Hazırlanan kaplama solüsyonu, jel ile karıőtırılır. Bu işlem, kaplama solüsyonunun jel yüzeyinde homojen bir Şekilde dağıtılmasını sağlar.

Kaplama işlemi: Karıőtırılmıő solüsyon, jel yüzeyine uygulanır. Jel, kaplama solüsyonu tarafından kaplanır ve hedef moleküllerin bağlanma bölgeleri oluşur. Yıkama ve kurutma: Kaplama işlemi tamamlandıktan sonra, jel yüzeyi yıkanarak fazla kaplama solüsyonu ve diğer kalıntılar uzaklaőtırılır. Ardından, jel yüzeyi hava akımında veya vakum altında kurutulur.

Depolama: Kaplanmıő jel, uygun koőullarda depolanmalıdır. Bu, kaplanmıő jel yüzeyindeki hedef moleküllerin uzun süreli stabilitesini sağlar.

Kolloidal soldaki parçacıkların büyüklüklerinin 1 nm-1000 nm arasında olması gerekmektedir. Bu sistemde içerisinde tanecik boyutunun değişmediği ve okelme olmadığından yapılan çalışmalarda bahsedilmektedir [21].

### **1.2.2. Darbeli Lazer Biriktirme (PLD)**

PLD (Darbeli Lazer Biriktirme-Pulsed Laser Deposition) yöntemi, bir lazer ışını kullanarak, hedef malzeme yüzeyinden ince bir tabaka oluşturmak için kullanılır. Bu yöntemde, lazer ışını hedef malzeme yüzeyinde darbe halinde uygulanır ve bu darbeler sonucunda yüzeydeki malzeme parçacıkları buharlaşır. Buharlaşan malzemeler, vakum altında bulunan bir substrat yüzeyine çarparak katılır ve bir ince film tabakası oluşturur.

Bu yöntem, farklı malzemelerin ince film kaplamasında kullanılabilir ve yüzey üzerinde istenilen özelliklere sahip filmler oluşturulabilir. Örneğin, yüksek sıcaklık ve basınç altında sinterlenemeyen malzemelerin ince film kaplaması PLD yöntemi ile mümkün olabilir.

PLD, yarıiletkenler, seramikler, metaller ve organik bileşikler gibi farklı malzemelerin ince film kaplaması için kullanılabilir. Bu yöntem, elektronik, manyetik, optik ve biyomedikal uygulamalar gibi birçok alanda kullanılır [22].

### **1.2.3. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)**

Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical Vapor Deposition (CVD)) yöntemi, bir veya daha fazla kimyasal bileşiğin buhar fazına getirilerek, yüzeyde oluşan ince filmin kaplanması prensibine dayanır. Bu yöntemde, bir gaz fazındaki kimyasal bileşikler reaktörün içindeki bir substrat üzerine düşürülür ve reaksiyona girer. Reaksiyon sonucunda, kimyasal bileşikler yüzeyde bir film tabakası oluşturur. Bu film tabakası, reaksiyonda kullanılan kimyasal bileşiklerin özelliklerine bağlı olarak farklı özelliklerde olabilir.

Yöntem, farklı malzemelerin ince film kaplamasında kullanılır. Örneğin, yarıiletkenler, seramikler, metaller ve diğer malzemelerin ince film kaplamasında kullanılabilir. CVD yöntemi, ince film kaplama işleminin hızlı ve hassas kontrol edilebilir bir şekilde gerçekleştirilmesini sağlar.

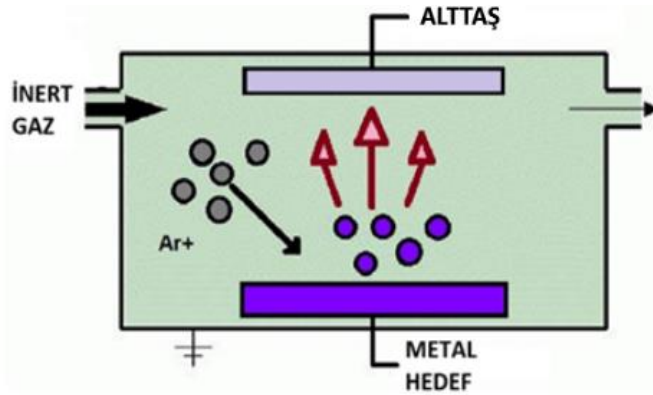
CVD yöntemi, yarıiletken, mikroelektronik, manyetik, optik ve biyomedikal uygulamalar gibi birçok alanda kullanılır. Özellikle, yarıiletken endüstrisinde kullanılan bu yöntem, transistörler, LED'ler, güneş pilleri ve diğer elektronik cihazların üretiminde önemli bir rol oynamaktadır. 1915 yılında Langmuir belli bir sıcaklıktaki tel üzerine tungsten kristalleri çöktürmüştür [23]. Sonraki çalışmalarda 1920'li yıllarda A. V. Arkel ile J. D. Boer tungsten dışında zirkonyum, hafniyum ve titanyum gibi metalleri çöktürmüşlerdir [24]. Günümüzde CVD yöntemi ile ince film biriktirme çalışmaları devam etmektedir [25].

#### 1.2.4. Magnetron Sıçratma

Magnetron sıçratma, fiziksel buharlaştırma ile biriktirme sürecidir. Bu teknikte korozyona dirençli, optiksel ve elektriksel özellikler gösteren kaplamalar yapılabilir. Enerjili parçacıklar ile (gaz) bombardıman yapılarak hedef yüzeyinden atomların-moleküllerin sökülmesine *sıçratma* denir. Etkili bir sıçratma yapabilmek için parçacıkların ideal ölçülerde olması gereklidir. Elektronlar bu işlem için gerekli olan boyuttan küçük olmamalıdır, büyük bir atom/molekülle etkileşim sağlanamayabilir. Bu sebepten ve kimyasal tepkimeye girmediklerinden dolayı kopartma işleminde genellikle asal gazlar kullanılır. Argon gazı, sıçratma işlemi için oldukça uygundur. Sıçratma işlemi sırasında parçacıkların manyetik ve elektriksel alanda rahatça hareket edebilmesi için Argon gazı iyonlaşması gerçekleştirilerek  $Ar^+$  iyonları, hedef ile bombardıman yapılır. Sıçratma tekniği iki başlıkta incelenmektedir. Bunlar;

1. Doğru akım (DC) manyetik sıçratma tekniği,
2. Radyo frekanslı (RF) manyetik sıçratma tekniğidir.

Kullanılması uygun olacak yöntemin, hedefin malzeme çeşidine ve hedeflenen film oluşma hızına bağlı olarak seçilmesi gerekir.



**Şekil 1.5.** Magnetron sıçratmada yüzeyden atom kopartılmasının şematik gösterimi.

Manyetik Sıçratmada, ince filmin substrat yüzeyindeki kararlılığı kuvvetlidir. Manyetik Sıçratma yöntemi yüksek sıcaklıklı bir işlem olmamasından dolayı ısıya direnci olmayan yüzeylerin kaplanması için uygundur. Günümüzde, sıçratma yöntemi, yüzeylerin aşınmasında, temizliğinde, EC filmlerin oluşturulmasında kullanılmaktadır.

##### 1.2.4.1. DC manyetik sıçratma tekniği

DC manyetik sıçratma, DC elektrik kaynağı kullanarak manyetik bir alanda çalışan bir magnetron kullanarak gerçekleştirilir. Bu yöntem, endüstride kullanılan birçok malzemenin yüzeylerine ince film kaplaması yapmak için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir.

Alttaşın ve hedefin bulunduğu iki elektrot içeren teknikte bir elektrik alan vasıtasıyla iyonlar hedefe yönlendirilir. Metalik hedefler için kullanışlı bir tekniktir. DC sıçratma yönteminde iyon oluşturma, metalik yüzeylerle yapılır. Katotta yer alan hedef yalıtıkansa, kopartılan iyonlar hedefin yüzeyinde toplanarak orada yük oluştururlar. Bu durumda bombardıman gerçekleşmez. Böyle hedef malzemelerde RF kopartma yöntemi kullanışlıdır.

#### *1.2.4.2. RF manyetik sıçratma tekniği*

RF sıçratma tekniğinde, yalıtkan maddelerin ince film halleri, hedeften (yalıtkan) kopartılarak oluşturulabilir. Manyetik alan, kopartma kaynağına yerleştirilen mıknatıslarla oluşturulur.

İyonlaşmış argon atomlarına hız vermek için kullanılan elektrik alanın yanında, dik olarak ve manyetik alan uygulanarak yapılan teknik RF magnetron sıçratma tekniği olarak isimlendirilir. Manyetik alan oluşturmak için 100 Gauss civarlarında manyetik alanı etkileyen magnetler kullanılmaktadır. Manyetik alana maruz kalan elektronlar yörünge boyunca hareket sağlarlar. Böylece yolu uzatan elektronlar, daha fazla çarpışarak hedef üzerinde iyon yoğunluğunun artmasını sağlarlar.

RF manyetik sıçratmanın uygulama alanları oldukça geniştir. Bu teknik; yarı-iletken, opto-elektronik, manyetik, nanoteknoloji, tıp, biyoteknoloji, kimya, enerji ve çevre gibi birçok endüstride kullanılmaktadır. Özellikle, yarı-iletken teknolojisi ve yüzey işleme teknolojilerinde RF manyetik sıçratma oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

### **1.3. İnce Film Yapılarının Morfolojik Özelliklerinin Aydınlatılması**

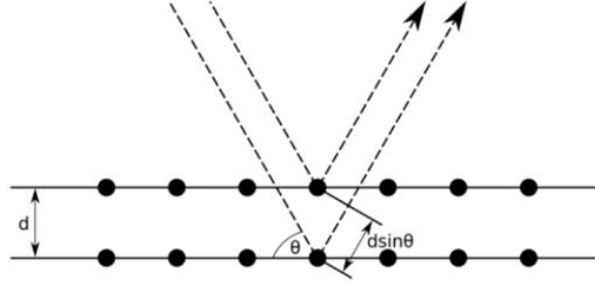
İnce filmlerin yapısal özelliklerinin incelenmesi için farklı yüzey analiz yöntemleri kullanılabilir.

#### **1.3.1. X-Işını Kırınımı (XRD)**

XRD, (X-Işını Kırınımı/X-Ray Diffraction) yöntemi, kristal yapıları, yapısal değişiklikler ve örgü boylarının analizi için kullanılan bir tekniktir.

XRD yöntemi, örnek üzerine düşürülen X-ışınlarının örnek tarafından kırınması prensibine dayanır. Bu kırınma, kristal yapının atomik düzenlenmesine bağlıdır ve kırınan X-ışınlarının açısız dağılımı, kristal yapının özelliklerini gösterir. Kristal yapıların tanımlanması, kimyasal bileşenlerin belirlenmesi, kristal yapıdaki örgü boylarının hesaplanması ve yapısal değişikliklerin takibi gibi birçok uygulama alanına sahiptir.

XRD yöntemi, farklı malzemelerin karakterizasyonunda kullanılabilir. Örneğin, kristalin katılar, polikristal malzemeler, ince filmler, tek kristaller, amorf malzemeler ve sıvı kristallerin yapısal analizi için kullanılabilir. Bu yöntem ayrıca, madenlerin belirlenmesi, mineralojik analizler, malzeme sentezi ve diğer birçok uygulama alanında kullanılır [26].



**Şekil 1.6.** Kristal düzlemlerinden yansıyan X-ışınları.

Bu yöntemde tayin yapabilmek için Bragg yasası kullanılır [27].

$$\text{➤ } 2d\sin\theta = n\lambda \quad (1.1)$$

Şekil 1.6'daki paralel düzlemler arasındaki mesafe  $d$ , gelen ve yansıyan ışınların düzlemle arasındaki açı ' $\theta$ ' ile gösterilirse iki düzlemden yayılan ışın yolları arasındaki fark, ' $2d\sin\theta$ ' olmaktadır [28, 29].

### 1.3.2. X-Işını Yansıtması (XRR)

XRR, "X-Ray Reflectivity" kelimesinin kısaltmasıdır ve bir yüzey analizi tekniğidir. Bu teknik, ince filmlerin ve çok katmanlı yüzey yapılarının karakterizasyonu için kullanılır. XRR, yüzeydeki atomik düzenlemelerin ve tabaka kalınlıklarının belirlenmesine olanak sağlar.

XRR tekniği, yüzeydeki X-ışınlarının bir numunenin üzerine düşmesiyle başlar. Bu ışınlar numunenin yüzeyindeki atomlarla etkileşir ve bu etkileşimlerin yansımaları ölçülür. X-ışınları, ince filmin yüzeyine bir demet halinde gönderilir. Bu demet, filmin yüzeyinden yansyarak dedektöre geri döner. Yansıyan ışınların yoğunluğunu ölçerek, filmin kalınlığı, yoğunluğu ve yüzey düzenliliği hakkında nicel sonuçlar verir.

XRR teknolojisi, yarı-iletken endüstrisi, ince film üretimi, kaplama teknolojisi, yüzey kimyası ve malzeme bilimi gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasında filmlerin kalınlık ve yoğunlukları XRR tekniği ile belirlenmiştir.

### 1.3.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

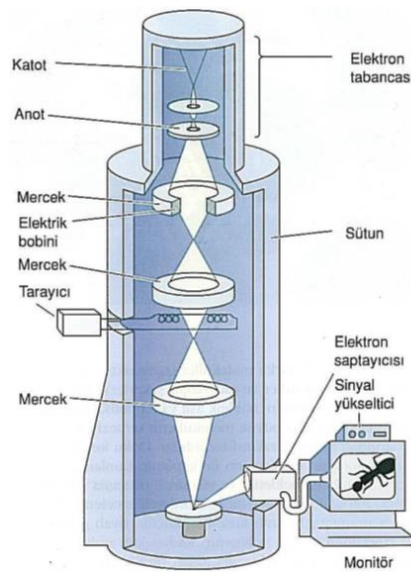
SEM (Taramalı elektron mikroskobu-Scanning Electron Microscope), yüksek çözünürlüklü görüntüler elde etmek için kullanılan bir mikroskop türüdür. SEM, bir örnek yüzeyinin üç boyutlu görüntülerini elde etmek için elektron demeti kullanır. Bu demet, örneğe çarptığında yansıyan elektronları algılayarak görüntü oluşturur. Malzeme bilimi, biyoloji, kimya, fizik, jeoloji ve diğer birçok alanda kullanılır. Örneğin, malzeme biliminde, SEM, malzemelerin yüzey özelliklerini, mikroyapısını ve bileşimini incelemek için kullanılır. Biyolojide, SEM, hücre ve dokuların yüzey morfolojisini, mikroorganizmaların yapısını ve benzeri konuları incelemek için kullanılır.

SEM, örneğin hazırlanması için özel bir hazırlık gerektirir. Örnek öncelikle kesilir veya parçalanır, ardından örnek üzerine bir ince metal tabaka (örneğin altın veya platin) kaplanır. Bu tabaka, elektron demeti tarafından örneğe gönderilen yansıyan elektronları toplamak ve görüntü oluşturmak için gereklidir [30].

SEM kullanmak için, örnek hazırlandıktan sonra SEM kabine yerleştirilir. Kabin, elektron demetinin yönlendirilmesi ve örnekle etkileşimini kontrol etmek için kullanılır. Daha sonra, elektron demeti örneğe gönderilir ve yansıyan elektronlar detektörler tarafından algılanır. Bu bilgi daha sonra bilgisayara aktarılır ve üç boyutlu bir görüntü oluşturmak için işlenir.

SEM, çok hassas bir cihazdır kullanımı sırasında, yüksek gerilimli elektron demeti, örnek üzerinde potansiyel olarak hasarlı olabilir. Bu nedenle, SEM'nin kullanımı sırasında tüm güvenlik prosedürlerinin takip edilmesi önemlidir [31, 32].

SEM cihazı ana bileşenleri Şekil 1.7'de gösterilmektedir.



Şekil 1.7. SEM sisteminin temel bileşenleri.

#### **1.3.4. Enerji dağılım spektroskopisi (EDX) analizi**

Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDX), malzemelerin bileşimlerini belirlemek için kullanılan bir yüzey analiz tekniğidir. EDX, taramalı elektron mikroskopu (SEM) gibi elektron mikroskobu ile kullanılır ve mikroskoptan gelen elektron demetleri, numuneye çarpıp yansıdığı veya emildiğinde karakteristik enerjiler üretir.

Numunedeki elementlerin kimyasal bileşimini belirlemek için bu karakteristik enerjileri kullanır. EDX'in ana prensibi, numuneden gelen X-ışınları tarafından oluşturulan karakteristik enerjilerin spektrumunu toplamaktır. Bu spektrum, her elementin benzersiz bir karakteristik enerji imzasına sahip olduğu için elementlerin tanımlanmasına izin verir. Malzeme bilimi, kimya, biyoloji, metalurji, çevre bilimi ve diğer birçok alanda kullanılır. Örneğin, bir malzemede belirli elementlerin yoğunluğunu veya dağılımını belirlemek için EDX kullanılabilir. Biyolojik numunelerde, hücrelerin ve dokuların kimyasal bileşimleri incelenebilir. Aynı zamanda çevre örneklerinde, örneğin toprak ve su numunelerindeki element yoğunlukları ve çeşitliliği hakkında bilgi sağlayabilmektedir.

EDX, SEM'ye entegre edilir ve genellikle elektron mikroskobunun anahtarlama tekniği olarak kullanılır. EDX kullanarak, numune yüzeyindeki belirli bir bölgede kimyasal bileşim analizi yapılabilir. Bu analiz, malzemelerin araştırılması, üretim süreçlerinin kontrolü, kalite kontrol ve diğer birçok uygulama için önemlidir [33, 34].

Yapılan bu çalışmada, filmlerde elementlerin hangi oranda buldukları EDX analizi ile belirlenmiştir.

#### **1.3.5. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)**

AFM (Atomic Force Microscopy), yüzey profilini ve özelliklerini incelemek için kullanılan bir taramalı prob mikroskopudur. Yüzey özelliklerini incelemek için kullanılan en gelişmiş mikroskoplardan biridir ve nanometre boyutlu ölçeklerde hassas ölçümler yapabilen bir araçtır.

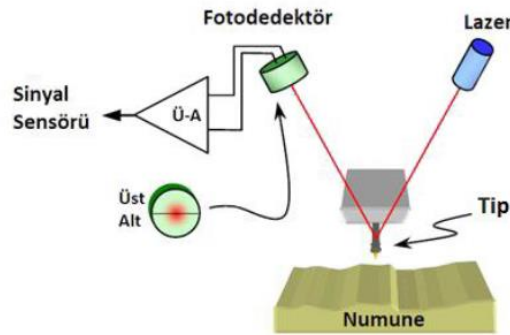
AFM, bir çubuk ucunun yüzeyde gezdirilmesi prensibine dayanır. Bu çubuk ucunun sonundaki bir prob, yüzeyle temas eder ve bu temas kuvveti, probun hareketini etkiler. Bu kuvvet, probun hareketini kontrol eden bir tarama mekanizması tarafından ölçülür ve yüzey özellikleri, probun hareketine göre hesaplanır. Yüzey morfolojisini, topografisini, yüzey pürüzlülüğünü ve mekanik özelliklerini incelemek için kullanılır. Örneğin, bir malzemenin yüzeyindeki topografisi ve pürüzlülüğü incelenerek, malzemenin yapısı hakkında bilgi elde edilebilir.

Ayrıca, mekanik özellikler, örneğin malzemenin sertliği veya elastikiyeti, bu yöntem ile ölçülebilir.

AFM kullanırken örnek öncelikle hazırlanır. Örnek, ince bir bıçak veya lazer ile kesilerek veya yüzey pürüzlülüğü minimize edilerek hazırlanabilir. Daha sonra, örnek, özel bir platforma yerleştirilir ve AFM probu, örneğin üzerinde taranır. Taranan ölçümler, bilgisayara aktarılır ve örneğin topografik görüntüsü oluşturulur. Malzeme bilimi, biyoloji, fizik, kimya ve diğer birçok alanda kullanılır. Malzeme biliminde, AFM, malzemelerin yüzey özelliklerini ve bileşimlerini belirlemek için kullanılır. AFM, aynı zamanda nanoteknolojide, malzemelerin nanometre boyutlu özelliklerini incelemek için de kullanılır.

AFM kullanımı sırasında, örneğin zarar görmesi veya AFM probunun hasar görmesi olasılığı yüksektir, bu nedenle cihazın düzgün bir şekilde kullanıldığından emin olmak önemlidir.

Şekil 1.8’de AFM sistemi şematize edilmiştir [35, 36].



Şekil 1.8. AFM sisteminin şematik gösterimi.

## 1.4. Elektrokimyasal Ölçümlerde Kullanılan Yöntemler

Elektrokimyasal tekniklerde, elektrot-çözelti sistemine bir elektrik akımı uygulanarak sistemin verdiği cevap ölçülür. Elektrokimyasal tekniklerde potansiyel, akım ve zaman parametreleri bulunur. Voltametri, kronoamperometri, kronokulometri gibi adlandırmalarda sırasıyla; potansiyel-akım, zaman-akım ve zaman-yük parametrelerinden teknik hakkında fikir edinilebilir.

### 1.4.1. Voltametri

Voltametri, elektrot potansiyelinin değiştirilmesi ile elektrolitik hücreden geçen akımın değişmesine dayanan elektroanalitik metotların genel adıdır.

Voltametik teknikler; sulu ortamlardan (polar çözücü), susuz (non-polar) çözücü-elektrolit sistemlerine kadar geniş bir yelpazede meydana gelen redoks olaylarının, elektrot yüzeyindeki adsorpsiyon olaylarının ve elektron transfer davranışlarının aydınlatılmasında kullanılan, duyarlı ve güvenilir bir yöntem durumuna gelmiştir. Özellikle, fizikokimya, anorganik, malzeme bilimi ve biyokimya alanında çalışan bilim insanları tarafından yaygın olarak kullanılmaktadır.

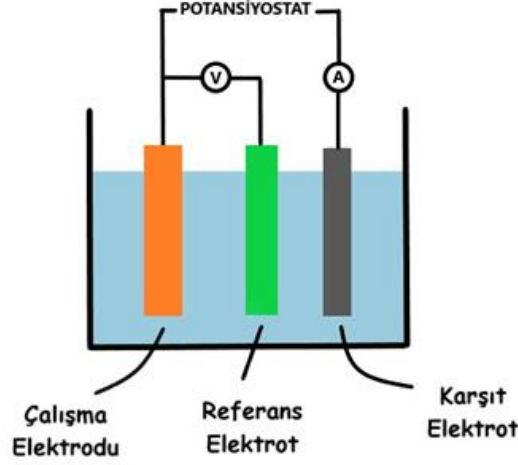
Voltametrizde, elektrokimyasal hücreye değiştirilebilir bir potansiyel uyarma sinyali uygulanır. Bu uyarma sinyali bir akım cevabı oluşturur. Klasik voltametik uyarma sinyali, elektrokimyasal hücreye uygulanan doğru akım potansiyelinin zamanın bir fonksiyonu olarak doğrusal olarak arttığı doğrusal bir taramadır. Voltametik çalışma hücresi, iki ya da üç elektrodun destek elektrolit adı verilen reaktif olmayan elektrolitin aşırısını içeren bir çözeltiye daldırılmasıyla oluşturulur.

#### **1.4.2. Üç elektrotlu elektrokimyasal ölçümler**

Üç elektrot kullanılarak yapılan ölçümler elektrokimyasal deneylerde sıkça tercih edilir. Bu sistem, çalışma elektrodu, referans elektrodu ve karşıt elektrodu içerir.

Çalışma elektrodu, zamanla potansiyeli doğrusal olarak değişen *mikroelektrot elektrodudur*. Uygulama amacına yönelik, farklı tür ve şekilde çalışma elektrotları kullanılır. Bunlar civa, platin, altın, camsı karbon vb. elektrotlardır. Referans elektrot, potansiyel ölçümleri için referans oluşturur ve potansiyeli deney süresince değişmeden kalan elektrottur. Hazırlanış kolaylığı sebebiyle Ag/AgCl veya doymuş kalomel elektrot, referans elektrot olarak tercih edilir. Karşıt (yardımcı) elektrot; voltametik akım sinyal değerinin, sinyal kaynağından çözeltinin içinden geçmesi sonucu, mikroelektroda aktarılmasını sağlayan hücre bileşenidir. Çoğunlukla yüzey alanı büyük bir platin tel kullanılır. Elektrokatalitik ölçümlerde ise karbon elektrotta kullanılabilir.

Üç elektrotlu sistem, birçok farklı elektrokimyasal deney için uygun bir araçtır. Ayrıca, bir elektrokimyasal reaksiyonun termodinamik ve kinetik özelliklerini de belirlemek için kullanılabilir. Şekil 1.10'da üçlü elektrot sisteminin şematik gösterimi verilmiştir.



**Şekil 1.9.** Elektrolit çözeltisi içinde üç elektrotlu sistemin şematik gösterimi.

Uygulanan potansiyele karşı, hücreden geçen akım cevabının grafiksel gösterimine *voltamogram* denilir. Voltametrik akım sinyali, polarize çalışma elektrodu üzerinde maddelerin elektron transferi sonucu, indirgenmesi veya yükseltgenmesi ile gözlenir. Faraday kanunlarının geçerli olduğu, elektron alması (indirgenme) ile oluşan akıma *katodik akım*, elektron vermesi (yükseltgenme) ile oluşan akıma ise *anodik akım* adı verilir. Amerikan tarzı gösterimde, katodik akımlar daima pozitif, anodik akımlar ise negatif işaretlerle gösterilir. Belli bir potansiyelden sonra ise akım değerinin değişmediği bir platoya ulaşılır, bu düzlükte gözlemlenen sabit akım değerine *limit akım* adı verilir. Henüz elektron transferinin gözlenmediği bölgede (non-faradik bölge) ve elektrot üzerinde reaksiyon olmadığı zaman ayrıca, küçük de olsa bir akım gözlenir. Bu akıma *artık akım* denir. Limit akımı ile artık akım arasındaki yükseklik farkı katodik pik akımı veya anodik pik akımı dalga yüksekliğidir. Pik akımı, elektroaktif maddenin konsantrasyonu ile doğrusal olarak artar. Bu temel elektrokimyasal parametreler aşağıda verilmiştir:

- $E_{pc}$  : Katodik pik potansiyeli
- $E_{pa}$  : Anodik pik potansiyeli
- $i_{pc}$  : Katodik pik akımı
- $i_{pa}$  : Anodik pik akımı

Bir voltametrik çalışmada analizi yapılacak analit, bir elektrot yüzeyine üç şekilde taşınır; bir elektrik alanı etkisi altında göç, karıştırma veya titreşim sebebiyle konveksiyon ve elektrot yüzeyindeki sıvı filmi ile ana çözelti arasındaki derişim farkından kaynaklanan difüzyon kaynaklı akım değeridir. Voltametri ölçülen akımın sadece difüzyon kaynaklı olması tercih

edilir. Göçten kaynaklanan akım değerinin ihmal edilecek ölçüde küçültülmesi için elektrokimyasal hücre içine *destek elektrolit* adı verilen elektrot reaksiyonlarına girmeyen elektrolitten aşırı miktarda eklenir.

Çözeltilerde elektrotların kullanıldığı potansiyel aralıkları hem elektrot malzemesine göre hem de analiz ortamındaki bileşenlere bağlı olarak değişir.

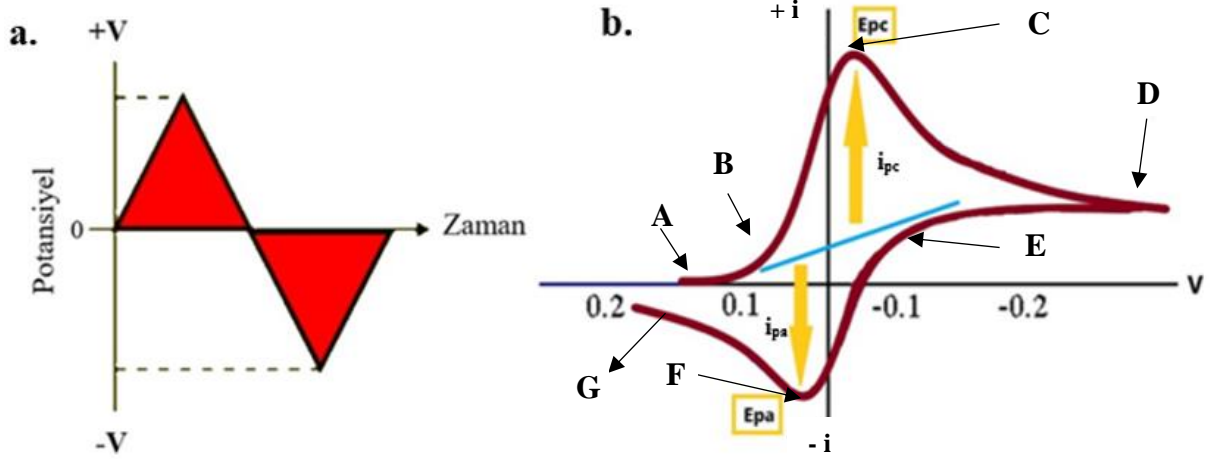
Bu tez kapsamında voltametrik teknik olarak, *Dönüşümlü voltametri (CV)* tekniği kullanılmıştır.

### **1.4.3. Dönüşümlü voltametri (CV)**

CV (Dönüşümlü voltametri-Cyclic voltammetry), deneylerde kullanılan elektrokimyasal bir tekniktir. Dönüşümlü voltametri, redoks reaksiyonlarının kinetik özelliklerini, reaksiyon hızını, elektrokimyasal ve/veya kimyasal tersinirliğini ve elektrot yüzeylerinin özelliklerini araştırmak için kullanılır. Ayrıca, elektrokimyasal sensörlerin ve biyoelektrokimyasal sistemlerin geliştirilmesinde de önemli bir rol oynar.

Bu teknik, elektrokimyasal reaksiyonların potansiyel-akım sinyallerinin değişimlerinin ölçülmesine dayanır. CV, çalışılan sistemin elektron transfer kinetiğine göre ayarlanan bir tarama hızında, belirlenen -V ve +V potansiyel aralıklarında pozitif veya negatif yönde önce ileri yönde ardından aynı tarama hızında geri yönde potansiyel uygulanarak yapılan voltametrik tayinlerdir. Bir dış kaynak tarafından, çalışma elektroduna uygulanan potansiyel değeri arttığında, elektrot yüzeyine bulk çözeltiden difüzyonla madde taşınımı gerçekleşir. Tarama hızı en önemli parametrelerden biridir. Elektrokimyasal olayların kinetiğine uygun tarama hızı değeri seçilmelidir, bu değer ile zamana karşılık potansiyel kontrollü, tarama yapılmalıdır. 100 mV/s'den nano hatta femtosaniye'ye kadar tarama hızı değiştirilebilir. Difüzyon kontrollü olayların tayini için farklı tarama hızlarında kaydedilen voltamogramlar değerlendirilir. Artan tarama hızı ile; pik potansiyel değerlerinin değişmemesinden ve pik yüksekliklerinin tarama hızı ile değişmesinden yararlanır. Ayrıca, adsorpsiyon ve elektron aktarım reaksiyonuna eşlik eden kimyasal reaksiyon olaylarının varlığı ve tabiatı belirlenebilir.

Şekil 1.11'de CV ölçümlerinde uygulanan potansiyel ve oluşan voltammogram gösterilmiştir.



**Şekil 1.10.** CV ölçümlerinde uygulanan potansiyel (a), CV grafiğinde pik potansiyelleri ve pik akımları (b) (potansiyel fark (V) - akım (i)).

$E_{pc}$  ve  $E_{pa}$  değerleri grafikte piklerin en keskin noktasının x eksenini kestiği,  $i_{pc}$  ve  $i_{pa}$  değerleri ise y eksenini kestiği noktalardır.

A başlangıç potansiyelinden itibaren uygulanan negatif yöndeki potansiyel sonucu B noktasında indirgenme başlamakta ve süreç D geri dönüş potansiyeline kadar devam etmektedir. Bu bölgede potansiyel tarama negatif yönde yapıldığı için indirgenme gerçekleşmektedir. Negatif yönde tarama sonucu oluşan akıma katodik pik akımı ( $i_{pc}$ ) ve C noktasındaki bu akıma karşılık gelen potansiyele de katodik pik potansiyeli ( $E_{pc}$ ) denilmektedir. D noktasında geri dönüş potansiyel değerine ulaşılmaktadır ve bu noktadan G noktasına kadar pozitif yönde potansiyel tarama yapılmaktadır. Pozitif tarama sonucu anodik akım ( $i_{pa}$ ) ve F noktasındaki bu akıma karşılık gelen potansiyele de katodik pik potansiyeli ( $E_{pa}$ ) denilmektedir. yükseltgenme gerçekleşmektedir.

CV verileri ile bir reaksiyonun tersinirlik testi yapılabilir. Bir sistemin tersinir olması için önemli hususlar aşağıda verilmiştir.

$$\text{➤ } i_{pa}/i_{pc} = 1 \quad (1.2)$$

$$\text{➤ } E_{pa}-E_{pc} = 59/n \text{ mV} \quad (1.3)$$

Bu hususların sistem tarafından sağlanması gerekir, aksi takdirde bir veya birkaçı geçerli değilse sistem tersinir değildir.

#### 1.4.4. Kronoamperometri (CA)

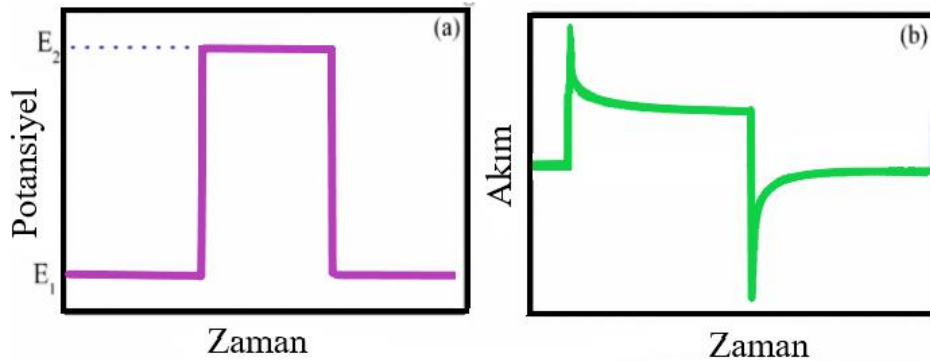
Elektrokromik camlar, cam yüzeyindeki elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu renk değiştirirler. Bu camların elektrokromik özelliklerinin incelenmesinde, kronoamperometri kullanılabilir.

Elektrokromik camın renk değiştirme hızı ve mekanizması, kronoamperometri verileri ile analiz edilebilir.

Başka bir örnek olarak, kronoamperometri, elektrokromik polimerlerin (ECP) sentezinde de kullanılabilir. ECP'ler, elektriksel uyarım sonucu renk değiştiren polimerlerdir ve özellikle cam yerine esnek yüzeylerde elektrokromik özellikler kazandırma potansiyeli nedeniyle ilgi çekicidirler. ECP'lerin elektrokimyasal reaksiyon kinetiği ve mekanizması, kronoamperometri ile incelenebilir.

Elektrokromik malzemelerin kullanımının yaygınlaşmasıyla, kronoamperometri gibi tekniklerin önemi daha da artacaktır.

Bu teknikte çalışma elektrodu üzerine sabit bir potansiyel uygulamak yerine, belirli bir zaman aralığında kontrollü potansiyel değişimi söz konusudur. Bu uygulama sonucunda cevap olarak akım-zaman grafikleri elde edilir. Çalışma elektrodunun potansiyeli, nonfaradik bir potansiyelden, faradik bir potansiyele taranmasıyla bu voltamogramlar kaydedilir.



**Şekil 1.11.** CA ölçümlerinde uygulanan potansiyel (a), zamana göre akım grafiği (b)

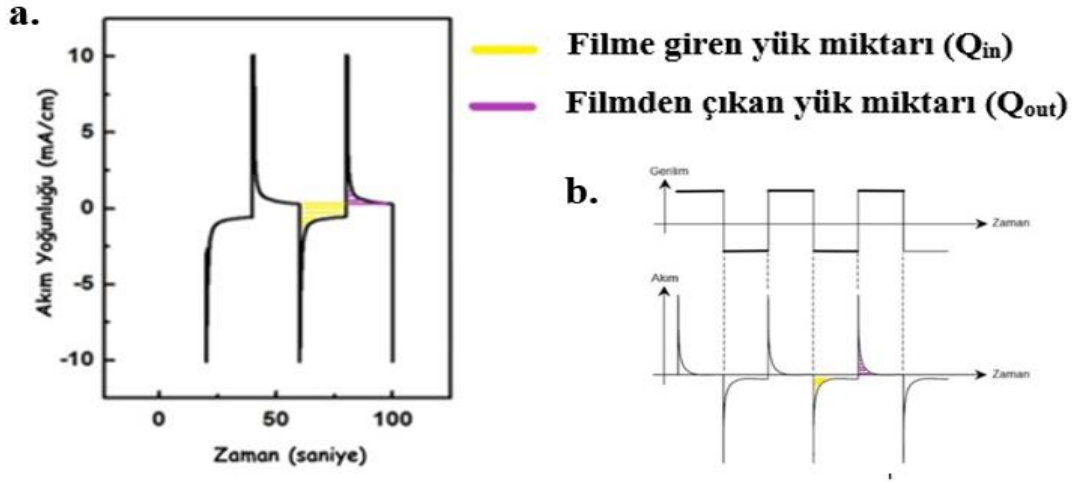
Kronoamperometrik ölçümler ile Şekil 1.11.a'da;

- $E_1$ ; nonfaradik bölgede verilen bir sabit potansiyel değeri,
- $E_2$ ; elektrokimyasal olayların gerçekleştiği faradik bölgeye karşılık gelen ani olarak değiştirilmiş potansiyel değerini gösterir.

Belirli bir zamandan sonra sabit olarak uygulanan potansiyel,  $E_1$  potansiyeline tekrar ani olarak değiştirilir. Örnek bir kronoamperomogram Şekil 1.11.b'de verilmiştir.

CA grafikleri zamana karşı akım grafiği olarak karşımıza çıkar. Nicel analiz yöntemi olarak bu grafiklerden faydalanılır ve elektrokromik performans hesaplamaları yapılırken CA grafiklerinin verdiği sayısal değerlerden yararlanır.

Şekil 1.12'de ve Formül 1.8'de CA grafiklerinden faydalanılarak filmlere giren-çıkan yük miktarlarının nasıl hesaplanacağı gösterilmiştir.



**Şekil 1.12.** Uygulanan potansiyellere göre CA eğrisi (a) ve filme giren-çıkan yük miktarlarının CA eğrisine göre hesaplanması (b).

$$Q = \int J(t)dt \quad (1.4)$$

Zamana karşı akım yoğunluğu grafiğinde voltamogramın integrali alınarak giren-çıkan yüklerin hesaplanması yapılır.

Belirlenen bu yük miktarları, elektrokromik parametrelerin hesaplarında kullanılır.

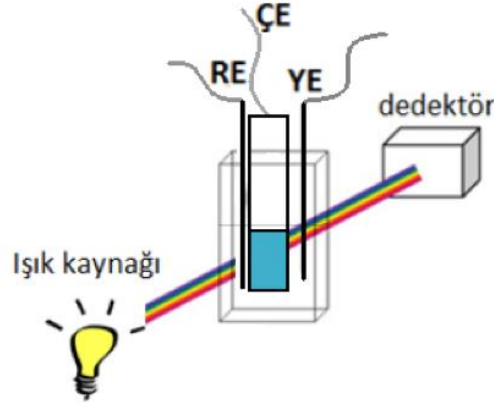
Elektrokromik ince filmlerde, filmlere giriş çıkış yapan yük miktarlarının fazla olması olumlu bir durumdur. Bunun yanı sıra bu yük miktarlarının uzun çevrimlerde de kararlılığının devam etmesi, azalmaması istenir. Kararlılığının devam etmesi demek, giren ve çıkan yük miktarları arasındaki farkın büyümemesi demektir.

#### 1.4.5. Eş zamanlı spektroeletrokimyasal analizler

Elektrokimyasal ve spektroskopik tekniklerin eş zamanlı (in-situ) ve bir arada kullanılması yöntemi *spektroeletrokimya* olarak adlandırılır.

Spektroeletrokimyasal yöntemler ile bileşiklerde elektrokimyasal değişiklikler olduğu esnada bu değişimin optik özelliklere etkisi incelenmektedir [46].

CA ile eş zamanlı olarak spektral ölçümlerin alınması, elektrokromik cihaza potansiyel uygulandığında potansiyelin pozitif-negatif olmasına, şiddetine ve elektrokromik ince filmin yapısına bağlı olarak renk/geçirgenlik değişiminin nasıl olduğu hakkında bilgi edinilmesini sağlar. Şekil 1.13'te spektroelettrokimyasal ölçümlerin alındığı düzeneğin şematik gösterimi verilmiştir. Düzenek kurulurken dikkat edilmesi gereken nokta, ışık yolunda çalışma elektrodu dışında bir elektrot bulunmamasıdır. Işığın sadece çalışma elektrodunun yüzeyinden geçmesi gereklidir. Küvetin ışık geçen yüzeyine temas edilmemeli ve yüzey lekesiz olmalıdır.



**Şekil 1.13.** Spektroelettrokimyasal ölçüm düzeneği.

Spektroelettrokimyasal ölçümler sayesinde elektrokromik ince filmlerin yaşam ömrü, kaçınıcı çevrimde verimliliğinin azaldığı saptanabilmektedir. Bu tez çalışmasında, eş zamanlı spektroelettrokimyasal analizlerden yararlanılmıştır.

## 1.5. İnce Filmlerin Optik ve Elektrokimyasal Özellikleri

### 1.5.1. Elektrokromik Performans Parametreleri

Elektrokromik bir cihazın performansı,

- geçirgenlik farkı
- anahtarlama süresi
- çevrim ömrü
- optik yoğunluk
- renklenme verimi
- bant aralığı gibi parametreler ile değerlendirilir.

Elektrokromik ince filmlere bir potansiyel fark uygulandığında bu potansiyel farkın yönüne göre cihazın renklenmesine **renkli hal**, renkli hale göre potansiyel farkının zıt yöne uygulandığındaki renksizleşen duruma ise **saydam hal** denir. Saydam halde cihaz en yüksek optik geçirgenliğe, renkli halde cihaz en düşük optik geçirgenliğe sahiptir. Bunlar sırasıyla  $T_b$  (bleached-saydam) ve  $T_c$  (colored-renkli) olarak gösterilir.

#### 1.5.1.1. Geçirgenlik Farkı ( $\Delta T$ )

İnce filmin renkli-saydam durumlarının geçirgenliği arasındaki farka **geçirgenlik farkı** denir,  $\Delta T$  simgesi ile gösterilir. İyi bir elektrokromik performans için optik modülasyonun yüksek olması beklenir. Belirli bir dalga boyu için;

$$\triangleright \Delta T(\lambda) = T_b - T_c \quad (1.5)$$

olarak ifade edilir [35].

#### 1.5.1.2. Anahtarlama süresi

Bir elektrokromik ince filmin renkli-saydam halleri arasında dönüşümü için gerekli süreye **anahtarlama süresi** veya **cevap verme** süresi denir. Anahtarlama süresinin uzun olması, yavaş renk değişimi anlamına gelir. EC aygıtın kullanıldığı yerlere göre istenen anahtarlama süresi değişir. Anahtarlama süresi; filmin yüzey alanına, morfolojisine, kalınlığına, uygulanan gerilime, iyonik iletkenliğe, iyon difüzyonuna bağlı olarak değişir [37].

#### 1.5.1.3. Çevrim ömrü

Elektrokromik ince filmlerin özelliklerini kaybetmeden, verimli çalışabildiği süreye **çevrim ömrü** denir. Her filmin bir çevrim ömrü vardır. Belli bir çevrim sonrası bozulmalar başlar. Verimli çalışan bir filmde oluşan reaksiyonlar tersinir iken bozulmaların başlaması reaksiyonun tersinir olmadığı anlamına gelir. Çevrim ömrünün uzunluğu; uygulanan gerilim şiddetine veya süresine bağlı olabilir. Bu sebeple filmin özelliklerine göre voltaj aralıkları seçilmelidir.

#### 1.5.1.4. Optik yoğunluk ( $\Delta OD$ )

İnce filmler genellikle bir veya birkaç katmanlı yapıya sahiptir ve optik yoğunluk, bu katmanların kalınlığı, bileşimi ve optik özellikleri gibi faktörlere bağlıdır. Optik yoğunluk, bir ince filmin ışıkla etkileşimi için önemli bir parametredir ve ince filmin optik özelliklerini karakterize etmek için kullanılır.

$$\triangleright \Delta OD = \ln[T_b(\lambda)/T_c(\lambda)] \quad (1.6)$$

$\Delta OD$ , ölçülen absorbansın değişikliğini ifade eder ve numunedeki maddenin konsantrasyonundaki değişiklikleri ölçmek için kullanılır.

#### 1.5.1.5. Renklenme verimi (CE)

Renklenme verimi EC ince filmlerin performansını değerlendirmek için kullanılan parametrelerden biridir.  $1 \text{ cm}^2$ 'lik kaplama alanı için renklenme verimi Formül 1.4 ile hesaplanır [38]. Renklenme verimi, birim alana giren yük başına optik yoğunluk olarak tarif edilebilir.

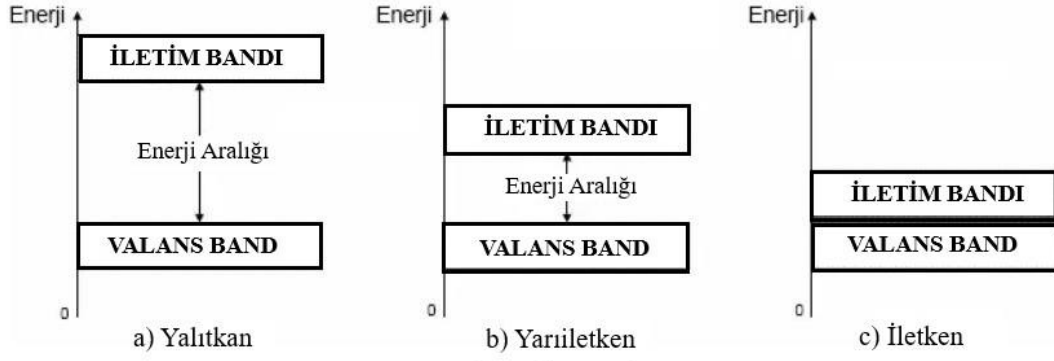
$$\text{CE}_{\lambda 630\text{nm}} = (\Delta OD)_{630\text{nm}} / Q_{\text{in}} \quad (1.7)$$

#### 1.5.1.6. Bant Aralığı ( $E_g$ )

Band gap (bant aralığı), malzemelerin iletkenlik özelliklerini belirleyen bir terimdir. Bir malzeme, valans bandı ve iletim bandı olmak üzere iki ana elektronik bant ile karakterize edilir. Valans bandı, malzemede elektronların enerjisinin en yüksek olduğu banttır ve elektronların serbestçe hareket etmesine izin vermez. Valans bandı içindeki elektronlar, malzemenin atomik yapısına ve kimyasal bileşimine bağlı olarak farklı enerjilere sahip olabilirler. Elektronlar, bir valans bandı içinde enerji düzeylerinde hareket ederler ve bu düzeyler dolu olduğunda, malzeme yalıtkan olarak adlandırılır. İletken bandı, malzemede elektronların enerjisinin daha yüksek olduğu banttır ve elektronların serbestçe hareket etmesine izin verir.

Bant aralığı, valans bandı ve iletim bandı arasındaki enerji farkını ifade eder. Bu enerji farkı, bir malzemenin elektriksel iletkenliği ve optik özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Yarıiletkenler malzemeler, bant aralığı belirli bir aralıkta olduğunda, belirli bir sıcaklıkta belirli bir miktarda iletkenlik gösterirler.

Bir malzemenin bant aralığı, malzemenin atomik yapısına, kristal yapısına ve kimyasal bileşimine bağlıdır. Bant aralığı, malzemelerin ışık emme ve yayma özellikleri üzerinde de önemli bir etkiye sahiptir, birçok optik ve elektronik uygulama için kritik bir parametredir [39].



**Şekil 1.14.** İletkenliklerine göre malzemelerin bant aralıkları.

$$\triangleright E_g = E_c - E_v \quad (1.8)$$

- $E_g$  : bant aralığı
- $E_c$  : iletim bandının en düşük enerjili seviyesi
- $E_v$  : valans bandının en yüksek enerjili seviyesini ifade eder.

Kristal yapısı, malzemenin iletkenlik özelliklerini belirleyen en önemli faktördür. Kimyasal bileşim, malzemenin bant aralığını değiştirebilir. Örneğin, bir malzeme içindeki farklı atomların yeri değişirse, bant aralığı artabilir veya azalabilir.

Bu tezde bant aralıklarının hesaplanması, filmlerin geçirgenliklerine (%T) ve soğurma katsayısına ( $\alpha$ ) bağlı olan Tauc Plot metodu ile yapılmıştır [40-43].

## 1.6. Elektrokromik Kaplamalarda Kullanılan İnce Filmler

Literatüre göre,  $WO_3$  elektrokromik ince filmlerinin çeşitli metallerle katılanması, yüzey morfolojisini etkileyip amorf yapıdaki boşlukların farklı hale gelmesiyle filmin yaşam ömrü, renklenme verimliliği, iyon giriş çıkış miktarları gibi özelliklerini değiştirmektedir.

Bugüne kadar yapılan çalışmalarda;

Radyo frekans (RF) Manyetik Sıçratma yöntemiyle, kalınlıkları yaklaşık 250 nm civarında katkısız ve %1.95 Terbiyum (Tb) içeren  $WO_3$  iki film oluşturulup bunların elektrokromik özellikleri karşılaştırılmıştır [47]. 50 W güçle 300 °C substrat sıcaklığıyla toplam gaz basıncı sırasıyla 15 mT, 30 mT olarak ayarlanıp 1 saat boyunca farklı Tb miktarı içeren hedeflerle ITO üzerine kaplama yapılmış olup ve bu çalışmada için katkısız  $WO_3$  e karşı %1,95 Tb içeren 4 Pa gaz basıncıyla kaplanan W-Tb-O filmi incelenmektedir. Argon ve oksijen gazı kullanılmış olup oranları verilmemektedir. Elektrokromik ölçümler için Platin (Pt) elektrot, doymuş kalomel

elektrot ve elektrolit çözeltisi için 1 M LiMnO<sub>4</sub>-PC (lityum permanganat-propilen karbonat) kullanılmaktadır. Bu çalışmada, belli bir orana kadar katkılama yapmanın Li<sup>+</sup> iyonunun filme giriş çıkışını iyi yönde etkilediği görülmektedir.

%5 ve %10 oranlarında Titanyum (Ti) katkılı ve katkısız WO<sub>3</sub> filmleri oluşturulup ve bunların yüzey ve elektrokromik özellikleri incelenmektedir [48]. ITO üzerine, oda sıcaklığında, RF Magnetron Sıçratma yöntemiyle, alaşım hedeflerle, O<sub>2</sub>/Ar oranı 0,15, toplam basınç 0,5 Pa olarak, 300 W güç ile 40 dk kaplama yapılmıştır. CV ölçümlerinde, karşıt elektrot Ag/AgCl, referans elektrot Pt, sıvı elektrolit olarak 1 M derişimde LiClO<sub>4</sub>-PC çözeltisi kullanılmıştır. -1,2V/+0,5V aralığında 50 mV/s tarama hızıyla ölçüm yapılmaktadır.

WO<sub>3</sub> ince filmine Ti katkılanmasının iyonik kalıntıyı azalttığı, elektrokimyasal stabiliteyi arttırdığı, uzun çevrimlerde (200'e kadar) yük giriş çıkışındaki farkı azalttığı, az miktarda katkılama yapılan filmin (%5 Ti) en iyi performansı gösterdiği sonucuna varılmaktadır.

DC (doğru akım) Magnetron Sıçratma yöntemiyle inlay (yerleştirme) hedef kullanılarak Vanadyum (V) katkılı ince filmler oluşturulup katkısız WO<sub>3</sub> filmiyle karşılaştırılmaktadır [49]. V miktarı arttıkça bant aralığının küçüldüğü görülmektedir.

WO<sub>3</sub>'e, Molibden (Mo) katkılanan bir çalışmada, farklı Mo katkılama oranlarıyla 150 W ile 4 Pa toplam basınçta 200 °C sıcaklıkta 120 dakika süren kaplamalar ITO üzerine yapılmaktadır [50]. Elektrokimyasal ölçümler, -1 V/+1 V aralığında, 50 mV/sn tarama hızıyla Pt ve kalomel elektrot kullanılarak 1 M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitinde alınmaktadır. SEM (taramalı elektron mikroskobu) görüntülerinde en yüksek katkılamaya sahip film daha pürüzsüz görünmektedir.

WO<sub>3</sub>'e farklı oranlarda Alüminyum katkılanan bir çalışma yakın zamanda yapılmıştır [9]. Bu çalışmada düşük oranda katkılamanın yüksek renklenme verimi, yüksek oranda katkılanan filmin düşük renklenme verimine sahip olduğu görülmektedir.

### **1.6.1. Tungsten oksit**

Tungsten (W) ve oksitleri, 1900'lerden beri araştırılan malzemelerdir. Son birkaç yılda, tungsten alaşımları ve oksijenle farklı oranlardaki bileşikleri ile değişik sektörler için ilgi uyandıran malzeme özelliğindedirler. Tungsten ve oksitleri için kolay bulunabilen ve maliyeti benzerlerine kıyasla düşük sayılabilecek nitelikte oldukları söylenebilir [36]. Renklenip saydamlaşma özelliğinin olması ve tersinir özellik göstermesi elektrokromizmde, toz veya parçacık halinin sönümlene etkisinin olması bazı makinaların parçalarında kullanılmasında etkilidir.

WO<sub>3</sub>'e bir element kullanılarak katkılama yapılmasıyla M<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> oluşturulmuş olup optik geçirgenliğin artması sağlanır. M<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> farklı kristal ve amorf yapılarda bulunabilir [51].

Tungsten oksit, 231,838 g/mol moleküler ağırlık, 7,2 g/cm<sup>3</sup> yoğunluk ve yaklaşık 1473°C erime noktası özelliklerine sahiptir. Amonyak ve suda çözünür, asitlerin çoğunda çözünmez. Tungsten bileşiklerde genellikle W<sup>2+</sup>, W<sup>3+</sup>, W<sup>4+</sup>, W<sup>5+</sup> ve W<sup>6+</sup> iyonik hallerinde olur. WO<sub>3</sub> bileşiği içindeki oksijen-tungsten oranı (O:W = 3:1) tam olarak karşılamadığından dolayı kimyasal formülü genellikle WO<sub>3-x</sub> ile ifade edilir. Tungsten oksit iletkenlik mekanizması temel olarak oksijen boşlukları sayesinde. Boşluklar, bir araya gelen tungsten oksitlerin kusurlu yapı oluşturmasından kaynaklanır. Farklı stokiometrik oranlarda oluşan bileşiklerinde oksijen boşlukları değişkenlik gösterir, bu durum iletkenliğin artmasına yada azalmasına sebep olabilir. Boşlukların kontrolü sağlanarak, iletkenliği ayarlanabilen n-tipi WO<sub>3</sub> yarı-iletken malzeme oluşturulabilmektedir [52].

Renklenme verimi en yüksek olan amorf WO<sub>3</sub>, W<sup>5+</sup> ve W<sup>6+</sup> olmak üzere iki değerlikte tungsteni barındırır. Elektron değişiminden kaynaklı bu durum renklenme mekanizmasının temelini oluşturur ve bileşiğe yüksek kromik özellik sağlar [53].

WO<sub>3</sub>, endüstride ve teoride çok araştırılan bir metal oksittir. Bant aralığı E<sub>g</sub> = 2,60 – 3,25 eV (n tipi) arasındadır. WO<sub>3</sub>'ün bant aralığı, yarı iletkenler için önemli bir değerdir [54].

#### 1.6.1.1. Tungsten oksitin renklenme mekanizması

Amorf WO<sub>3</sub> filmlerindeki elektrokromik özellik, keşfedildiği günden itibaren detaylı olarak incelenmektedir. Oluşturulan filmler şeffaftır, fakat film yüzeyine elektron ve H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> gibi iyonlar enjekte edildiğinde, filmler lacivert olmaktadır [55]. Uzun yıllardır çalışılan bu mekanizma üstüne hala çözülemeyen sorular bulunmaktadır.

WO<sub>3</sub>'ün fermi seviyesi, oksijen 2p durumlarının hakim olduğu değerlik bandı ile tungsten 5d durumlarının hakim olduğu iletim bandı arasındaki bant boşluğunda konumlanmıştır. Tungsten oksit, WO<sub>2</sub>'ye kadar renkli olup, WO<sub>3</sub> mavi, WO<sub>2</sub>'ye yakın olan W oksitler kahverengiye döner. Alt stokiometrik W oksit iletken, yani Fermi seviyesi iletim bandında bulunur. Kısaca bu durum, tek bir yüklü oksijen boşluğu durumunun bir W<sup>6+</sup> iyonu ile iyonik bir bağ oluşturması ve bunun sonucunda fazladan elektronun komşu tungsten iyonunda boş bir alana girerek W<sup>5+</sup> oluşturması olarak tarif edilebilir.

- Elektron ilgisi: 78,757 kJ/mol

- Elektronegatifliği: 1,7

Yüksek EC özellikler, alt stokiyometrik şekilde oluşturulan saydam WO<sub>3</sub> ince filmlerle elde edilir. Alt stokiyometrik elektrokromik W oksitlerinin saydam olmasının ve renkli olmamasının nedeni aslında bilinmemektedir. Fikirler, farklı W oksidasyon durumlarının, W<sup>4+</sup>, W<sup>5+</sup> ve W<sup>6+</sup> bir arada bulunuyor olma olasılığı yönündedir [56].



Şekil 1.15. Tungsten oksit Fermi enerji seviyesi [28].

Saydam olan tungsten oksit tarafına (-) yönde bir potansiyel uygulandıktan sonra indirgenme olur, iyon depolama katmanında bulunan Li<sup>+</sup> veya H<sup>+</sup> iyonları iyon iletken elektrolit vasıtasıyla WO<sub>3</sub> yüzeyine yayılır. Lacivert renkli olan M<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> bileşiği oluşur. Aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir.



Tungsten oksit filmlerinin renklenme durumları üzerine oldukça fazla çalışılmasına rağmen, çelişkili sonuçlar bulunmaktadır ve verilerin yorumlanması günümüzde tartışmalı bir konudur. Tungsten oksit filmin renklendirilmesi için kabul edilebilir modeller, W<sup>5+</sup> ve W<sup>6+</sup> bölgeleri arasındaki bantlar arası yük transfer geçişleridir [57].

## 1.6.2. Zirkonyum

PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS

[Kr] 5s<sup>2</sup> 4d<sup>2</sup>

Zr (Zirconium) is located at atomic number 40, in the 5th period and 4th group (Transition Metals).

Legend:

- Alkali Metal
- Alkaline Earth
- Transition Metal
- Basic Metal
- Metalloid
- Nonmetal
- Halogen
- Noble Gas
- Lanthanide
- Actinide

Şekil 1.16. Zirkonyumun periyodik cetvelde yeri.

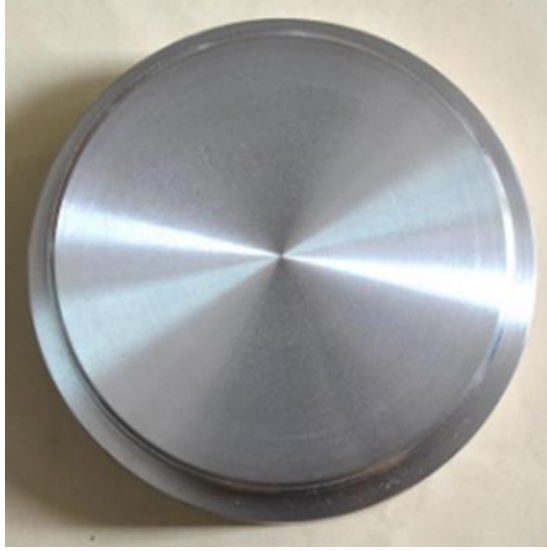
Zirkonyumun atom numarası 40'tır. 2. geçiş metali grubunda olan elementlerden biridir. Elektronik diziliminde tamamlanmamış 2 adet 4d elektronu bulunur. Zirkonyum, Titanyum ile Hafnium benzer özellikler göstermektedir. Üçünün fiziksel özellikleri birbirine benzemez fakat kimyasal özellikleri çok benzemektedir. Bu sebepten kristal yapıda birbirleri yerine geçebilirler. Zirkonyumun elektronik yapısı normal bir metale uygundur.

Oda sıcaklığında, hekzagonal yapıdadır ve +2, +3, +4 değerliklerini alabilir.

Zr reaktif bir metal olduğundan dolayı hava ile temas ettiğinde yüzeyinde hemen oksit katman oluşur. Oluşan tabaka zirkonyumun korozyona dirençli olmasını sağlar [58].

Element özellikleri;

- Atom ağırlığı: 91,224 g/mol
- Elektron ilgisi: 41,103 kJ/mol
- Elektronegatifliği: 1,33
- Oda sıcaklığında gri-beyaz renkli katı
- d blok elementidir.



**Şekil 1.17.** Zirkonyum metal hedef.

Zr metalini 1789'da Martin Heinrich Klaproth keşfetmiştir. Berzelius tarafından 1824'te izole edilmiş olup bilinen bileşikleri, baddeleyittir ( $ZrO_2$ ) ve zirkondur ( $ZrSiO_4$ ). Baddeleyit ismi, bu malzemeyi 1892'de keşifte bulunan Joseph Baddeley isminden gelmiştir [59]. Zirkonyum dioksit, zirkonyum oksit ve zirkonya da aynı anlamda kullanılır. Bu iki madde farklı kimyasal yapıya sahiptirler ve bu sebeple karıştırılmamalıdır. Zirkonyum farklı bileşikler oluşturur, içlerinde en önemli olanı zirkonya ( $ZrO_2$ ) bileşiğidir.

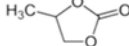


## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1. Kullanılan Kimyasal Materyaller

Oluşturulan EC ince filmlerinde ve elektrokimyasal ölçümlerde Tablo 2.1'deki kimyasal materyaller kullanılmıştır.

**Tablo 2.1.** Çalışmalarda kullanılan kimyasal materyaller.

Kimyasal Malzeme	Kısaltması
İndiyum Kalay Oksit hedef (target) (d: 7.46 g/cm <sup>3</sup> )	ITO
Tungsten metal hedef (d: 19,3 g/cm <sup>3</sup> )	W
Zirkonyum metal hedef (d: 6,29 g/cm <sup>3</sup> )	Zr
Lityum Perklorat	LiClO <sub>4</sub>
Propilen Karbonat 	PC

### 2.2. İnce Filmlerin Oluşturulması

#### 2.2.1. Kaplama Parametreleri ve Katkılama Oranları

Yapılan çalışmada; ITO kaplı camlar üzerine, biri katkısız WO<sub>3</sub>, diğerleri farklı oranlarda Zr katkılı WO<sub>3</sub> (Zr:WO<sub>3</sub>) olacak şekilde toplam beş farklı EC ince film oluşturulmuştur. Kaplamalar RF Magnetron Sputtering (Magnetron Sıçratma) yöntemiyle yapılmıştır.

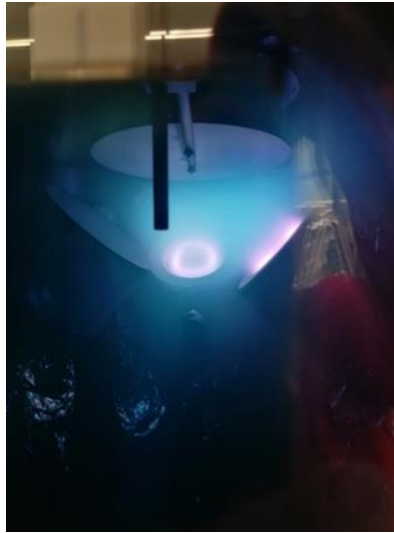
ITO (yaklaşık 250 nm kalınlıkta ve 18 Ω/sq direnç değerine sahip) kaplı camların üzerine oluşturulan elektrokromik özellikteki ince filmler RF manyetik sıçratma yöntemi kullanılarak, oda sıcaklığında, W metal hedef 45 W güç sabit, Zr katkılaması farklı güçlerde (sırasıyla 10 W, 20 W, 30 W, 40 W) yapılarak ortama %50 oksijen, %50 argon gazları verilerek (büyütme basıncı ortalama 6.10<sup>-3</sup> Torr), film kalınlıkları hepsinin yaklaşık 130 nm olacak şekilde hazırlanmıştır. Substrat ve metal hedefler arasındaki mesafe yaklaşık 7,5 cm dir. Katkılı örnekleri oluştururken için W ve Zr metal hedefleri aynı anda yakılmıştır.

Argon gazının yanında Oksijen gazı kullanılmasının sebebi, EC özellik gösteren WO<sub>3</sub> filmlerini oluşturabilmektir. Filmlerin kalınlıkları XRR yöntemiyle tayin edilmiştir. Tablo 2.2’de oluşturulan filmlerdeki Zr katkılama yüzdeleri verilmiştir. Katkılanan Zr miktarları (%) EDX analiziyle belirlenmiştir.

**Tablo 2.2.** Kaplama güçleri ve oluşan kaplamalardaki Zr oranı.

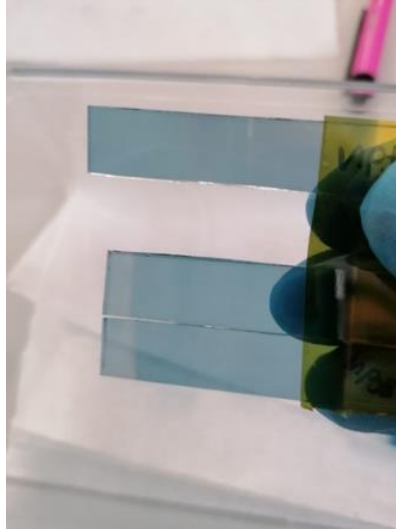
<b>W metal hedefe uygulanan Kaplama Gücü (Watt)</b>	<b>Zr metal hedefe uygulanan Kaplama Gücü (Watt)</b>	<b>Oluşan ince filmdeki Zr oranı (%)</b>
45	0	<b>0</b>
45	10	<b>1,4</b>
45	20	<b>2,8</b>
45	30	<b>3,9</b>
45	40	<b>6,2</b>

Kaplama yapılırken sistemin görüntüsü Şekil 2.1’de olduğu gibidir.



**Şekil 2.1.** Kaplama anında plazmanın görüntüsü.

Kaplama cihazından çıkan örnekler aşağıda bulunan şekildeki gibi mavi renktedir.



**Şekil 2.2.** EC tabaka kaplı cam numuneleri.

### **2.3. Yüzey Morfolojisi ve Karakterizasyon Çalışmaları**

Her kaplamadan dört tane olmak üzere toplamda yirmi tane numune hazırlanmıştır. Aynı örneklerin bir kısmı yüzey analizleri, kaplama kalınlıklarının belirlenmesi ve Zr katkılama miktarının hesaplanması için XRD, AFM, SEM analizlerine verilmiş olup diğer örneklerle ise elektrokimyasal ve spektrometrik ölçümler yapılmıştır.

- Filmlerin kristal yapısını aydınlatmak için XRD analizi; Panalytical Empyrean model X ışını kırınımı cihazında Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ) dalga boyunda yapılmıştır.
- Film kalınlıkları ve katman yoğunlukları XRR yöntemiyle tayin edilmiştir.

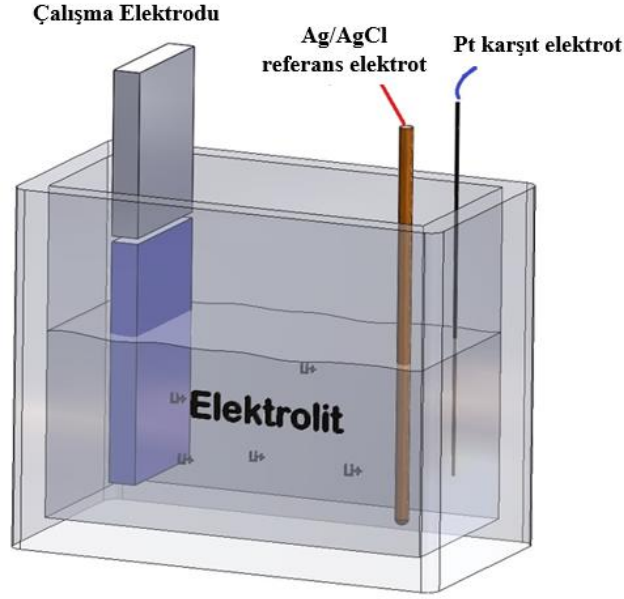
Yüzey morfolojisi için;

- AFM görüntülerinde; Veeco Dimension 3100 model cihazı,
- SEM görüntülerinde; Hitachi SU8220 model Field Emission Gun SEM cihazı kullanılmıştır.

### **2.4. Elektrokimyasal ve eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümler**

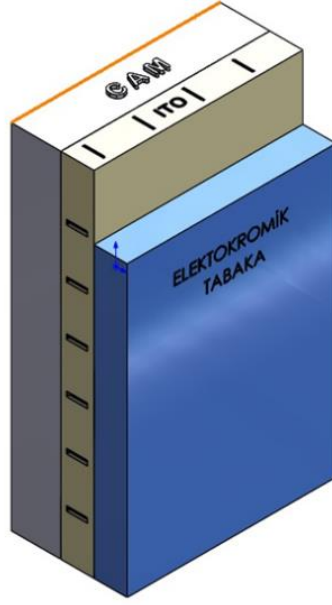
CV ve CA ölçümlerinde, CH Instruments CHI6054E model potansiyostat, spektroeletrokimyasal ölçümlerde ise Ocean Optics Qpro kullanılmıştır (DH-2000-BAL UV-vis-NIR Light Source). Ölçümlerdeki üç elektrotlu elektrokimyasal düzeneğin şematize edilmiş hali Şekil 2.3'te gösterilmiştir. Elektrokimyasal ölçümler, 0,3 M LiClO<sub>4</sub>-PC elektroliti içinde -

1V/+1V potansiyel farkı uygulanarak yapılmıştır. CV ölçümlerinde tarama hızı 100 mV/s olarak ayarlanmıştır.



**Şekil 2.3.** Elektrokimyasal ölçümler için oluşturulan üç elektrotlu sistem.

CV ölçümleri sonucunda belirlenen redoks potansiyellerinde eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümler yapılarak, değişen dalga boyu değerleri ( $\lambda_{max}$ ) tayin edilmiştir. CA ile 630 nm değeri  $\lambda_{max}$  olarak belirlenmiştir. Bu değişen dalga boyları değerlerinin takibi, eş zamanlı spektrokronoamperometrik (SCA) analiz ile kaydedilmiş ve elektrokromik performans parametrelerinin eldesini sağlayacak bir dizi eş zamanlı ölçüm gerçekleştirilmiştir. EC ince filmler için önemli bir parametre olan yüzde geçirgenlik farkları hesaplanmıştır. Bu ölçümlerden bant aralığı hesaplamalarında yararlanılmıştır. Tüm bu çalışmalar sonrasında  $WO_3$  ince filmlerine farklı oranlarda Zr katkılamanın elektrokromik özelliklere nasıl bir etkisi olduğu yorumlanmış, en iyi performansı gösteren filmler belirlenmiş olup literatüre magnetron sıçratma tekniğiyle yapılan yeni bir katkılama çalışması kazandırılmıştır. Oluşturulan örneklerde katmanlar şu şekilde gösterilebilir:



**Şekil 2.4.** Oluşturulan EC ince filmin tabakaları.

Gösterilen mavi renkteki elektrokromik tabaka katkısız  $WO_3$  ve farklı katkılama oranlarındaki  $Zr:WO_3$  olarak oluşturulmuştur. Mavi renkte olan EC tabaka, katkılama oranları farklı filmler arasında ton farkı göstermiştir. Örneğin kaplamadan ilk çıktığı anda alınan geçirgenlik ölçümlerinde de bu fark görülmektedir.



### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. Yüzey Morfolojisinin ve Film Yapılarının Aydınlatılması

##### 3.1.1. EDS analizi sonuçları

Katkısız  $WO_3$  ile Zr metal hedefin farklı güçlerde yakıldığı Zr katkılı  $WO_3$  ince filmlerinin içerdiği element oranları EDS analiziyle belirlenmiş olup oranlar Tablo 3.1’de verilmiştir.

**Tablo 3.1.** Oluşturulan ince filmlerdeki element oranlarının EDS analizine göre tayini

% Zr	% O	% W
0	20,7	79,3
1,4	20,1	78,5
2,8	20,9	76,3
3,9	20,8	75,3
6,2	21,2	72,6

EDS analizi sonuçlarına göre;

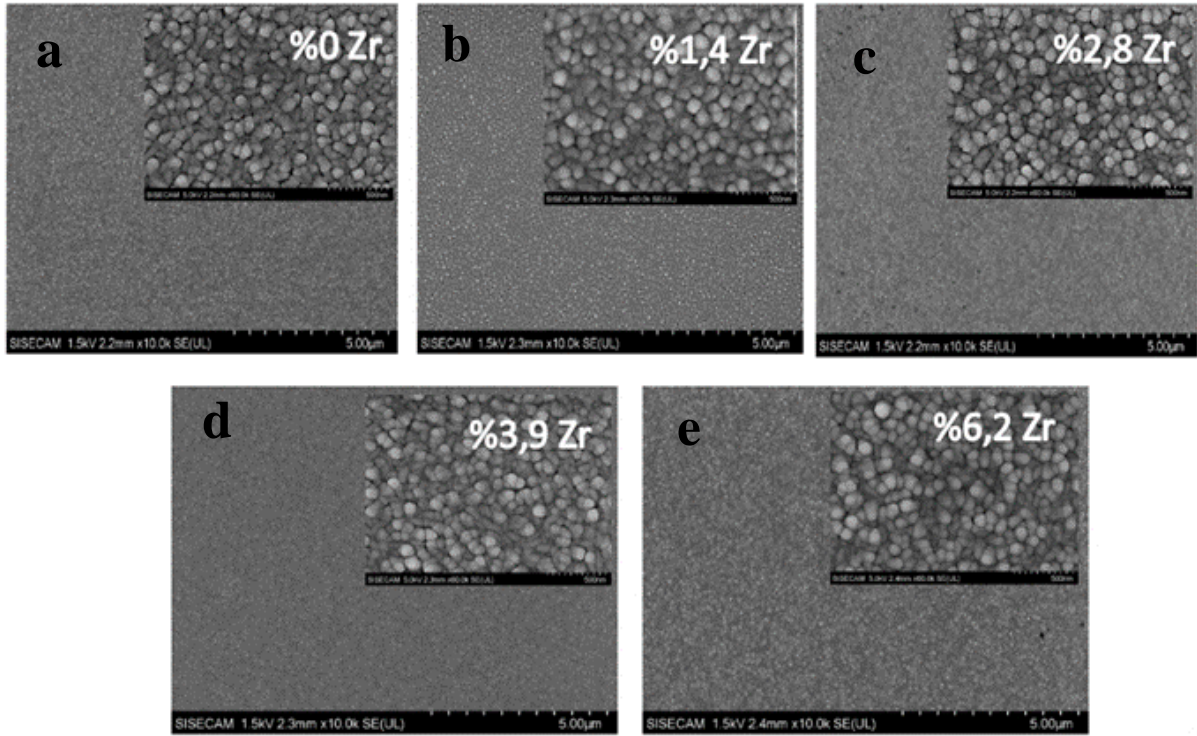
- 10 W güç ile katkılanan örnekte %Zr oranı: 1,4
- 20 W güç ile katkılanan örnekte %Zr oranı: 2,8
- 30 W güç ile katkılanan örnekte %Zr oranı: 3,9
- 40 W güç ile katkılanan örnekte %Zr oranı: 6,2 dir.

Bu sonuçlara göre, Zr plazmasının oluşması için uygulanan potansiyel farkın katkılamanın yoğunluk oranı ile doğru orantılı olduğu görülmektedir.

Çalışmadaki grafikler ve tablolar katkılama oranlarına göre verilmiştir.

### 3.1.2. SEM görüntüleri

SEM yüzey görüntüleri Şekil 3.1'de verilmiştir.

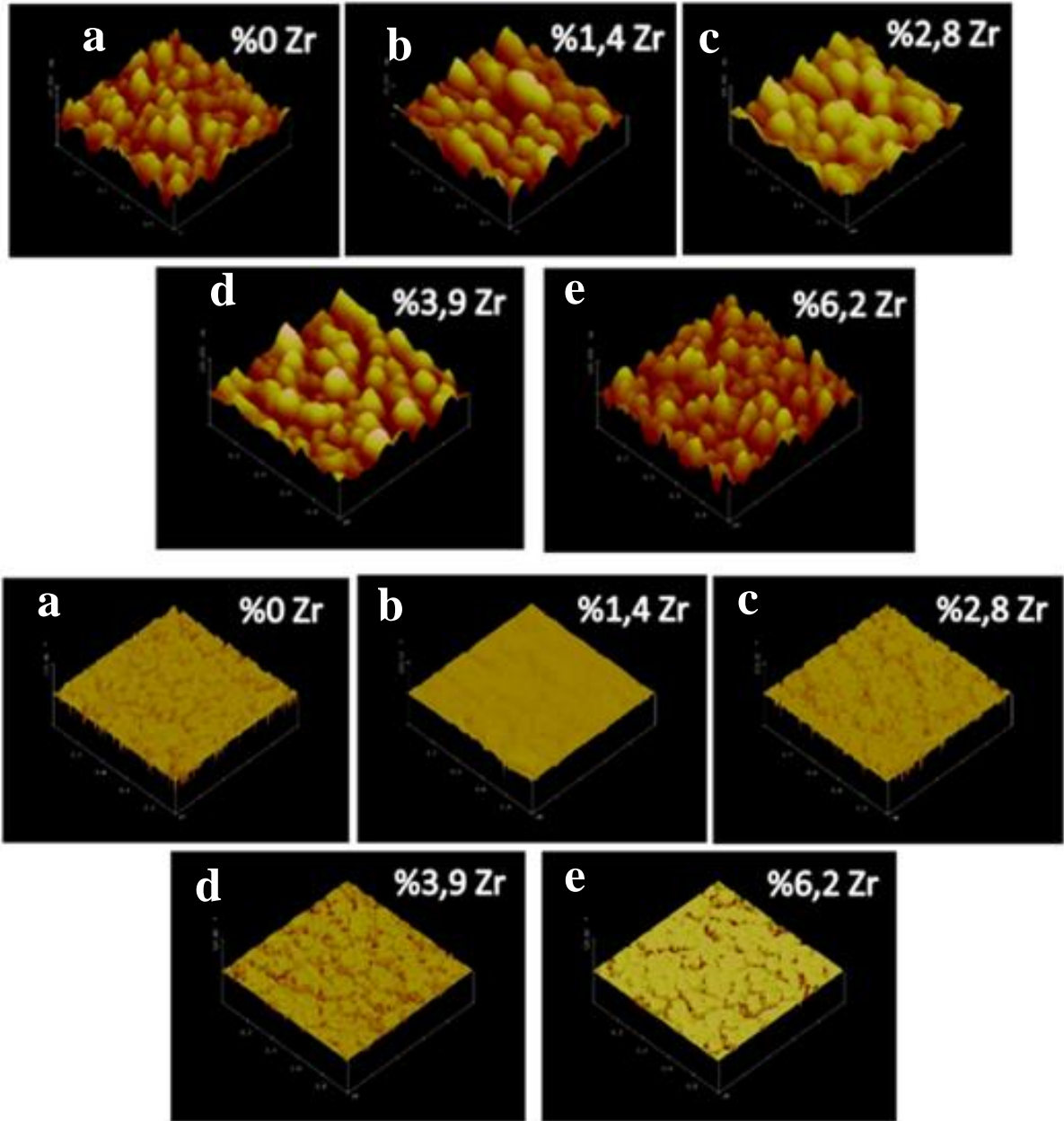


**Şekil 3.1.** Film yüzeylerinin farklı ölçeklerdeki SEM görüntüleri (katkısız WO<sub>3</sub> (a), %1,4 Zr katkılı Zr:WO<sub>3</sub> (b), %2,8 Zr katkılı Zr:WO<sub>3</sub> (c), %3,9 Zr katkılı Zr:WO<sub>3</sub> (d), %6,2 Zr katkılı Zr:WO<sub>3</sub> (e)).

SEM görüntülerine bakıldığında tüm örneklerin porozlu bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. EC ince filmlerde porozlu yapı, iyon giriş çıkışı olması açısından istenen bir durumdur.

### 3.1.3. AFM görüntüleri

AFM alınan görüntüler, Şekil 3.2’de verilmiştir.



**Şekil 3.2.** Film yüzeylerinin farklı ölçeklerdeki AFM görüntüleri görüntüleri (katkısız  $WO_3$  (a), %1,4 Zr katkıli  $Zr:WO_3$  (b), %2,8 Zr katkıli  $Zr:WO_3$  (c), %3,9 Zr katkıli  $Zr:WO_3$  (d), %6,2 Zr katkıli  $Zr:WO_3$  (e)).

SEM görüntülerinde olduğu gibi porozlu yapı AFM görüntülerinde de dikkat çekmektedir. Katkısız ve %6,2 Zr katkıli  $WO_3$  filmlerinin diğer filmlere göre daha sık ve daha küçük taneciklerden oluştuğu gözlenmiştir. %1,4, %2,8, %3,9 Zr katkıli  $WO_3$  filmlerinde boşlukların daha geniş ve porozlu yapıyı oluşturan taneciklerin daha büyük olduğu görülmektedir.

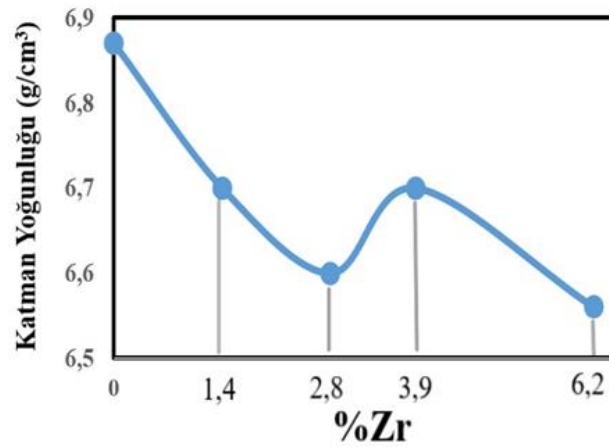
### 3.1.4. XRR sonuçları

XRR yöntemiyle katman kalınlıkları ve katman yoğunlukları tayin edilmiştir, değerler Tablo 3.2’de verilmektedir.

**Tablo 3.2.** XRR sonuçlarına göre EC ince filmlerin katman kalınlığı ve katman yoğunluğu.

Zr:WO <sub>3</sub> Filmlerinde Katkılanan Zr Oranları (%)	Katman Kalınlığı (nm)	Katman Yoğunluğu (g/cm <sup>3</sup> )
0	112,4	6,87
1,4	141,3	6,70
2,8	133,5	6,60
3,9	134,0	6,70
6,2	144,0	6,56

Katman yoğunluk değerleri 6,56-6,87 g/cm<sup>3</sup> aralığında değişkenlik göstermiş olup ve sıralama  $d_0 > d_{1,4} > d_{3,9} > d_{2,8} > d_{6,2}$  şeklindedir, grafiği Şekil 3.3’te gösterilmiştir.



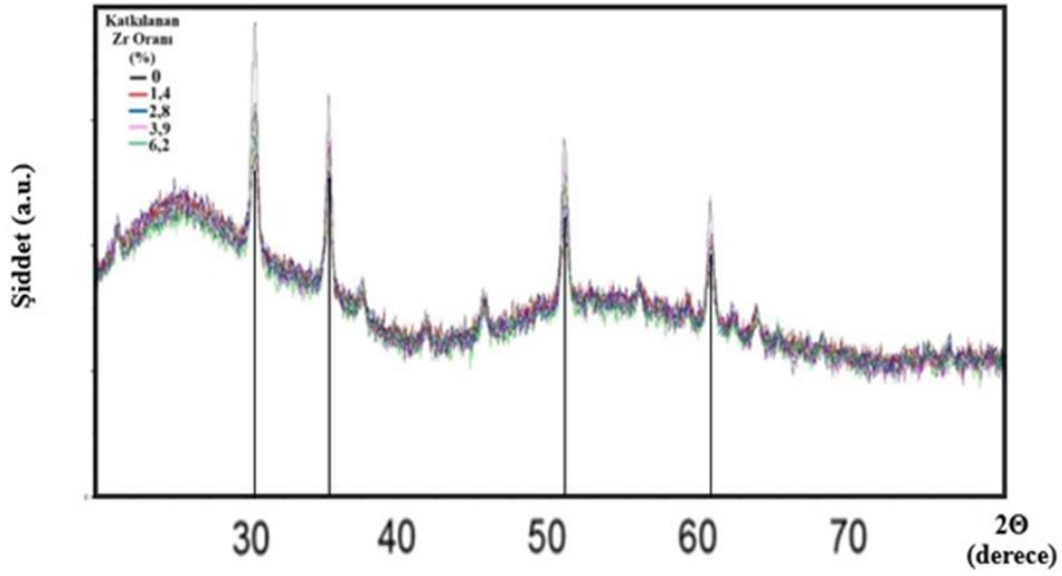
**Şekil 3.3.** Oluşturulan EC ince filmlerin katkılama oranlarına göre katman yoğunlukları.

Filmler oluşturulurken katman kalınlıklarının yaklaşık 130 nm civarı olması hedeflenmiştir. XRR sonuçlarına göre oluşan film kalınlıkları hedefe yakın değerlerdedir.

### 3.1.5. XRD sonuçları

ITO kaplı camlar üzerine oluşturulan ince filmler için kristal  $WO_3$  pikleri görülmemiştir, bu da yapının amorf olduğu anlamına gelir. Elektrokromik ince filmler teknolojisinde amorf yapıdaki  $WO_3$  kaplamalar tercih edilmektedir. Çünkü amorf yapılarda daha geniş boşluklar bulunur ve içeri iyon girmesi daha kolaydır [60, 61].

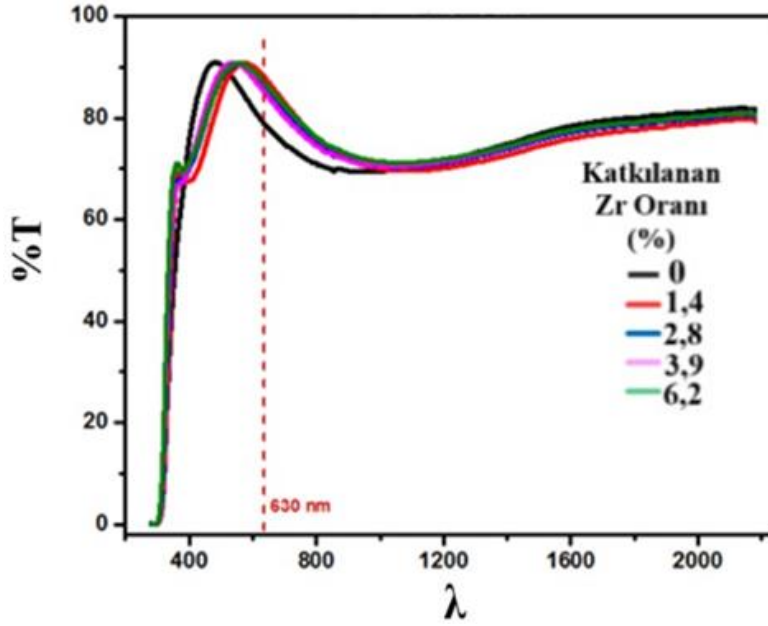
Şekil 3.4'te verilen, ince filmlerin XRD analiz sonuçlarında görülen pikler ITO'ya aittir [62].



Şekil 3.4. XRD analizinde görülen ITO pikleri.

### 3.2. Spektral (UV-Vis) ölçümler

Örneklerin ITO ince film kaplamaları elde edildikten sonra spektral ölçümleri kaydedilmiştir (Şekil 3.5). 630 nm de en az yüzde geçirgenliğe sahip örnek katkısız  $WO_3$  tür. Kaplamadan çıkan en koyu örneğin katkısız  $WO_3$  ince filmi olduğu görülmüştür. En saydam olan film ise %1,4 Zr katkılı  $WO_3$  tür.



**Şekil 3.5.** Oluşturulan EC ince filmlerin yüzde geçirgenlik-dalga boyu spektrumları.

Tablo 3.3'te filmlerin 630 nm deki %T değerleri verilmiştir. Yüzdese geçirgenlikler sırasıyla;  $T_{1,4} > T_{6,2} > T_{2,8} > T_{3,9} > T_0$  şeklindedir. Örneklerin kaplama yapıldıktan hemen sonraki yüzde geçirgenlikleri arasında büyük bir fark görülmemektedir.

**Tablo 3.3.** Kaplama ortamından çıkan filmlerin 630 nm deki geçirgenlikleri

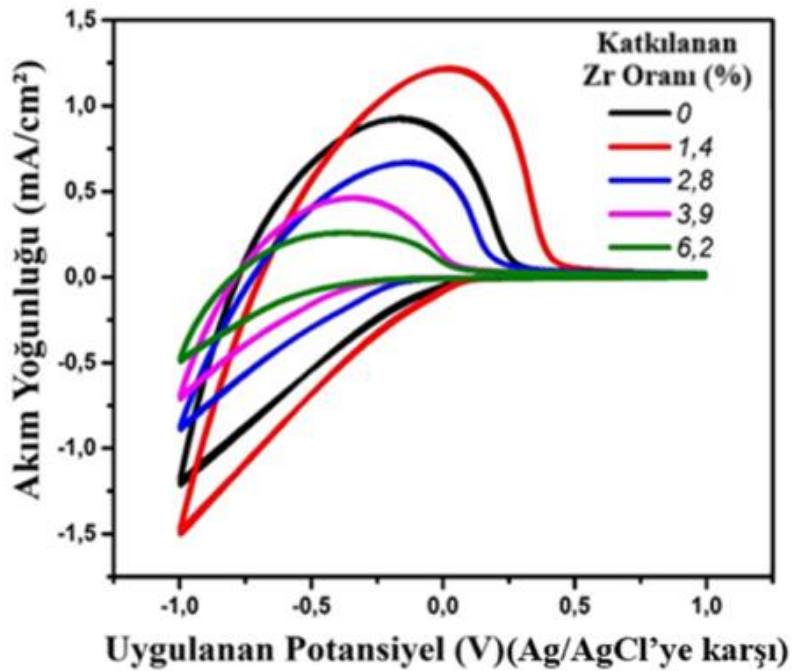
Dalga boyu ( $\lambda$ )	Katkılanan Zr oranı (%)				
	0	1,4	2,8	3,9	6,2
630	79,376	88,521	86,415	85,602	87,477

### 3.3. Elektrokromik performans ölçümleri

ITO elektrot üzerindeki elektrokromik parametrelerin tayini; önce CV, daha sonra da potansiyostatik ve SCA ölçümlerinin eş zamanlı kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Bütün EC ölçümleri için, filmlerin sıvı elektrolitle temas alanı  $1 \text{ cm}^2$  dir. Sıvı elektrolit olarak 0,3 M  $\text{LiClO}_4\text{-PC}$  kullanılmıştır.

### 3.3.1. Dönüşümlü Voltametrik (CV) ölçümler

Dönüşümlü Voltametri (CV) ölçümleri, redoks proseslerinin kararlılığını gözlemlemek için en az iki çevrim alınmıştır. Kararlı davranışlar gözlenmesinden sonra çevrim sayısı artmasına rağmen, stabil voltamogramlar elde edilmeye devam edilmiş ve yük miktarlarını değiştirmemiştir. CV ölçümlerinde -1V/+1V aralığında potansiyel taraması uygulanarak, farklı katkı oranlarına sahip filmler için pik akımları kaydedilmiştir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Sıvı elektrolit olarak 0,3 M LiClO<sub>4</sub>-PC içeren çözelti sisteminde, 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında kaydedilen, farklı katkı oranlarındaki Zr:WO<sub>3</sub> filmlerin voltamogramları.

WO<sub>3</sub> katodik renklenmiş bir malzeme olduğu için negatif potansiyelle doğru giderken, filme Li<sup>+</sup> iyonlarının girmesiyle gerçekleşen reaksiyon sonrası Li<sub>y</sub>WO<sub>3-x</sub> yapısı oluşur ve bu yapı renklidir. W<sup>5+</sup> iyonu içerir.



Pozitif potansiyelle doğru giderken, filmde Li<sup>+</sup> iyonları çıkar, WO<sub>3-x</sub> yapısı dolayısıyla W<sup>6+</sup> iyonu oluşur, film şeffaflaşır. Denklem 3.1' de reaksiyon verilmiştir.

Yukarıdaki voltamogramlar karşılaştırıldığında; akım yoğunluğu en yüksek olan film %1,4 Zr katkılı olandır, daha sonra sırasıyla katkısız WO<sub>3</sub>, %2,8 katkılı ve %3,9 Zr katkılı WO<sub>3</sub> filmleri gelmektedir. En düşük akım yoğunluğu ise %6,2 Zr katkılı örnekte görülmektedir. Bu değerler

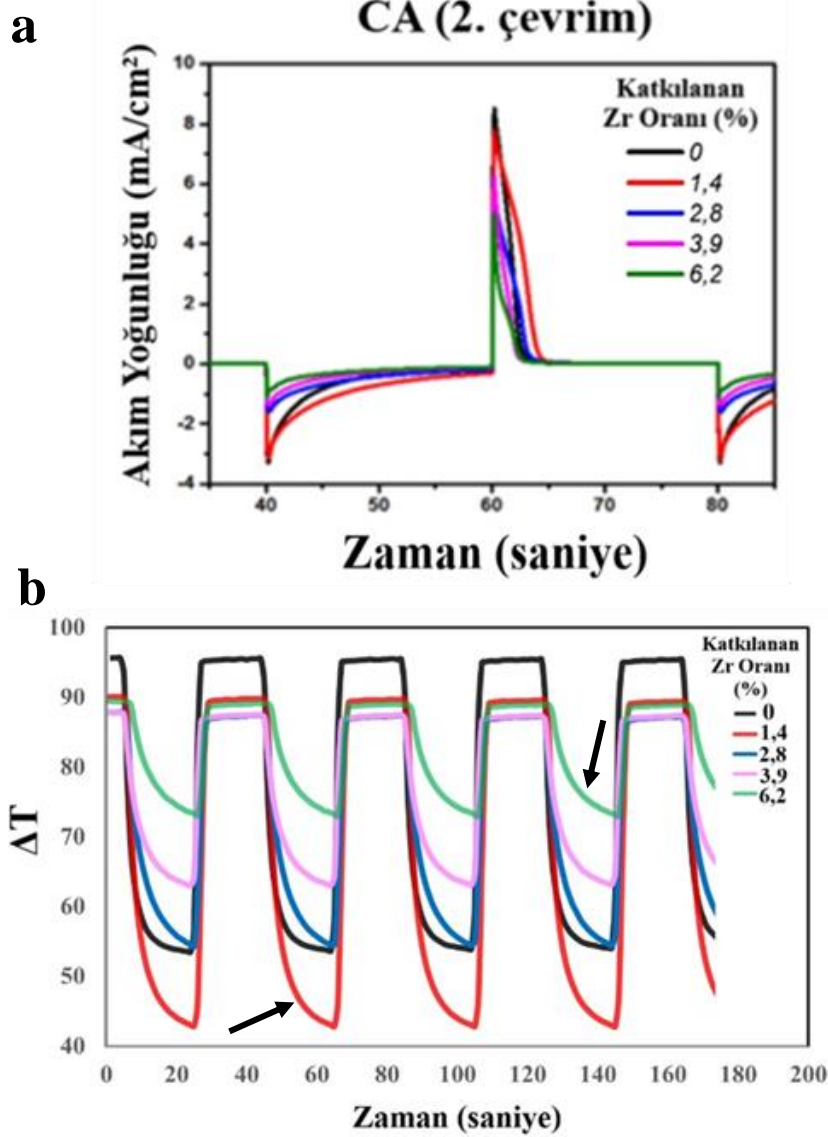
yardımı ile film içerisine giriş çıkış yapabilen yük miktarlarının, akım yoğunluğuyla doğru orantılı bir şekilde değiştiği anlaşılmıştır. Dolayısıyla en yüksek yük giriş-çıkışı %1,4 Zr katkılı WO<sub>3</sub> filmde, en düşük %6,2 Zr katkılı WO<sub>3</sub> filmde gerçekleşmiştir.

Ayrıca buradan anlaşılan bir diğer önemli hususta; katılama oranının artışıyla, katodik pik potansiyellerinin ( $E_{pc}$ ) negatif potansiyele doğru kayması şeklindedir. Özellikle potansiyel kontrollü taramanın katodik ve anodik pik potansiyelleri bölgelerinde, filmlerin renklenme ve şeffaflaşma hızlarının akım yoğunlukları ile doğru orantılı olduğu gözlenmiştir.

### **3.3.2. Kronoamperometri (CA) ve eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümler**

Yukarıda anlatılan farklı katkı oranlarına sahip filmlerin CV ölçümlerinden sonra eş zamanlı CA analizleri gerçekleştirilmiş ve UV-Vis spektral değişimleri kaydedilmiştir. -1 V/+1 V değerlerinde, yapılan elektroliz işlemi ile 630 nm’de değişen optik özellikleri spektrofotometre ile incelenmiştir. Burada uygulanan sabit potansiyeller altında, eş zamanlı spektral değişimler için her bir çevrim süresi 40 saniye olarak ayarlanmıştır. Bu filmlerin elektrokromik performansları, farklı çevrim sayıları boyunca takip edilmiş, bazı filmlerin kararlılığını tayin etmek için 600 çevrimden fazla, CA ve eş zamanlı spektral değişimler kaydedilmiştir. Dolayısıyla çevrim sayısının artmasının, elektrokromik özelliklere olan etkisi incelenmiştir. Bu durumu göstermek adına aşağıdaki şekillerde 2. çevrim (Şekil 3.7) ve 160. çevrimlerde (Şekil 3.8) CA ölçümleri ve eş zamanlı geçirgenlik ölçümleri gösterilmiştir.

Elektrokromik parametrelerin belirlenmesi için; CA grafiklerinin alan hesapları yapılarak, film yüzeylerine giriş-çıkış yapan yük miktarları bulunmuştur. UV-Vis spektral değişimlerin yardımıyla da (yüzde geçirgenlik ölçümleri), filmlerin renkli ve saydam halleri arasındaki  $\Delta T$  değerleri hesaplanmıştır. Diğer önemli elektrokromik parametreler için (optik yoğunluk, renklenme verimi, bant aralığı, çevrim ömrü) bu bulunan değerler kullanılmıştır.



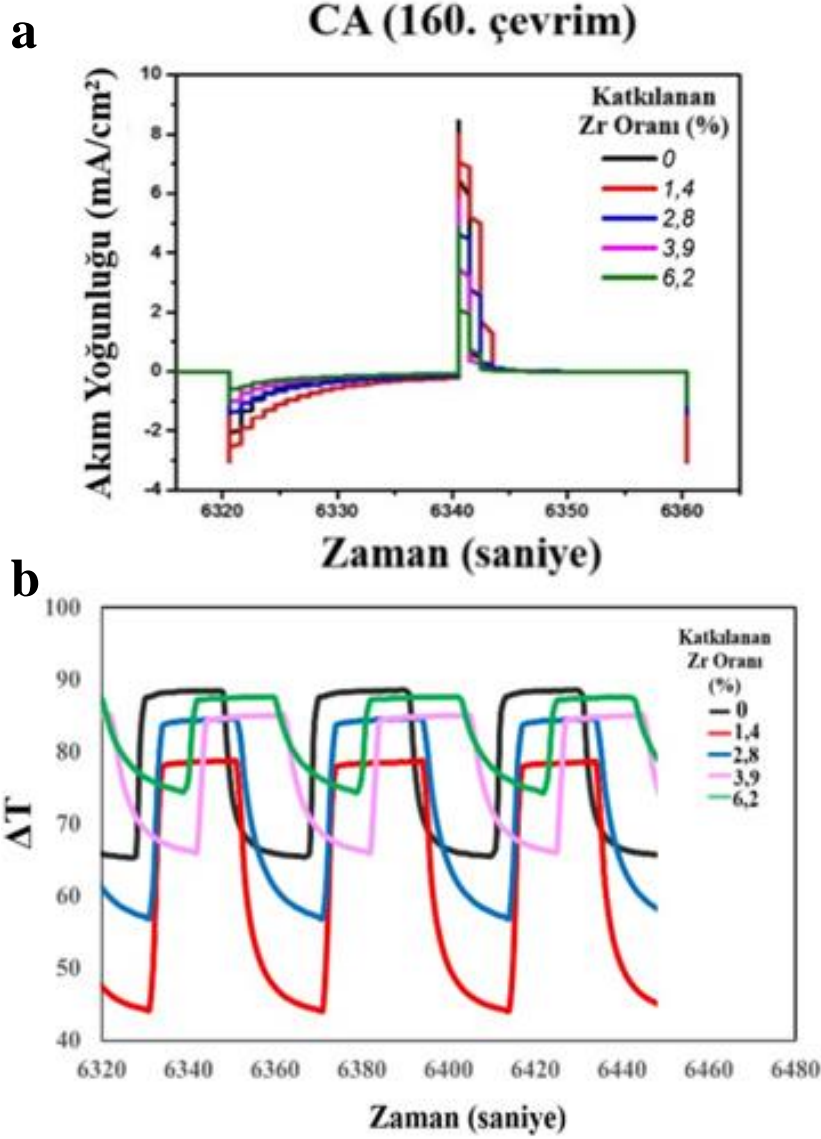
**Şekil 3.7.** Katkısız ve farklı katkılama oranlarındaki EC ince filmlerin 2. çevrimdeki CA grafikleri (a), CA ile eş zamanlı alınan 1-4 çevrim arasındaki UV-Vis spektrumları (b).

CA grafiklerine bakıldığında (a), 2. çevrimde keskin ve sivri pikler görünürken 160. çevrimde piklerin keskinliğini kaybettiği görülmüştür. Bu durum filmlerin yapısının, belirli bir sayıda CA çevriminden sonra korunamadığı olarak yorumlanabilir.

UV ölçümlerine bakıldığında;

- 2. ve 160. çevrimlerde de en hızlı reklenip şeffaflaşan filmlerin katkısız ve %1,4 Zr katkılı  $WO_3$  ince filmlerinin olduğu,
- En yüksek geçirgenlik farkı gösteren filmin 2. ve 160. çevrimlerde %1,4 Zr katkılı  $WO_3$  olurken; 2. çevrimde en yüksek ikinci geçirgenlik farkına sahip film katkısız  $WO_3$ , 160. çevrimde ise %2,8 Zr katkılı  $WO_3$  olduğu söylenebilir.

Yani katkısız  $WO_3$  ile %2,8 Zr katkılı  $WO_3$  filmleri kıyaslandığında, çevrim sayısının artmasıyla katkısız olan filmin geçirgenlik farkı daha çok azalmış, elektrokromik performansının düştüğü görülmüştür.



**Şekil 3.8.** Katkısız ve farklı katkılama oranlarındaki EC ince filmlerin 160. çevrimdeki CA grafikleri (a), CA ile eş zamanlı alınan 158-160 çevrim arasındaki UV ölçümleri (b).

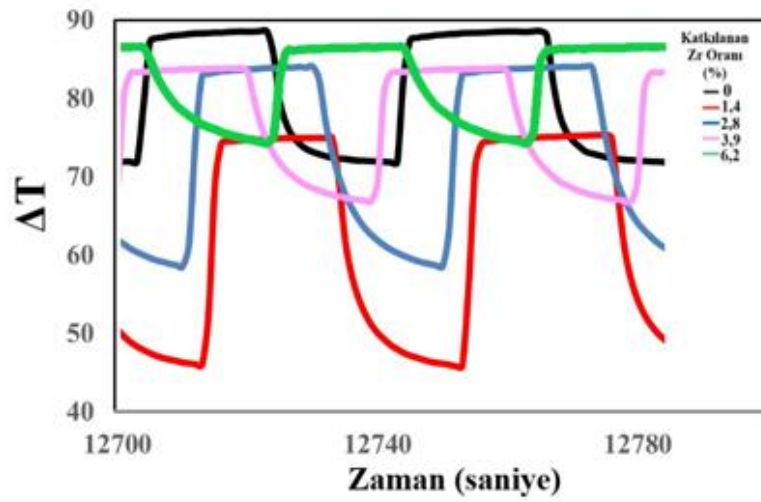
Şekil 3.8 (a)'da Zr:WO<sub>3</sub> filmlerinin zamana bağlı akım yoğunluğu eğrileri verilmiştir. Zr oranı %1,4'ten %6,2 oranına arttığında zamana bağlı olarak yük yoğunluğunda azalma gözlenmektedir. Yani yüksek katkı oranlarında katkılama yapılan malzeme, katkılanan malzemenin yapısına zarar vermeye, yapı içerisinde kümelenmeye ve WO<sub>3</sub> yapısında tungstenin yerine geçmeye başlamaktadır. Bu durumda yapı içerisine giren-çıkan yük miktarında azalma

gözlenmektedir. Literatürden de bildiğimiz üzere düşük katkı oranlarında filmler elektrokromik olarak daha verimli çalışmaktadır [63-65].

160. çevrimdeki UV ölçümlerinde %3,9 ve %6,2 Zr katkılı filmlerin renklenme sürelerinin uzadığı ve  $\Delta T$  değerlerinin oldukça düştüğü görülmüştür.

Bütün örneklere bakıldığında filmlerin renklenme sürelerinin (en düşük geçirgenliğe kadar) saydamlaşma sürelerinden (en yüksek geçirgenlik) daha uzun olduğu sonucu çıkarılabilir.

### CA (320. Çevrim) ile eş zamanlı geçirgenlik ölçümü



Şekil 3.9. CA ile eş zamanlı alınan 319-320. çevrim arasındaki UV ölçümleri.

320. çevrime gelindiğinde %1,4 ve %2,8 Zr katkılı örneklerin elektrokromik özelliklerini koruduğu Şekil 3.9'daki UV grafiğinde gösterilmiştir. Diğer filmlerin  $\Delta T$  değerlerinde büyük oranda düşüş vardır. Çevrim sayısının artması en az %1,4 ve %2,8 Zr katkılı örnekleri etkilemiştir.

Çevrimlere göre katkısız ve farklı oranlarda Zr katkılı  $WO_3$  filmlerinin sayısal elektrokromik değerlendirmeleri Elektrokromik Performans Hesaplamaları'nda verilmiştir.

### 3.4. Elektrokromik Performans Parametrelerinin Hesaplanması

#### 3.4.1. Filme giriş-çıkış yapan yük miktarlarının ( $Q_{in}$ - $Q_{out}$ ) hesaplanması

Yük miktarlarının belirlenmesi, ince filmlerin CA grafiklerinin alanları alınarak Denklem 1.8'e göre yapılmıştır. Tablo 3.4'te filmlere giren ( $Q_{in}$ ) ve çıkan ( $Q_{out}$ ) yükler mC cinsinden

bulunmaktadır. Çevrim sayısı arttıkça bütün filmlere giren-çıkan yük miktarlarında azalma olduğu görülmektedir.

**Tablo 3.4.** CA ölçümlerine göre farklı çevrimlerde filmlere giriş-çıkış yapan yük miktarı.

%Zr oranı	Kronoamperometri (1 V)	
	$Q_{in}$ (mC)	$Q_{out}$ (mC)
<b>2. çevrim</b>		
0	11,58	11,79
1,4	17,63	17,87
2,8	9,90	10,09
3,9	6,50	6,70
6,2	4,64	4,86
<b>160. çevrim</b>		
0	7,94	8,19
1,4	15,07	15,31
2,8	8,49	8,76
3,9	5,05	5,34
6,2	3,8	4,08
<b>320. çevrim</b>		
0	5,5	4,81
1,4	13,74	13,95
2,8	7,86	8,14
3,9	4,56	4,86
6,2	3,61	3,90

CA grafiklerinden hesaplanan filmlere giren-çıkan yük miktarları Şekil 3.6 daki CV eğrileri ile uyumludur.

Tablo 3.4 de Zr:WO<sub>3</sub> filmlerinin uzun dayanım ölçümlerinden elde edilen sonuçlar verilmiştir. Bu sonuçlar ışığında görüldüğü üzere düşük katkı oranında (% 1,4) en yüksek yük giriş-çıkışı gözlenmiştir. Katkısız örneğe göre daha iyi elektrokromik performans göstermiştir.

### 3.4.2. Yüzde Geçirgenlik farklarının ( $\Delta T$ ) hesaplanması

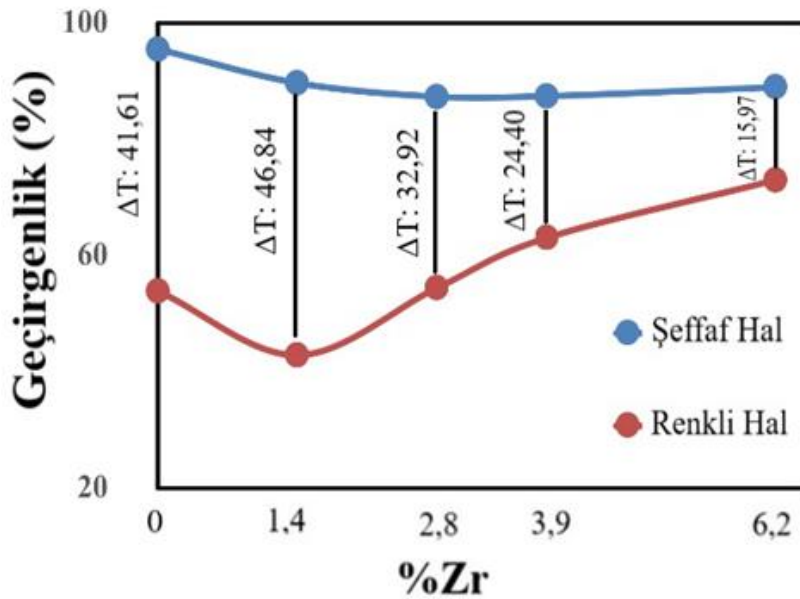
Yüzde geçirgenlik farkı elektrokromik ince filmler için en önemli parametrelerden biridir. Renk kontrastının ölçüsü olan bu  $\Delta T$  değerinin yüksek olması, bazı elektrokromik cihazlar için oldukça istenilir bir durumdur.

Yapılan çalışmada, CA ile eş zamanlı spektrofotometri ölçümlerinde 630 nm de en yüksek ve en düşük geçirgenlik değerleri alınarak farkları hesaplanmıştır.

2. Çevrimde iyi performansı gösteren filmler sırasıyla,  $\Delta T_{1,4} > \Delta T_0 > \Delta T_{3,9} > \Delta T_{2,8} > \Delta T_{6,2}$  şeklindedir. Şekil 3.10'da filmlerin 2. çevrimdeki geçirgenlik farkı grafiği verilmiştir.

160. çevrimde katkısız  $WO_3$  filminin geçirgenlik farkının neredeyse yarı yarıya düştüğü görülmektedir ( $\Delta T_0 = 22,93$ ). %1,4 Zr katkılı  $WO_3$  filmi yine en yüksek geçirgenlik farkına sahiptir ( $\Delta T_{1,4} = 34,47$ ).

320. Çevrime gelindiğinde ise %1,4 ve %2,8 Zr katkılı  $WO_3$  filmleri iyi EC performanslarını sürdürmeye devam etmişlerdir. ( $\Delta T_{1,4} = 29,17$ ,  $\Delta T_{2,8} = 25,43$ )



Şekil 3.10. Filmlerin 2. çevrimde saydam-renkli haldeki geçirgenlikleri ve geçirgenlik farkı.

Tablo 3.5 ile filmlerin 2., 160. ve 320. çevrimlerindeki saydam ve renkli durumlardaki geçirgenlikleri ile hesaplanan  $\Delta T$  değerleri özetlenmiştir.

**Tablo 3.5.** Eş zamanlı CA ölçüleriyle yapılan, farklı çevrimlerdeki geçirgenlik ölçümleri ve hesaplanan saydam-renkli durumlardaki yüzde geçirgenlik farkları ( $\Delta T$ ).

Zr (%)	630 nm		Geçirgenlik Farkı
	$T_b$	$T_c$	$\Delta T$
<b>2. çevrim</b>			
0	95,52	53,91	41,61
1,4	89,7	42,86	46,84
2,8	87,36	54,44	32,92
3,9	87,45	63,05	24,4
6,2	88,98	73,01	15,97
<b>160. çevrim</b>			
0	88,48	65,55	22,93
1,4	78,6	44,13	34,47
2,8	84,58	56,9	27,68
3,9	85,03	66,13	18,9
6,2	87,57	74,36	13,21
<b>320. çevrim</b>			
0	88,57	71,85	16,72
1,4	75,24	46,07	29,17
2,8	84,06	58,63	25,43
3,9	83,86	66,98	16,88
6,2	86,57	74,29	12,28

Filmlerin saydam haldeki geçirgenlikleri birbirlerine yakinken, renklendiklerinde bütün çevrimlerde en koyu renge (en düşük geçirgenlik) sahip olan film, %1,4 Zr katkılı olmaktadır.

%2,8, %3,9, %6,2 Zr katkılı örneklerde 160 ve 320. çevrimler arasında çok fazla  $\Delta T$  düşüşü yaşanmamasına karşın %3,9 ve %6,2 Zr katkılı örneklerin  $\Delta T$  değerlerinin çok küçük olmasından dolayı elektrokromik açıdan çevrim ömrünün verimli olduğu söylenemez. %2,8 Zr katkılı örnek için 320. çevrimde  $\Delta T=25,43$  tür. Bu geçirgenlik farkı uzun çevrimler çalışan elektrokromik ince filmler için iyi sayılabilir. 320. çevrimde en yüksek  $\Delta T$  değeri %1,4 Zr katkılı örneğe aittir ( $\Delta T=29,17$ ).

### 3.4.3. Optik yoğunluk ( $\Delta OD$ ) ve renklenme veriminin (CE) hesaplanması

Bu parametreleri hesaplariken giriş kısmında verilen Denklem 3.2 ve Denklem 3.3 kullanılmıştır. Optik yoğunluk saydam-renkli durumlardaki geçirgenliklerin birbirine oranına, renklenme verimi ise optik yoğunluk ve filme giren yük miktarına bağlıdır.

$$\triangleright \Delta OD = \ln[T_b(\lambda)/T_c(\lambda)] \quad (3.2)$$

$$\triangleright CE_\lambda = (\Delta OD)_\lambda/Q_i \quad (3.3)$$

Optik yoğunluk ve renklenme verimi değerleri hesaplanmıştır (Tablo 3.6). Bu değerlerin grafikleri Şekil 3.11’de verilmiştir.

**Tablo 3.6.** Oluşturulan ince filmlerin 2, 160 ve 320. Çevrimlerdeki optik yoğunlukları ve renklenme verimleri.

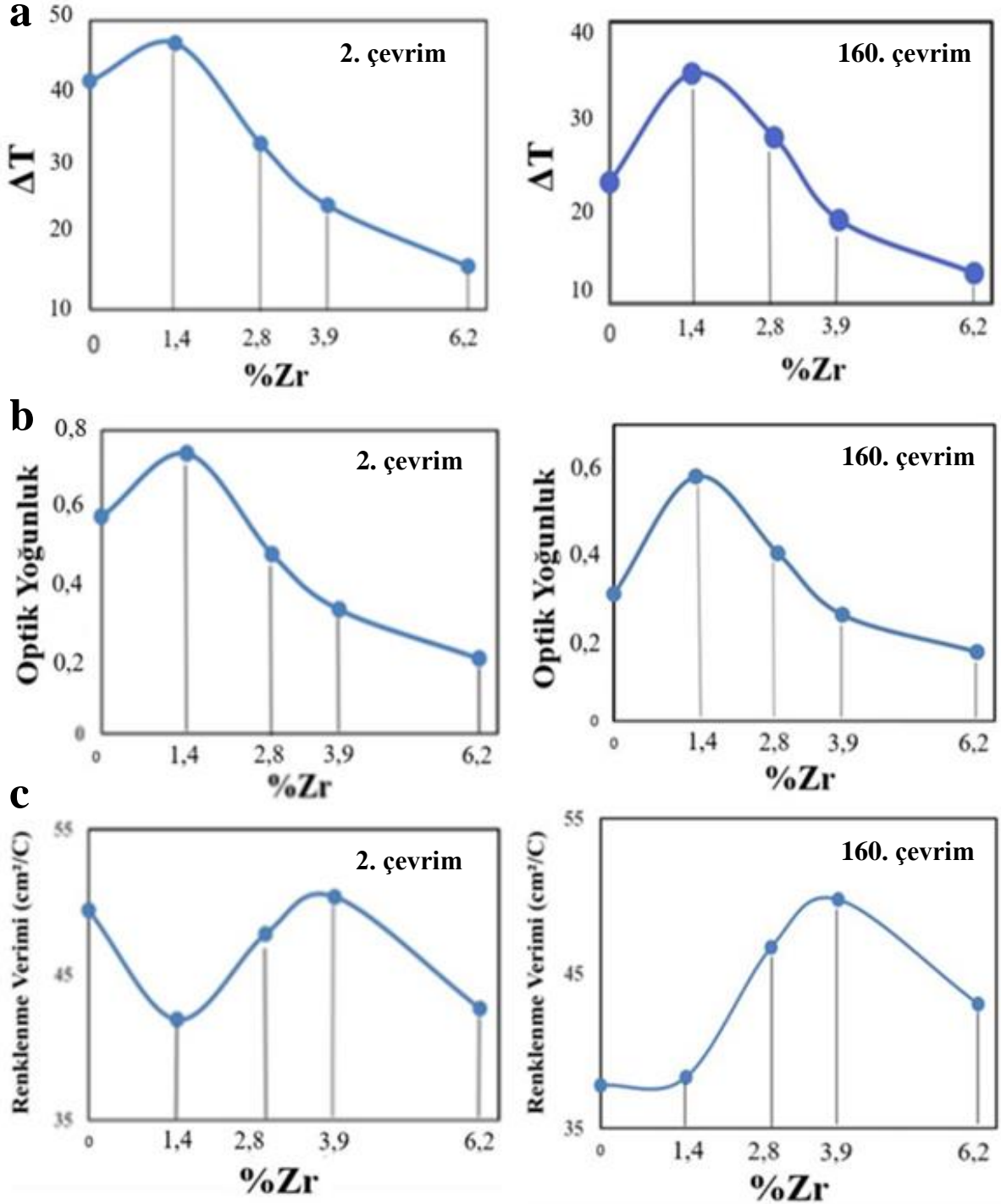
Zr (%)	Optik yoğunluk	Renklenme verimi (cm <sup>2</sup> /C)
<b>2. çevrim</b>	$\Delta OD$ (630 nm)	CE (630 nm)
0	0,57	49,40
1,4	0,74	41,89
2,8	0,47	47,77
3,9	0,33	50,33
6,2	0,20	42,63
<b>160. çevrim</b>		
0	0,30	37,78
1,4	0,58	38,30
2,8	0,40	46,69
3,9	0,25	49,78
6,2	0,16	43,03
<b>320. çevrim</b>		
0	0,21	38,04
1,4	0,49	35,70
2,8	0,36	45,84
3,9	0,22	49,29
6,2	0,15	42,38

Aşağıdaki şekile bakıldığında  $\Delta T$  ve optik yoğunlukların doğru orantılı olduğu görülmektedir. 2. çevrim ve 160. çevrime bakıldığında en yüksek  $\Delta T$  ve  $\Delta OD$  değerine %1,4 Zr katkılı WO<sub>3</sub> sahiptir. İkinci sırada 2. çevrimde katkısız WO<sub>3</sub> varken, 160. çevrimde ikinci olarak en iyi değerlere sahip film %2,8 Zr katkılı WO<sub>3</sub> olmuştur.

Renklenme verimi grafiğine bakıldığında en düşük renklenme verimini %1,4 Zr katkılı WO<sub>3</sub> göstermiştir. Renklenme verimi, filme giren yük başına optik yoğunluk demektir. %1,4 Zr

katkılı filme giren yük miktarı diğer filmlere göre fazladır, bu sebeple renklenme verimi düşük çıkmıştır.

Renklenme verimi en yüksek olan film %3,9 Zr katkılı WO<sub>3</sub> olmuştur.



Şekil 3.11. İnce filmlerin 2. Çevrimdeki ve 160. çevrimdeki elektrokromik performansları: Geçirgenlik farkı (a), optik yoğunluk (b), renklenme verimi (c).

#### 3.4.4. Bant aralığının ( $E_g$ ) hesaplanması

Zr katkılama oranlarına göre bant aralıkları Tauc Plot tekniğine göre hesaplanmıştır.

Hazırlanan ince filmlerin yüzde geçirgenlik davranışları UV-VIS Spektroskopi yöntemiyle incelenmiştir. Filmlerin yasak enerji bant aralıklarını öğrenmek için denklem 3.4'te gösterilen Tauc-Plot yönteminden yararlanılmıştır.

$$\alpha = \beta/h\nu(h\nu - E_g)^n \quad (3.4)$$

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = \beta(h\nu - E_g) \quad (3.5)$$

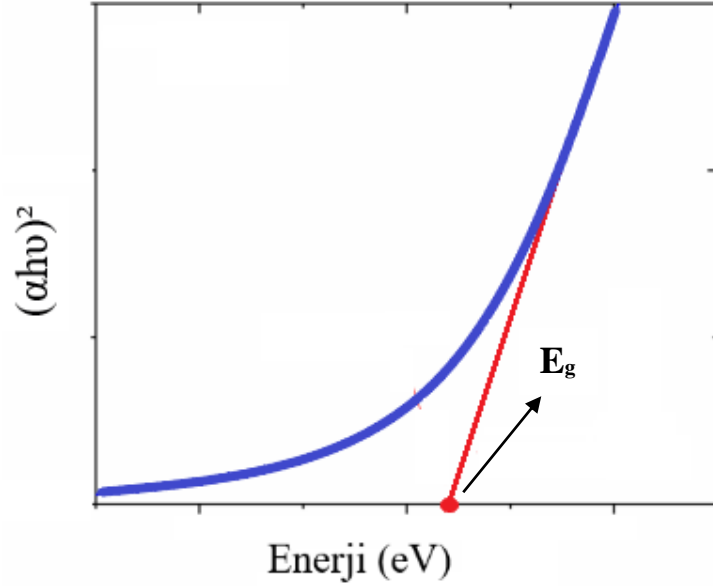
Tauc-Plot denkleminde;

- $\alpha$  absorpsiyon katsayısı,
- $\beta$  sabit katsayı,
- $h$  Plank sabiti,
- $\nu$  frekans,
- $E_g$  bant aralığı,
- $n$  geçiş modu kuvvet faktörünü ifade etmektedir.

Örneklerin geçişleri direk geçişli bant aralığı hesabına göre yapıldığı için  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  eksenini  $(\alpha h\nu)^2$  şekline dönüştürmüştür.

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (3.6)$$

Yukarıdaki denklemlerdeki ifadeler; E, h,  $\nu$ , c ve  $\lambda$  sırasıyla enerji, Plank sabiti, frekans, ışık hızı ve dalga boyu simgeleridir. Denklem 3.4 ve denklem 3.5'ten yararlanılarak x eksenini formüldeki enerji (E) parametresine bağlı, y eksenini ise  $(\alpha h\nu)^2$  şeklinde çizdirilmiştir. Oluşan eğrinin eğiminin x eksenini kestiği yer,  $E_g$  değerini vermektedir [66].



**Şekil 3.12.** Bant aralığının Tauc Plot tekniğine göre hesaplanması.

Bant aralığı, malzemelerin ışık absorbe ve yansıtma özellikleri üzerinde de önemli bir etkiye sahiptir.  $\text{WO}_3$  bant aralığı  $E_g = 2,60 - 3,25$  eV (n tipi) arasındadır ve yarı iletkenler için önemli bir değerdir [50]. Yalıtkan malzemelerde bant aralıkları çok geniştir, yalıtkan malzemeler elektrokromik ince filmlerde tercih edilmez.

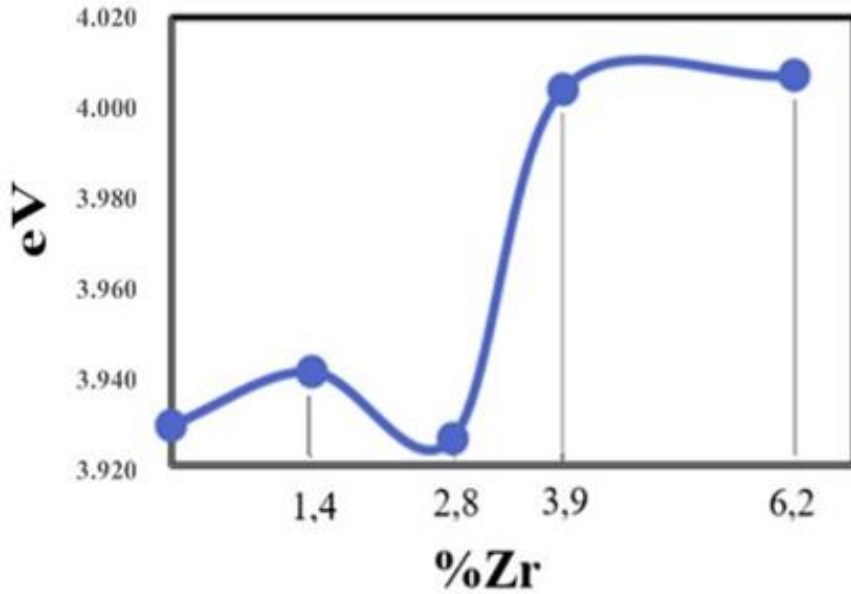
En düşük katkılı filmin (%1,4 Zr) katkısız filminden daha geniş bant boşluğu olduğu, yüksek katkılı filmlerin (%3,9 Zr ve %6,2 Zr) bant boşluklarının diğer filmlerinkinden büyük olduğu görülmektedir (Tablo 3.7).

**Tablo 3.7.** Oluşturulan ince filmlerin bant aralıkları ( $E_g$ ).

Zr (%)	eV
0	3,929
1,4	3,941
2,8	3,926
3,9	4,004
6,2	4,007

Bu verilere bakılarak Zr katkılama oranının artmasının (%3,9 ve %6,2) bant aralığını az da olsa genişlettiği söylenebilir. Ancak %2,8 Zr katkılı filmin bant aralığı en düşük olarak bulunmuştur. Bunun sebebi ince film yapılarının amorf olması olabilir. Ayrıca XRD karakterizasyonlarında kristal WO<sub>3</sub> pikleri görülmemiştir. Görülen pikler ITO saydam iletken tabakaya aittir.

Şekil 3.13'e bakıldığında valans (değerlik) bandı ve iletim bandı arasındaki en yüksek enerji aralığına sahip filmler %3,9 ve %6,2 Zr katkılı WO<sub>3</sub> filmleridir. %2,8 Zr katkılı örnek ise en düşük enerji aralığına sahiptir. Katkısız örneğin enerji aralığı %2,8 katkılı örneğin enerji aralığına yakın bir değerdedir. En düşük katkılı olan (1,4) örneğin ise katkısız ve 2,8 katkılı örnekten daha yüksek fakat 3,9 ve 6,2 katkılı örneklerden daha düşük enerji aralığına sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 3.13. Enerji aralığı değerleri grafiği.

Bu çalışmadaki elektrokromik sonuçlarla birleştirildiğinde Zr:WO<sub>3</sub> filmlerinin iyi elektrokromik performans sergilemeleri için ideal bant boşluğu 3,926-3,941 eV değerleri arasında olmalıdır.

### 3.4.5. En iyi performans gösteren filmlerin çevrim ömürlerinin incelenmesi

Bütün elektrokromik parametreler incelendiğinde ve özellikle 320. çevrimdeki giriş-çıkış yapan yük miktarları ile  $\Delta T$  değerlerine bakıldığında beş farklı katkılama oranındaki ince filmlerden en iyi ve en uzun elektrokromik performans gösteren filmler %1,4 Zr katkılı ve %2,8 Zr katkılı WO<sub>3</sub> ince filmleri olmuştur.

Şekil 3.14'te en iyi elektrokromik performansları iki filmin 600. çevrimdeki geçirgenlik ölçümleri (a-b) ve 1-600 çevrim arası çevrim sayılarına göre değişen  $\Delta T$  değerlerinin grafikleri verilmiştir (c-d).

Her iki film de 600. çevrimde yaklaşık %25 geçirgenlik farkına sahiptir.

- %1,4 Zr katkılı  $\text{WO}_3$  filminin 600. çevrimde yaklaşık olarak geçirgenliği:

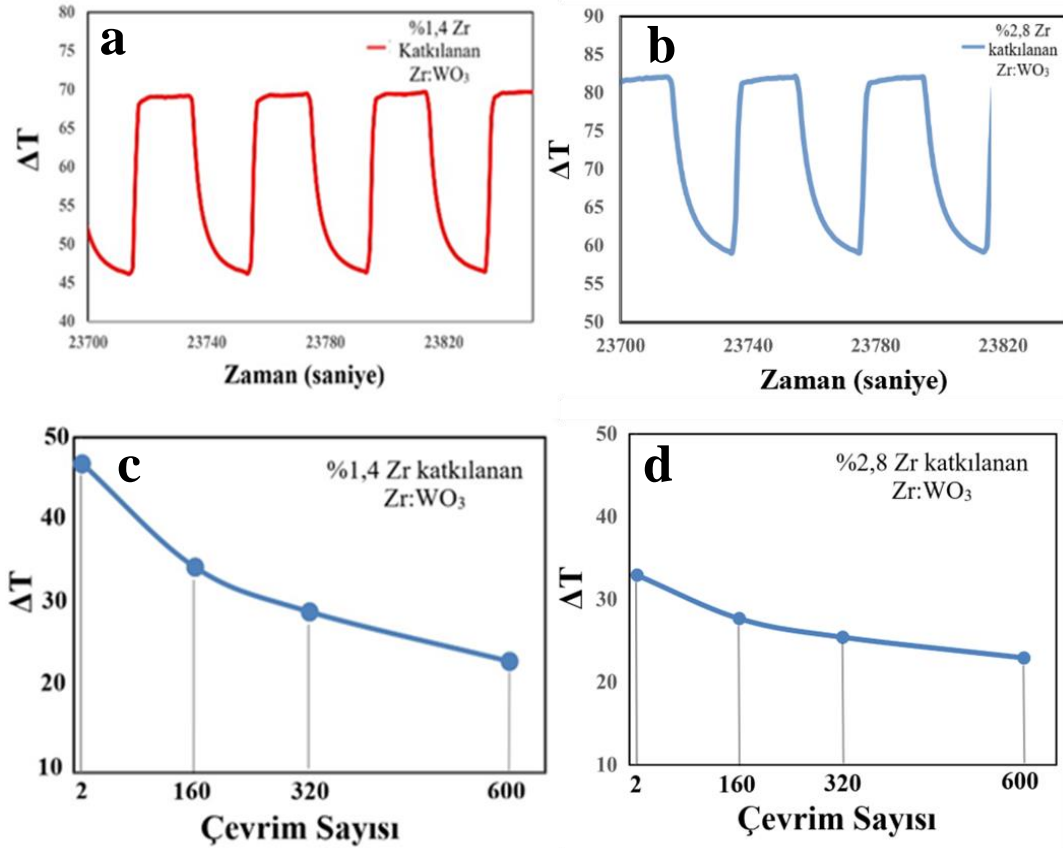
$$T_c = \%45$$

$$T_b = \%70$$

- %2,8 Zr katkılı  $\text{WO}_3$  filminin 600. çevrimde yaklaşık olarak geçirgenliği:

$$T_c = \%57$$

$$T_b = \%82$$



Şekil 3.14. 600. Çevrimde % 1,4 Zr katkılı  $\text{Zr:WO}_3$  (a), % 2,8 Zr katkılı  $\text{Zr:WO}_3$  (b), 2-600. çevrimler arası % 1,4 Zr katkılı  $\text{Zr:WO}_3$  (c) ve % 2,8 Zr katkılı  $\text{Zr:WO}_3$  (d) için geçirgenlik farkları.

Düşük katkılama oranlarındaki  $\text{Zr:WO}_3$  elektrokromik ince filmlerinin yüksek çevrim sayılarında elektrokromik özelliklerini kaybetmediği söylenebilir.

#### 4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, katkısız WO<sub>3</sub> filmi ve farklı katkılama oranlarında Zr:WO<sub>3</sub> filmleri elde edilmiştir. Bu filmlerin morfolojik ve yapısal özellikleri, XRR, XRD, SEM, AFM teknikleriyle aydınlatılmıştır. Farklı katkılama oranlarının, optik ve elektrokromik performanslarına olan etkisi araştırılmıştır. Bu tez çalışmasının en önemli amaçlarından biri, elektrokromik özellikleri ve yaşam ömrü açısından literatürdeki diğer çalışmalara kıyasla, yüksek performanslı katodik renklenen akıllı cihazlara yönelik malzeme hedefine ulaşmaktır.

Magnetron sıçratma yöntemiyle %50 oksijen, %50 argon gazı olan ortamda 45 W güçte Tungsten metal hedefi kullanılarak katkısız WO<sub>3</sub> filmi oluşturulmuştur. Ayrıca 45 W Tungsten metal hedefi ile aynı anda Zr metal hedefi 10 W, 20 W, 30 W, 40 W güçlerde yakılarak Zr:WO<sub>3</sub> katkılı filmleri oluşturulmuştur. Bütün filmlerin kalınlıkları birbirine yakın olup yaklaşık 130 nm civarındadır. Örneklerin Zirkonyum oranları sırasıyla %1,4, %2,8, %3,9 ve %6,2 olup SEM-EDS yöntemiyle belirlenmiştir. XRR sonuçlarına göre filmlerin katman yoğunlukları 6,56-6,87 g/cm<sup>3</sup> aralığındadır. Literatürdeki çalışmalarda porozlu yapıya sahip filmlerde daha iyi iyon giriş çıkışı olduğu görülmektedir. Yüzey görüntülerine bakıldığında çalışmada oluşturulan bütün filmler porozlu yapıya sahiptir. XRD ölçümünde sadece ITO pikleri gözlemlenmiş olup, buradan Zr:WO<sub>3</sub> filmlerinin amorf yapıda olduğu yorumlanmıştır.

Bu doğrultuda oluşturulan bu filmlerin optik ve elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Elektrokimyasal ölçümler, 0,3 M LiClO<sub>4</sub>-PC sıvı elektrolit çözeltisi içerisinde referans elektrot olarak Ag/AgCl, karşıt elektrot olarak Pt, çalışma elektrodu olarak kaplamalı camlar üç elektrotlu sistemi kullanılarak yapılmıştır. Elektrokromik performanslarının belirlenmesi amacıyla bu ince filmlerin; CV ve eş zamanlı CA ölçümleri belirlenmiştir. CV ölçümleriyle sistemin elektrokimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, CV ile CA ölçümlerine temel oluşturan faradic ve non-faradic bölgeler, her bir katkılama oranı için belirlenmiştir. Filmlerin CA voltamogramları ve spektral değişimleri verilerine bakılarak filmlere iyon giriş-çıkış yapan yük miktarları ve bu veriler kullanılarak optik yoğunluk, renklenme verimi, bant aralığı gibi elektrokromik parametreler hesaplanmıştır. Eş zamanlı spektroeletrokimyasal çalışmalara göre renklenme ve saydamlaşma zamanlarında filmlerin geçirgenlik farkları kıyaslanmıştır. Filmlerin uzun çevrimlerdeki (160. çevrim, 320. çevrim, 600. çevrim) performansları ölçülüp hangi filmin kaç çevrimde kararlılığını kaybettiği, hangi filmin daha uzun ömürlü olduğu gözlemlenmiştir.

Örneklerin kaplama ortamından ilk çıktıkları anda 630 nm de yüzde geçirgenlikleri sırasıyla  $T_{1,4} > T_{6,2} > T_{2,8} > T_{3,9} > T_0$  şeklinde belirlenmiştir.

2. çevrimde filmlerin geçirgenlik farkı, giren-çıkan yük miktarları ve optik yoğunluk sıralaması aynı olup  $\Delta T_{1,4} > \Delta T_0 > \Delta T_{3,9} > \Delta T_{2,8} > \Delta T_{6,2}$  sıralaması şeklinde iken 160. çevrimde %2,8 Zr katkılı  $WO_3$  katkısız  $WO_3$ 'ten daha iyi elektrokromik performans sergilemeye başlamıştır.

En yüksek renklenme verimini %3,9 Zr katkılı  $WO_3$ , en düşük renklenme verimini %1,4 Zr katkılı  $WO_3$  göstermiştir.

Bant aralıkları Tauc Plot tekniğiyle hesaplanmış, valans bandı ve iletim bandı arasındaki en düşük enerji aralığına sahip olan film %2,8 Zr katkılı  $WO_3$ , en yüksek enerji aralığına sahip filmlerin %3,9 ve %6,2 Zr katkılı  $WO_3$  filmleri olduğu ve Zr: $WO_3$  filmlerinin iyi elektrokromik performans sergilemesi için en ideal bant aralığının 3,926-3,941 eV değerleri arasında olması gerektiği belirlenmiştir.

%6,2 Zr içeren numune en yüksek katkılamaya sahip olup tüm filmler arasında renklenme performansı en düşük film olmuştur.

İkinci en yüksek katkılamaya sahip %3,9 Zr içeren film de elektrokromik performans açısından katkısız ve düşük katkılı numunelere kıyasla oldukça geride kalmıştır.

Çalışmalarda en iyi performansı gösteren %1,4 Zr katkılı  $WO_3$  ve %2,8 Zr katkılı  $WO_3$  filmleri için CA ile eş zamanlı 600. çevrime kadar geçirgenlik ölçümleri alınmış ve  $\Delta T$  değerleri yaklaşık %25 olarak filmler çalışmaya devam etmişlerdir.

Yapılan bu çalışma, Zr: $WO_3$  filmleri için düşük katkılama oranlarında çalışılmasının, ince filmlerin verimliliğini ve çevrim ömrünü arttırdığını ortaya koyar nitelikte olup bu tez çalışmasının çıktılarını literatüre katkı sağlayacaktır.

Gelecekteki çalışmalarda elektrokromik olarak iyi performans gösteren filmler (%1,4 ve %2,8 Zr katkılı  $WO_3$ ), daha uzun çevrimler çalıştırılıp filmlerin yaşam ömürleri incelenebilir.

## REFERANSLAR

1. Park, Y.J., et al., Enhanced electrochromic properties of Ag-incorporated WO<sub>3</sub> nanocomposite thin films. *Ceramics International*, 2023.
2. Tang, Y., et al., Study on electrochemical ion behavior and electrochromic properties of NiO thin films prepared by magnetron sputtering with different oxygen levels. *Thin Solid Films*, 2023. 769: p. 139754.
3. Wu, S., et al., Applications of thermochromic and electrochromic smart windows: Materials to buildings. *Cell Reports Physical Science*, 2023: p. 101370.
4. Granqvist, C.G., Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices. *Thin Solid Films*, 2014. 564: p. 1-38.
5. G V, A.R., et al., Structural and electrochemical studies of WO<sub>3</sub> coated TiO<sub>2</sub> nanorod hybrid thin films for electrochromic applications. *Optik*, 2023. 277: p. 170694.
6. Sharma, R., et al., Synthesis and characterization of WO<sub>3</sub> based thin film electrode material for electrochromic device. *Materials Today: Proceedings*, 2023. 78: p. 895-899.
7. Park, Y.J., et al., Structure and electrochromic properties of WO<sub>3</sub> thin films by direct current, pulsed direct current, and radio frequency magnetron sputtering from metallic and ceramic targets. *Thin Solid Films*, 2022. 763: p. 139596.
8. Wang, F., et al., Preparation and electrochromic properties of NiO and ZnO-doped NiO thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2022. 151: p. 106986.
9. Mak, A.K., et al., Effect of Al doping on the electrochromic properties of WO<sub>3</sub> thin films. *Thin Solid Films*, 2022. 751: p. 139241.
10. Arslan, M., et al., Fast electrochromic response and high coloration efficiency of Al-doped WO<sub>3</sub> thin films for smart window applications. *Ceramics International*, 2021. 47(23): p. 32570-32578.
11. Evecan, D., O. Gurcuoglu, and E.O. Zayim, Electrochromic device application of tungsten oxide film with polymer electrolytes. *Microelectronic Engineering*, 2014. 128: p. 42-47.
12. Granqvist, C.G., Chapter 24 - Inorganic Non-Oxide Electrochromic Materials, in *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, C.G. Granqvist, Editor. 1995, Elsevier Science B.V.: Amsterdam. p. 421-430.
13. Ozer, N. and C.M. Lampert, Electrochromic characterization of sol-gel deposited coatings. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1998. 54(1): p. 147-156.

14. Ozkan Zayim, E., et al., Sol–gel deposited nickel oxide films for electrochromic applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008. 92(2): p. 164-169.
15. Monk, P.M.S., Chapter 3 - Electrochromism and electrochromic materials for displays, in *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, H. Singh Nalwa, Editor. 2001, Academic Press: Burlington. p. 105-159.
16. Carpi, F. and D. De Rossi, Colours from electroactive polymers: Electrochromic, electroluminescent and laser devices based on organic materials. *Optics & Laser Technology*, 2006. 38(4): p. 292-305.
17. Pehlivan, E., F.Z. Tepehan, and G.G. Tepehan, Effect of TiO<sub>2</sub> mixtures on the optical, structural and electrochromic properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2005. 87(1): p. 317-322.
18. Pehlivan, E., F.Z. Tepehan, and G.G. Tepehan, Comparison of optical, structural and electrochromic properties of undoped and WO<sub>3</sub>-doped Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films. *Solid State Ionics*, 2003. 165(1): p. 105-110.
19. Patil, P.R., S.H. Pawar, and P.S. Patil, The electrochromic properties of tungsten oxide thin films deposited by solution thermolysis. *Solid State Ionics*, 2000. 136-137: p. 505-511.
20. Granqvist, C.G., E. Avendaño, and A. Azens, Electrochromic coatings and devices: survey of some recent advances. *Thin Solid Films*, 2003. 442(1): p. 201-211.
21. Bakacak, P.K., S. Tüzemen, and C. Kocabaş, New practical device structure for graphen-based electrochromic devices. *Optical Materials*, 2021. 122: p. 111675.
22. Stangl, E., S. Proyer, and B. Hellebrand, Properties of laser-deposited TmBaSrCu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> thin films. *Physica C: Superconductivity*, 1995. 243(1): p. 69-75.
23. Li, N., et al., Silicon Chemical Vapor Deposition Process Using a Half-Inch Silicon Wafer for Minimal Manufacturing System. *Physics Procedia*, 2013. 46: p. 230-238.
24. Tejedor, P. and J.M. Olson, Silicon purification by the Van Arkel-De Boer technique using a Cu<sub>3</sub>Si:Si composite alloy source. *Journal of Crystal Growth*, 1988. 89(2): p. 220-226.
25. Lian, Y., et al., Thermal shock performance of CVD tungsten coating at elevated temperatures. *Journal of Nuclear Materials*, 2014. 455(1): p. 371-375.
26. Gallet, J., et al., Experimental measurement of dislocation density in metallic materials: A quantitative comparison between measurements techniques (XRD, R-ECCI, HR-EBSD, TEM). *Materials Characterization*, 2023. 199: p. 112842.

27. Atak, G. and Ö.D. Coşkun, Effects of anodic layer thickness on overall performance of all-solid-state electrochromic device. *Solid State Ionics*, 2019. 341: p. 115045.
28. Atak, G. and Ö.D. Coşkun, Annealing effects of NiO thin films for all-solid-state electrochromic devices. *Solid State Ionics*, 2017. 305: p. 43-51.
29. G V, A.R., et al., Thickness dependent tungsten trioxide thin films deposited using DC magnetron sputtering for electrochromic applications. *Materials Today: Proceedings*, 2022.
30. Cordeiro, A., et al., New bladed habit of hexadecanoic-acid crystals observed by SEM combined with XRD, FT-IR and Raman studies. *Vibrational Spectroscopy*, 2020. 111: p. 103174.
31. Golinejad, S. and M.H. Mirjalili, Fast and cost-effective preparation of plant cells for scanning electron microscopy (SEM) analysis. *Analytical biochemistry*, 2020. 609: p. 113920.
32. Granqvist, C.G., E. Avendano, and A. Azens, Electrochromic coatings and devices: survey of some recent advances. *Thin Solid Films*, 2003. 442(1-2): p. 201-211.
33. Park, J.-I., et al., Chemical and morphological characterization by SEM–EDS of PM2.5 collected during winter in Ulaanbaatar, Mongolia. *Atmospheric Environment*, 2023. 303: p. 119752.
34. Singh, G.K., et al., Elemental analysis and characterization of vermilion and lipstick sample using SEM-EDS. *Materials Today: Proceedings*, 2023.
35. Atak, G. and Ö.D. Coşkun, LiNbO<sub>3</sub> thin films for all-solid-state electrochromic devices. *Optical Materials*, 2018. 82: p. 160-167.
36. Mardare, C.C. and A.W. Hassel, Review on the versatility of tungsten oxide coatings. *physica status solidi (a)*, 2019. 216(12): p. 1900047.
37. Pehlivan, İ.B., et al., Electrochromic devices with polymer electrolytes functionalized by SiO<sub>2</sub> and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn nanoparticles: Rapid coloring/bleaching dynamics and strong near-infrared absorption. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014. 126: p. 241-247.
38. Sonavane, A.C., et al., Simple and rapid synthesis of NiO/PPy thin films with improved electrochromic performance. *Electrochimica Acta*, 2010. 55(7): p. 2344-2351.
39. Portier, J., et al., Thermodynamic correlations and band gap calculations in metal oxides. *Progress in Solid State Chemistry*, 2004. 32(3): p. 207-217.

40. Tauc, T., P. Kubelka, and F. Munk, Information, S.; Tauc, T. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. *J. Phys. Chem. Lett*, 2018. 9: p. 6814-6817.
41. Tumuluri, A., K.L. Naidu, and K.J. Raju, Band gap determination using Tauc's plot for  $\text{LiNbO}_3$  thin films. *Int. J. ChemTech Res*, 2014. 6(6): p. 3353-3356.
42. Coulter, J.B. and D.P. Birnie III, Assessing Tauc plot slope quantification: ZnO thin films as a model system. *physica status solidi (b)*, 2018. 255(3): p. 1700393.
43. Shan, F., et al., Blueshift of near band edge emission in Mg doped ZnO thin films and aging. *Journal of Applied Physics*, 2004. 95(9): p. 4772-4776.
44. Coşkun, Ö.D., S. Demirel, and G. Atak, The effects of heat treatment on optical, structural, electrochromic and bonding properties of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015. 648: p. 994-1004.
45. Sorar, I., et al., Durability and rejuvenation of electrochromic tungsten oxide thin films in  $\text{LiClO}_4$ -propylene carbonate viscous electrolyte: Effect of Ti doping of the film and polyethylene oxide addition to the electrolyte. *Solid State Sciences*, 2023. 137: p. 107127.
46. Orman, E.B., et al., Novel 2,6-dimethoxyphenoxy alpha substituted phthalocyaninato metal complexes: Electrochemistry, In situ spectroelectrochemistry and oxygen electrocatalysis. *Synthetic Metals*, 2022. 290: p. 117139.
47. Yang, L., Z. Liu, and K. Yao. Optical properties and electrochromic performance tungsten trioxide thin films doped with terbium prepared by magnetron sputtering deposition. in *2nd International Symposium on Advanced Optical Manufacturing and Testing Technologies: Advanced Optical Manufacturing Technologies*. 2006. SPIE.
48. Peng, M.-D., et al., Electrochemical stability properties of titanium-doped  $\text{WO}_3$  electrochromic thin films. *Surface Engineering*, 2017. 33(4): p. 305-309.
49. Karuppasamy, K.M. and A. Subrahmanyam, Results on the electrochromic and photocatalytic properties of vanadium doped tungsten oxide thin films prepared by reactive dc magnetron sputtering technique. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008. 41(3): p. 035302.
50. Madhavi, V., et al., Effect of molybdenum doping on the electrochromic properties of tungsten oxide thin films by RF magnetron sputtering. *Ionics*, 2014. 20: p. 1737-1745.
51. Wu, C.-M., et al., Recent advances in tungsten-oxide-based materials and their applications. *Frontiers in Materials*, 2019. 6: p. 49.

52. Han, W., Q. Shi, and R. Hu, Advances in electrochemical energy devices constructed with tungsten oxide-based nanomaterials. *Nanomaterials*, 2021. 11(3): p. 692.
53. Shakoury, R., et al., Optical properties and morphology analysis of hexagonal WO<sub>3</sub> thin films obtained by electron beam evaporation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021. 32(1): p. 798-805.
54. González-Borrero, P., et al., Optical band-gap determination of nanostructured WO<sub>3</sub> film. *Applied Physics Letters*, 2010. 96(6): p. 061909.
55. Granqvist, C.G., *Handbook of inorganic electrochromic materials*. 1995: Elsevier.
56. Green, S., *Electrochromic nickel–tungsten oxides: optical, electrochemical and structural characterization of sputter-deposited thin films in the whole composition range*. 2012, Acta Universitatis Upsaliensis.
57. Bange, K., *Colouration of tungsten oxide films: A model for optically active coatings*. *Solar energy materials and solar cells*, 1999. 58(1): p. 1.
58. Koçak, D.A. and Ş.B. TÜRKER, Diş hekimliğinde zirkonyum. *Atatürk Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi*, 2006. 2006(1): p. 41-45.
59. Ayrancı, B. Zirkonia (zirkon toprağı) analizlerinde hızlı bir ayrıştırma (dekompozisyon) metodu. *MTA Dergisi* (109), 1989. p. 141-145.
60. Granqvist, C.G., *Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review*. *Solar energy materials and solar cells*, 2007. 91(17): p. 1529-1598.
61. Ozkan, E., et al., Comparison of electrochromic amorphous and crystalline tungsten oxide films. *Solar energy materials and solar cells*, 2003. 79(4): p. 439-448.
62. Vieira, N.C.S., et al., Indium tin oxide synthesized by a low cost route as SEGFET pH sensor. *Materials Research*, 2013. 16: p. 1156-1160.
63. Wang, W.Q., et al., Niobium doped tungsten oxide mesoporous film with enhanced electrochromic and electrochemical energy storage properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019. 535: p. 300-307.
64. Madhavi, V., et al. Structural, Optical, and Electrochromic Properties of Pure and Mo-Doped WO<sub>3</sub> Films by RF Magnetron Sputtering. in *Conference Papers in Science*. 2013. Hindawi.
65. Arslan, M., et al., Fast electrochromic response and high coloration efficiency of Al-doped WO<sub>3</sub> thin films for smart window applications. *Ceramics International*, 2021. 47(23): p. 32570-32578.

66. Hassanien, A.S. and A.A. Akl, Influence of composition on optical and dispersion parameters of thermally evaporated non-crystalline  $\text{Cd}_{50}\text{S}_{50-x}\text{Se}_x$  thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015. 648: p. 280-290.

**Tez Çıktıları:*****Proje:***

Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (BAPKO) tarafından FYL-2022-10659 proje kodu ile desteklenmiştir.

***Bildiri:***

GİRAY, C., Orman, E. B., Özkaya, A. R. (2022) Zirconium Doped Tungsten Oxide Thin Films Coated By Magnetron Sputtering Method and Their Detailed Electrochromic Performance. 9<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Nanotechnology for Next Generation, 22-24 September 2022, (Page: 207-208) Ankara (poster bildirisi).

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	: Ceren GİRAY
Doğum Yeri ve Tarihi	: İstanbul, 1993
Yabancı Dil	: İngilizce
E-posta	: cereng22@gmail.com

### Öğrenim Durumu

Derece	Bölüm/Program	Üniversite/Enstitü	Mezuniyet Yılı
Lisans	FEF Kimya	Uludağ Üniversitesi	2018
Yüksek Lisans	Kimya Bölümü Fizikokimya ABD	Marmara Üniversitesi	

### İş Deneyimi

Yıl	Kurum	Görevi
2019 – 2021	Özel Sektör	Proje Stajyeri
2021 –	Özel Sektör	Uzman