

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATI ELEKTROKROMİK CİHAZ TASARIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Dilek EVECAN

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Fizik Mühendisliği Programı

OCAK 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATI ELEKTROKROMİK CİHAZ TASARIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Dilek EVECAN
(509081117)**

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Fizik Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Esra ÖZKAN ZAYİM

OCAK 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509081117 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Dilek EVECAN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**KATI ELEKTROKROMİK CİHAZ TASARIMI**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Esra ÖZKAN ZAYİM**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Demet KAYA AKTAŞ**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **16 Aralık 2011**

Savunma Tarihi : **24 Ocak 2012**

Annem Ayşe Serpil Evecan'a,

ÖNSÖZ

Bu çalışmada çok büyük emeği geçen, bilgi ve deneyimleri ile yol göstererek bana her zaman her konuda yardımcı olan çok değerli tez danışmanım sayın hocam Doç. Dr. Esra ÖZKAN ZAYİM'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca deneyimlerini aktararak yardımlarını ve desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen sayın hocam Dr. İbrahim TÜRHAN'a çok teşekkür ederim.

Laboratuvarını kullanma olanağı sağlayan sayın hocam Prof. Dr. Fatma Zehra TEPEHAN'a çok teşekkür ederim.

Bunun yanı sıra elektrokimya alanındaki deneyimleriyle yardımlarını eksik etmeyen İpek ÖSKEN'e çok teşekkür ederim.

Hayatımın her alanında bana destek olan çok değerli ailem; sevgili anneannem Perihan GÖRGÜN'e, ağabeyim Serkan EVECAN'a ve tek başına verdiği emeklerle benim bu günlere gelmemi sağlayan ve desteğiyle benim her zaman yanımda olan canım annem Ayşe Serpil EVECAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2012

Dilek EVECAN

Fizik Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
SEMBOL LİSTESİ.....	xix
ÖZET.....	xxi
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	5
2.1 İnce Film Optiği	5
2.1.1 Soğurucu ortam	5
2.1.2 Saydam ortamda ışığın yansınması ve geçirmesi	6
2.1.3 Absorblayıcı bir ortamın yüzeyinden yansıma	10
2.1.4 Tek bir filmde ışığın yansınması ve geçişi (toplama metodu)	12
2.2 İnce Film Kaplama Yöntemleri.....	16
2.2.1 Sol-jel yöntemi.....	17
2.2.1.1 Daldırma yöntemi	19
2.3 Filmlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar	20
2.3.1 Atomik kuvvet mikroskopu (AFM)	20
2.3.2 Taramalı elektron mikroskopu (SEM)	21
2.3.3 Enerji saçılım spektroskopisi (EDS).....	22
2.3.4 X-ışınları difraktometresi (XRD).....	23
2.3.5 NKD analizör	24
2.3.6 UV görünür bölge spektroskopisi	25
2.3.7 Dönüşümlü voltametri (CV)	26
2.4 Elektrokromizm.....	27
2.4.1 Sistem tasarımları.....	30
2.4.1.1 Tümü organik elektrokromik cihaz.....	30
2.4.1.2 Organik elektrolitli inorganik elektrokromik cihaz.....	31
2.4.1.3 Tümü katı elektrokromik cihaz	32
2.4.2 Sıvı elektrokromik cihaz	33
2.4.3 Katı elektrokromik cihaz.....	34
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	37
3.1 Taşıyıcıların Kesilmesi ve Temizlenmesi	37
3.2 Filmlerin Hazırlanması.....	37
3.2.1 Tungsten oksit solünün ve filmlerinin hazırlanması	38
3.2.2 Vanadyum oksit solünün ve filmlerinin hazırlanması	39
3.3 Hazırlanan Filmlerin Yapısal Analizleri	40
3.3.1 AFM ölçümleri.....	40

3.3.1.1 Tungsten oksit filmlerinin AFM ölçümleri	40
3.3.1.2 Vanadyum oksit filminin AFM ölçümleri.....	41
3.3.2 SEM ölçümleri	42
3.3.2.1 Tungsten oksit filmlerinin SEM ölçümleri.....	42
3.3.2.2 Vanadyum oksit filmlerinin SEM ölçümleri	44
3.3.3 EDS ölçümleri	45
3.3.3.1 Tungsten oksit filmlerinin EDS ölçümleri	45
3.3.3.2 Vanadyum oksit filmlerinin EDS ölçümleri.....	46
3.3.4 XRD ölçümleri	47
3.3.4.1 Tungsten oksit filmlerinin XRD ölçümleri	47
3.3.4.2 Vanadyum oksit filmlerinin XRD ölçümleri.....	48
3.4 Elektrolitlerin Hazırlanması	48
3.4.1 Sıvı elektrolitlerin hazırlanması	49
3.4.2 Katı elektrolitlerin hazırlanması.....	49
3.5 Tungsten Oksit Filminin Optik Ölçümü.....	52
3.6 Sıvı Elektrokromik Cihaz Ölçümleri.....	52
3.6.1 LiClO ₄ /PC sıvı elektrolitindeki ölçümler	53
3.6.1.1 Tungsten oksit filmlerin elektrokimyasal ve optik ölçümleri	53
3.6.1.2 Vanadyum oksit filmlerin elektrokimyasal ve optik ölçümleri.....	56
3.6.2 NaClO ₄ /PC sıvı elektrolitindeki ölçümler	59
3.6.2.1 Tungsten oksit filmlerin elektrokimyasal ve optik ölçümleri	59
3.6.2.2 Vanadyum oksit filmlerin elektrokimyasal ve optik ölçümleri.....	61
3.6.3 CsClO ₄ /PC sıvı elektrolitindeki ölçümler	64
3.6.3.1 Tungsten oksit filmlerin elektrokimyasal ve optik ölçümleri	64
3.6.3.2 Vanadyum oksit filmlerin elektrokimyasal ve optik ölçümleri.....	66
3.6.4 Sıvı elektrokromik cihazlar	69
3.6.4.1 LiClO ₄ /PC, NaClO ₄ /PC ve CsClO ₄ /PC sıvı elektrolit içinde vanadyum oksit filmleri	70
3.6.4.2 LiClO ₄ /PC, NaClO ₄ /PC ve CsClO ₄ /PC sıvı elektrolit içinde tungsten oksit filmleri	72
3.7 Katı Elektrokromik Cihaz Tasarımı ve Ölçümleri	74
3.7.1 PAMPSA elektroliti ile yapılmış katı EC cihaz ve ölçümleri	75
3.7.2 LiClO ₄ jel elektroliti ile yapılmış katı EC cihaz ve ölçümleri	78
3.7.3 NaClO ₄ jel elektroliti ile yapılmış katı EC cihaz ve ölçümleri	81
3.7.4 CsClO ₄ jel elektroliti ile yapılmış katı EC cihaz ve ölçümleri.....	84
3.7.5 LiClO ₄ , NaClO ₄ ve CsClO ₄ jel elektrolitleri ile hazırlanan katı elektrokromik cihazlar.....	86
4. SONUÇLAR	89
KAYNAKLAR.....	93
ÖZGEÇMİŞ.....	97

KISALTMALAR

CV	: DönüŖümlü Voltametri
UV	: Ultraviyole
ITO	: İndiyum Kalay Oksit (indium tin oxide)
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
SEM	: Taramalı Elektrom Mikroskobu
EDS	: Enerji Saçılım Spektroskopisi
XRD	: X-Işınları Difraktometresi
EC	: Elektrokromik
KEC	: Katı Elektrokromik Cihaz
PC	: Propilen Karbonat
PMMA	: Poli(metil metakrilat)

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1 : Tungsten oksit filmelere ait EDS sonuçları.....	46
Çizelge 3.2 : Vanadyum oksit filmelere ait EDS sonuçları.....	46
Çizelge 3.3 : Vanadyum oksit filmlerinin LiClO ₄ /PC, NaClO ₄ /PC ve CsClO ₄ /PC içindeki difüzyon katsayı değerleri.....	71
Çizelge 3.4 : Tungsten oksit filmlerinin LiClO ₄ /PC, NaClO ₄ /PC ve CsClO ₄ /PC içindeki difüzyon katsayı değerleri.....	73

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Periyodik tabloda elektrokromik özellik gösteren inorganik malzemeler (elektrokromik özellik gösteren elementler içi taralı kutuda verilmiştir). 2	2
Şekil 2.1 : Sınır bölgesindeki gelen, geçen ve yansıyan EM dalga. 7	7
Şekil 2.2 : Bir filme gelen ışığın çoklu yansıma ve geçişleri. 13	13
Şekil 2.3 : İnce film hazırlama yöntemleri. 16	16
Şekil 2.4 : Sol-jel yöntemi. 18	18
Şekil 2.5 : Daldırma yönteminin aşamaları. 19	19
Şekil 2.6 : Atomik kuvvet mikroskopunun şematik yapısı..... 21	21
Şekil 2.7 : Taramalı elektron mikroskopunun (SEM) şematik görünümü..... 22	22
Şekil 2.8 : Enerji saçılım spektroskopisinin (EDS) şematik yapısı. 23	23
Şekil 2.9 : X-ışınının kristal kafesinden saçılması ve Bragg yasası. 23	23
Şekil 2.10 : Toz x-ışınları kırınımı ölçümü. 24	24
Şekil 2.11 : NKD cihazının şematik görünümü. 25	25
Şekil 2.12 : Tek ışınlı UV-görünür bölge spektrofotometresinin şematik yapısı. 25	25
Şekil 2.13 : Tipik dönüşümlü voltametri (CV) eğrisi. 26	26
Şekil 2.14 : Optiksel aktif ince filmler ile yapılan cihazların üç farklı çeşidinin (Termokromik, Fotokromik, Elektrokromik) şematik gösterimi. Burada 1 camı, 2 optiksel aktif kaplamayı, 3 ve 5 elektrotları ve 4 elektroliti göstermektedir. 29	29
Şekil 2.15 : Anodik ve katodik renklenme. 30	30
Şekil 2.16 : Çözücü malzeme ile çalışan elektrokromik cihazın temel yapısı..... 31	31
Şekil 2.17 : Çoklu katmanlı elektrokromik cihazın temel bileşenleri. 31	31
Şekil 2.18 : Yansıtıcı tümü katı elektrokromik cihazın içerdiği katodik olarak renklenen çalışma ve sayıcı elektrodunun şematik gösterimi. Yansıtıcı aktif malzemeler arasına konmuştur. 32	32
Şekil 2.19 : Asimetrik yansıtıcı tümü katı elektrokromik cihazın içerdiği anodik olarak renklenen çalışma ve sayıcı elektrodunun şematik gösterimi. Yansıtıcı arka elektrodu olarak da kullanılır. 33	33
Şekil 2.20 : Sıvı elektrokromik cihaz yapısı. 33	33
Şekil 2.21 : Katı elektrokromik cihazın yapısı. 35	35
Şekil 3.1 : Tungsten oksit solünün hazırlanma aşaması. 38	38
Şekil 3.2 : Vanadyum oksit solünün hazırlanma aşaması..... 39	39
Şekil 3.3 : Tungsten oksit filmlerinin AFM ölçümleri. 40	40
Şekil 3.4 : 100°C, 200°C ve 500°C’de ısıl işlem görmüş vanadyum oksit filmlerinin AFM görüntüleri. 41	41
Şekil 3.5 : İşlem görmemiş tungsten oksit filmlerinin farklı ölçeklerde alınmış SEM ölçümleri..... 43	43
Şekil 3.6 : 400°C’de ısıl işleme maruz kalan tungsten oksit filmlerinin farklı ölçeklerde alınmış SEM ölçümleri. 43	43
Şekil 3.7 : Isıl işlem görmemiş vanadyum oksit filmlerinin SEM görüntüleri..... 44	44

Şekil 3.8 : 400°C’de ısıtılma maruz bırakılmış vanadyum oksit filmlerinin farklı ölçeklerde alınmış SEM görüntüleri.....	45
Şekil 3.9 : Tungsten oksit filminin EDS ölçümleri.....	46
Şekil 3.10 : Vanadyum oksit filmlerinin EDS sonuçları.	46
Şekil 3.11 : Tungsten oksit filmlerinin XRD ölçümleri.....	47
Şekil 3.12 : 350°C-500°C’de ısıtılma uygulanmış vanadyum oksit filmlerinin XRD sonuçları.	48
Şekil 3.13 : Katı elektrolit hazırlama aşaması.	50
Şekil 3.14 : Tungsten oksit filminin (a) LiClO ₄ /PC, (b) NaClO ₄ /PC ve (c) CsClO ₄ /PC içerisindeki optik ölçümleri.....	51
Şekil 3.15 : WO ₃ filminin LiClO ₄ /PC sıvı elektroliti içinde 10 mV/s’den 100mV/s’ye kadar farklı tarama hızlarında CV grafikleri.	53
Şekil 3.16 : WO ₃ filminin (a) 1000 sn (b) 200 sn süresince alınan akım-zaman grafikleri (LiClO ₄ /PC).....	54
Şekil 3.17 : (a) WO ₃ filminin LiClO ₄ /PC sıvı elektroliti içinde 20 mV/s tarama hızındaki CV ölçümü ve (b) eş zamanlı olarak alınan T-λ grafiği.	55
Şekil 3.18 : VO ₂ filminin LiClO ₄ /PC sıvı elektroliti içinde 10 mV/s’den 100mV/s’ye kadar farklı tarama hızlarında CV grafikleri.	56
Şekil 3.19 : VO ₂ filminin (a) 1000 sn. ve (b) 200 sn.deki LiClO ₄ /PC sıvı elektroliti içinde akım-zaman grafiği.	57
Şekil 3.20 : (a) VO ₂ filminin LiClO ₄ /PC sıvı elektroliti içinde 20 mV/s tarama hızındaki CV ölçümü (b) Eş zamanlı olarak alınan UV grafiği (in-situ).58	
Şekil 3.21 : WO ₃ filminin NaClO ₄ /PC sıvı elektroliti içinde 10 mV/s’den 100mV/s’ye kadar farklı tarama hızlarında CV grafikleri.	59
Şekil 3.22 : WO ₃ filminin LiClO ₄ /PC sıvı elektroliti içinde akım-zaman grafiği.	60
Şekil 3.23 : (a) WO ₃ filminin 1 M NaClO ₄ /PC sıvı elektroliti içinde 20 mV/s tarama hızındaki CV ölçümü (b) eş zamanlı olarak alınan T-λ grafiği.	61
Şekil 3.24 : VO ₂ filminin NaClO ₄ /PC sıvı elektroliti içinde 10 mV/s’den 100mV/s’ye kadar farklı tarama hızlarında CV grafikleri.	62
Şekil 3.25 : VO ₂ filminin NaClO ₄ /PC sıvı elektroliti içinde akım-zaman grafiği.	62
Şekil 3.26 : VO ₂ filminin NaClO ₄ /PC sıvı elektroliti içinde (a) 20 mV/s tarama hızındaki CV ölçümü sırasında (b) eş zamanlı olarak alınan T-λ grafiği.63	
Şekil 3.27 : WO ₃ filminin CsClO ₄ /PC sıvı elektroliti içinde 10 mV/s’den 100mV/s’ye kadar farklı tarama hızlarında CV grafikleri.	64
Şekil 3.28 : WO ₃ filminin CsClO ₄ /PC sıvı elektroliti içinde (a) 0-1000 sn aralığında ve (b) 400-650 sn aralığında akım-zaman grafiği.	65
Şekil 3.29 : WO ₃ filminin CsClO ₄ /PC sıvı elektroliti içinde (a) 20 mV/s tarama hızındaki CV ölçümü sırasında (b) eş zamanlı olarak alınan T-λ grafiği.66	
Şekil 3.30 : VO ₂ filminin CsClO ₄ /PC sıvı elektroliti içinde 10 mV/s’den 100mV/s’ye kadar farklı tarama hızlarında CV grafikleri.	67
Şekil 3.31 : VO ₂ filminin CsClO ₄ /PC sıvı elektroliti içinde (a) 1000 sn. ve (b) 450-700 sn.deki (yakından görünüş) akım-zaman grafiği.	68
Şekil 3.32 : VO ₂ filminin CsClO ₄ /PC sıvı elektroliti içinde 20 mV/s tarama hızındaki CV ölçümü (a) sırasında eş zamanlı olarak alınan T-λ ölçümü (b).....	69
Şekil 3.33 : VO ₂ filmlerinin 30mV/s tarama hızında LiClO ₄ /PC, NaClO ₄ /PC ve CsClO ₄ /PC sıvı elektrolitlerindeki CV eğrileri.	71
Şekil 3.34 : VO ₂ filmlerinin LiClO ₄ /PC, NaClO ₄ /PC ve CsClO ₄ /PC sıvı elektrolitlerindeki akım-zaman eğrilerinin karşılaştırmaları.	72
Şekil 3.35 : WO ₃ filmlerinin 30mV/s tarama hızında LiClO ₄ /PC, NaClO ₄ /PC ve CsClO ₄ /PC sıvı elektrolitlerindeki CV eğrilerinin karşılaştırmaları.	73

Şekil 3.36 : WO ₃ filmlerinin LiClO ₄ /PC, NaClO ₄ /PC ve CsClO ₄ /PC sıvı elektrolitlerindeki akım-zaman eğrilerinin karşılaştırmaları.	74
Şekil 3.37 : Katı elektrokromik cihaz yapısı ve çalışmada kullanılan malzemeler. ..	75
Şekil 3.38 : PAMPSA elektrolitinin açık kimyasal bağıntısı.	75
Şekil 3.39 : PAMPSA elektroliti ile yapılmış EC cihazın 20 mV/s dönüşümlü voltametri eğrisi.	76
Şekil 3.40 : PAMPSA elektroliti ile yapılmış katı EC cihazın akım-zaman eğrisi. ..	76
Şekil 3.41 : PAMPSA elektroliti ile yapılmış katı EC cihazın T-λ eğrileri.	77
Şekil 3.42 : PAMPSA elektroliti ile yapılmış katı EC cihazın 20 mV/s tarama hızındaki elektrokimyasal ölçümü ile eş zamanlı alınan T-λ eğrileri.	78
Şekil 3.43 : PAMPSA elektroliti ile yapılmış katı EC cihazın (a) saydam ve (b) renkli hali.	78
Şekil 3.44 : LiClO ₄ jel elektroliti ile yapılmış katı EC cihazın CV eğrileri.	79
Şekil 3.45 : LiClO ₄ jel elektroliti ile yapılmış katı EC cihazın I-t grafiği.	80
Şekil 3.46 : LiClO ₄ jel elektroliti ile yapılmış katı EC cihazın saydam (a) ve renkli (b) hali.	80
Şekil 3.47 : LiClO ₄ jel elektroliti ile yapılmış katı EC cihazın 50 mV/s tarama hızı ile dayanıklılığı. (a) Tüm çevrimlerin ve (b) sadece 1. ile 50. çevrimin belirtildiği grafiklerdir.	81
Şekil 3.48 : NaClO ₄ jel elektroliti ile yapılmış katı EC cihazın CV eğrileri.	82
Şekil 3.49 : NaClO ₄ jel elektroliti ile yapılmış katı EC cihazın I-t grafiği.	82
Şekil 3.50 : NaClO ₄ cihazın (a) saydam ve (b) renkli halleri.	83
Şekil 3.51 : NaClO ₄ jel elektroliti ile yapılmış katı EC cihazın 50 mV/s tarama hızı ile dayanıklılığı. (a) Tüm çevrimlerin ve (b) sadece 1. ile 40. çevrimin belirtildiği grafiklerdir.	84
Şekil 3.52 : CsClO ₄ jel elektroliti ile yapılmış katı EC cihazın CV eğrileri.	85
Şekil 3.53 : CsClO ₄ jel elektroliti ile yapılmış katı EC cihazın I-t grafiği.	85
Şekil 3.54 : CsClO ₄ jel elektroliti ile yapılmış katı EC cihazın 50 mV/s tarama hızı ile dayanıklılığı.	86
Şekil 3.55 : LiClO ₄ , NaClO ₄ ve CsClO ₄ jelleri ile hazırlanmış katı elektrokromik cihazların CV eğrilerinin 50 mV/s tarama hızındaki karşılaştırmaları. ..	87
Şekil 3.56 : LiClO ₄ , NaClO ₄ ve CsClO ₄ jelleri ile hazırlanmış katı elektrokromik cihazlarının (a) 200-400 sn. arasındaki ve (b) 30 sn.deki akım-zaman eğrilerinin karşılaştırmaları (ikinci grafik yakından görünüş).	88

SEMBOL LİSTESİ

n	:Filmin kırma indisi
ω	:Döndürme açısal hızı
c	:Işık hızı
k	:Söndürme katsayısı
ε	:Dalga frekansındaki dielektrik sabiti
λ	:Dalgaboyu
η	:Viskozite
U	:Taşıyıcı hızı
ρ	:Solün yoğunluğu
γ_{LV}	:Sıvı-buhar yüzeyindeki gerilim
i_p	:Pik akımı
D	:Difüzyon katsayısı
v	:Tarama hızı

KATI ELEKTROKROMİK CİHAZ TASARIMI

ÖZET

Elektrokromik (EC) malzemeler, kromojenik malzemeler içinde en çok çalışılan ve gün geçtikçe kullanım alanı artan malzemeler olmuşlardır. Uzun yıllar boyunca, görüntü panoları, elektrokromik aynalar ve akıllı camlar gibi elektrokromik uygulamalar ve cihaz üretimleri çok ilgi görmüştür. Gösterge panoları, panjurlar, akıllı camlar, değişken yansıtıcı aynalar ve termal radyatörler, optiksel cihazlar gibi elektrokromik cihazların çok geniş alanda kullanımı vardır. Kromojenik malzemeler, optik özelliklerini bir dış uyarıcı ile değiştirebilen malzemelerdir. Her geçen gün, kromik özelliğe sahip yeni malzemeler keşfedilmektedir. Çevredeki sıcaklık değişimi ile uyarılma sonucunda malzeme renk değişimi gösteriyorsa, bu malzemeler termokromik malzemelerdir. Bunun yanı sıra elektromanyetik radyasyona maruz kalma durumunda renk değişimi söz konusuysa bu malzemeler fotokromik malzeme adını alır. Elektrokromizm ise uygulanan voltaj ile ince film veya ince film sistemlerinin rengini değiştirme özelliğidir ve bu malzemeler potansiyelin tersine çevrilmesiyle tekrar orijinal durumlarına geri dönerler. Teknolojik açıdan bakıldığında, elektrokromik filmler, üzerinde çok çalışılan malzemelerdir ve bu malzemelerin geniş uygulamaları ile en çok gelecek vaadeden aday oldukları görülmektedir. Elektrokromik camlar; binaların dış cephelerinde, araba camlarında, gözlük camlarında ve gösterge panolarında kullanılmaktadır. Binalarda ve arabalarda kullanılan elektrokromik camların üzerine uygulanan gerilim değiştirilerek camların geçirgenliği kontrol edilebilir. Böylece, binanın veya arabanın iç kısmına girecek olan ışık şiddeti ayarlanabilir. Bunun sonucunda binanın veya arabanın içinin daha serin olması sağlanır. Elektrokromik camlar, ortamı serinletmek amacıyla özellikle yaz aylarında yoğun olarak kullanılan ve çok enerji harcayan klimaların yerine kullanılabilirler. Arabalarda ise, hem arabanın içinin serin olmasını sağlarlar, hem de arabanın içine giren gereksiz ışık miktarının engellenmesinde kullanılarak daha güvenli bir sürüş ortamı yaratırlar. Elektrokromik camların gözlüklerde kullanılması ile göze gelecek olan ışık şiddetinin sürekli olarak aynı miktarda olması sağlanabilir. Tüm bu kullanım alanlarına ek olarak elektrokromik camlar, ekran yapımında da kullanılabilirler. Günümüzde kullanılmakta olan katot ışınlu tüplerde, ekrana gönderilen görüntü sürekli olarak tekrarlanmakta ve bu yüzden aşırı derecede enerji harcanmaktadır. Elektrokromik ekranların en büyük avantajı, ekrana gönderilen görüntünün tekrarlanmaya ihtiyaç duymamasıdır. Ekrana gönderilen görüntü, elektrokromik camın kalitesine göre değişmekle birlikte, en azından bir kaç saat tekrarlanmaya ihtiyaç duymadan ekranda saklanabilmekte ve çok büyük oranda enerji tasarrufu sağlanmaktadır. Elektrokromik camlar; üretimi sırasında az malzeme kullanıldığı için ekonomiktir, uygulama alanının çokluğu nedeni ile sanayiye aktarılabilir. Kullanımı sırasında sağladığı enerji tasarrufu açısından da oldukça ekonomik ve gelecek vaad eden bir çalışma alanıdır. Elektrokromik malzemeler etkin olarak teknolojiye kullanıldığında, %50'ye varan enerji tasarrufu sağlayabilmektedir. Bu yüzden ulusal ekonomiye de katkı sağlayacaktır. EC malzemelerin kendilerine

pazarda yer bulamamaların başlıca nedeni yaşam sürelerinin (durability ve stability) hala istenildiği kadar uzun olmamasıdır. Bu en önemli sorun olarak araştırmacıların karşısında bulunmaktadır. Diğer taraftan renk değiştirme süresi de (switching time) özellikle büyük bina camlarında istenildiği kadar hızlı değildir. Renklenmenin tam homojen olmaması da diğer bir problemidir. Farklı mikroyapılardaki tungsten oksit filmlerin elektrokromik mekanizması ile ilgili pek çok model önerilmiştir. Düzenli bir yapıya sahip olmayan filmlerde elektrokromik soğrulma “F-like renk merkezleri” ve “küçük polaron soğurulması” ile açıklanmıştır. Diğer taraftan, kristal tungsten oksit filmlerdeki temel renklenme mekanizması, “Drude serbest elektron soğurulma” modeli ile açıklanmaktadır. Bu modellere rağmen hala bu mekanizmaların tam olarak anlaşılması için çözülmesi gereken bazı önemli noktalar vardır. Öte yandan WO₃ filmlere enjekte edilen H⁺, Li⁺ vb. iyonları ile mikro yapının değişimi ve optik soğrulma arasındaki ilişki tam olarak hala açık değildir.

Elektrokromik sistemler genel olarak iki elektrot (en az bir elektrokromik aktif tabaka olmak üzere) ve bir elektrolitten oluşmaktadır. Bu çalışmada, yedi katmanlı elektrokromik cihaz tasarlanmıştır. Bu katmanlar sırasıyla Cam/Geçirgen İletken Tabaka/Aktif Tabaka/Elektrolit/İyon Depolayıcı Tabaka/Geçirgen İletken Tabaka/Cam olmak üzere sandviç bir yapı göstermektedir. Aktif tabaka olarak tungsten oksit (WO₃) film kullanılmıştır. Halen inorganik malzemeler içinde tungsten oksit en iyi elektrokromik performans gösteren malzemedir. Bu nedenle kromojenik malzemeler içerisinde en detaylı olarak çalışılan malzeme olmuşlardır. Bu çalışmada tasarlanan elektrokromik cihazın iyon depolayıcı tabakası olarak vanadyum oksit (VO₂) filmi kullanılmıştır. Vanadyum oksitin elektrokimyasal performansından dolayı lityum pillerinde, termokromik ve elektrokromik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca vanadyum oksit, gaz sensörlerinde model sistem olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, her tabakası sol-jel yöntemi ile üretilmiş (geçirgen iletken tabaka olarak kullanılan ITO hariç) katı elektrokromik cihaz (KEC) tasarımıdır. Katı elektrokromik cihazı oluşturacak her katman ilk aşamada farklı iyonlar (Li⁺, Na⁺, Cs⁺) içeren sıvı elektrolitler içinde elektrokimyasal ve optik özellikleri bakımından detaylı olarak incelenmiştir. Tungsten oksit ve vanadyum oksit filmler yaklaşık 100-150 nm kalınlığında olacak şekilde sol-jel kaplama yöntemlerinden biri olan daldırma yöntemi ile kaplanmıştır. Yedi katmanlı sandviç yapıdaki katı elektrokromik cihaz yapımı ticari olarak alınan elektrolit (PAMPSA) kullanılarak tamamlandıktan sonra farklı tuzlar içeren (LiClO₄, NaClO₄, CsClO₄) elektrolitlerin üretimi yapılmıştır. Farklı iyonlar kullanılarak hazırlanan elektrolitler elektrokromik açıdan optimize edildikten sonra, hazırlanan ve karakterizasyonu yapılan elektrolitler kullanılarak katı elektrokromik cihaz yapımı tamamlanmıştır. Bu şekilde KEC farklı iyonlar içeren elektrolitler kullanılarak yapılmış ve bu iyonların katı elektrokromik cihazın elektrokromik ve optik özelliklerini nasıl değiştirdiği sistematik şekilde incelenmiştir. Hazırlanan filmlerin ve cihazların yapısal, optik ve elektrokimyasal analizleri atomik kuvvet mikroskobu (AFM), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji saçılım spektroskopisi (EDS), x-ışınları difraktometresi (XRD), spektrofotometre ve dönüşümlü voltametri (CV) cihazları kullanılarak yapılmıştır.

Üretimi yapılan katı elektrokromik cihazların elektrokimyasal özellikleri elektrolit içinde bulunan farklı iyonların davranışlarına göre kıyaslanmıştır. Bu iyonların elektrokromik aktif tabakaya giriş çıkış kinetiği, yük miktarı, renklenme miktarı, tersinirliği ve cihazların dayanıklılığı ve kararlılığı araştırılmıştır. Bu iyonlar

kullanılarak hazırlanan katı elektrokromik cihazların her katmanının optimizasyonu yapıldıktan sonra katı elektrokromik cihazlar çalışır hale getirilmiştir. Üretimi yapılan katı elektrokromik cihazların elektrokromik özellikleri literatürdeki mevcut katı elektrokromik cihazlar ile kıyaslanabilecek durumdadır. Literatürde Cs⁺ iyonu kullanılarak üretilmiş katı elektrokromik cihaz ve elektrokimyasal analizlerinin detaylı olarak incelendiği çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmada Cs⁺ iyonu içeren katı elektrokromik cihaz çalıştırılmış ve tersinir şekilde renklenmesi sağlanmıştır. Farklı iyonlar kullanılarak hem sıvı hem de katı elektrokromik cihaz üretiminin sistemli şekilde incelenmesi literatüre önemli bir katkı getirmektedir.

Bu proje sonucunda elde edilen bilgiler kullanılarak farklı konfigürasyonlara sahip elektrokromik cihazlar esnek saydam iletken taşıyıcılar kullanılarak tasarlanacaktır.

DESIGN OF SOLID ELECTROCHROMIC DEVICE

SUMMARY

Electrochromic (EC) devices are the most worked on chromogenic devices whose usage area is increasing day by day. For many years, the electrochromic applications and device productions such as information displays, electrochromic mirrors and smart windows have been a great interest. Electrochromic devices have a huge usage area like information displays, shutters, smart windows, variable-reflectance mirrors, thermal radiators and optical devices. Chromogenic materials can change their optical properties by an external stimulus. Every passing day new materials which have chromogenic property are discovered. If a material change its colour due to a change of temperature, this material is called thermochromic material. In addition to this, photochromic materials change their colour reversibly brought about by light. Moreover, electrochromism is a change of colour of a thin film or thin film systems by changing the applied voltage and after reversing the voltage, these materials can turn back to their original states. From the technological point of view, electrochromic films are the ones which have been worked on a lot and these materials are up and coming applicant because of having a wide usage area. Electrochromic glasses are used at exterior sides of buildings, car windows, eyeglasses and display screens. The transparency of glasses can be controlled by changing the voltage which is applied to electrochromic glasses used in buildings and cars. Thus, the light intensity which comes into the building or car can be arranged. As a result of this situation, inside of buildings or cars is provided to be cooler. To make the environment cooler, electrochromic glasses are used instead of air conditioners which are especially used intensively in summer months and use too much energy. Moreover, electrochromic glasses either make inside of the car cooler or used for preventing the unnecessary amount of light which comes into the car and forms a safer driving. By using the electrochromic glasses in eyeglasses, the intensity of light which comes to eye can be kept continuously in the same amount. In addition to all these usage areas, electrochromic devices can be used also in the fabrication of displays. In cathod ray tubes which are used nowadays, the image sent to screen is repeated continuously and for that reason too much energy is spent. The most important advantage of electrochromic screens is having no need to repeat the image which is sent to screen. The image sent to screen changes depending on the quality of the electrochromic glass and this image can be kept a few hours without any need of repetition and supplies a high percentage of energy conservation. Electrochromic glasses are economic because less material is used during their production and also they can be transferred to industry because of their huge usage area. These glasses are quite economic in terms of providing energy conservation during their usage. Moreover, they have an up and coming area. Furthermore, when electrochromic materials are used efficiently in technology, they can make about 50% of energy saving. Therefore, they will make a great contribution to national economy. The main reason of why electrochromic devices can't find a place in market is their

durability and stability is not long enough as wanted. This situation stands as the most important problem in face of the researchers. On the other hand, for the big building glasses, the switching time is not as fast as needed. Furthermore, not having a homogeneous coloration is also another problem. Numerous models are recommended about the electrochromic mechanism of the tungsten oxide films having different microstructures. The electrochromic absorption in the films not having an ordered structure is explained with “F-like color centers” and “small polaron absorption”. On the other hand, in the coloration mechanism of the crystal tungsten oxide films are explained with the “Drude free electron absorption” model. In spite of these models, there are still some important points which must be solved to understand these mechanisms exactly. On the other side, the relation between the changing microstructure and the optical absorption with the intercalated ions as H^+ , Li^+ and etc. to WO_3 films haven't been still clear enough yet.

Electrochromic systems are generally made up of two electrodes (minimum one electrochromic active layer) and one electrolyte. In this study, electrochromic device with seven layers has been designed. These layers are respectively Glass/Transparent Conductive Layer/Active Layer/Electrolyte/Ion Storage Layer/Transparent Conductive Layer/Glass which shows a sandwichlike structure. The working principle of electrochromic device is based on the intercalation and deintercalation of ions between the transparent conductive layers. When a voltage is applied to the system, ions are transported between ion storage layer and electrochromic layer. Electrons are injected from transparent conductive layer and then the optical properties of the material change. After that, when the voltage is reversed, the device turns back to its original state.

Tungsten oxide (WO_3) film has been used as an active layer. In 1969, the electrochromic properties of tungsten oxide thin film were investigated by Deb for the first time. Tungsten oxide still shows the best electrochromic performance within the inorganic materials. That's why this material is the one which is worked on detailly in chromogenic materials. In this study, vanadium oxide (VO_2) film has been used as an ion storage layer of designed electrochromic device. Because of its electrochemical performance, vanadium oxide is commonly used in lithium batteries, thermochromic and also electrochromic applications. Futhermore, vanadium oxide is used as a model system in gas sensors.

The purpose of this study is designing of solid electrochromic device whose layers are made up of by the sol-gel method (except ITO (Indium Tin Oxide) which is used as a transparent conductive layer). The advantages of sol-gel method are; being homogenous and pure, workable at low temperatures, minimazing the air pollution, generating porous structure, giving no reaction with the prepared environment and being suitable for the duplicate production. The usage areas of sol-gel method are very huge, such as optical coatings, optoelectronics, electrochromic coatings, optical memories, high temperature superconductives, ferroelectric layers, protective coatings, porous coatings, electrolyse coatings, solar cells... etc. Every layer which builds up the solid electrochromic device is investigated in detail with respect to their electrochemical and optical properties in different liquid electrolytes including the different ions (Li^+ , Na^+ , Cs^+). In this study, three electrode configurations have been used. Tungsten oxide or vanadium oxide was used as the working electrode, silver used as the reference electrode and Platinum (Pt) was used as the counter electrode. Tungsten oxide and vanadium oxide films were coated with dip-coating method

which is one of the sol-gel methods and the thicknesses of these films were around 100-150 nm. After completing the fabrication of seven layers of sandwichlike structure solid electrochromic device with the electrolyte (PAMPSA-Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid)) which was taken as commercially, the electrolytes including different salts (LiClO_4 , NaClO_4 , CsClO_4) were produced. After making the electrochemical optimization of the electrolytes which were made by the different salts, the solid electrochromic device was completed by using the produced and characterized electrolytes. In this way, the solid electrochromic device was made by using the electrolytes including different ions and it was investigated systematically how these ions changed the optical and electrochromical properties of this solid electrochromic device. The structural, optical and electrochemical analyses of the fabricated films and devices were performed by using the Atomic Force Microscopy (AFM), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectrometer (EDS), X-Rays Diffraction (XRD), spectrophotometer and Cycling Voltammetry (CV) devices.

Electrolyte is the other important layer as active layer, ion storage layer and transparent conductive layer which forms electrochromic device. Ions must move quickly from electrochromic layer to electrolyte. For Granqvist and Vaivars, the conditions that an electrolyte should have are; high ionic conductivity, low electronic conductivity, durability in long cycles, holding the neighbouring layers tightly, optical transparency for most electrochromic applications (except for displays), chemical compatibility with functional layers and for some applications if the UV-light isn't filtered from the functional layers, the electrolyte must show long term stability against the UV-light (For example, electrochromic glasses for architecture or car glasses.). In literature, the studies on ionic conductors are in a big amount and a lot of the studies on inorganic conductors are available for electrochromic devices and the other applications also can be found. Most of the investigations on this area were made on H^+ and Li^+ conductive coatings.

The electrochemical properties of fabricated electrochromic devices were compared to the behaviour of the different ions in electrolytes. The intercalation and deintercalation kinetics of these ions to the electrochromic active layer, charge amount, reversibility and durability and stability of devices were investigated. After doing the optimization of every layer of the fabricated solid electrochromic device by using these different ions, these solid electrochromic devices became functional. The electrochemical properties of solid electrochromic devices which have been performed in this study are comparable with the solid electrochromic devices included in literature. In literature, the detailed investigations of fabricated solid electrochromic device by using Cs^+ ion and electrochemical analyses of them don't exist. In this study, solid electrochromic device including Cs^+ ion was brought to good working order and reversibly colour change of this device was maintained. Investigating the fabrication of both liquid and solid electrochromic devices systematically by using different ions will make a huge contribution to the literature.

By using the datas in the result of this project, the electrochromic devices having different configurations will be designed by using the flexible transparent conductive substrates.

1. GİRİŞ

İnce filmler kalınlığı 1 μm 'den az olan filmlerdir ve kullanım alanları oldukça geniştir. Mikroelektronikte [1], manyetik sensörlerde [2], optikte (yansıtıcı, yansıtılmayıcı, girişim filtreleri, dekorasyon) [3], yalıtkan-iletken-yarıiletken devrelerde, diyot [4], transistör, entegre devrelerinde [5], piezoelektrik filmlerde[1], korozyon önlemede [6], termokromizmde, fotokromizmde, elektrokromizmde [7] vb. alanlarda kullanılırlar.

Kromojenik malzemeler, optik özelliklerini bir dış uyarıcı ile değiştirebilen malzemelerdir [8]. Her geçen gün, kromojenik özelliğe sahip yeni malzemeler keşfedilmektedir. Kromojenik malzemeler, uygulandıkları dış etkene bağlı olarak gruplandırılabilirler. Örneğin, çevredeki sıcaklık değişimi ile uyarılma sonucunda malzeme optik özelliklerini özelliklerini tersinir olarak değiştiriyorsa, bu malzemeler termokromik malzemelerdir. Termokromik malzemeler ısıtıldıklarında optik özelliklerini tersinir olarak değiştirirler ve başlangıç sıcaklığına soğutulduklarında tekrar orijinal durumlarına geri dönerler. Bunun yanı sıra, farklı tiplerde ışımaya maruz kalan filmlerde tetiklenen tersinir soğurma değişimi söz konusuysa bu malzemeler fotokromik malzeme adını alır ve ışımaya ortadan kalktığı zaman bu filmler tekrar orijinal durumlarına geri dönerler. Eğer malzeme, elektriksel voltaj uygulaması ile renk değişimi gösteriyorsa, bu malzemeler elektrokromik malzeme adını alır ve uygulanan voltajın tersine çevrilmesiyle bu malzemeler tekrar orijinal durumlarına geri dönerler ve kromojenik malzemeler içinde çok yaygın olarak kullanılan gruplardan biridir [9].

Elektrokromik cihazların uygulama alanları oldukça geniştir. Gösterge panoları, panjurlar, akıllı camlar, araba aynaları, gözlükler, değişken yansıtıcı aynalar ve termal radyatörler kullanım alanlarına verilebilecek örneklerdendir [10]. Elektrokromik cihazlar, elektrokromik renk modülasyonunu iki şekilde kullanırlar ve bunlar geçirme veya yansıtma tarafından işlem gören elektrokromik cihazlardır. Yansıtıcı elektrokromik cihaza örnek olarak elektrokromik araba aynaları verilebilir.

Yansıma görevi gören aynalar, elektrokromizmin ilk uygulamalarıdır. Gece otomobil sürüşü için kullanılan kendiliğinden kararar elektrokromik aynalar, arkadan gelen araçların ışıklarının öndeki sürücünün dikiz aynasından veya kapı aynasından yansıma ile göz kamaştırmasına izin vermezler. Burada yansıyan yüzey üzerinde, yansıtma şiddetini azaltan ve dolayısıyla sürücünün rahatsız olma durumunu en aza indiren optik soğurucu gibi davranırlar. Geçirgen elektrokromik camlara bina ve uçak camları örnek verilebilir [11].

Svenson ve Granqvist, geçirgen elektrokromik camları tanımlamak için “akıllı cam” (kendiliğinden kararar camlar) terimini 1985 yılında türetmişlerdir [10,11]. Akıllı camlar, mevcut cam sistemleri ile kıyaslandıklarında %50’ye varan enerji tasarrufu sağlayabilmektedirler [12]. Akıllı cam uygulamalarından biri binaların pencere camlarıdır. Akıllı camlar, pencere camlarındaki uygulamaları ile güneş ışığının kontrollü giriş çıkışını sağlayarak doğal klima görevi görmektedirler. Benzer elektrokromik uygulamalar, arabalardaki açılır tepe penceresi, motosiklet kaskları ve kayak gözlükleri için de tasarlanmıştır [11].

Elektrokromik malzemeler, inorganik geçiş metal oksitler ve organik malzemeler olmak üzere iki sınıfa ayrılabilir. Şekil 1.1’de elektrokromik özellik gösteren elementlerin periyodik tablosu verilmektedir ve şekilde içi taralı kutular oksitleri katodik ve anodik elektrokromik özellik gösteren geçiş metal oksitlerine aittir.

ELECTROCHROMIC OXIDES:

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
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																	

Cathodic coloration

Anodic coloration

Şekil 1.1 : Periyodik tabloda elektrokromik özellik gösteren inorganik malzemeler (elektrokromik özellik gösteren elementler içi taralı kutuda verilmiştir).

Katodik renklenme Ti, Nb, Mo, Ta ve W'nin oksitlerinde bulunur. Bunlardan tungsten oksit, en yaygın olarak çalışılmıştır. Anodik renklenme ise Cr, Mn, Fe, Co,

Ni, Rh ve Ir'un oksitlerinde bulunur. Vanadyum istisna olarak, dioksit (V^{+4} ile) olarak anodik elektrokromizme sahipken pentoksit (V^{+5} ile) olarak farklı dalgaboyu aralıklarında anodik ve katodik elektrokromizm sergilemektedir [10].

Genel olarak bir elektrokromik cihaz cam/geçirgen iletken tabaka/aktif tabaka/elektrolit/iyon depolayıcı tabaka /geçirgen iletken tabaka/cam olmak üzere yedi katmanlı sandviç bir yapıya sahiptir. Bu çalışmada aktif tabaka olarak tungsten oksit ve iyon depolayıcı tabaka olarak vanadyum oksit filmleri kullanılmıştır. İlk defa 1969 yılında Deb tarafından tungsten trioksit (WO_3) ince filmlerinin elektrokromik özellikleri gözlenmiştir [11]. Elektrokromik malzemeler içinde halen WO_{3-x} yüksek renklenme etkinliği, çabuk cevap verisi ve uzun ömürlü olmasından dolayı çok büyük ilgi görmektedir.

Vanadyum, VO_2 , V_2O_3 ve V_2O_5 şeklinde bir kaç oksit halinde olabilir. Bunlar ince film olarak işlem görebilirler ve optiksel ve elektriksel cihazlar olarak uygulanabilirler. Geniş bant aralıklı ve n-tipi yarıiletken malzeme olarak özellikle vanadyum oksit (V_2O_5), ilginç elektrokimyasal performansından, lityum pillerine entegrasyonundan, termokromik ve elektrokromik özelliklerinden dolayı yaygın olarak incelenmiştir. V_2O_5 filmleri, iyon depolayıcı elektrot olarak elektrokromik cihazlarda başarıyla kullanılmaktadır. WO_{3-x} filmlerinin hazırlanmasında birçok farklı yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemlere örnek olarak anodik oksidasyon, sıçratma, vakumla biriktirme ve sol-jel yöntemleri sayılabilir. Diğer yöntemlere göre sol-jel yönteminin avantajları düşük maliyette ve basit oluşudur. Bunlara ek olarak, filmler düşük sıcaklıkta elde edilebilir ve hazırlama parametreleri kolayca kontrol edilebilir. Ayrıca, başlangıç malzemelerinden filmlerin geniş alanlara biriktirilmesi rahatça sağlanabilir [13-15]. Bu avantajlarından dolayı tungsten ve vanadyum oksit filmler sol-jel daldırma yöntemiyle kaplanmıştır.

Literatürde tungsten oksit ve vanadyum oksit yukarıda bahsettiğimiz özelliklerinden ötürü yaygın olarak kullanılan malzemelerdir. Bu malzemelerin elektrokromik özellikleri daha yoğun olarak sıvı elektrolit içinde incelenmiş olup, katı elektrokromik cihaz (KEC) yapımında da bu malzemeler çalışılmaktadır. Farklı elektrolitler kullanılarak tasarlanan KEC sistemleri hala çok ilgi çeken çalışma konularıdır [7-15,16]. Bu çalışmada katı elektrokromik cihaz tasarımı ve üretimi yapılması amaçlanmıştır. KEC oluşturacak tungsten oksit ve vanadyum oksit tabakaların optik ve elektrokimyasal özellikleri propilen karbonat (PC) içinde farklı

iyonlar (Li^+ , Na^+ , Cs^+) kullanılarak detaylı olarak incelenmiştir. Daha sonra ticari olarak alınan elektrot kullanılarak KEC üretimi başarı ile tamamlanmıştır. Bütün katmanları (Indium Tin Oxide, ITO hariç) sol-jel yöntemi ile üretilmiş KEC üretilmesi tezin ikinci amacını oluşturmuştur. Bu kısımda önce farklı tuzlar (LiClO_4 , NaClO_4 , CsClO_4) içeren elektrolitler üretilmiştir. Hazırlanan bu elektrolitler kullanılarak KEC yapılmıştır. Hem sıvı elektrokromik hem de katı elektrokromik sistemlerin optik, yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyonları yapılmıştır. Sistemli olarak her katmanın analizi yapılmış ve daha sonraki aşamada farklı katı elektrokromik cihazlar başarı ile üretilmiştir.

Tez dört bölümden oluşmaktadır. İlk bölüm olan giriş bölümünde çalışmanın amacı ve genel literatür bilgisi verilmiştir. İkinci bölüm teorik kısımdan oluşmaktadır. Bu bölümün birinci ve ikinci kısmında sırasıyla ince film optiği ve ince film kaplama yöntemleri genel olarak belirtilip, çalışmada kullanılan sol-jel ve daldırma yöntemleri detaylı olarak anlatılmıştır. Teorik bölümünün üçüncü kısmında filmlerin ve elektrokromik cihazların karakterizasyonunda kullanılan cihazların çalışma prensiplerinden bahsetilmiştir. Teorik bölümün son kısmında elektrokromizm ve sistem tasarımları çeşitleri verilmiştir. Daha sonra sıvı ve katı elektrokromik cihazların yapısı ve çalışma prensibi hakkında bilgiler verilmektedir. Tezin üçüncü bölümünde deneysel çalışma ve bu çalışmadan elde edilen sonuçlar yer almaktadır. Deneysel çalışmanın ilk kısmında kullanılan taşıyıcılar ve taşıyıcıların temizlenme aşamasından bahsedilmiştir. Üçüncü bölümün ikinci kısmında tungsten oksit ve vanadyum oksit filmlerinin hazırlanmaları yer almaktadır. Hazırlanan filmlerin yapısal ve kimyasal analiz sonuçları ve elektrolitlerin hazırlanması alt başlıklar altında verilmiştir. Üçüncü bölümün son kısmında sıvı ve katı elektrokromik cihazlara ait deneysel sonuçlar verilmiştir. Dördüncü bölümde elde edilen ölçüm sonuçları kıyaslanmış ve yorumlanmıştır. Son olarak kaynaklar verilmiştir.

2. TEORİK KISIM

2.1 İnce Film Optiği

2.1.1 Soğurucu ortam

Işığın saydam ortamda yansımada kullanılan denklemlerde yer alan kırma indisi n , imajiner kısmı ortamın soğurma enerjisi ile ilgili kompleks bir sayı ile yer değiştirirse, soğurucu ortamdaki yayılma tanımlanabilir. İzotropik soğurucu ortamın düzlem sınırına giren dalga için, ortamdaki dalğanın eşit yüzey düzlemleri yayılma doğrultusuna diktir. Ortamdaki dalğanın genliğindeki azalma ortamda alınan yola direk bağlıdır. Kırma indisi n olan saydam bir ortamda (λ, μ, ν) yönünde ilerleyen ω açısal hızına sahip bir dalğanın elektrik vektörü

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

olarak yazılabilir ve burada c vakumda ışık hızıdır. Soğurucu ortamdaki ifadenin karşılığı

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

olmaktadır ve burada (λ', μ', ν') maksimum sönümün yönüdür. Normal geliş için dalga ifadesi

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

olarak yazılır, çünkü bu durumda maksimum azalma yönü ile yayılmanın yönü aynıdır. Denklem 2.3'te, n boşluktaki dalğanın hızının ortamdaki dalğanın hızına oranıdır, k ise enerji absorpsiyonunu açıklamaktadır ve bu da ortamdaki bir vakum

dalgaboyunun yolu için dalga genliğindeki azalmanın $\exp(-2\pi k)$ olmasıdır. Bunun da sadece, eşit fazlı düzlemlerin bu eşit genlikli düzlemlere paralel olan dalgaya uygulanabilir olması vurgulanmalıdır. Denklem 2.2'de, α ve β değerleri ortamdaki ilerleme yönüne ve bundan dolayı da geliş açısına bağlıdır. Geliş açısı θ ve sabit fazlı düzlemlerle sabit genlikli düzlemler arasındaki açı da φ ise, direk olarak dalga denkleminde

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

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

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

yazılabilir. Aslında soğurucu ortama giren dalganın yayılma denklemi benzer şekilde saydam ortamın kırma indisi n yerine kompleks kırma indisi $(n - ik)$ yazarak bulunabilir.

2.1.2 Saydam ortamda ışığın yansımaları ve geçirmesi

İzotropik ortam için, elektromanyetizm kanunları aşağıdaki gibi gösterilmiştir:

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

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

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

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

Elektriksel nicelikler elektrostatik birimlerle ölçülürken, manyetik nicelikler ise elektromanyetik birimlerle ölçülmektedir. Hiç uzay yükü olmayan ortam için, ortamdaki elektromanyetik dalganın yayılmasını temsil eden bu bağıntılar direk olarak Maxwell denklemlerine öncülük ederler.

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

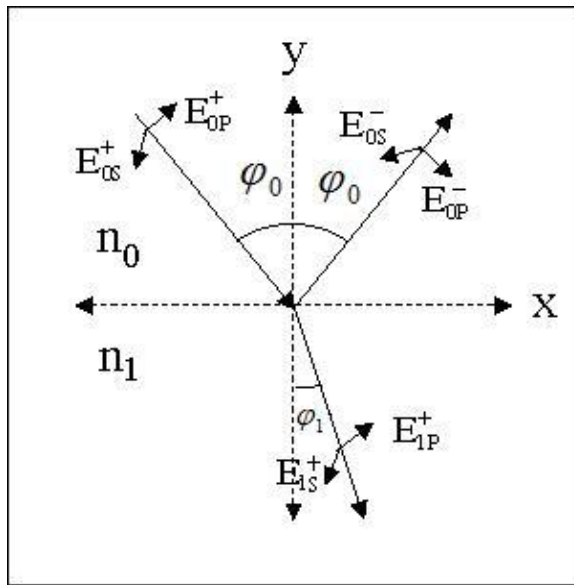
$$\frac{\varepsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\mu\sigma}{c^2} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = \nabla^2 \vec{H} \quad (2.12)$$

İletken olmayan ($\sigma = 0$) ortamdaki yayılma için, bu ifadeler aşağıda şekle indirgenir:

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

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

Dalganın iyi bilinen basit formu, yayılma hızının $c/\sqrt{(\mu\varepsilon)}$ olduğunu gösterir çünkü optik frekanslarda tüm malzemeler için μ değeri 1'den farklıdır ve ε dalga frekansındaki dielektrik sabiti olmak üzere $c/\sqrt{\varepsilon}$ ışığın yayılma hızıdır. Kırma indisinin ifadesinden, çok iyi bilinen $n = \sqrt{\varepsilon}$ sonucu elde edilir. Maxwell denklemlerine sınır koşullarının uygulanması ile iki ortamı ayıran sınırdaki yansıyan ve gelen ışığın genliği hesaplanır. $z=0$ yüzeyine gelen düzlem dalga düşünülürse, $x-z$ geliş düzlemi, φ_0 geliş açısı ve φ_1 kırma açısı olmak üzere koordinat sistemi Şekil 2.1'de gösterilmiştir



Şekil 2.1 : Sınır bölgesindeki gelen, geçen ve yansıyan EM dalga.

Yüzeye erişen dalğanın elektrik vektörlerinin genlikleri iki bileşen için E_{op}^+ ve E_{os}^+ olmaktadır. Yansıyan dalga E_{op}^- ve E_{os}^- , geçen dalga E_{1p}^+ ve E_{1s}^+ 'dir. Gelen (Denklem 2.15) ve yansıyan (Denklem 2.16) dalgalarla ilgili olan faz açıları şu formlardadır:

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

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

λ vakumdaki dalgaboyu olmak üzere geçen dalga

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

olmaktadır. $z=0$ 'da alınan sınırda, gelen dalğanın izi orijindedir ve x- ve y-yönündeki elektrik ve manyetik vektörlerin toplam bileşenleri:

$$\begin{aligned} E_{0x} &= (E_{0p}^+ + E_{0p}^-) \cos \varphi_0 \\ E_{0y} &= E_{0s}^+ + E_{0s}^- \\ H_{0x} &= n_0 (-E_{0s}^+ + E_{0s}^-) \cos \varphi_0 \\ H_{0y} &= n_0 (E_{0p}^+ - E_{0p}^-) \end{aligned} \quad (2.18)$$

birinci ortam için olmaktadır ve

$$\begin{aligned} E_{1x} &= E_{1p}^+ \cos \varphi_1 \\ E_{1y} &= E_{1s}^+ \\ H_{1x} &= -n_1 E_{1s}^+ \cos \varphi_1 \\ H_{0y} &= n_1 E_{1p}^+ \end{aligned} \quad (2.19)$$

olarak yazılır. Sınır koşulları gelen dalga vektörüne uygulanarak, geçen ve yansıyan vektörlerin genliğini veren denklemler elde edilebilir:

$$\frac{E_{0p}^-}{E_{0p}^+} = \frac{n_0 \cdot \cos \varphi_1 - n_1 \cdot \cos \varphi_0}{n_0 \cdot \cos \varphi_1 + n_1 \cdot \cos \varphi_0} = r_{1p} \quad (2.20)$$

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

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

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

Burada r_{1P} ve r_{1S} Fresnel yansıma katsayıları, t_{1P} ve t_{1S} ise Fresnel geçirme katsayılarıdır. Çoklu katmanların olduğu durumlar, bu katsayılarla rahatlıkla açıklanabilmektedir. Denklem 2.20 - 2.23'ten $t_{1P} = 1 + r_{1P}$ ve $t_{1S} = 1 + r_{1S}$ olduğu görülmektedir, öyle ki $n_0 > n_1$ durumunda t_{1P} ve t_{1S} 1'i aşmaktadır.

Poynting teoremi, her ortamdaki enerji ele alındığında enerji korunumu için düşünülebilir. Enerji, S ile belirtilen Poynting vektörü tarafından:

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

$$S = \frac{c}{4\pi} n |E|^2 \quad (2.25)$$

şeklinde gösterilebilir.

Yansıma faktörü

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

olmak üzere yansıyan ve gelen enerjilerin oranı olarak kısaca tanımlanabilir. Geçirgenlik faktörü ise:

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

olarak yazılabilir.

İzotropik ortamda normal geliş için, yansıma ve geçirgenlik katsayıları, kırma indisleri terimleri ile açıklanabilir:

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

$$T_p = T_s = \frac{4n_0n_1}{(n_0 + n_1)^2} \quad (2.29)$$

Snell yasalarının kullanımı ile Fresnel katsayıları:

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

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

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

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

şeklinde yazılabilir.

2.1.3 Absorblayıcı bir ortamın yüzeyinden yansıma

Geçirgen ortamdaki ışığın yayılma denklemleri, önce de belirtildiği gibi reel kırma indisi yerine kompleks terim getirilerek ele alınabilir. Fresnel katsayıları için ifadeler (Denklem 2.20-2.23) daha sonra kompleks ve bir hayli komplike olmaktadır. n_1 yerine $n_1 = n_1 - ik_1$ koyulursa

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

olduğu görülmektedir. Burada φ_1 kompleks ve bundan dolayı kırılma açısını temsil etmemektedir ($\varphi_0 = \varphi_1 = 0$ özel durumu haricinde). Sadece bu durum için, Fresnel

yansıtma katsayıları (polarizasyonun her iki bileşeni için aynı olan) kolayca bulunabilir.

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

Yüzeyin yansıması için

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

bulunur. Normal geliş haricinde, yansıma için kullanılan kesin ifadeler çok yoğun olduğundan yaklaşımlar kullanılmaktadır. Bir çok soğurucu malzeme için, özellikle görünür bölgede metallerde, $n^2 + k^2 \gg 1$ olmaktadır. Bu yaklaşıma göre yansımalar şu forma indirgenir:

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

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

Fresnel geçirme katsayıları, soğurucu ortama giren dalga için doğrudan öneme sahip değildir çünkü dalgadaki azalma ortamda alınan yolun mesafesine bağlıdır. Kompleks Fresnel katsayıları şu formda yazılabilir:

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

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

Burada σ_{1p} ve σ_{1s} , gelen bir dalganın genliği için yansıyan dalgaların (gerçek) genliğini, β_{1p} ve β_{1s} ise yüzeydeki faz değişimlerini temsil ederler. Bu form, polarimetre tarafından optik sabitlerini belirleme metotlarında kullanımda oldukça önemlidir çünkü bu ölçümlerde rahatlıkla $\sigma = \sigma_{1p} / \sigma_{1s}$ oranı ve $\beta = \beta_{1p} - \beta_{1s}$ diferansiyel faz değişimi belirlenebilir. α ve β aşağıdaki denklemden geliş açısına ve optik sabitlerine bağlıdır.

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

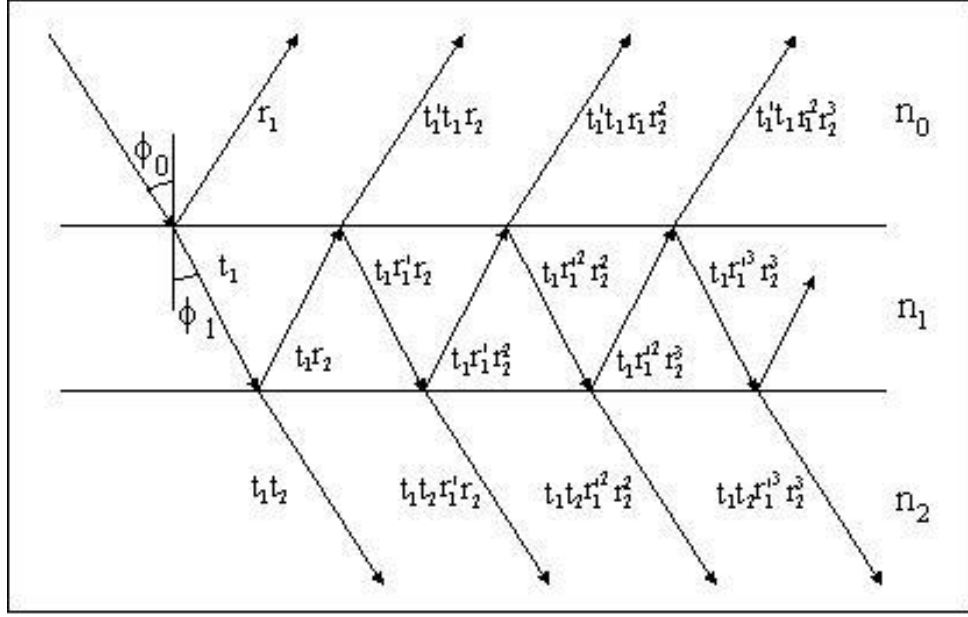
2.1.4 Tek bir filmde ışığın yansımaları ve geçişi (toplama metodu)

Gelen ışığın film üzerinde yansıma ve geçme kısımlarına ayrılmasını göz önünde bulundurursak, böyle bir bölünüm her seferinde ışığın arayüzeye çarpmasıyla meydana gelir öyle ki geçen ve yansıyan ışınlar çoklu-yansıyan ve çoklu-geçen elemanlarının toplanmasıyla elde edilir. Tek katman durumunda ve yalnız bu durum için toplama kolayca uygulanabilir. Sonuçlar, Fresnel katsayıları cinsinden rahatlıkla ifade edilebilir.

Tek genlikte ve λ dalgaboyundaki paralel ışık demetinin paralel kenarlı, homojen, izotropik film kalınlığı d ve n_2 indisli malzeme tarafından desteklenen kırma indisi n_1 olan bir düzlem üzerine düştüğü düşünülürse, ilk ortamın indisi n_0 ve ortamın kırma açısı φ_0 olmaktadır. Denklem 2.20 - 2.23 denklemlerinde verilen Fresnel katsayıları cinsinden yansıyan ve geçen ışınların genlikleri yazılabilir. Bu katsayıların tanımından, verilen sınır için olan r ve t değerlerinin sınır boyunca ilerleyen ışının doğrultusuna bağlı olduğu oldukça açıktır. Böylece ortamın n_0 ve n_1 kırma indisleri arasındaki sınırda normal geliş için Fresnel katsayısı gelen ışının yansımaları için n_0 'dan $\frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}$ olarak bulunurken ters yön için $\frac{n_1 - n_0}{n_1 + n_0}$ olmaktadır.

Geçirmeye karşılık gelen Fresnel katsayıları n_0 'dan n_1 'e yayılma için $\frac{2n_0}{n_0 + n_1}$ ve

n_1 'den n_0 'a olan yayılma için ise $\frac{2n_1}{n_0 + n_1}$ olmaktadır.



Şekil 2.2 : Bir filme gelen ışığın çoklu yansıma ve geçişleri.

Denklem 2.20 – 2.23’te de verildiği gibi tek katmanlı durumda, Fresnel katsayıları n_0 ’dan n_1 ’e yayılma için r_1 ve t_1 olarak gösterilebilir. Buna karşılık n_1 ’den n_0 ’a yayılma için olan katsayılar r_1' ve t_1' olarak yazılabilir.

n_0 ortamından yansıyan ışınların genlikleri $r_1, t_1t_1'r_2, -t_1t_1'r_1r_2^2, t_1t_1'r_1^2r_2^3, \dots$ ve geçen genlikleri ise $t_1t_2, -t_1t_2r_1r_2, t_1t_2r_1^2r_2^2, \dots$ olmaktadır. δ_1 filmin bir yanından öbür yanına geçen ışının fazındaki değişim olmak üzere:

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

şeklinde ifade edilebilir. Yansıyan genlik ise:

$$R = r_1 + t_1t_1'r_2e^{-2i\delta_1} - t_1t_1'r_1r_2^2e^{-4i\delta_1} + \dots = r_1 + \frac{t_1t_1'r_2e^{-2i\delta_1}}{1 + r_1r_2e^{-2i\delta_1}} \quad (2.43)$$

olmaktadır ve burada zamana bağlı terim ihmal edilmiştir. Soğurucu olmayan ortam için bu durum r_1 ve r_2 cinsinden Fresnel geçirme katsayılarını yazarak daha basit forma getirilebilir. Enerjinin korunumundan (veya Denklem 2.20 – 2.23’ten)

$$t_1t_1' = 1 - r_1^2 \quad (2.44)$$

yazılabilir ve böylece Denklem 2.43:

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

halini almaktadır. Geçen genlik ise

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

şeklindedir. Denklem 2.45 ve 2.46 genellikle geçerlidir. Normal olmayan geliş için, gelen ışının polarizasyonunun durumuna bağlı olarak iki olası durum söz konusudur. Geliş düzlemine paralel olan elektrik vektörü ile polarize olmuş ışın için yansıma ve geçirme genliklerini r_1 , r_2 , t_1 ve t_2 için olan değerleri Denklem 2.20 ve 2.21'de karşılık gelen yerlerine koyarak elde etmek mümkündür. Geliş düzlemine dik olan elektrik vektörü ile polarize olmuş ışın için Fresnel katsayıları Denklem 2.22 ve 2.23'te verildiği gibi kullanılır.

Eğer film soğurucu ise veya soğurucu ortam tarafından sınırlanmışsa n_0 , n_1 , n_2 kompleks değerleriyle yer değiştirmelilerdir. Fresnel katsayıları kompleks hale gelir ve hala net bir şekilde çözülebilir olmalarına rağmen R ve T değerleri biraz komplikedir. Bu ifadelerin filmi sınırlayan ortamdaki dalgaların genliklerini verdiği hatırlanmalıdır ve buna karşılık gelen ışınların enerjileri

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

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

İlk ortamdaki birim genlikli dalganın (enerjisi birim olmayan) yansıma ve geçirgenliği (yansıyan ve geçen enerjinin gelen enerjiye oranı olarak tanımlanabilir)

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

$$T = \frac{n_2}{n_0} \cdot \frac{t_1^2 t_1'^2}{1 + 2r_1 r_2 \cos(2\delta_1) + r_1^2 r_2^2} \quad (2.50)$$

olarak verilir.

Fresnel katsayıları Denklem 2.20-2.23'ten

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

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

şekline indirgenebilir. Buradan Denklem 2.45 ve 2.46

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

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

olmaktadır. Yansıma ve geçirgenlik de

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

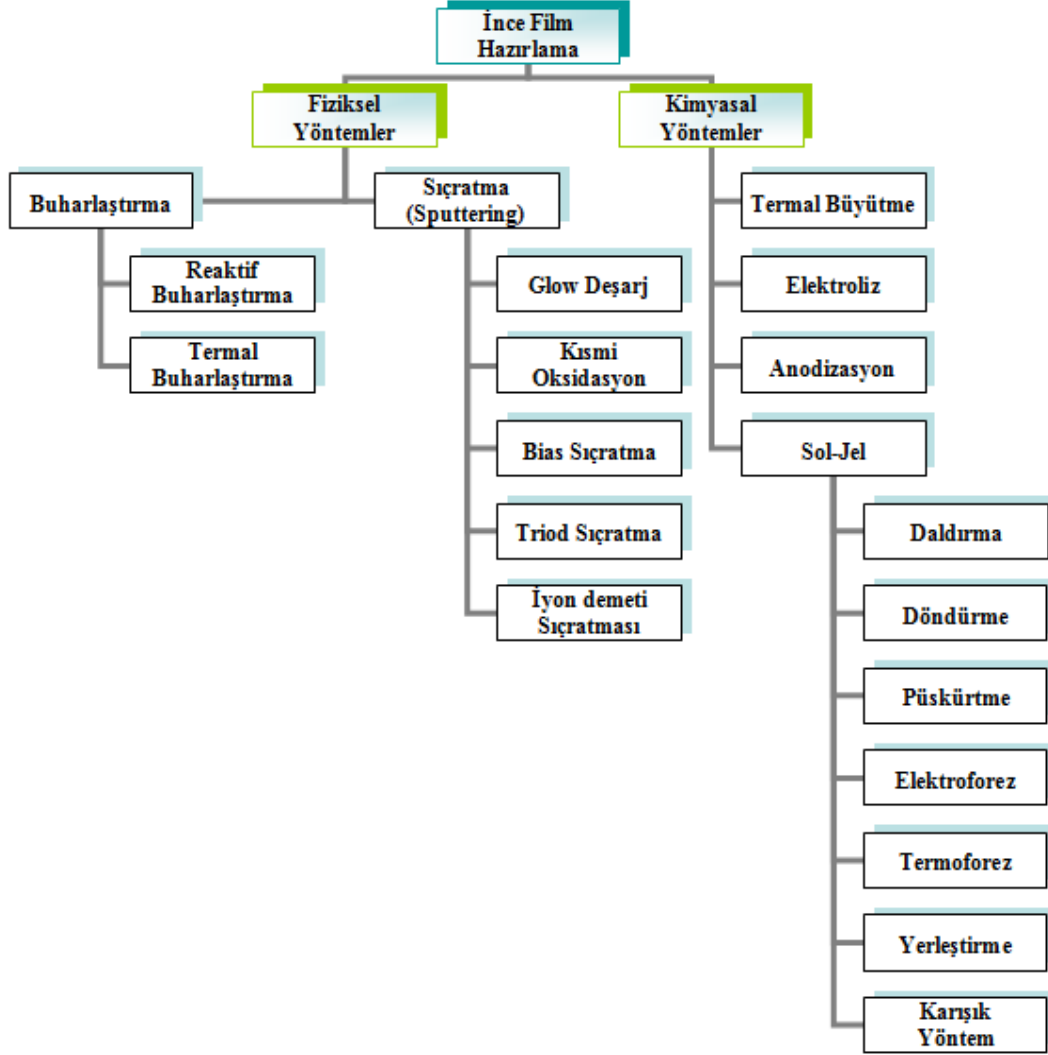
$$T = \frac{8n_0 n_1^2 n_2}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) + 4n_0 n_1^2 n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2)\cos(2\delta_1)} \quad (2.56)$$

şeklinde olmaktadır.

Bu ifadeler, soğurucu olmayan ortam için rahatlıkla değerlendirilebilir. Eğer film veya sınırlayıcı ortam soğurucu ise n_0 , n_1 , n_2 değerlerini, $n = n - ik$ kompleks ifadesinin yerine koymak gerekir [16,17].

2.2 İnce Film Kaplama Yöntemleri

Bu bölümde ince film kaplama yöntemlerinin genel bir sınıflandırılması yapılarak, 2.2.1 bölümünde çalışmada kullanılan kaplama yöntemi detaylı olarak anlatılmıştır.



Şekil 2.3 : İnce film hazırlama yöntemleri.

İnce film kaplama yöntemleri genel olarak fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki alt başlıkta toplanabilir. Fiziksel yöntemler, kısaca PVD (Physical Vapor Deposition) denilen malzemenin buharlaştırma esasına dayanan yöntemlerdir. Kimyasal yöntemler ise CVD (Chemical Vapor Deposition) olarak adlandırılan yöntemlerdir ve bu yöntemler kimyasal reaksiyonlar, elektrik akımı veya termal etki ile yapılmaktadırlar. Kimyasal yöntemlerde, başlangıç kaplama malzemesinin kimyasal formülü kimyasal reaksiyonlar sonucu ile değişmektedir [16]. Bu çalışmada filmler

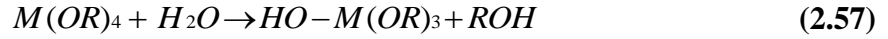
sol-jel yöntemi ile hazırlanmışlardır. Şekil 2.3'te ince film hazırlama yöntemleri gösterilmektedir

2.2.1 Sol-jel yöntemi

Kolloid, küçük taneciklerin dağılmış olduğu süspansiyondur. Sol ise katı maddelerin sıvılar içindeki süspansiyonudur. Eğer molekül çözelti içinde genişleyerek makro boyuta ulaşırsa jel adını alır. Jel, devamlılığı olan sıvı fazı kapsayan ve katı fazı da içeren bir maddedir.

Sol-jel yönteminde, bekletildikten sonra kendiğilinden jel haline dönen sol oluşturmak için sıvı içinde ayrılan bir ön madde kullanılır [11]. Sol-jel yönteminde kullanılan bileşenler; metal alkoksitler, alkoller ve katalizörlerdir. Solün hazırlanmasında iki ana reaksiyon olur. Bunlar hidroliz ve yoğunlaştırma reaksiyonlarıdır.

a) Hidroliz reaksiyonu:



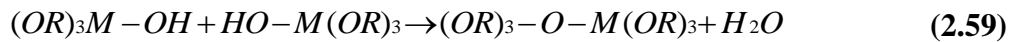
şeklinde yazılabilir. Burada ROH, bir alkol grubudur. Hidroliz tepkimeleri su ve katalizör alkol miktarına bağlı olarak tüm OR grupları OH olana kadar devam edebilir. Yeterli alkol ve su olursa;



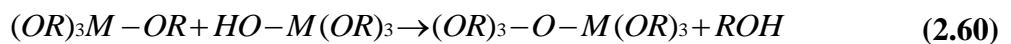
hidroliz reaksiyonu 2.58'deki gibi ifade edilir.

b) Yoğunlaştırma reaksiyonu:

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

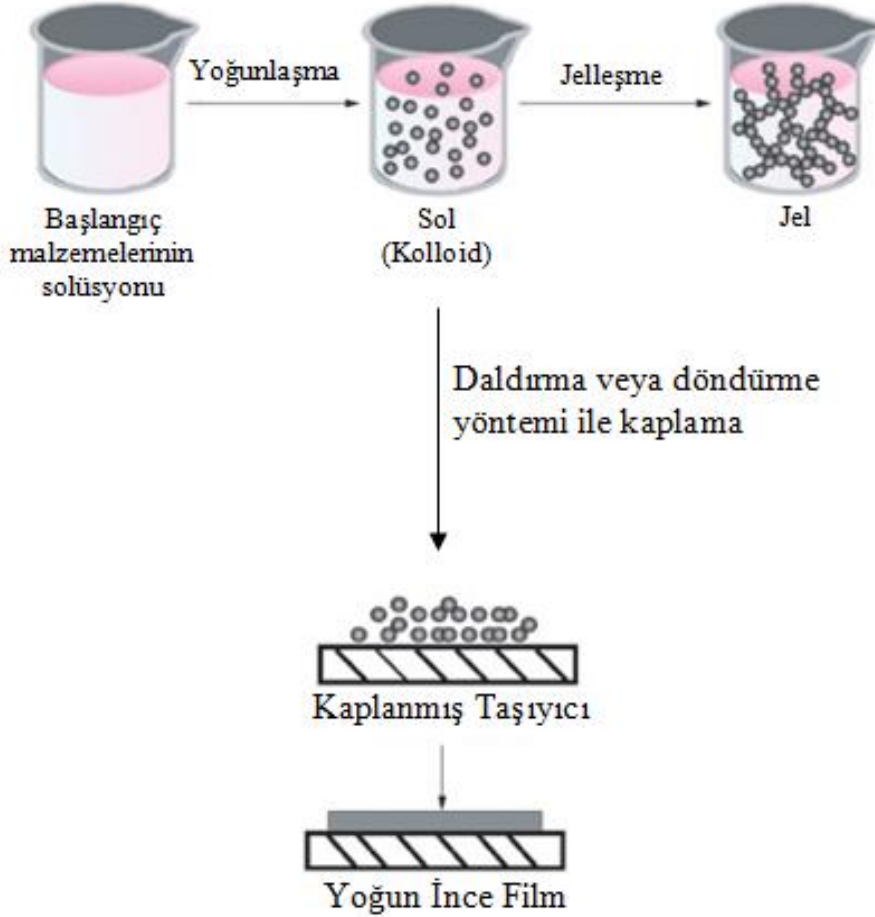


Bileşenlerden biri hidrolize uğramışsa reaksiyon



şeklinde gerçekleşir ki reaksiyon sonucu çıkan ürünler hidrolize uğramış olurlar. Bu ürünler tekrar birleşerek yoğunlaştırma reaksiyonu meydana gelir [16].

Sol-jel yönteminin avantajları; homojen olması, saflığı, düşük sıcaklıklarda işlem yapılabilmesi, hava kirliliğini minimize etmesi, gözenekli yapıların oluşturulabilmesi, hazırlanan ortamla etkileşim olmaması ve seri üretime uygun olması olarak sıralanabilir.



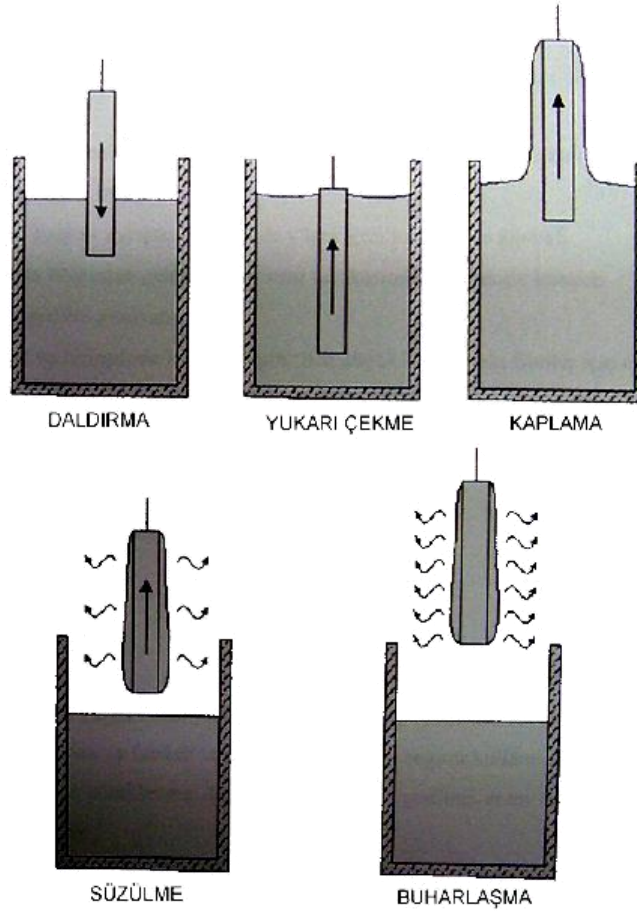
Şekil 2.4 : Sol-jel yöntemi.

Sol-jel'in uygulama alanları; optik kaplamalarda, optoelektronikte, elektrokromik kaplamalarda, optik hafızalarda, yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde, ferroelektrik katmanlarda, koruyucu kaplamalarda, gözenekli kaplamalarda, elektroliz kaplamalarda, güneş pillerinde...vb. olmak üzere oldukça geniştir. Şekil 2.4'te sol-jel yöntemi şematik olarak gösterilmiştir.

2.2.1.1 Daldırma yöntemi

Bu bölümde çalışmada kullanılan daldırma yöntemi anlatılmıştır. Bu yöntem, taşıyıcının sol içerisinde belli bir hızda daldırılıp aynı hızda dışarı çekilmesiyle gerçekleşir. Daldırma yöntemi beş aşamadan oluşur (Şekil 2.5):

1. Daldırma
2. Yukarı Çekme
3. Kaplama
4. Süzülme
5. Buharlaşırma



Şekil 2.5 : Daldırma yönteminin aşamaları.

Filmin oluşumunu ve kalınlığını etkileyen faktörler: Solün vizkositesi (η), yerçekimi kuvveti, taşıyıcıya tutunmaya çalışan solün yüzey gerilimi, yüzey gerilimi değişimi,

kaplama bölgesi sınırında sıvıya etki eden iç kuvvetler, daldırma hızı (U) olmak üzere kalınlığı (d):

$$d = C_1 \left(\frac{\eta U}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (2.61)$$

olarak hesaplanır ve burada ρ solün yoğunluğu, g ise yerçekimi ivmesidir. C_1 değeri 0.8 (Newtonian sıvılar için) olmaktadır. Taşıyıcı ve viskozite yeterli derecede büyük değilse; Landau-Levich bağıntısı geçerlidir. v_{Lv} sıvı buhar yüzey gerilimi olmak üzere film kalınlığı (d):

$$d = 0.94 \left(\frac{\eta U}{v_{Lv}} \right)^{1/6} \left(\frac{\eta U}{v_{Lv}} \right)^{1/2} \quad (2.62)$$

olarak hesaplanır [16].

2.3 Filmlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar

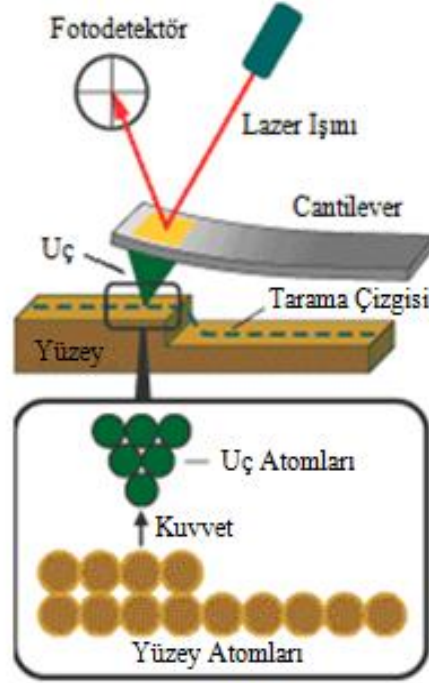
Bu bölümde, hazırlanan tungsten oksit ve vanadyum oksit filmlerinin yapısal analizleri ve optik ölçümleri için kullanılan atomik kuvvet mikroskobu, taramalı elektron mikroskobu, enerji saçılım spektroskopisi, x-ışınları difraktometresi, NKD analizör, UV görünür bölge spektroskopisi ve dönüşümlü voltametri yöntemleri ve kullanılan cihazların çalışma prensipleri anlatılmaktadır.

2.3.1 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), yüzey topografisini angstromdan 100 mikron'a kadar olan skalada ölçen bir metoddur. Şekil 2.6'da atomik kuvvet mikroskobunun şematik yapısı görünmektedir.

AFM'nin çalışma prensibi oldukça basittir. AFM'nin çalışma prensibini anlayabilmek için üç temel kavramı bilmek gerekir. Bunlar; piezoelektrik tarayıcılar, kuvvet sensörleri ve geri besleme kontrolüdür. Temel olarak, piezoelektrik tarayıcılar ucun yüzey üzerinde hareket etmesini sağlarlar, kuvvet sensörleri uç ve yüzey arasındaki kuvvetin hissedilmesini sağlarlar ve geri besleme kontrolü ise uç ve yüzey arasında sabit kuvvet sağlarlar. Piezo-elektrik tarayıcıların ucun yüzey üzerinde sabit kuvvette kalmasını (yükseklik bilgisi elde etmek için) veya sabit yükseklikte

kalmasını (kuvvet bilgisi elde etmek için) sağlayan geri besleme mekanizması ile otomatik bir sivri uç yüzey üzerinde taranır.



Şekil 2.6 : Atomik kuvvet mikroskobunun şematik yapısı.

Uçlar genellikle Si_3N_4 veya silikondur ve “cantilever”in ucundan aşağı doğru uzar. Bir diyot lazer, yansıtıcı “cantilever”in arkasına doğru odaklanır. Uç, yüzeyin şekli ile aşağı ve yukarı doğru hareket ederek örneğin yüzeyini taradıkça, çift element fotodiyotuna bağlı “cantilever”den lazer ışını saptır. Fotodetektör, üstteki ve alttaki fotodetektörler arasındaki ışık şiddeti farkını ölçer ve voltaja çevirir. Yükseklik bilgisi, x ve y pozisyonu olarak bilgisayarda kaydedilir ve bu şekilde yüzeyin üç boyutlu topografik görünümü elde edilir [19,20].

2.3.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

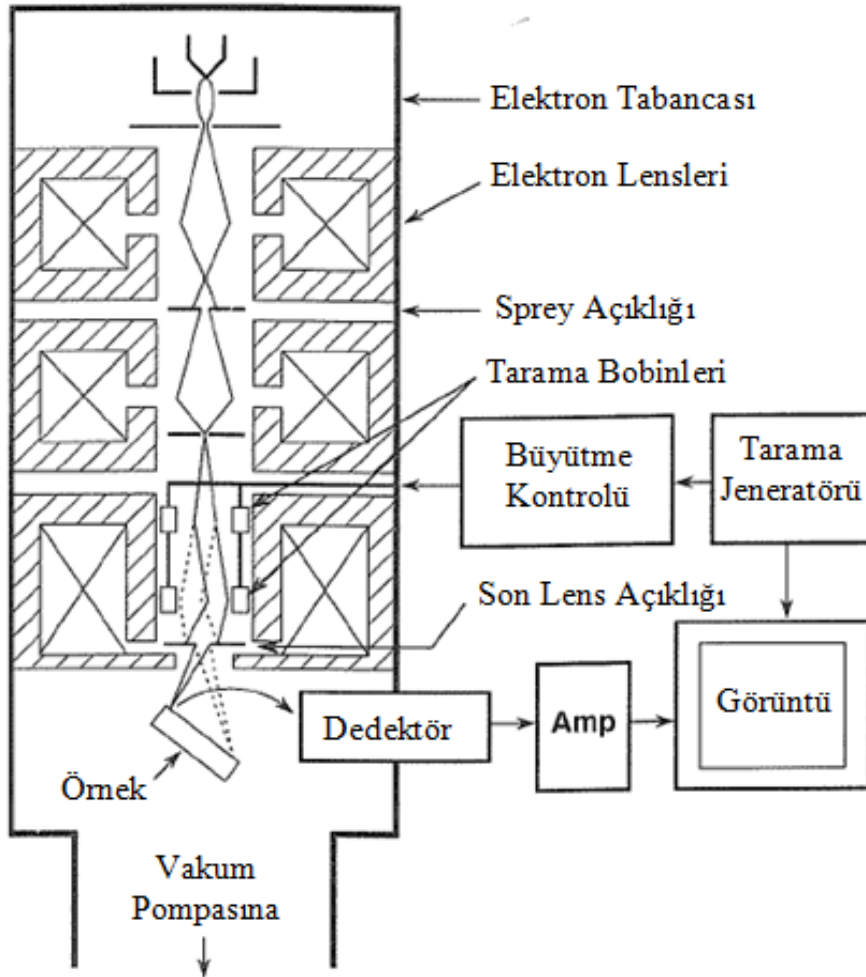
Taramalı elektron mikroskobu (SEM), çok yaygın olarak kullanılan elektron mikroskobu çeşididir. Sıradan optik mikroskoplara göre, daha fazla alan derinliğine, yüksek çözünürlüğe ve daha yüksek büyötmeye sahiptir. SEM’in şematik görünümü Şekil 2.7’de gösterilmiştir.

SEM, görüntü oluşturmak için ışık yerine elektronları kullanarak çok büyük görüntü oluşturan bir cihazdır. Elektron demeti, mikroskobun tepesindeki bir elektron tabancası tarafından üretilir. Elektron demeti mikroskop boyunca vakum içinde

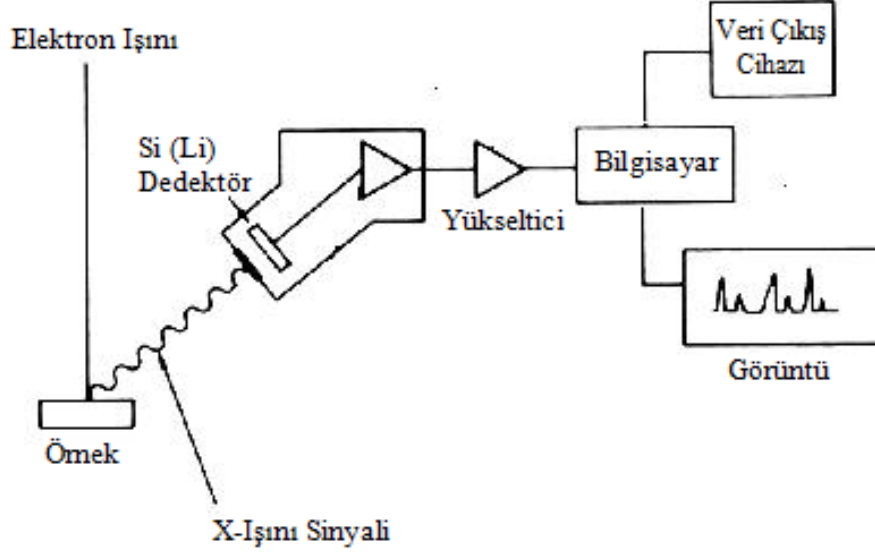
tutulmuş olan dikey yolu takip eder. Elektron demeti, demeti örneğe odaklayan elektromanyetik alanlar ve mercekler vasıtasıyla yol alırlar. Demet örneğe çarptığında, elektronlar ve x-ışınları örnekten fırlatılır. Dedektörler bu x-ışınlarını, geri saçılma elektronlarını ve ikincil elektronları toplarlar ve onları sinyale dönüştürerek ekrana gönderirler. Bu da son görüntüyü oluşturur [21,22].

2.3.3 Enerji saçılım spektroskopisi (EDS)

Enerji Saçılım Spektroskopisi (EDS), örnek yüzeyinin temel yapısını belirlemede ve ölçmede kullanılan standart bir yöntemdir. Taramalı elektron mikroskopundaki (SEM) gibi bir elektron demeti aletindeki elektronlar ile örneğin yüzeyi bombardıman edildiği zaman karakteristik x-ışınları üretilmektedir. Bu x-ışınlarının belirlenmesi ve x-ışını enerjilerinin ayrımı, bir enerji saçılım spektrometresi tarafından yapılmaktadır [22]. Şekil 2.8’de EDS’nin şematik yapısı yer almaktadır.



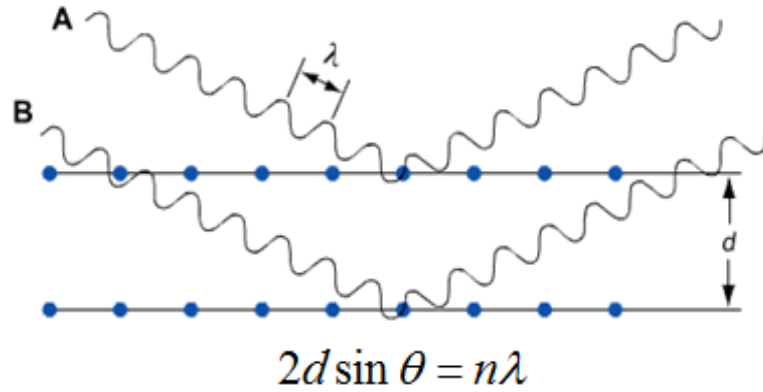
Şekil 2.7 : Taramalı elektron mikroskopunun (SEM) şematik görünümü.



Şekil 2.8 : Enerji saçılım spektroskopisinin (EDS) şematik yapısı.

2.3.4 X-ışınları difraktometresi (XRD)

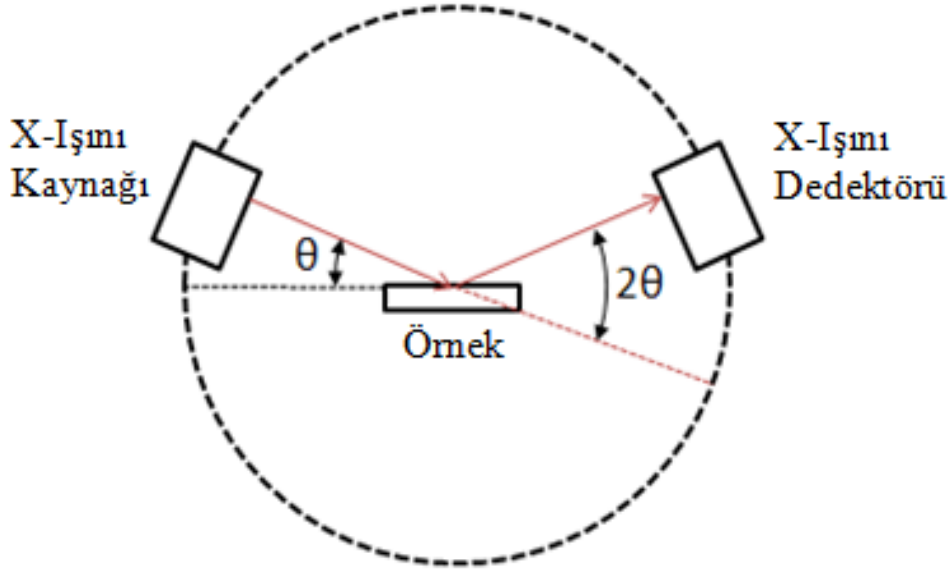
X-ışınları difraktometresi, kristal yapısı ile ilgili Bragg yansımalarının özgün parmak izini veren tahribatsız analitik bir tekniktir. Kristal yapısı, yarı geçirgen ayna gibi davranan tabakalardan veya düzlemlerden yapılmış gibi dikkate alınabilir. X-ışınları kristal kafesinden saçıldığı zaman geliş açısı yansıma açısına eşit olur. Bu davranış “difraksiyon” olarak adlandırılır ve Bragg yasası (Şekil 2.9) ile tanımlanır:



Şekil 2.9 : X-ışınının kristal kafesinden saçılması ve Bragg yasası.

Burada n kırınım mertebesi, λ dalgaboyu, θ gelen ışının açısı ve d düzlemler arası mesafedir. Gelen x-ışınları kristal kafesinden saçıldığı zaman, saçılma şiddetinin pikleri, geliş açısının saçılma açısına eşit olduğu ve ışının yol uzunluğu farkının dalgaboyunun tam sayı değeri olması durumunda ölçülebilir. Bragg yasasının

içerdiği maksimum şiddet koşulları kristal yapısını veya kristal yapısı biliniyorsa kristal üzerine gelen x-ışınının dalgaboyunu hesaplamaya yarar.

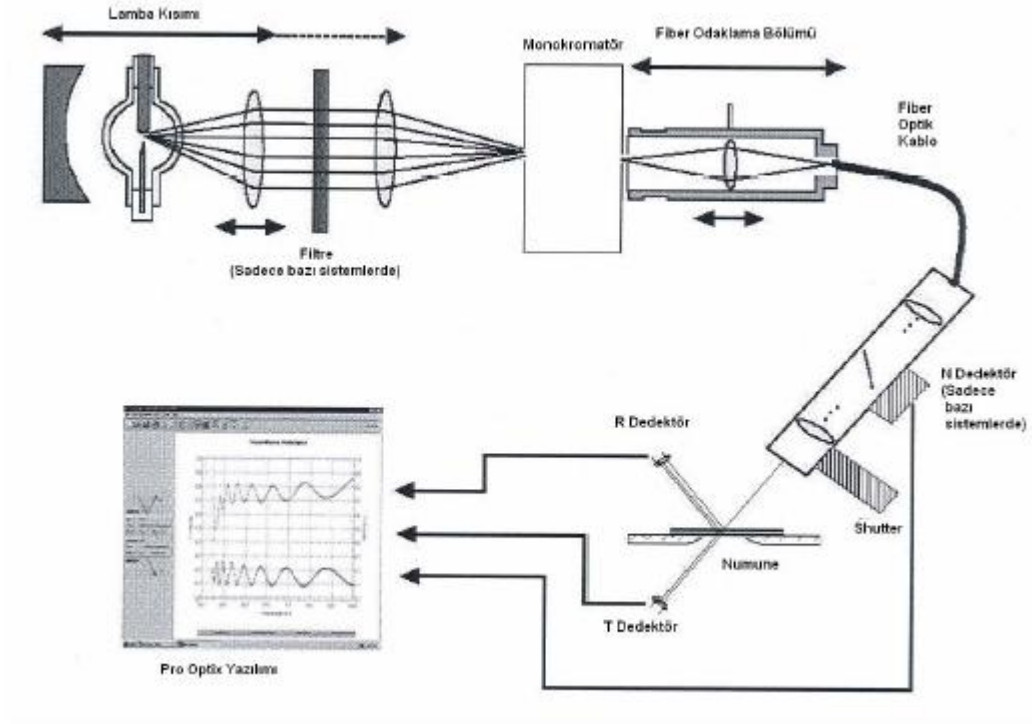


Şekil 2.10 : Toz x-ışınları kırınımı ölçümü.

Toz x-ışınları kırınımı ölçümü bir x-ışını kaynağı (genellikle x-ışını tübü), bir örnek, bir dedektör ve θ açısını değiştirmek için bir yoldan oluşur (Şekil 2.10). X-ışını, örneğe θ açısında odaklanır ve bu arada dedektör örneğin diğer tarafından x-ışınının şiddetini ölçer ve kaynak yolundan 2θ uzakta olduğu bulunur. Dedektör açısı her zaman 2θ olarak kaynak yolunun üstünde kalırken, gelen açı zamanla arttırılır [22].

2.3.5 NKD analizör

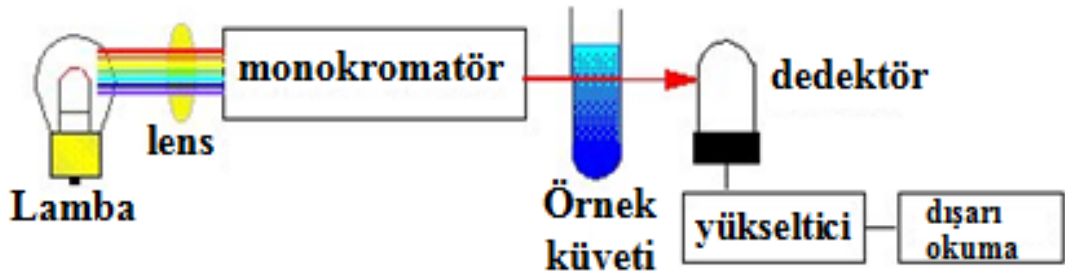
NKD ile filmlerin 300-1000 nm dalga boyu aralığında yansıtma (R) ve geçirgenlik (T) eğrileri ölçülmüştür. Ölçüm işleminde referans olarak quartz cam kullanılır. Bu ölçüm cihazında ışık sisteme 30° derecelik açı ile gönderilmektedir ve cihazın en önemli özelliği aynı anda hem geçirgenlik, hem de yansıtma ölçebilmesidir. Örneklerin geçirgenlik ve yansıtma analiz değerlerinin belirlenebilmesi için önce referans örneğin ölçümü alınır. Daha sonra örneğin ölçümü yapılır. Referans örneğin karakteristikleri tamamen bilinmektedir ve böylelikle yapılan iki ölçüm oranları ile analiz edilen örneğin istenen değerlerine erişilir. Sistemdeki yazılım sayesinde, kırma indileri hesaplanabilmektedir. Şekil 2.11’de NKD analizör cihazının iç şeması gösterilmiştir.



Şekil 2.11 : NKD cihazının şematik görünümü.

2.3.6 UV görünür bölge spektroskopisi

UV-görünür bölge spektroskopisi, bir örnek tarafından yakın ultraviyole ve görünür ışık yutulmasının şiddetini ve dalgaboyunu ölçen bir yöntemdir. Ultraviyole ve görünür ışık, dış elektronları daha yüksek enerji seviyesine çıkarmak için yeterli enerjiye sahiptir. UV-görünür bölge spektroskopisi, genellikle moleküllere ve inorganik iyonlara veya çözeltideki komplekslerine uygulanır. UV-görünür bölge spektrumu, örneğin belirlenmesi için limitli kullanılan ama sayısal ölçümler için çok kullanışlı olan geniş özelliklere sahiptir. Aletin yapısında ışık kaynağı olarak UV ölçümler için kullanılan genellikle hidrojen veya döteryum lambası, görünür ölçümler için ise tungsten lambası kullanılmaktadır.

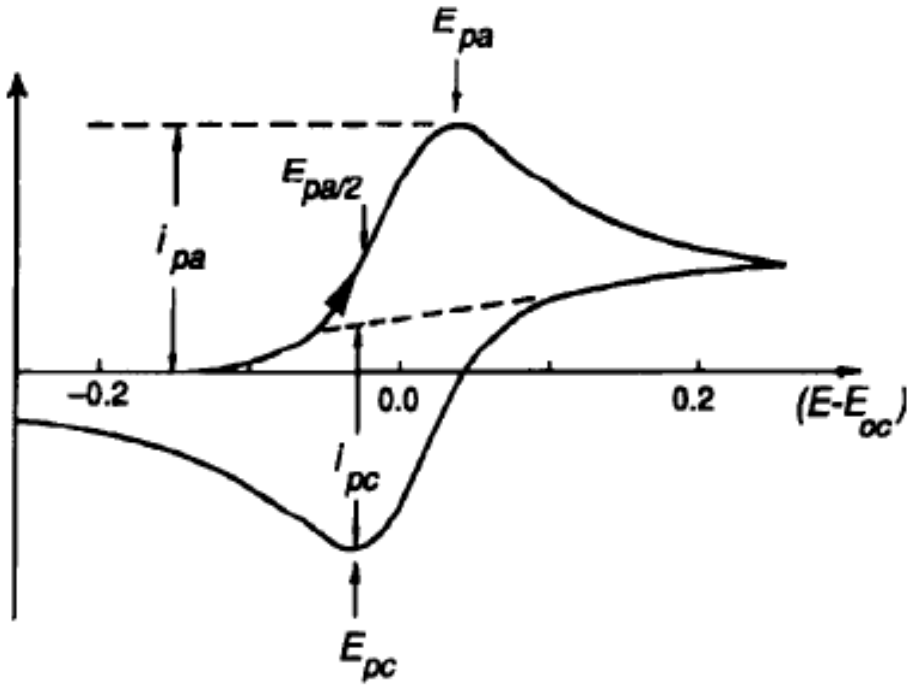


Şekil 2.12 : Tek ışınlı UV-görünür bölge spektrofotometresinin şematik yapısı.

Bu sürekli ışık kaynaklarının dalgaboyları, bir prizma veya ızgara monokromatör gibi bir dalgaboyu ayırıcı ile seçilir. Tayf, dalgaboyu ayırıcıyı tarayarak elde edilir ve sayısal ölçümler ise bir spektrum veya tek bir dalgaboyundan yapılabilir. Şekil 2.12'de tek ışınlı UV-görünür bölge spektrofotometresinin şematik görünümü yer almaktadır [23].

2.3.7 Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri (Cyclic Voltammetry, CV), akım sinyallerini meydana getiren elektrokimyasal reaksiyonları araştırmak için kullanılan bir tekniktir. Dönüşümlü voltametri (CV), çalışma elektrodu ile sayıcı elektrot arasında voltaj uygulanır. Uygulanan voltaj, genellikle üçgen şeklinde olmak üzere bu iki değer arasında ileri ve geri taramaktadır. Filmin içine dışına doğru akan akım, iyon giriş/çıkışı ile bağlantılı olarak ölçülür.



Şekil 2.13 : Tipik dönüşümlü voltametri (CV) eğrisi.

Dönüşümlü voltametri, tersinir ve tersinir olmayan etkileri belirlemek, kararlı işlem için gerekli olan voltaj seviyelerini doğrulamak, başka bir deyişle elektrokimyasal süreçlerin nicel olmayan bir parmak izini almak için kullanılmaktadır [10]. Şekil 2.13'de tipik bir CV eğrisi yer almaktadır. i_p pik akımı için Randles-Sevcik formülü ele alınırsa:

$$i_p = 0.4463 AnF \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} D^{1/2} v^{1/2} c \quad (2.63)$$

Burada i_p pik akımı (A), n reaksiyonda aktarılan elektronların mol sayısı, A elektrotun yüzey alanı (cm^2), c konsantrasyon (mol/cm^3), D difüzyon katsayısı (cm^2/s), v ise tarama hızı (V/s) olmaktadır. i_p , $v^{1/2}$ ile artmaktadır ve konsantrasyonla doğru orantılıdır. Bu ilişki, elektrot mekanizması çalışmalarında çok önemlidir. Dönüşümlü voltametrimin özgün görünümü, çalışma elektrodunu, referans elektrodunu ve sayaç elektrodunu içeren üç elektrot sistemidir [23,24,25].

2.4 Elektrokromizm

Elektrokromik malzemeler, üzerine voltaj uygulandığı zaman optiksel özelliklerini değiştirebilen malzemelerdir. Optiksel özellikler tersinirdir, diğer bir deyişle eğer voltajın polaritesi değişirse bu malzemeler orijinal durumuna dönerler. Bu özellikler, elektrokromik malzemeleri bilgi ekranı, panjurlar, akıllı camlar, değişken yansıtıcı aynalar ve termal radyatörler gibi optiksel cihazların birçok farklı çeşidi için önemli kılmaktadır [10].

Özellikle ışık absorblaması, geçirgenliği veya yansıtması kontrol edilebilir olan optiksel aktif ince film kaplamaları, birçok potansiyel uygulamaları nedeniyle büyük ilgi görmektedirler. Tek tabaka veya tabaka sistemleri birçok farklı cihaz çeşidi için kullanılabilir. Öyle ki bu cihazlar sıcaklık, ışınlama şiddeti veya uygulanan potansiyel gibi dış etkenlerin değişiminin fonksiyonu olarak optiksel özelliklerini tersinir olarak değiştirebilirler. Yakın gelecekte, optiksel aktif ince filmler, bina ve araba camları için konforlu ışıklandırma ve sıcaklık sağlamakta, güneş gözlükleri camlarında optiksel aktif filtre olarak enerji yayılımını veya arabaların dikiz aynaları gibi çeşitli yansıtıcı sistemlerde, yol işaretleri gibi göstergelerde,... vb. üretimlerin düzenlenmesinde kullanılabilir [12].

Değişken optiksel özellikli ince filmler, çok geniş sayıda malzemelerde farklı fiziksel ve kimyasal işlemlerle elde edilebilirler. Son zamanlarda “kromojenikler” olarak adlandırılan bu maddeler, hem inorganik hem de organik malzemeleri kapsamaktadırlar. Filmlerin optik özelliklerinin çeşitliliğinden sorumlu olan

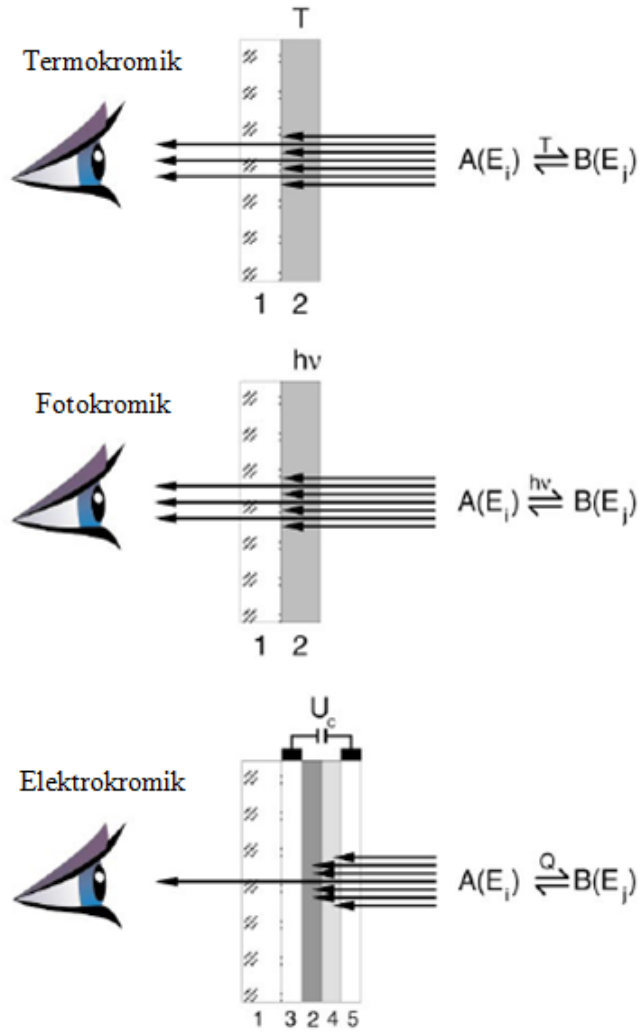
mekanizmalar temel olarak termokromizm, fotokromizm ve elektrokromizm olmak üzere üç farklı kategoride sınıflandırılabilirler [12].

Termokromik filmler optiksel özelliklerini malzemenin sıcaklığına bağlı olarak değiştirebilmektedirler. Bu filmler ısıtıldıkları zaman optiksel özelliklerini değiştirirler ve başlangıç sıcaklığına soğutulduklarında tekrar orijinal özelliklerine geri dönebilirler.

Fotokromizm, herhangi bir çeşit ışımaya maruz kalan filmlerde meydana gelen tersinir absorpsiyon değişimidir ve karanlığa konduğunda bu filmler tekrar orijinal özelliklerine geri dönebilirler.

Elektrokromizm, uygulanan voltaj ile ince film veya ince film sistemlerinin rengini değiştirme özelliğidir ve potansiyelin tersine çevrilmesiyle tekrar orijinal durumuna geri dönerler. Teknolojik açıdan bakıldığında, ince elektrokromik filmlerin çok iyi incelendiği ve gelecekte çeşitli uygulamalar için en çok gelecek vaadeden aday oldukları görülmektedir.

Elektrokromizm, bir maddenin veya sistemin uygulanan bir dış potansiyel veya akıma tepki olarak tersinir olarak renk değiştirmesi özelliğidir. Optiksel özelliklerdeki bu tersinir olarak renk değişimi (söndürme katsayısı k ve/veya kırma indisi n) katı hal etkisi veya elektrokromik etki (genellikle elektrokromizm olarak adlandırılır) tarafından harekete geçirilir. Çeşitli malzemeler, inorganik ve organik, sıvılar ve katılar, elektrokromik davranış gösterirler. İhtiyaçların özelliklerine bağlı olarak elektrokromik cihazlar için çeşitli konfigürasyonlar mevcuttur. Temel elemanlar, elektrokimyasal hücre veya pillere çok benzerdirler. Elektrokromik sistemler genel olarak iki elektrot, bir elektrolit ve en az bir elektrokromik aktif tabakadan oluşmaktadırlar. İki elektrottan en az biri, iki elektrot arasına yerleştirilen elektrokromik malzemelerin optiksel etkilerini görünür yapmak için şeffaf olmalıdır. Şekil 2.14'te bir elektrokromik cihazın şematik gösterimi yer almaktadır. Genellikle taban olarak kullanılan saydam cam (1), elektrokromik aktif tabaka (2) ile kaplanmış iletken ve saydam bir elektrot ile kaplanır (3) (ITO, Indium Tin Oxide, genellikle bu amaç için kullanılır). Bu tabakalar, elektrolit (4) ile tamamlanan bir elektrokimyasal hücrenin bölümleridir. Tüm katı cihazlarda, elektrolit yerine bir iyon iletkeni kullanılır ve bir iyon depolayıcı ortam (sayıcı elektrot) gereklidir. İkinci saydam elektrot (5), saydam cihazlar için gereklidir [12].

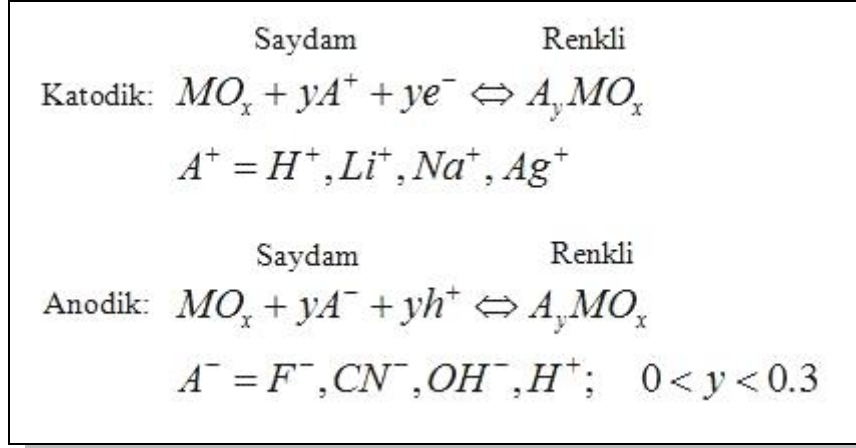


Şekil 2.14 : Optiksel aktif ince filmler ile yapılan cihazların üç farklı çeşidinin (Termokromik, Fotokromik, Elektrokromik) şematik gösterimi. Burada 1 camı, 2 optiksel aktif kaplamayı, 3 ve 5 elektrotları ve 4 elektroliti göstermektedir.

Geleneksel olarak, uygulanan voltajın bir fonksiyonu akım veya yük kaydedilir ve elektrokromik malzemeleri karakterize etmek için geçirgenlik veya yansıtma potansiyelin fonksiyonu olarak ölçülür. Bir tek filmin elektrokromizmini araştırmak için yapılan çoğu çalışma sıvı elektrolitli deneylerde yapılmaktadır. Prensipinde, bir elektrokromik deney için sadece iki elektrot yeterlidir ama elektrokromik filmdeki (çalışma elektrodu) potansiyeli kontrol edebilmek amacı ile referans elektrodunun kullanıldığı genellikle üç elektrot konfigürasyonu kullanılmaktadır [12].

Çeşitli türdeki elektrokromik malzemeler inorganik geçiş metal oksitleri ve organik malzemeler olmak üzere iki sınıfa ayrılabilir. Renklenme sürecinin iki farklı tipi inorganik malzemelerin sınıfı içinde var olmaktadır. Katodik olarak renklenen geçiş

metal oksitleri indirgenerek renkli duruma geçerler, diğer bir deyişle negatif potansiyelde renklenirler. Bu işlem sırasında da anodik renklenen malzemeler oksitlenerek renkli duruma gelirler, yani pozitif potansiyel uygulandığında renklenirler (Şekil 2.15) [12].



Şekil 2.15 : Anodik ve katodik renklenme.

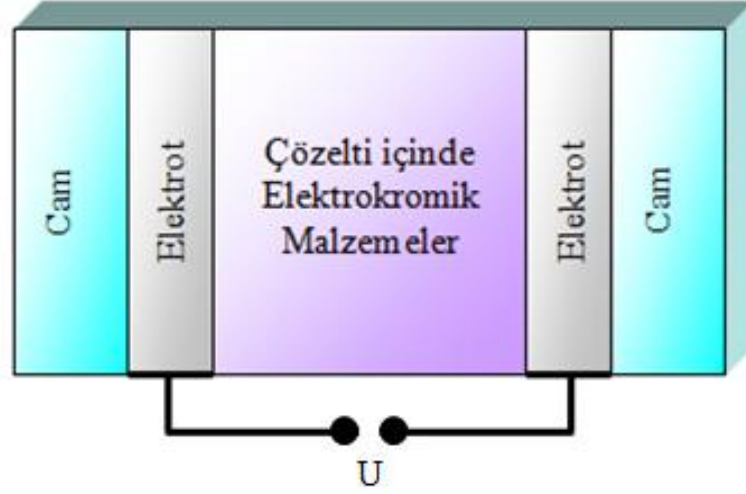
İnorganik malzemeler, genellikle elektronik ve iyonik iletkenliğe sahiptirler ve bunların her ikisi de gereklidir çünkü bu tür filmlerde renklenme mekanizması, yük nötralitesini sağlamak için elektronların ve küçük iyonların çift enjeksiyonu ile tanımlanmaktadır. İnorganik geçiş metal oksitleri hem anodik hem de katodik reaksiyonlar içerirler, diğer bir deyişle bazı maddeler indirgenerek renkli duruma geçerler (katodik renklenme) ve diğerleri ise oksitlenerek renkli duruma geçerler (anodik renklenme). Bu kategorideki malzemelerin çeşitli ince film oksitleri, çok farklı biriktirme teknikleriyle hazırlanabilirler. Elektrokromik davranış, bu tür filmlerin biriktirme şartlarıyla oldukça ilgilidir [12].

2.4.1 Sistem tasarımları

Temel olarak 3 sistem tasarımı tanımlanabilir.

2.4.1.1 Tümü organik elektrokromik cihaz

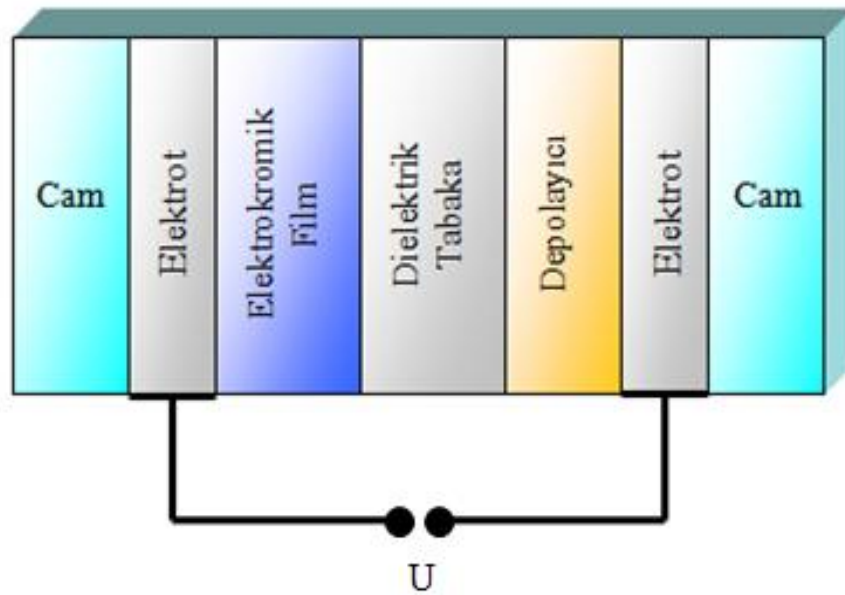
Elektrokromik sistemleri, polimer matrisi içinde organik boyalar kullanarak yapmak mümkündür. Sadece saydam elektrotlar inorganik ince film tabakalarıdır (örneğin ITO). Böyle sistemler, temel olarak Şekil 2.16'da anlatılmıştır, geçirgenlik ve/veya yansıtmadaki büyük değişimler ile optiksel unsurlarını hızla dönüştürürler [12].



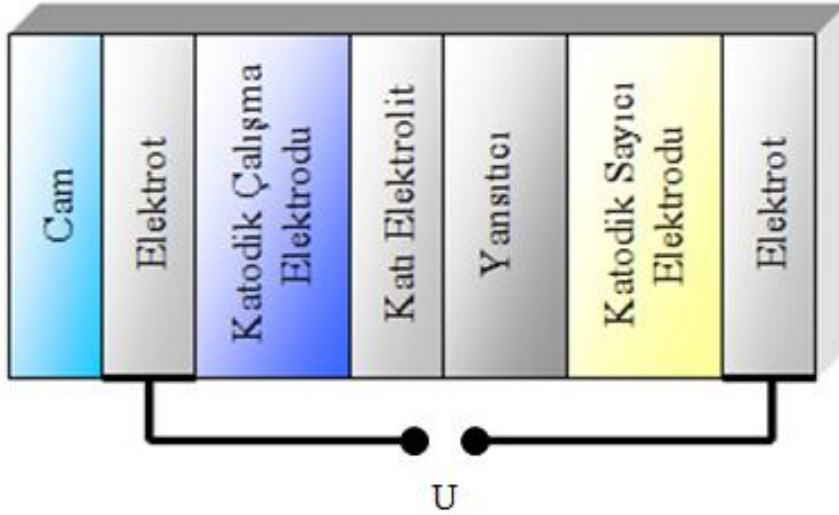
Şekil 2.16 : Çözücü malzeme ile çalışan elektrokromik cihazın temel yapısı.

2.4.1.2 Organik elektrolitli inorganik elektrokromik cihaz

İnorganik elektrokromik malzemeler ile ilgili olan sıvı elektrolit veya jel-elektrolite dayalı elektrokromik sistemler (Örneğin Li_xWO_3), jel yapıda organik elektrolit kullanıldığı zaman 10^5 çevrimden çok daha fazla çevrim kararlılığına erişirler. Bu sistemlerin sınırlı sıcaklık ve UV kararlılığı hala bir problemdir. Şekil 2.17’de, dielektrik tabaka ve depo yerine PC içinde LiClO_4 kullanıldığı bir sistem görülmektedir. Bu sisteme ilave olarak yansıtıcı eklenerek, çok iyi kızılötesi yansıtımlı cihazlar tasarlamak mümkündür [12].



Şekil 2.17 : Çoklu katmanlı elektrokromik cihazın temel bileşenleri.



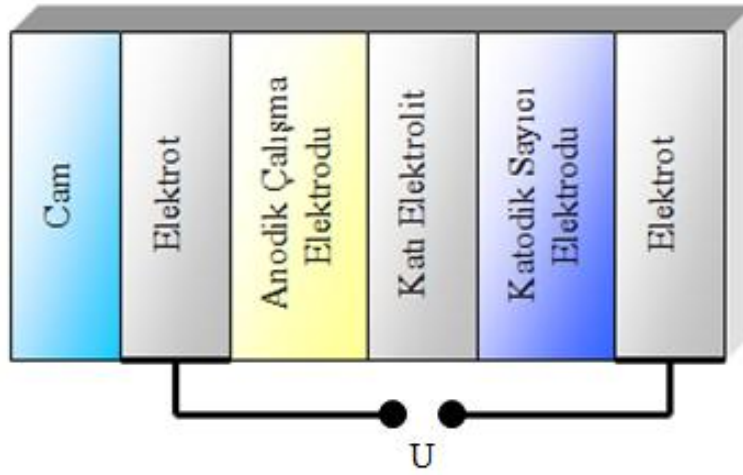
Şekil 2.18 : Yansıtıcı tümü katı elektrokromik cihazın içerdği katodik olarak renklenmiş çalışma ve sayıcı elektrodunun şematik gösterimi. Yansıtıcı aktif malzemeler arasında konmuştur.

2.4.1.3 Tümü katı elektrokromik cihaz

Henüz 1971 yılında, elektrot / EC malzemeler / inorganik iyonik iletken / elektrot temel yapısı ile bir elektrokromik sistemin yapılması önerildi. Böyle sistemler, Şekil 2.18 ve Şekil 2.19’da gösterildiği gibi yansıtıcı işlem için tasarlanabilir. Bu yansıtıcı tabakanın kaldırılması ve iki saydam elektrotun kullanılması ile geçirgen işlemler de mümkün olmaktadır. Ancak ikinci saydam elektrotun kullanılması ile problemler ortaya çıkabilir.

Bu sistemlerde, tungsten oksitinin renklenebilmesi için gerekli olan yüklerin taşınması suda ayrışma ile üretilebilir. Bu durum, elektrotta oksidasyon veya gaz çıkışından dolayı uzun süreli kararlılığı kısıtlayabilir. Metalik elektrotlardaki oksit oluşumunun sonucunda, sistemin uzun çevrimlerden sonra tamamen renginin açılması (bleach) olamamaktadır [12].

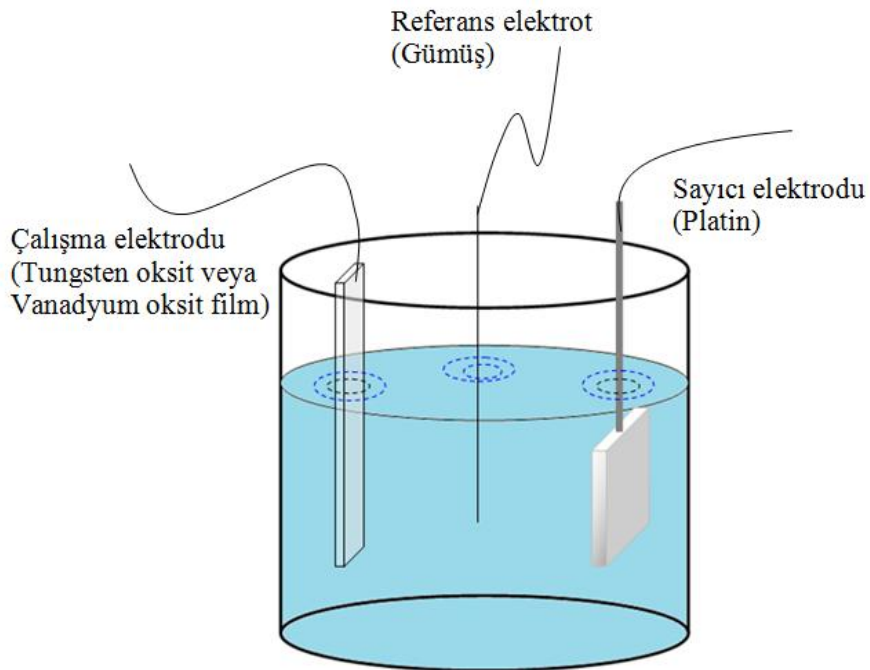
Depolayıcı tabaka olarak aynı elektrokromik malzeme kullanılması yerine, aktif sayıcı olarak adlandırılan elektrot sisteme dahil edilebilir. Katodik ve anodik renklenmiş malzemelerin kombinasyonu, tüm-katı elektrokromik cihazları artan renklenme etkinliğiyle farketmek için yenilikçi bir seçimdir (Örneğin; WO_3/PB , WO_3/FeO_2 , WO_3/NiO_xH_y). Şekil 2.19 bu esastaki bir sistemi göstermektedir. Bunun gelecekteki avantajı, optiksel dönüşümün gerçekleşmesi için sadece düşük miktarda yük taşınmasının gerekli olmasıdır [12].



Şekil 2.19 : Asimetrik yansıtıcı tümü katı elektrokromik cihazın içerdiği anodik olarak renklenen çalışma ve sayıcı elektrodunun şematik gösterimi. Yansıtıcı arka elektrodu olarak da kullanılır.

2.4.2 Sıvı elektrokromik cihaz

Tüm elektrokromik cihazlar elektrokimyasal pillerdir, iyon içeren elektrolit tarafından bölünmüş en az iki elektrot içerirler [11]. Çalışma elektrodu ile sayıcı (karşıt) elektrodu arasında, AC veya DC modunda voltajlar uygulanır. Güvenilir voltaj ölçümleri için bir yardımcı kullanarak, ideal olarak polarize olmayan, referans elektrodu kullanılır [10].

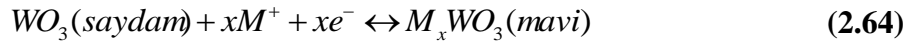


Şekil 2.20 : Sıvı elektrokromik cihaz yapısı.

Şekil 2.20’de bu çalışmada kullanılan sıvı elektrokromik cihaz yapısı görülmektedir. Bu çalışmada üç elektrot konfigürasyonu kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak tungsten oksit veya vanadyum oksit film, referans elektrodu olarak gümüş ve sayıcı elektrodu olarak platin kullanılmıştır. Renklenme boyunca, elektronlar elektrot altlığı vasıtasıyla filme girerler ve aynı zamanda da karşıt iyonlar elektrolit boyunca filme - WO₃ katot arayüzü katmanı- giriş yaparlar. Saydamlaşma olması için bu aşamaların tersine olması gerekir [11].

2.4.3 Katı elektrokromik cihaz

Genel olarak bir katı elektrokromik cihaz; Cam/Geçirgen İletken Tabaka/Aktif Tabaka/Katı Elektrolit/İyon Depolayıcı Tabaka/Geçirgen İletken Tabaka/Cam olmak üzere yedi katmanlı sandviç bir yapıdan oluşmaktadır (Şekil 2.21). En dış kısımdaki koruyucu özelliğe sahip olan tabaka (genellikle cam kullanılır), geçirgen iletken tabaka ile elektrokromik özellik gösteren metal oksitlerin filmlerinden oluşur. Hangi elektrokromik oksitin kullanıldığına bağlı olarak elektron enjeksiyonu, saydamlığı artırılabilir veya azaltılabilir. Cihazdaki iyon iletkeni ise ince bir film veya yığılımsı malzeme olabilir. Ayrıca cihazın diğer bir katmanı da elektrokromik özelliğe sahip olan bir iyon depolayıcı filmidir. İyon girişi ile renklenme katodik renklenme, iyon çıkışı ile olan renk değiştiren ise anodik renklenme olarak bahsedilir [10]. Çok tipik olan bu reaksiyon



şeklinde gösterilebilir ve burada $M^+ = H^+, Li^+, Na^+, K^+ \dots$ vb. olmaktadır ve e^- ile gösterilen ise elektronlardır.

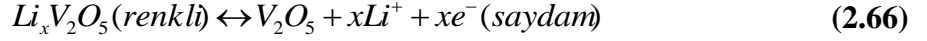
Elektrokromik malzemeler, renkteki değişimi sağlamak için indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları geçirirler. Elektrokromik cihazların çalışma prensibi, geçirgen iletkenler arasında iyon geçişi esasına dayanır. Sisteme voltaj uygulandığı zaman iyonlar, iyon depolayan tabaka ve elektrokromik tabaka (veya her ikisi de elektrokromik tabaka olabilir) arasında taşınır.

Elektronlar geçirgen iletkenlerden enjekte edilir ve sonra malzemenin optiksel özellikleri değişir. Voltaj tersine çevrildiğinde ise cihaz orijinal durumuna geri döner. Elektrokimyasal indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarında, cihaz saydam

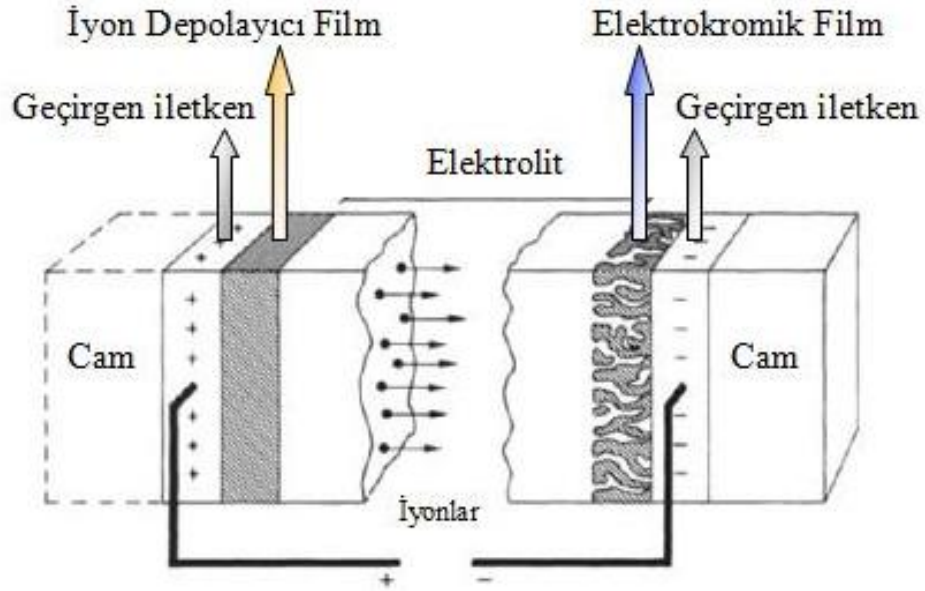
halinden mavi renge döner. Renklenme iyonları olarak Li^+ kullanıldığında, tipik katodik reaksiyon,



olur ve tipik anodik reaksiyon ise,



olmaktadır. İyonların kolay girişi ve çıkışı, kullanılan elektrokromik malzemenin yapısına, şekline ve iyon boyutuna bağlıdır. $Li^+ = 0,60\text{\AA}$, $Na^+ = 0,95\text{\AA}$, $K^+ = 1,33\text{\AA}$ tipik iyon yarıçaplarıdır ve proton ise bunlara göre daha küçüktür [25].



Şekil 2.21 : Katı elektrokromik cihazın yapısı.

Optiksel aktif kaplamaların günümüze kadar birçok çeşidi keşfedilmiştir ve birçok alternatifi ince film yapmak için uygundur. Yapılan çoğu buluşlar, geçiş metallerin oksit filmleri olarak yayınlanmıştır ve genellikle elektrokromizm en detaylı olarak çalışılan konu olmuştur. Tungsten oksit filmler bu alanda en ideal seçim olmaktadır. Bunun nedeni tungsten oksit filmler, termokromizm, fotokromizm ve elektrokromizm ve bunlara ek olarak bazı tersinmez renklenme işlemleri gibi farklı çeşitlerde kromojenizm sergilerler ve diğer kromojenik malzemelere göre çok daha detaylı olarak çalışılmışlardır. Bunun yanı sıra tungsten oksit filmler bu zamana kadar çalışılan çoğu elektrokromik cihazların optiksel fonksiyonlu tabakalarında en

uygun filmler olmuşlardır. Diğer birçok optik olarak aktif oksitlerin fiziği ve kimyası oldukça benzerdir, bu nedenle tungsten oksit, optiksel aktif tabakaların tüm çeşitlerinde net bir şekilde dikkat çekmektedir ve en uygun modeli sergilemektedir [9]. İyonik iletken olan elektrolit, elektrokromik cihazın en önemli katmanlarından biridir. Elektrolit, iyonik olarak iletken olmalı ama elektronik olarak düşük iletkenlikte olmalıdır [26].

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Taşıyıcıların Kesilmesi ve Temizlenmesi

Bu çalışmada taşıyıcı olarak, geçirgen ve iletken özelliğe sahip ITO (Indium Tin Oxide) kaplı camlar ve Corning (2947) camlar kullanıldı. Kullanılacak yöntemle göre ilk olarak camların kesilme işlemi yapıldı. Daldırma yöntemi kullanılacağı için, camlar boyuna kesilmiştir. Kesme işleminde, elmas uçlu kesici bir alet kullanılmıştır. Kesilme işleminden sonraki diğer önemli bir aşama ise camların temizliğidir çünkü iyi temizlenmemiş taşıyıcılar, kalıntı ve kirlerden dolayı filmin iyi kaplanmamasına neden olabilirler. Tüm taşıyıcılarda aranan genel özellikleri kısaca şöyledir:

1. Filme göre daha küçük örgü sabiti ve çok az kristal kusuru olmalıdır.
2. Minimum sayıda yüzey kusuru olmalıdır.
3. Termal genişleme sayısı, filmle uyuşmalıdır.
4. Kimyasal, termal ve mekanik dayanıklılığı olmalıdır.
5. Tek kristal film için, onun oluşmasına müsaade edecek iyi kristal kalitesi, az gerilme, az ara yüzey kusuru ve az kirlenme olmalıdır.

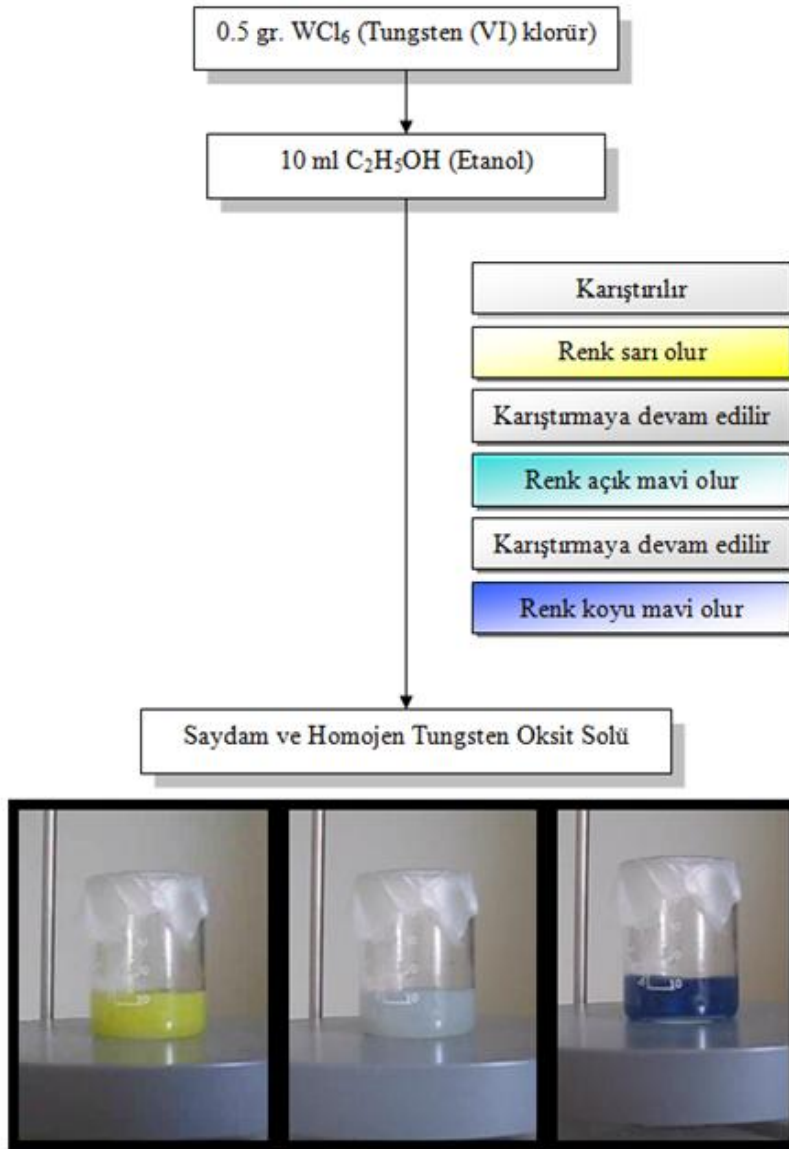
Taşıyıcıların temizliği için önce saf su, daha sonra sırasıyla aseton, metanol ve etanol kullanılarak camlar temizlendi. En son olarak camlar kurutulularak, kaplanmaya hazır hale getirildi.

3.2 Filmlerin Hazırlanması

Bu bölümde, tungsten oksit ve vanadyum oksit sollarının hazırlanma aşamalarından ve bu aşamalarda kullanılan malzemelerden detaylı olarak bahsedilmektedir. Sonraki kısımlarda tasarlanacak olan katı elektrokromik cihazın aktif ve iyon depolayıcı tabakalarını oluşturacak tungsten oksit ve vanadyum oksit filmlerin hazırlanmasında kullanılan kaplama yöntemi ve aşamaları da bu bölüm içerisinde yer almaktadır.

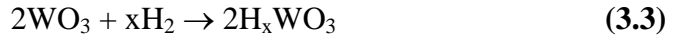
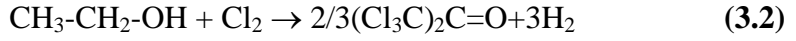
3.2.1 Tungsten oksit solünün ve filmlerinin hazırlanması

0,5 gr. WCl_6 (tungsten (VI) klorür) ile 10 ml etanol karışmaya bırakılmıştır. Bu karışma esnasında çözelti sırasıyla önce sarı, sonra da hızlı bir şekilde açık mavi ve koyu mavi renge dönüşmüştür. Sol hazır olduktan sonra kaplama işlemine geçilmiştir. Filmler, taşıyıcı üzerine sol-jel daldırma yöntemi kullanılarak kaplanmışlardır. Daldırma hızı 200 mm/dk olup, her kat arasında filmler $100^{\circ}C$ 'de 30 dakika boyunca fırında bekletilmişlerdir. Her fırınlama işleminden sonra filmler soğumaya bırakılıp, diğer katı kaplamak için hazır hale getirilmişlerdir. 3 kat boyunca bu işlem tekrar edilmiş olup, film kalınlığı yaklaşık olarak 100-150 nm kadardır. Şekil 3.1'de tungsten oksit solünün hazırlanma aşaması verilmiştir.



Şekil 3.1 : Tungsten oksit solünün hazırlanma aşaması.

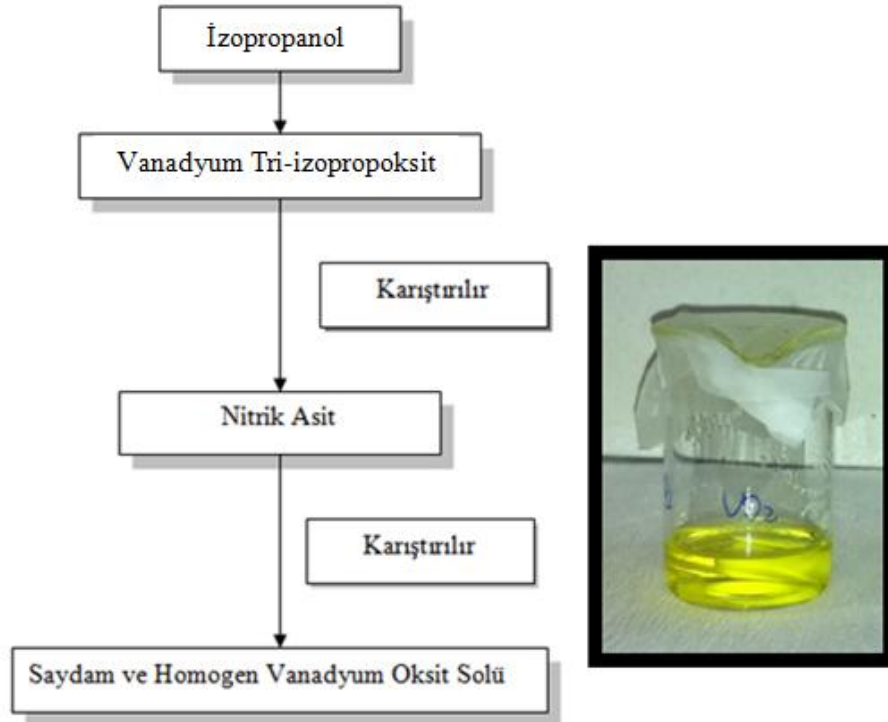
Tungsten oksit filmler hazırlanırken WCl_6 hava ile birlikte okside olarak WO_3 ve Cl_2 gazı açığa çıkarmak üzere hızlıca reaksiyona girer. Bu reaksiyonların



şeklinde olduğu kaynaklarda belirtilmektedir [27].

3.2.2 Vanadyum oksit solünün ve filmlerinin hazırlanması

Bu bölümde vanadyum oksit solünün hazırlanma aşaması verilmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 : Vanadyum oksit solünün hazırlanma aşaması.

30 ml izopropanol çözücüsü ile başlangıç malzemesi olarak kullanılan 1 ml vanadyum tri-izopropoksit karıştırılmaya bırakılmıştır. Başlangıç malzemesinin çözülmesinden sonra karışıma 1-2 damla nitrik asit damlatılarak, sarı renkteki vanadyum oksit solü elde edilmiştir. Sol hazır olduktan sonra kaplama işlemine geçilmiştir. Filmler, taşıyıcı üzerine sol-jel daldırma yöntemi kullanılarak

kaplanmışlardır. Daldırma hızı 200mm/dk olup, her kat arasında filmler 100°C’de 30 dakika boyunca fırında bekletilmişlerdir. Her fırınlama işleminden sonra filmler soğumaya bırakılıp, diğer katı kaplamak için hazır hale getirilmişlerdir. 3 kat boyunca bu işlem tekrar edilmiş olup, film kalınlığı yaklaşık olarak 100-150 nm kadardır.

3.3 Hazırlanan Filmlerin Yapısal Analizleri

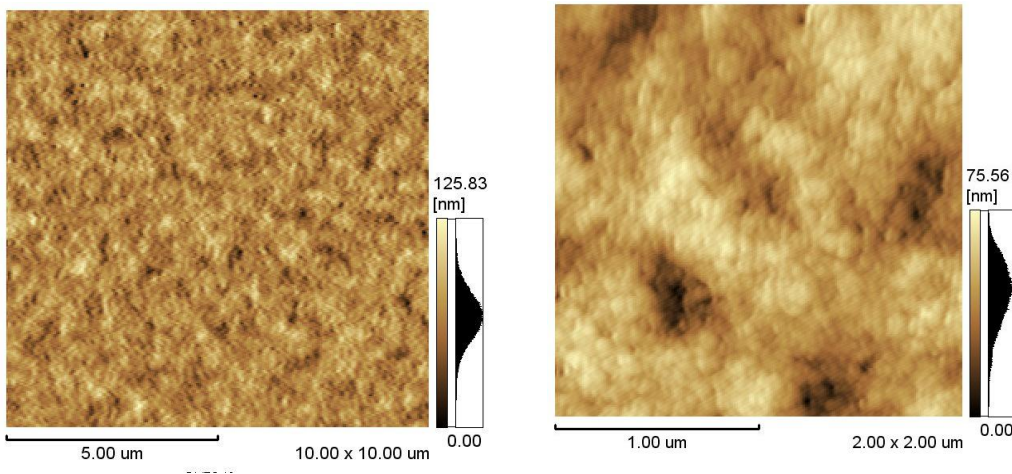
Tungsten oksit ve vanadyum oksit filmlerin yapısal analizleri atomik kuvvet mikroskobu (AFM), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve x-ışını difraktometresi (XRD) kullanılarak yapılmıştır.

3.3.1 AFM ölçümleri

Sol-jel yöntemi ile “Corning” Cam taşıyıcılar üzerine kaplanmış olan tungsten oksit ve vanadyum oksit filmlerin yapısal analizleri atomik kuvvet mikroskobu ve taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir. Elektrokromik özelliklerin araştırılmasına başlamadan önce KEC cihazı oluşturacak her katmanın yapısal analizi yapılmıştır. Yüzey pürüzlülüğü, tanecik yapısı ve sıcaklıkla yapının nasıl değiştiği AFM ile araştırılmıştır.

3.3.1.1 Tungsten oksit filmlerinin AFM ölçümleri

Elektrokromik cihazın aktif tabakasını oluşturacak olan tungsten oksit filmlerin yüzey özellikleri atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) kullanılarak yapılmıştır.

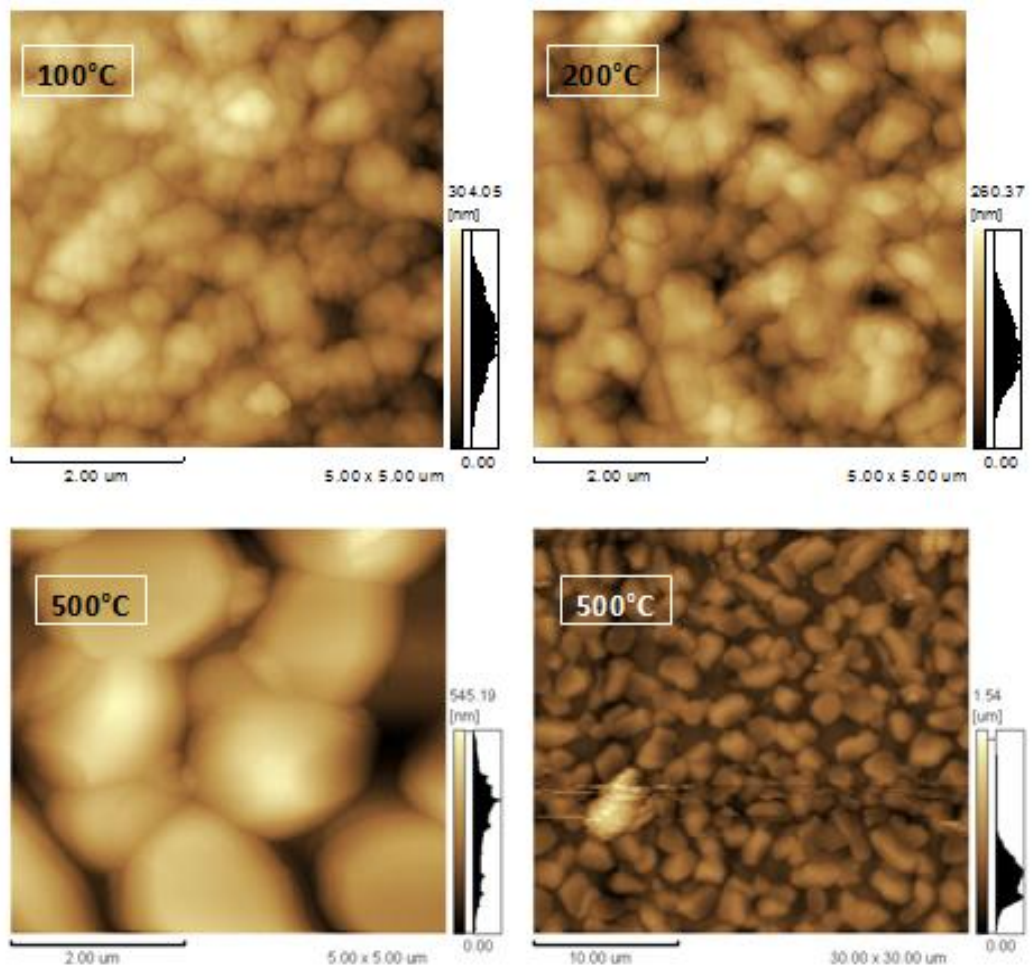


Şekil 3.3 : Tungsten oksit filmlerinin AFM ölçümleri.

Şekil 3.3'te tungsten oksit filmlerin AFM görüntüleri farklı ölçeklerde verilmiştir. AFM görüntülerden de görüldüğü gibi tungsten oksit filmler homojen bir yapıya sahiptir. Partiküller paket oluşturarak makro gözenekli yapı oluşturmaktadır. Bilindiği gibi sol-jel kaplama yöntemleri kullanılarak hazırlanan filmler gözenekli yapıdadır. Bu çalışmada sol-jel daldırma yöntemi kullanılarak hazırlanan filmler beklenildiği gibi gözenekli yapıdadır. Bu gözenekli yapı Li^+ , Na^+ , Cs^+ gibi iyonların aktif tabakaya giriş çıkışında avantaj sağlayacaktır.

3.3.1.2 Vanadyum oksit filminin AFM ölçümleri

Elektrokromik cihazın iyon depolayıcı tabakasını oluşturacak olan vanadyum oksit filmler sol-jel daldırma yöntemi ile hazırlandıktan sonra yüzey analizleri atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile ölçülmüştür.



Şekil 3.4 : 100°C, 200°C ve 500°C'de ısıtılmış vanadyum oksit filmlerinin AFM görüntüleri.

Şekil 3.4'te 100°C, 200°C ve 500°C'de 2 saat ısıtım görmüş vanadyum oksit filmlerinin AFM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülerden filmlerin genel yüzey özelliği olarak tanecikli ve pürüzlü yüzey yapısına sahip oldukları söylenebilir. Bu örnekler uygulanan 200°C'de 2 saatlik ısıtım tanecikli filmlerin tanecik boyutlarını büyütmiştir. Daha yüksek sıcaklıkta uygulanan ısıtım ile tanecik boyutları oldukça artabilmektedir.

AFM fotoğraflarından görüldüğü gibi filmlerin tanecikli ve gözenekli yapısı küçük katyonlu iyonları depolamak için ideal bir yapıdır. Bu durum çalışmada kullanılacak olan Li^+ , Na^+ ve Cs^+ iyonlarının depolanması için avantaj sağlayacaktır.

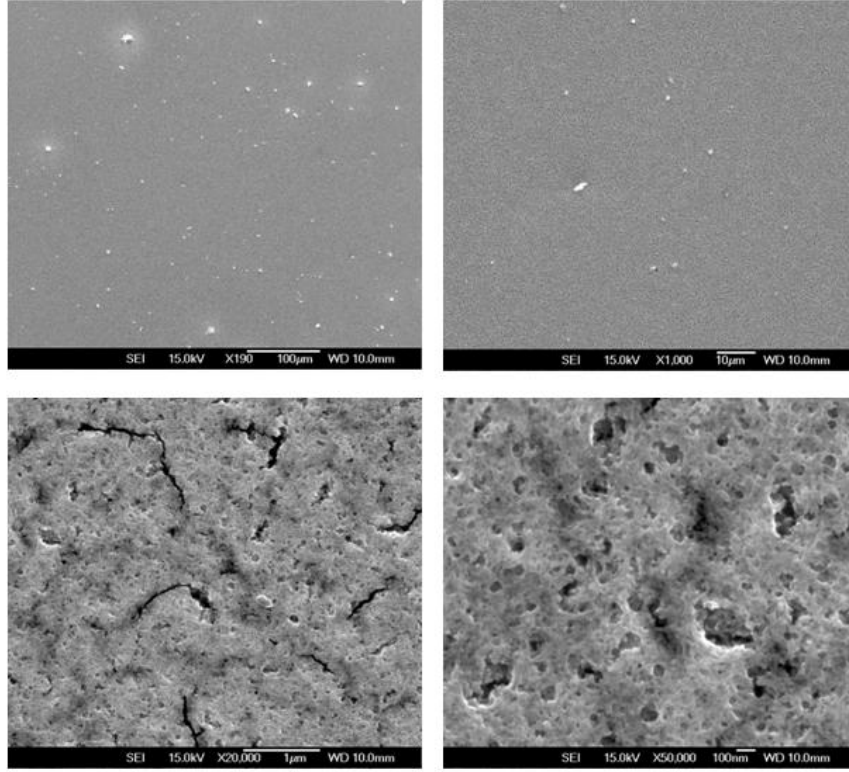
3.3.2 SEM ölçümleri

Sol-jel yöntemi ile "Corning" Cam taşıyıcılar üzerine kaplanmış olan tungsten oksit ve vanadyum oksit filmlerin yapısal analizleri SEM ile incelenmiştir. Tungsten oksit ve vanadyum oksit filmlerin amorf ve kristal yapıda (400°C) yüzey özelliklerinin nasıl değiştiği SEM görüntüleri alınarak incelenmiştir.

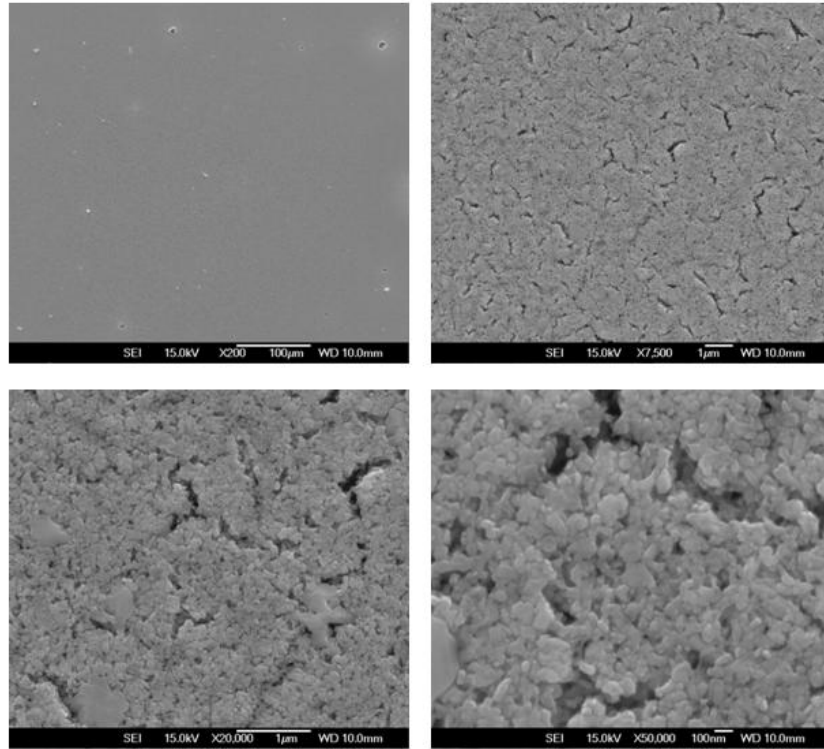
3.3.2.1 Tungsten oksit filmlerinin SEM ölçümleri

Sol-jel daldırma yöntemi ile hazırlanmış olan tungsten oksit filmlerinin, AFM ölçümleri alındıktan sonra yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu ile daha detaylı olarak SEM fotoğrafları alınmıştır.

Şekil 3.5'te ısıtım görmemiş ve Şekil 3.6'da 400°C'de ısıtım maruz kalmış tungsten oksit filmlerin farklı ölçeklerde alınmış SEM ölçümleri verilmiştir. Sol-jel daldırma yöntemi ile Corning cam üzerine kaplanmış tungsten oksit filmlerin SEM fotoğrafları filmlerin homojen bir şekilde kaplandığını göstermektedir. Bilindiği gibi sol-jel yöntemi ile gözenekli filmler kaplanabilmektedir. 20.000, 50.000 büyütme ölçeklerinde alınan fotoğraflar yapının mikro gözenekli ve kaplamanın homojen olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.5 : İşlem görmemiş tungsten oksit filmlerinin farklı ölçeklerde alınmış SEM ölçümleri.

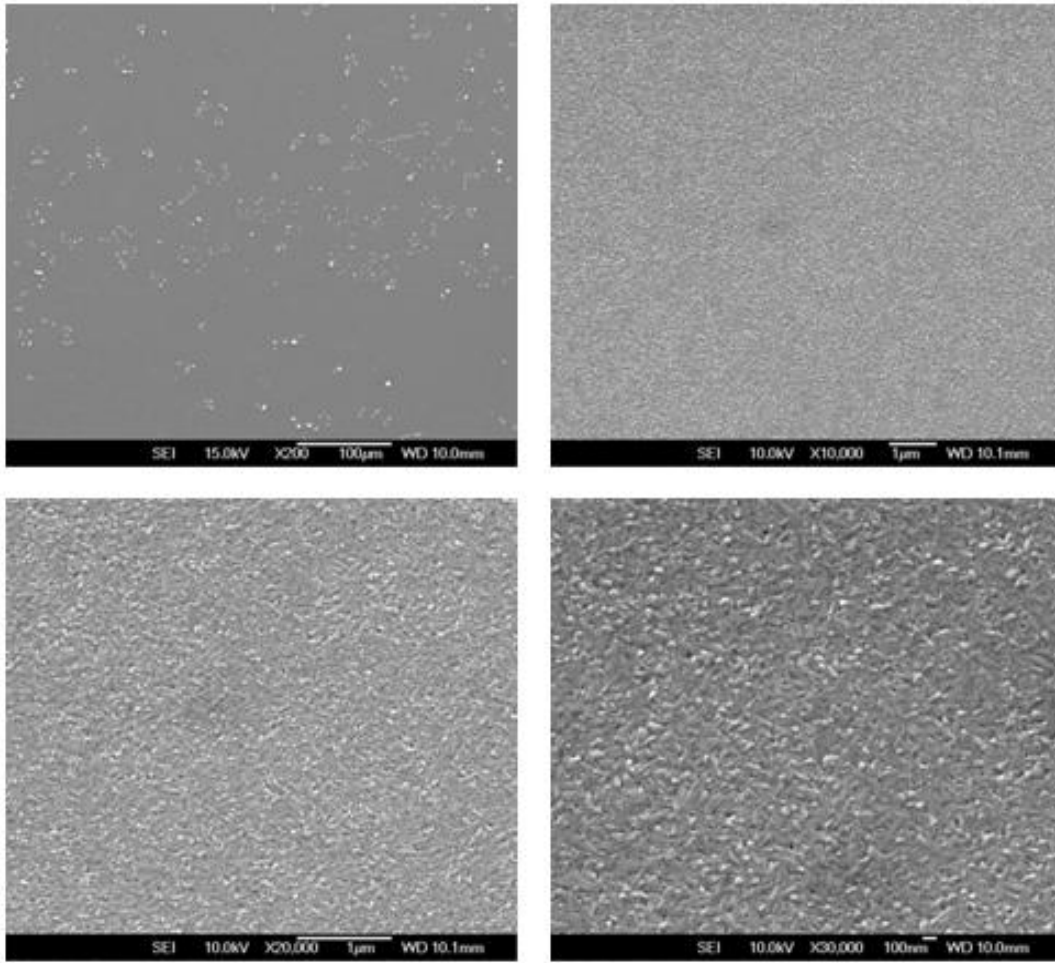


Şekil 3.6 : 400°C'de ısıtılma maruz kalan tungsten oksit filmlerinin farklı ölçeklerde alınmış SEM ölçümleri.

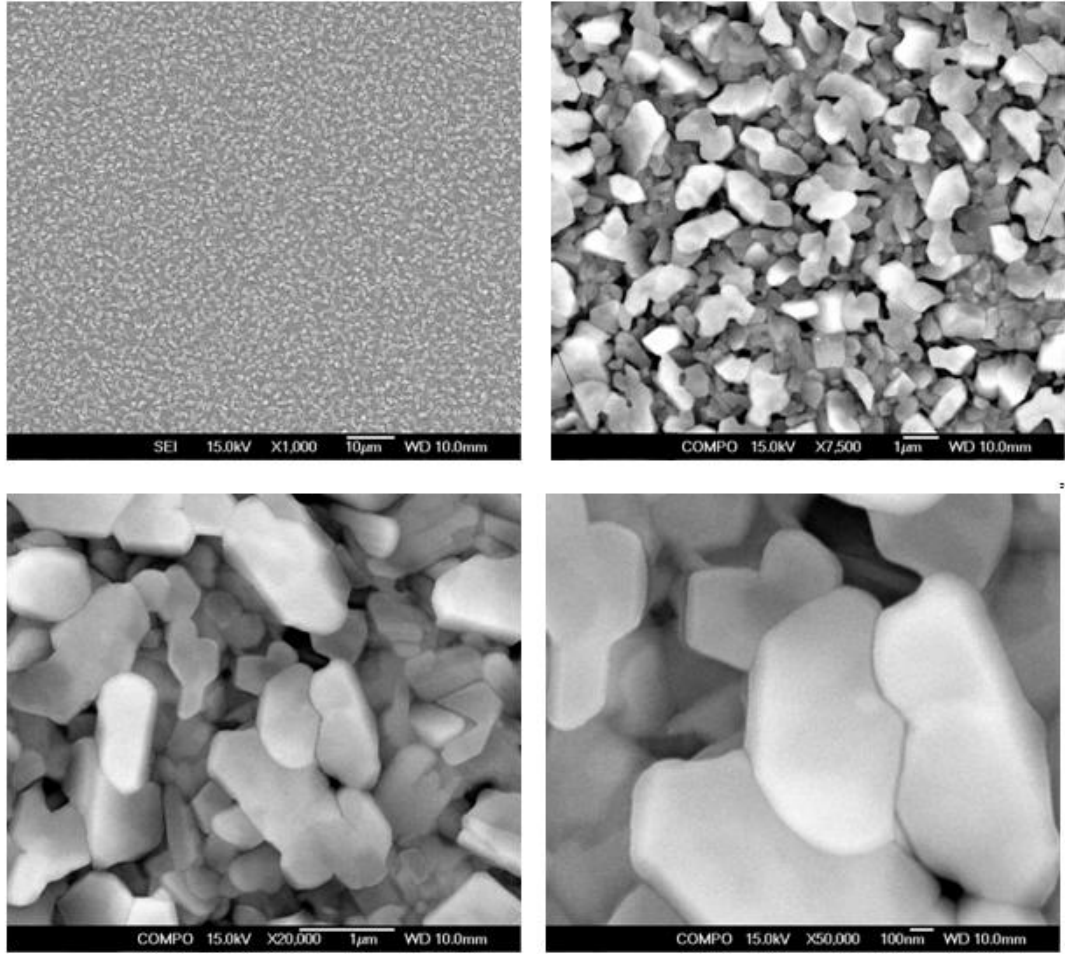
3.3.2.2 Vanadyum oksit filmlerinin SEM ölçümleri

Vanadyum oksit filmlerin SEM ölçümleri Şekil 3.7 ve Şekil 3.8’de verilmiştir. Corning cam üzerine sol-jel daldırma yöntemi ile kaplanmış ve işlem görmemiş vanadyum oksit ince filmlerinin pürüzlü yapısı SEM görüntüleri ile de belirlenmiştir. 400°C’lik ısıtma işlemi sonrasında alınan SEM fotoğraflarından filmlerde kristalleşmenin başladığı görülmektedir. Tungsten oksit filmlerden farklı olarak vanadyum oksit filmlerinin tanecik boyutu ısıtma işlemi sonucu oldukça artmaktadır. Yüksek büyütmedeki SEM fotoğraflarında bu durum çok belirgin olarak görülmektedir.

Filmlerin tanecik boyutu artarken oluşan boşluklar sayesinde elektrokromik cihazın iyon depolayıcı tabakası olarak kullanılan bu filmlerin daha fazla iyon tutmalarına olanak sağlamaları beklenilmektedir



Şekil 3.7 : Isıtma işlemi görmemiş vanadyum oksit filmlerinin SEM görüntüleri.



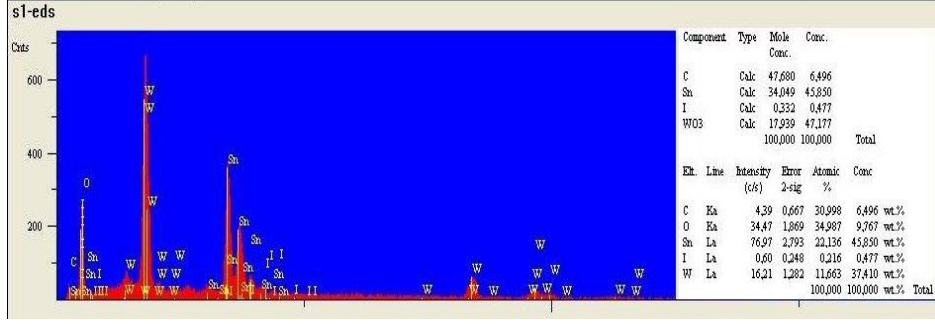
Şekil 3.8 : 400°C’de ısıtılma maruz bırakılmış vanadyum oksit filmlerinin farklı ölçeklerde alınmış SEM görüntüleri.

3.3.3 EDS ölçümleri

Tungsten oksit ve vanadyum oksit filmlerin EDS sonuçları alınarak filmlerin kalitatif olarak kimyasal analizleri yapılmıştır. Filmler içinde bulunan O, V ve W miktarı ve stokiyometrisi hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır. Sol-jel yönteminin dezavantajlarından biri olan kaplama sonunda filmlerde karbon kalıntısı, EDS sonuçlarında görülmektedir.

3.3.3.1 Tungsten oksit filmlerinin EDS ölçümleri

Şekil 3.9’da sol-jel yöntemi ile hazırlanmış tungsten oksit filminin EDS grafiği yer almaktadır. Çizelge 3.1’de tungsten oksit filmlerine ait EDS sonuçları yer almaktadır. Bu sonuçlara göre C (karbon) miktarı % 29,72, O (oksijen) miktarı % 14,54 ve W (tungsten) miktarı % 55,73 olarak ölçülmüştür.



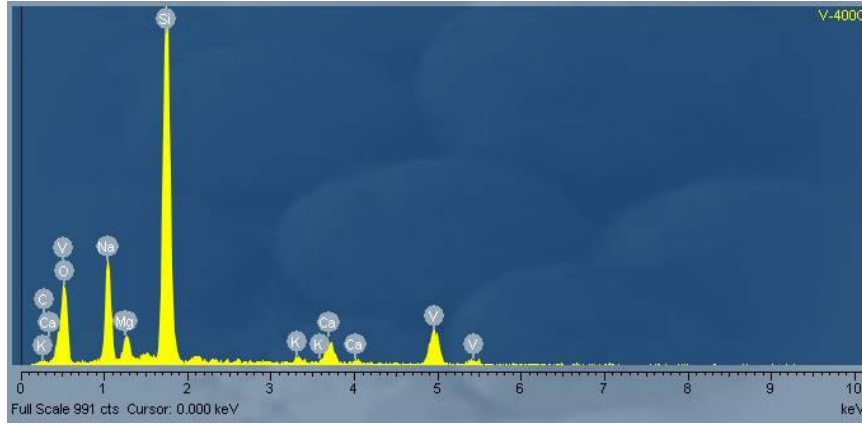
Şekil 3.9 : Tungsten oksit filminin EDS ölçümleri.

Çizelge 3.1 : Tungsten oksit filmlere ait EDS sonuçları.

Element (%)	C	O	W
Tungsten Oksit	29,72	14,54	55,73

3.3.3.2 Vanadyum oksit filmlerinin EDS ölçümleri

Şekil 3.10’da vanadyum oksit filmlerinin EDS sonuçları verilmiştir. Filmlerdeki vanadyum ve oksijen miktarları Çizelge 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.10 : Vanadyum oksit filmlerinin EDS sonuçları.

Vanadyum oksit filmlerinin EDS sonuçlarına göre C (karbon) miktarı % 1,65, O (oksijen) miktarı % 26,15 ve vanadyum (V) miktarı % 14,95 olmaktadır. Yüzdelerin çizelgede görünmeyen diğer kısımları ise altlıklardan gelen elementlere aittir (Çizelge 3.2).

Çizelge 3.2 : Vanadyum oksit filmlere ait EDS sonuçları.

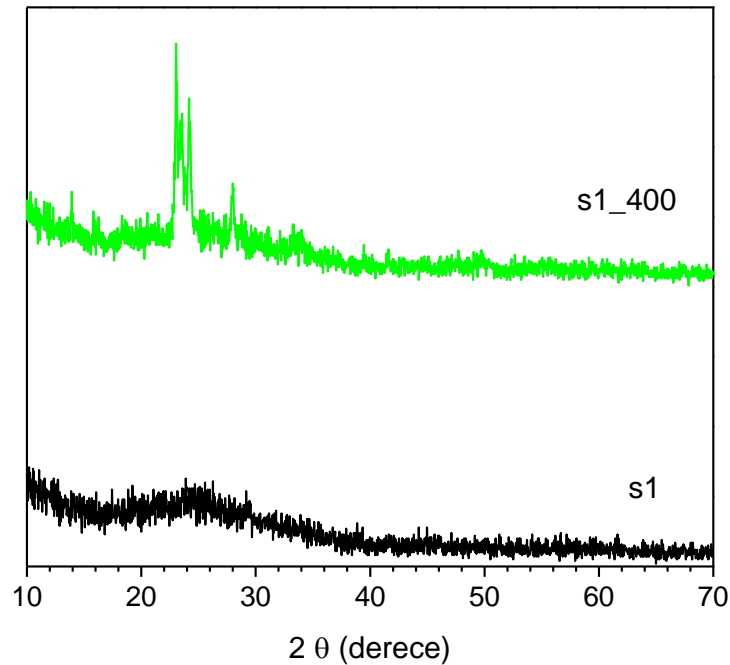
Element (%)	C	O	V
Vanadyum Oksit	1,65	26,15	14,95

3.3.4 XRD ölçümleri

Hem AFM (vanadyum oksit için) hem de SEM görüntüleri oda sıcaklığında ve 400°C ısıtılma işlemi uygulanmış filmlerin yapısal özelliklerindeki değişimi göstermektedir. Vanadyum oksit ve tungsten oksit filmlerin kristalleşme sıcaklığı ve kristal yapısı XRD ölçümleri alınarak incelenmiştir. Bilindiği gibi amorf yapıdaki tungsten oksit filmlerin EC özellikleri daha iyi davranış sergilemektedir. Sonunda KEC amorf yapıdaki vanadyum ve tungsten oksit filmler kullanılarak üretilmiştir. Filmleri kristal fazı ve sıcaklıkları incelenmiş, KEC yapımına geçilmeden yine her katmanın karakterizasyonu yapılmıştır.

3.3.4.1 Tungsten oksit filmlerinin XRD ölçümleri

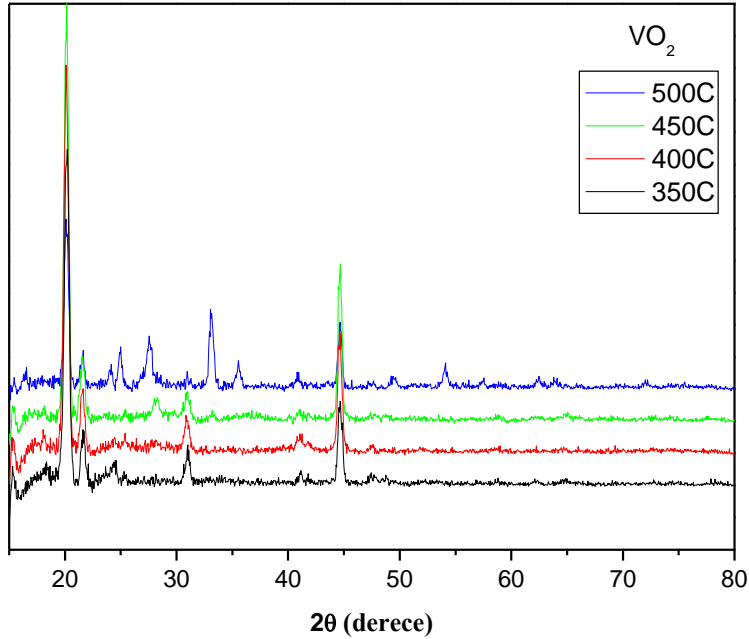
Şekil 3.11’de işlem görmemiş ve 400°C’de ısıtılma işlemi tabii tutulmuş tungsten oksit filmlerinin X-ışını difraktometre sonuçları yer almaktadır. Bu grafiklerden görüldüğü gibi, oda sıcaklığındaki tungsten oksit filmi amorf fazda, 400°C’de ısıtılma işlemi uygulanmış olan tungsten oksit filmi ise tamamen kristal faza geçmiştir. Kristal fazdaki filmde 2θ değerleri 23°, 24,14° ve 27,8° olan 3 pik belirlenmiştir ve bu değerlere sırasıyla 373,8, 335 ve 274,22 şiddet değerleri karşılık gelmektedir.



Şekil 3.11 : Tungsten oksit filmlerinin XRD ölçümleri.

3.3.4.2 Vanadyum oksit filmlerinin XRD ölçümleri

Vanadyum oksit filmler 350°C’de kristalleşmeye başlamıştır. AFM ve SEM fotoğraflarında yapının kristalleştiği ve tanecik boyutlarının büyüdüğü görülmektedir. XRD ölçümleride bu sonuçları doğrulamaktadır.



Şekil 3.12 : 350°C-500°C’de ısıtılmış vanadyum oksit filmlerinin XRD sonuçları.

3.4 Elektrolitlerin Hazırlanması

Elektrokromik cihazı oluşturan aktif, depolayıcı ve geçirgen iletken tabakalar kadar diğer bir öneme sahip olan kısım ise iyonları ileten elektrolittir. İyonlar EC-tabakadan elektrolite hızla hareket etmelidirler. Granqvist [28] ve Vaivars’a [29] göre, EC-cihazlar için elektrolitte olması gereken koşullar şu şekilde sıralanabilir:

1. Yüksek iyonik iletkenlik, (uygulamaya bağlı olarak)
2. Düşük elektronik iletkenlik,
3. Çalışma sıcaklığındaki uzun çevrimlerde dayanıklılık,
4. Komşu tabakalara iyi tutunması,
5. Çoğu EC uygulamaları için optik saydamlığı olması (ekranlar hariç olabilir),
6. Fonksiyonel tabakalar ile kimyasal uyumluluğu olması,

7. EC-cihazın renk dönüşümü için kullanılan voltaj aralığında elektrokimyasal kararlılığın olması,
8. Bazı uygulamalar için fonksiyonel tabakalar tarafından UV-ışık filtre edilmez ise elektrolitin UV-ışığa karşı uzun dönem kararlılık gösterebilmesi (Örneğin, mimari veya otomotiv camları için olan EC-cihazlar),

gerekmektedir. İyonik iletkenler üzerindeki literatürdeki çalışmalar çok büyük miktardadır ve inorganik iletkenler üzerindeki birçok araştırma EC cihazlar için uygun olmaktadır ve diğer uygulamaları da bulunmaktadır. Bu alandaki çoğu araştırma H^+ ve Li^+ iletken kaplamalar üzerine yapılmıştır. Genel olarak, katı (jel) elektrolitler literatürde, temel bileşik olarak bir iyonik iletken (en sıkça lityum tuzu), bir organik matriks ve organik çözücüler içerdiği şekilde tanımlanmıştır. Bu çözücüler iyonik ayrışmaya yol açmalı ve iyonik mobiliteye olanak vermelidir, diğer bir deyişle bu çözücüler uygun iletkenlik sağlamalıdır.

Bu çalışmada Li^+ , Na^+ ve Cs^+ iyonları kullanılarak, bu tuzların EC-cihaz üzerindeki etkileri sistematik olarak incelenmiştir. Bu bölümde $LiClO_4$, $NaClO_4$ ve $CsClO_4$ sıvı ve jel elektrolitlerinin hazırlanma aşamaları verilmiştir.

3.4.1 Sıvı elektrolitlerin hazırlanması

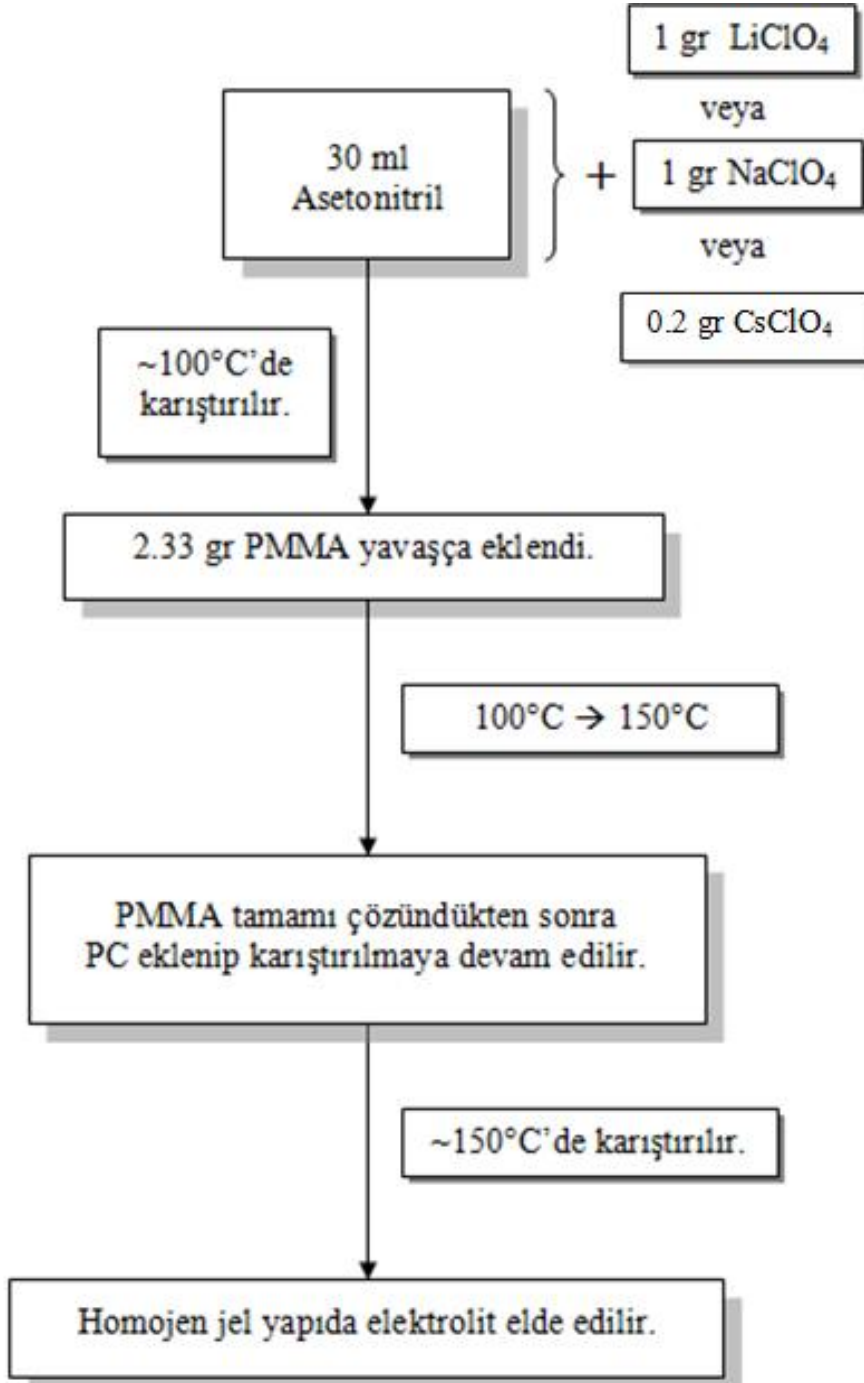
$LiClO_4/PC$ sıvı elektroliti için 10 ml propilen karbonat (PC - Propylene Carbonate) içinde 1,06 gr 1 M $LiClO_4$ (Lithium Perchlorate) çözünene kadar karıştırılmıştır. $NaClO_4/PC$ sıvı elektroliti için ise 10 ml propilen karbonat içinde 1,22 gr 1 M $NaClO_4$ (Lithium Perchlorate) çözünene kadar karıştırılmıştır. Son olarak $CsClO_4/PC$ sıvı elektrolitini hazırlamak için ise 10 ml propilen karbonat içinde 0,2 M $CsClO_4$ (Lithium Perchlorate) çözünene kadar karıştırılmıştır.

3.4.2 Katı elektrolitlerin hazırlanması

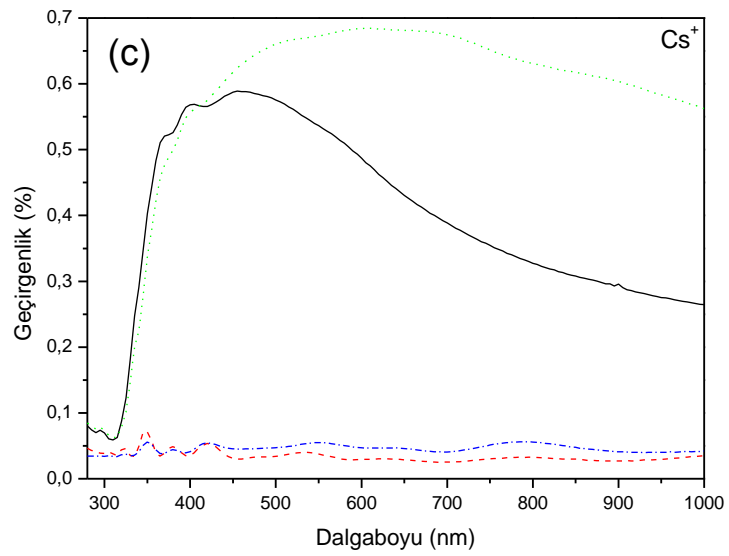
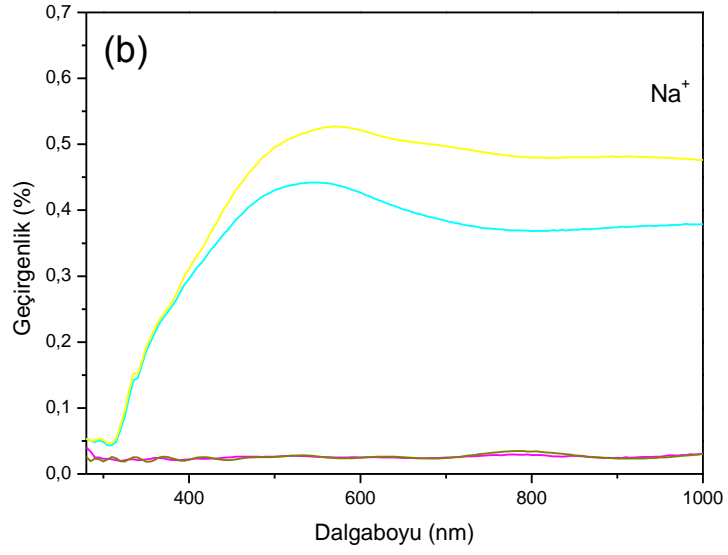
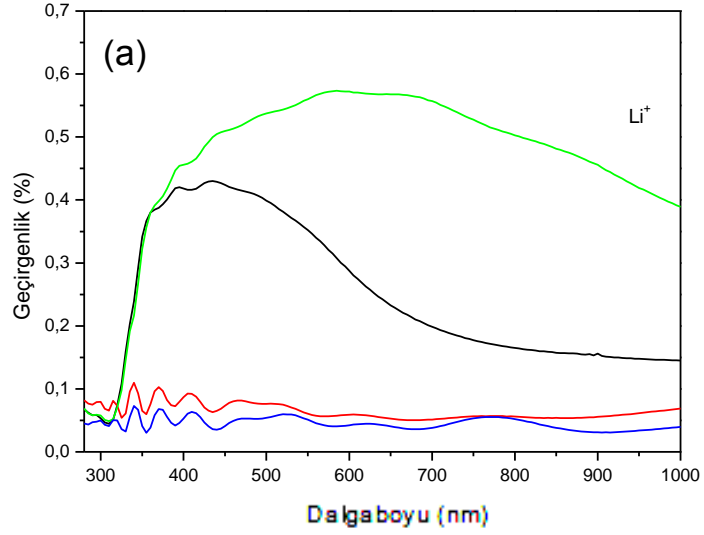
1 gr $LiClO_4$, 30 ml Acetonitril içinde $100^\circ C$ sıcaklığında manyetik karıştırıcıda çözünene kadar karıştırıldı. $LiClO_4$ tamamı çözüldükten sonra karışıma 2,33 gr PMMA (Poly(methyl methacrylate)) yavaşça eklendi ve sonra sıcaklığı $150^\circ C$ 'ye kadar çıkarıldı. PMMA tamamı çözüldükten sonra 6 ml PC (propylene carbonate) eklendi. Elektrolit homojen olduktan sonra sıcaklık kapatılıp biraz daha

karıştırılmaya devam edildi. En sonunda jel kıvamında homojen bir yapı elde edilince elektrolit hazır oldu.

NaClO_4 jel elektroliti için aynı reçete geçerli olup, başlangıç olarak 1 gr NaClO_4 kullanıldı. CsClO_4 jel elektroliti için ise yine aynı reçete kullanılıp, Cs çok az çözüldüğü için başlangıçta 0,5 gr CsClO_4 kullanılmıştır. Şekil 3.13'te katı elektrolitin hazırlanma aşamaları verilmektedir.



Şekil 3.13 : Katı elektrolit hazırlama aşaması.



Şekil 3.14 : Tungsten oksit filminin (a) LiClO_4/PC , (b) NaClO_4/PC ve (c) CsClO_4/PC içerisindeki optik ölçümleri.

3.5 Tungsten Oksit Filminin Optik Ölçümü

Tungsten oksit filminin LiClO₄/PC, NaClO₄/PC ve CsClO₄/PC sıvı elektrolitlerindeki optik ölçümleri yer almaktadır (Şekil 3.14). Filmlerin sıvı elektrolitler içerisinde -1 V verilerek renklendirildikten sonra ve +1 V verilerek tekrar saydam hale gelmeleri sağladıktan sonra NKD analizörü kullanılarak renkli ve saydam halde iken geçirkenlik ve yansıtma eğrileri alınmıştır. Şekil 3.14'te görüldüğü gibi Na iyonlarının filmlere girmesi optik davranışta farklılık yaratmıştır. Optik ölçümler daha detaylı olarak incelenecektir.

3.6 Sıvı Elektrokromik Cihaz Ölçümleri

Elektrokimyasal ölçümler Arbin Testing System (Arbin Instruments) kullanılarak yapılmıştır. Elektrokimyasal olarak sırasıyla Li⁺, Na⁺ ve Cs⁺ iyonlarının WO_x ve VO_x filmlerinin içine enjeksiyonu ve uzaklaştırılması LiClO₄/PC, NaClO₄/PC ve CsClO₄/PC (propylene carbonate) içinde, referans ve sayıcı (counter) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada üç elektrot konfigürasyonu kullanılmıştır. Bu üç elektrot çalışma elektrodu, sayıcı elektrot ve referans elektrotudur. Referans elektrodu olarak gümüş tel, sayıcı elektrot olarak platin levha kullanılmıştır. ITO (Indium Tin Oxide) taşıyıcı üzerine kaplanan tungsten oksit ve vanadyum oksit filmler çalışma elektrodu (working electrode) olarak kullanılmış ve üç elektrot konfigürasyonu kullanılarak elektrokromik özellikler incelenmiştir. Dönüşümlü voltametri (Cyclic Voltammetry, CV), çalışma elektrodu ile sayıcı elektrot arasına voltaj uygulanır. Uygulanan voltaj, genellikle üçgen şeklinde olmak üzere bu iki değer arasını ileri ve geri taramaktadır. Filmin içine dışına doğru akan akım, iyon giriş/çıkışı ile bağlantılı olarak ölçülür. Dönüşümlü voltametri, tersinir ve tersinir olmayan etkileri belirlemek, kararlı işlem için gerekli olan voltaj seviyelerini doğrulamak, başka bir deyişle elektrokimyasal süreçlerin nicel olmayan bir parametreyi almak için kullanılmaktadır. Kararlılık bölgesi dışındaki potansiyel gaz evolusyonuna, “metal elektroplating”, vb. etkilere neden olabilir.

Filmlerin optik özellikleri “UV-Visible-NIR Spektrofotometre”si ve NKD analizörü kullanılarak araştırılmıştır. Bu bölümde tungsten oksit ve vanadyum oksit filmlerinin sırasıyla LiClO₄/PC, NaClO₄/PC ve CsClO₄/PC sıvı elektrolitlerinde olmak üzere CV, akım-zaman ve UV ölçümleri verilmiştir. Renk değişikliğinin cevap süresi

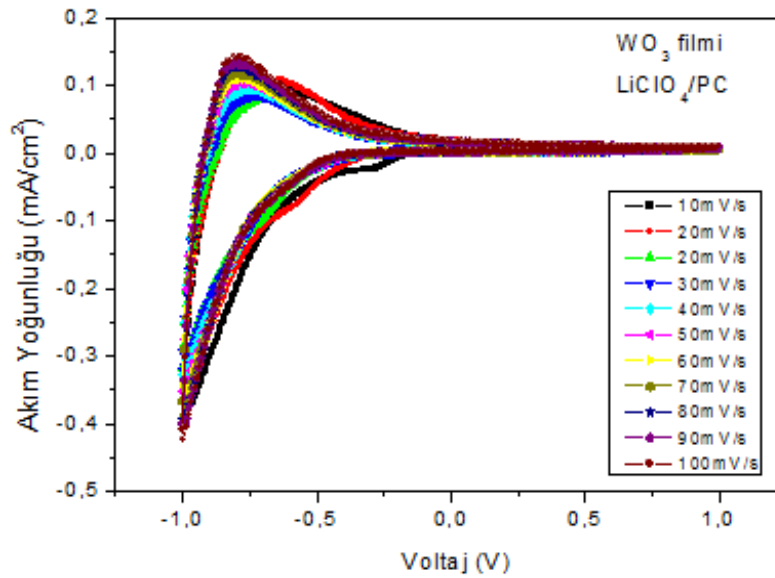
elektrokromik malzemelerde iyonların difüzyon katsayısına bağlıdır ve bu nedenle hazırlanan filmlerin her sıvı elektrolit içerisindeki difüzyon katsayısı hesaplanmıştır.

3.6.1 LiClO₄/PC sıvı elektrolitindeki ölçümler

Bu bölümde hazırlanan tungsten oksit ve vanadyum oksit filmlerinin 1 M LiClO₄/PC çözeltisi içerisindeki elektrokimyasal ve optik ölçümleri yer almaktadır.

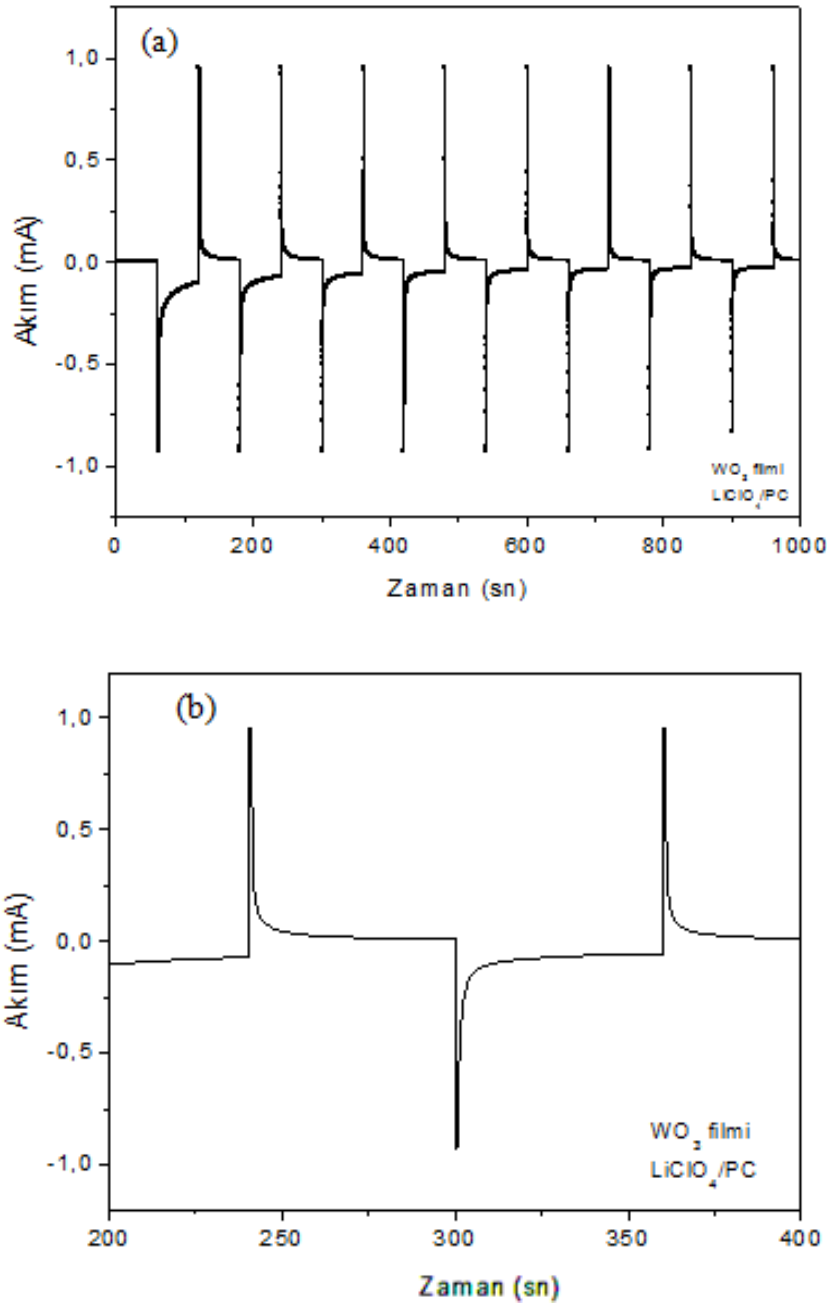
3.6.1.1 Tungsten oksit filmlerin elektrokimyasal ve optik ölçümleri

Şekil 3.15'te daldırma yöntemiyle kaplanmış 3 katman tungsten oksit filminin dönüşümlü voltametri eğrileri verilmiştir. Çalışma elektrodu olarak ITO taşıyıcısı üzerine kaplanmış tungsten oksit filmi, sayıcı elektrot olarak ise platin levha kullanılmıştır. Elektrolit olarak 1 M LiClO₄/PC kullanılmıştır. Voltaj aralığı ±1V arasında uygulanmıştır ve 10mV/s'den 100 mV/s'ye kadar farklı hızlarda tarama yapılmıştır. Şekil 3.15'te gösterilen dönüşümlü voltametri eğrilerinde akım değeri tamamen sıfıra ulaştığından bu renklenme tersinirdir. Tungsten oksit katodik renklenen bir malzeme olduğundan pozitif akım değerlerinde şeffaf, negatif akım değerlerinde ise mavi rengini almaktadır. Tarama hızı arttıkça, eğrilerin alanı buna bağlı olarak artmaktadır ve daha iyi renklenme görülmektedir. Randles-Sevcik eşitliği kullanılarak filmlerin içine enjekte olan Li⁺ iyonlarının difüzyon sabitleri hesaplanmıştır, bu sonuçlar Çizelge 3.4'te verilmiştir.



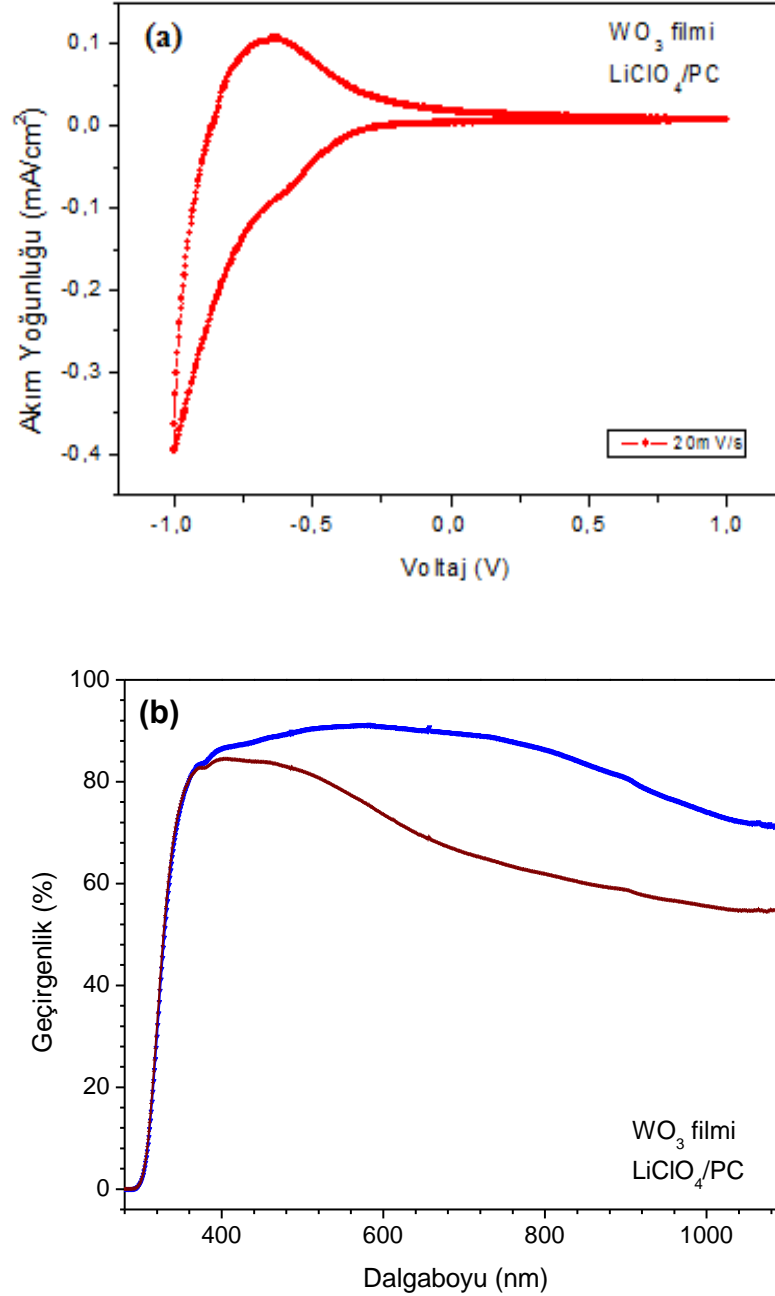
Şekil 3.15 : WO₃ filminin LiClO₄/PC sıvı elektroliti içinde 10 mV/s'den 100mV/s'ye kadar farklı tarama hızlarında CV grafikleri.

D_{Li} (Difüzyon katsayısı), $2,2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak bulunmuştur. Filmler ince olduğu için bu değer daha kalın filmlerin difüzyon sabitlerine göre daha düşük çıkmıştır. Şekil 3.16'da tungsten oksit filminin I - t (akım - zaman) eğrisi görülmektedir. Tungsten oksit filmlerin potentiostatik metotla elektrokimyasal kinetiği ve optik cevabı (response) kayıt edilmiştir. 60 saniye boyunca $\pm 1V$ uygulanarak filmlerin renklenmesi (colouring) ve saydamlaşması (bleaching) sağlanmıştır. Bu işlem birkaç kez tekrarlanarak iyonların filmlere giriş çıkış kinetiğinin kararlılığı incelenmiştir.



Şekil 3.16 : WO_3 filminin (a) 1000 sn (b) 200 sn süresince alınan akım-zaman grafikleri ($LiClO_4/PC$)

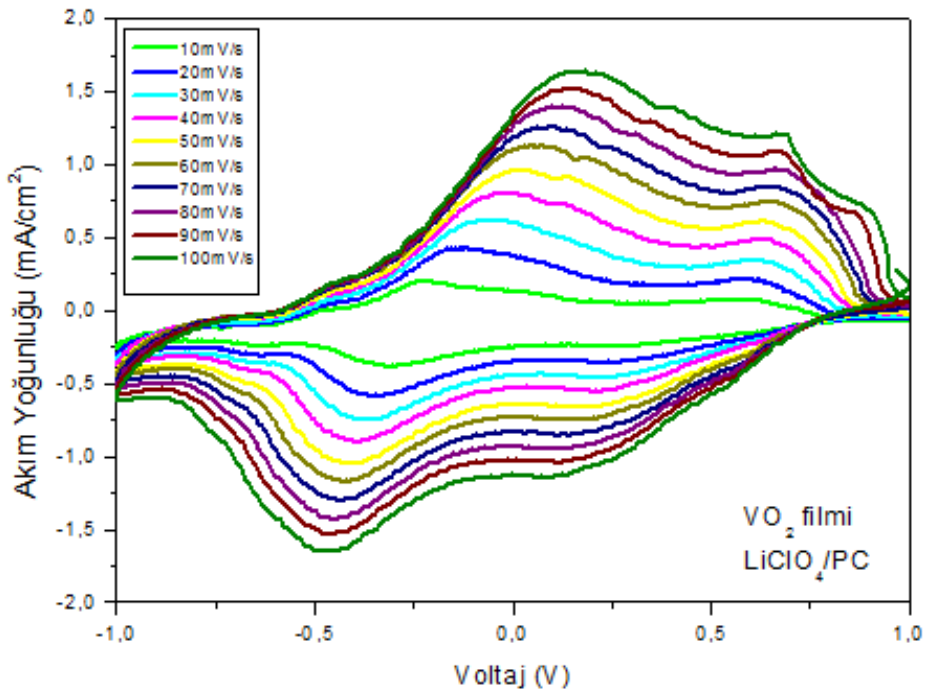
Şekil 3.17 (a)'da tungsten oksit filminin 20mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltametri eğrisi görülmektedir ve bu ölçümle eş-zamanlı alınan optik ölçümler Şekil 3.17 (b)'de geçirgenliği en yüksek (renkli hali, T_c) ve en düşük (saydam hali, T_b) değerleri olarak verilmektedir. $\Delta OD = T_b/T_c$ oranı olarak bilinen optik yoğunluk değerleri tungsten oksit filmlerin (kalınlığı 100-150 nm civarında) ince olmasından dolayı az olmuştur.



Şekil 3.17 : (a) WO_3 filminin $LiClO_4/PC$ sıvı elektroliti içinde 20 mV/s tarama hızındaki CV ölçümü ve (b) eş zamanlı olarak alınan $T-\lambda$ grafiği.

3.6.1.2 Vanadyum oksit filmlerin elektrokimyasal ve optik ölçümleri

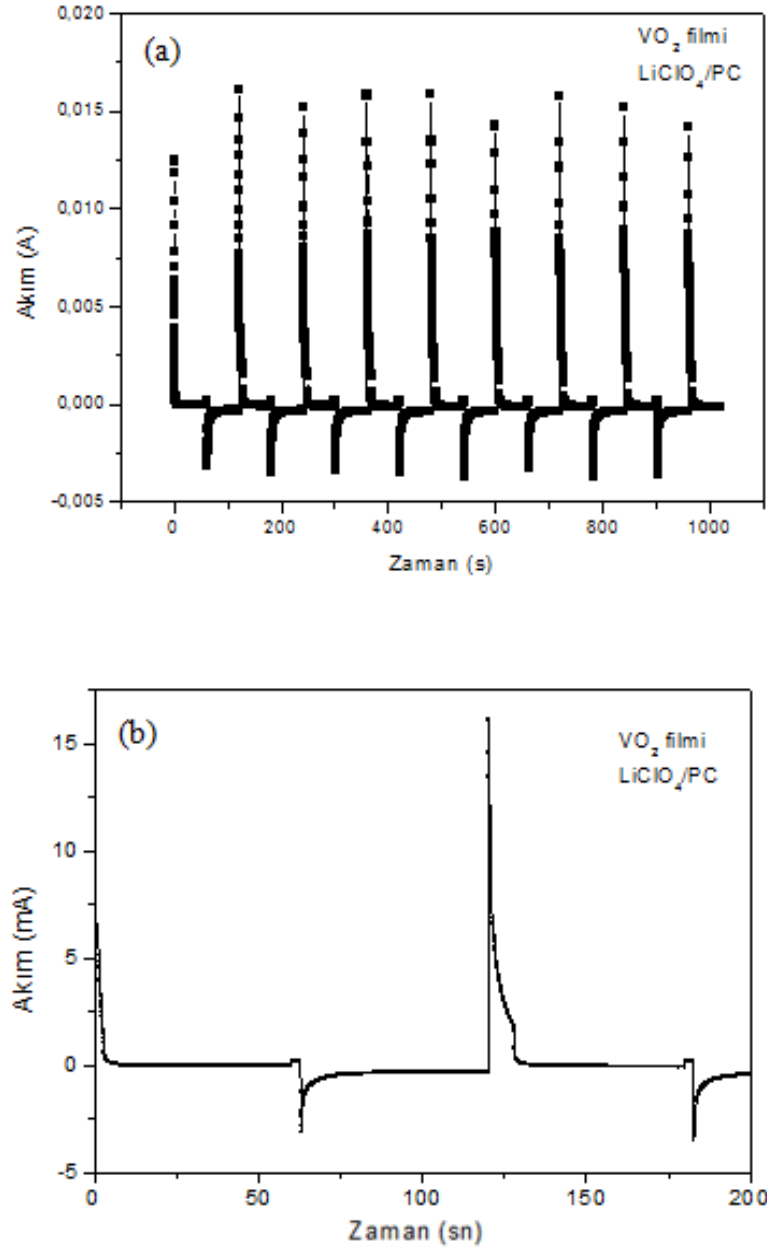
Şekil 3.18’de sol-jel daldırma yöntemiyle kaplanmış 3 katman vanadyum oksit filminin dönüşümlü voltametri eğrileri verilmiştir. Çalışma elektrodu olarak ITO taşıyıcısı üzerine kaplanmış vanadyum oksit filmi, sayıcı elektrot olarak ise platin levha kullanılmıştır. Elektrolit olarak 1 M LiClO₄/PC kullanılmıştır. Voltaj aralığı ±1V arasında uygulanmıştır ve 10mV/s’den 100 mV/s’ye kadar farklı hızlarda tarama yapılmıştır. Düşük tarama hızlarında 2 anodik pik görülürken, tarama hızının artmasıyla 3 anodik pik görülmektedir. Tüm tarama hızlarında 2 katodik pik görülmektedir. Vanadyum oksit negatif akım değerlerinde saydam haldeyken, pozitif akım değerlerinde ise renkli yani kahverengi haldedir. Tüm renklenmeler tersinir olup, tarama hızının artmasıyla akım negatif değerlere gitmekte ve geniş bir maksimum değerden geçerek en yüksek potansiyel değerlerinde sıfıra ulaşmaktadır. Vanadyum oksit filminin LiClO₄/PC sıvı elektroliti içerisinde difüzyon katsayısı $2,9 \times 10^{-11}$ cm²/s olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.18 : VO₂ filminin LiClO₄/PC sıvı elektroliti içinde 10 mV/s’den 100mV/s’ye kadar farklı tarama hızlarında CV grafikleri.

Şekil 3.19’da vanadyum oksit filminin I – t (akım – zaman) eğrileri verilmektedir. 60 saniye boyunca +1V değerinde potansiyel uyguladıktan sonra, 60 saniye -1V potansiyel uygulandı ve bu işlem 8 kez tekrar edilip en son 60 saniye boyunca 1V

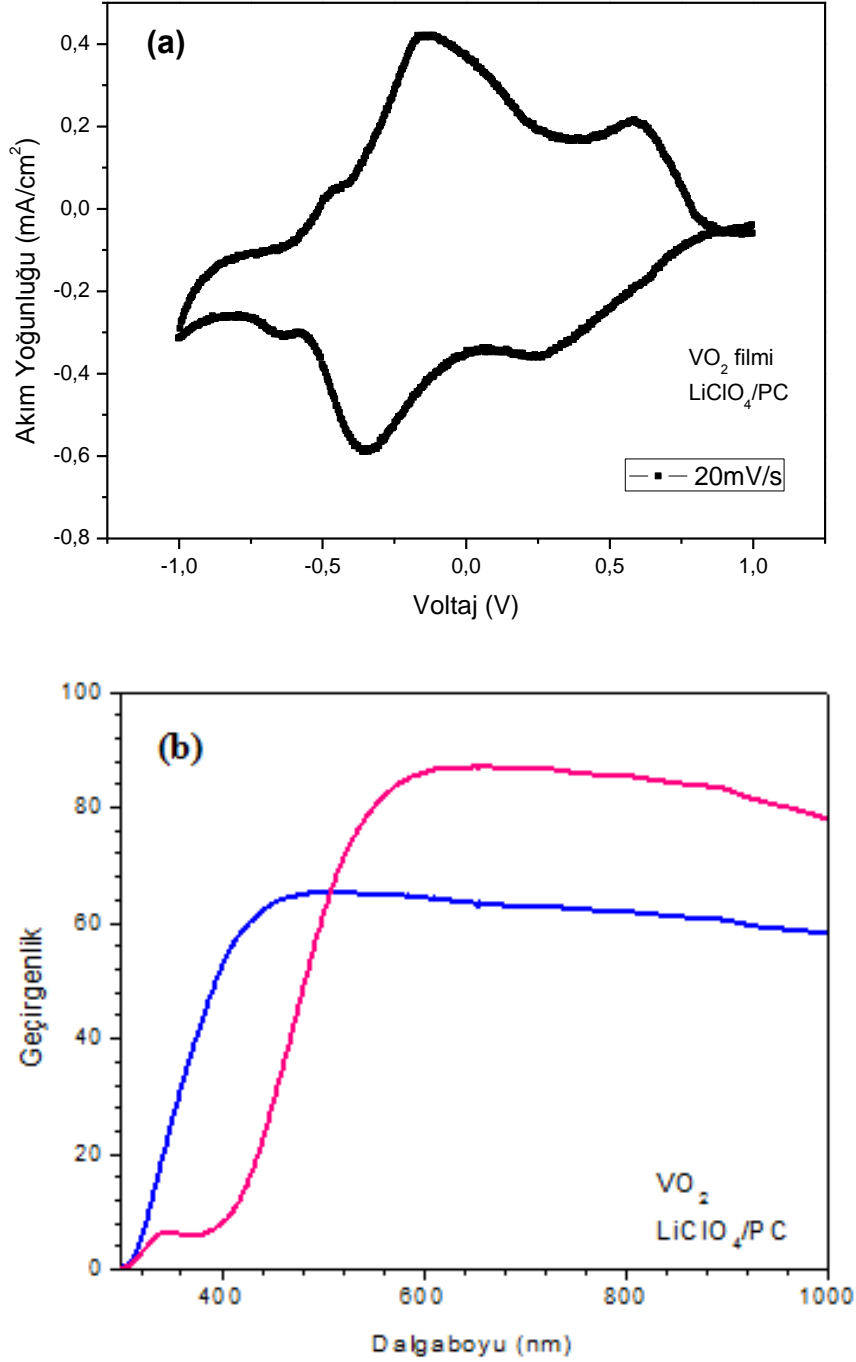
uygulanıp film renkli halde bırakıldı. Grafikten de görüldüğü gibi pozitif akım değerlerinde eğrinin altında kalan alan, negatif akım değerlerindeki eğrinin altında kalan alandan daha fazla olduğu için buraya giren yük miktarı daha fazladır. Bu nedenle filmde renkli durum çok iyi görülmektedir.



Şekil 3.19 : VO₂ filminin (a) 1000 sn. ve (b) 200 sn.deki LiClO₄/PC sıvı elektroliti içinde akım-zaman grafiği.

Şekil 3.16 ve Şekil 3.19 kıyaslandığında Li⁺ iyonlarının tungsten oksit filmlerinde daha kararlı olduğu söylenebilir. Şekil 3.20 (a)'da vanadyum oksit filminin 1 M LiClO₄/PC sıvı elektroliti içindeki 20mV/s dönüşümlü voltametri ölçümü yer

almaktadır. Filmin optik geçirgenliği için ise bu tarama hızı sırasında eş zaman (in-situ) olarak UV ölçümü alınmıştır Şekil 3.20 (b)'de ise geçirgenlik-dalgaboyu grafiği ve 600 nm dalgaboyu civarında bu filmin en yüksek geçirgenliği (T bleach) ve en düşük geçirgenliği (T colour) net olarak görülmektedir.



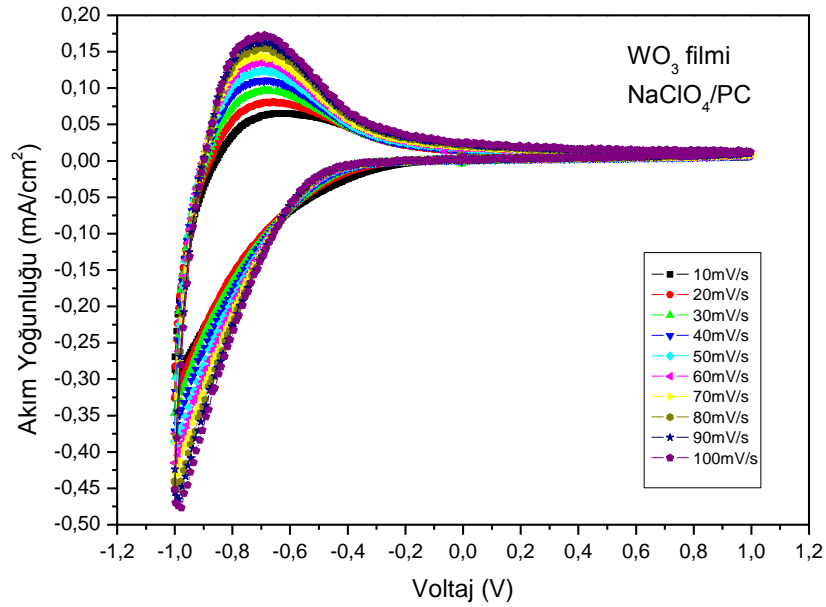
Şekil 3.20 : (a) VO₂ filminin LiClO₄/PC sıvı elektroliti içinde 20 mV/s tarama hızındaki CV ölçümü (b) Eş zamanlı olarak alınan UV grafiği (in-situ).

3.6.2 NaClO₄/PC sıvı elektrolitindeki ölçümler

Bu bölümde 1 M NaClO₄/PC çözeltisi içerisinde, hazırlanan tungsten oksit ve vanadyum oksit filmlerinin elektrokimyasal ve optik ölçümleri yer almaktadır.

3.6.2.1 Tungsten oksit filmlerin elektrokimyasal ve optik ölçümleri

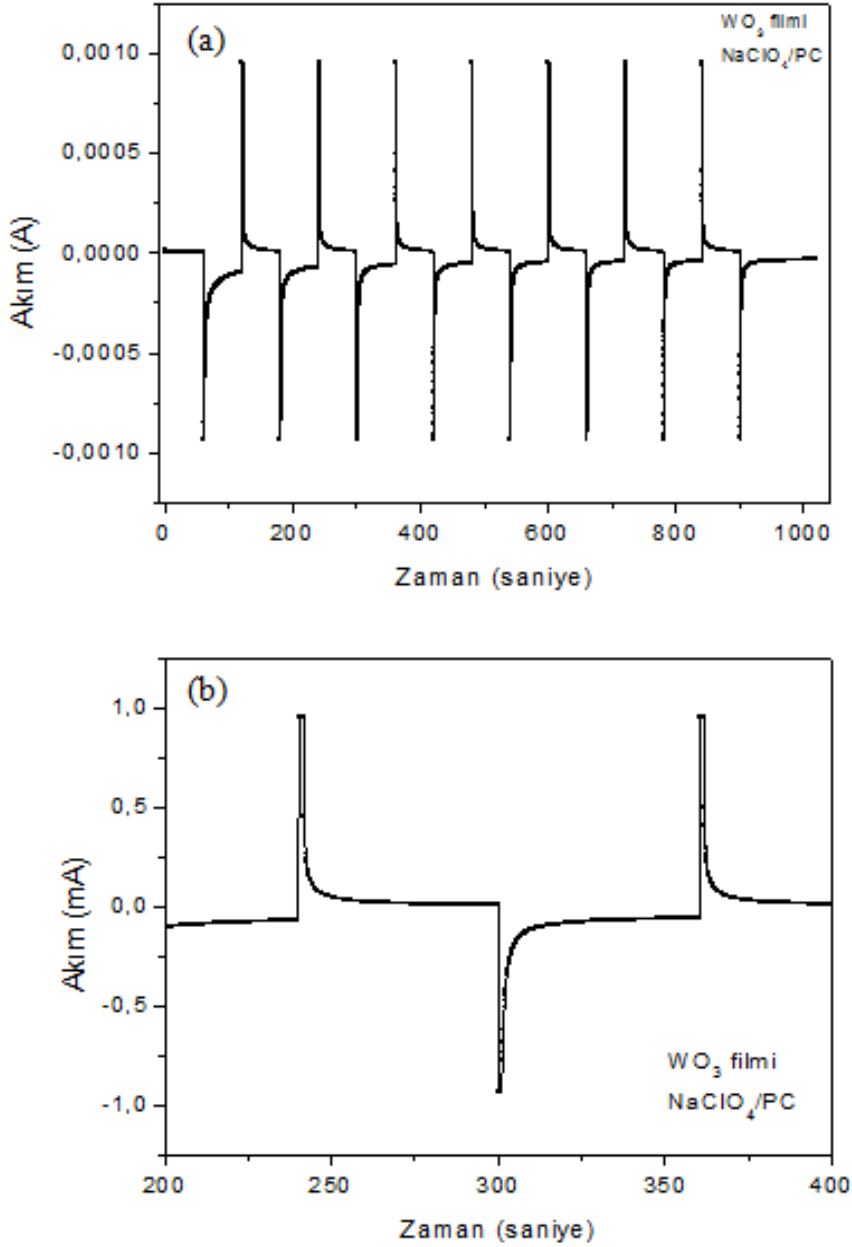
Daldırma yöntemi ile 3 kat kaplanmış ve her kat arasında 100 derecede 30 dk fırında bekletilen tungsten oksit filminin 1 M NaClO₄/PC sıvı elektroliti içinde 10 mV/s'den 100 mV/s'ye kadar olan CV eğrileri Şekil 3.21'de yer almaktadır. Tungsten oksit filminin NaClO₄/PC sıvı elektroliti içerisindeki D_{Na} difüzyon katsayısı $3,1 \times 10^{-12}$ cm²/s olarak hesaplanmıştır.



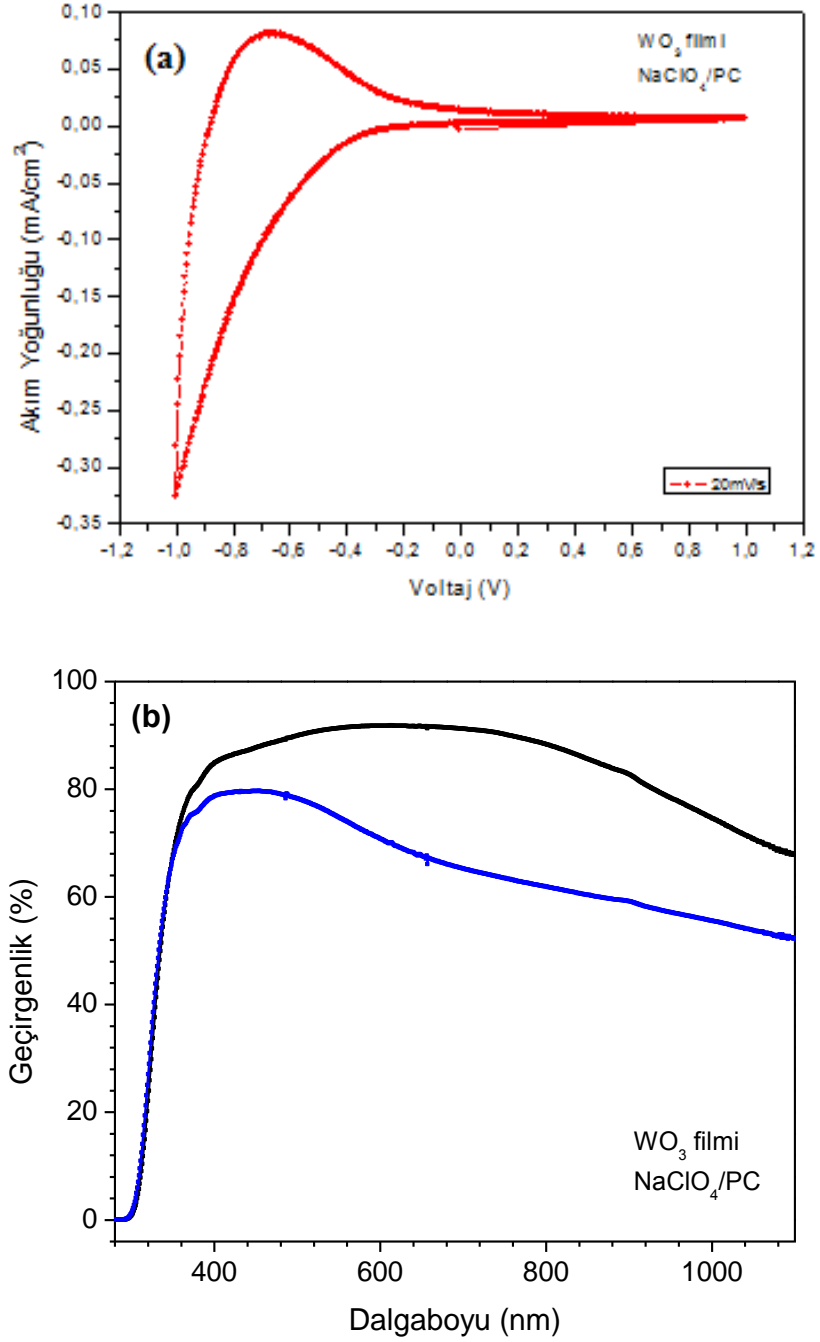
Şekil 3.21 : WO₃ filminin NaClO₄/PC sıvı elektroliti içinde 10 mV/s'den 100mV/s'ye kadar farklı tarama hızlarında CV grafikleri.

Şekil 3.21'de görüldüğü gibi $\pm 1V$ arasında potansiyel uygulanmış tarama hızının artmasıyla eğrinin alanı da artmaktadır. Böylece artan tarama hızı ile tungsten oksit filmine enjekte edilen ve çıkan Na⁺ iyonlarının sayısı da fazla olmaktadır. Şekil 3.22'de tungsten oksit filmine verilen sabit $\pm 1V$ potansiyel değerlerindeki akım–zaman grafikleri görülmektedir. 8 kez tekrarlanan bu işlemlerde, pozitif ve negatif değerlerde Na⁺ iyonlarının filme giriş ve çıkış miktarı ve hızı aynı olmaktadır. Filmin renkli halinden saydam hale geçişi çok hızlı olmakta ve renkli halini negatif potansiyelin uygulandığı süre boyunca korumaktadır. Film saydam haline tekrar geri dönebilmektedir.

1 M NaClO₄/PC sıvı elektroliti içindeki tungsten oksit filminin 20 mV/s tarama hızı ile CV ölçümü alınırken (Şekil 3.23 (a)) aynı zamanda filmin saydam ve renkli durumlarının optik ölçümü (Şekil 3.23 (b)) alınmıştır. Optik ölçümündeki optiksel kontrast modülasyonunun (en renkli ve en saydam durumlar arasındaki fark) en çok görüldüğü dalgaboyu 650 nm olmaktadır. Diğer dalgaboylarında bu fark daha az olmaktadır.



Şekil 3.22 : WO₃ filminin LiClO₄/PC sıvı elektroliti içinde akım-zaman grafiği.

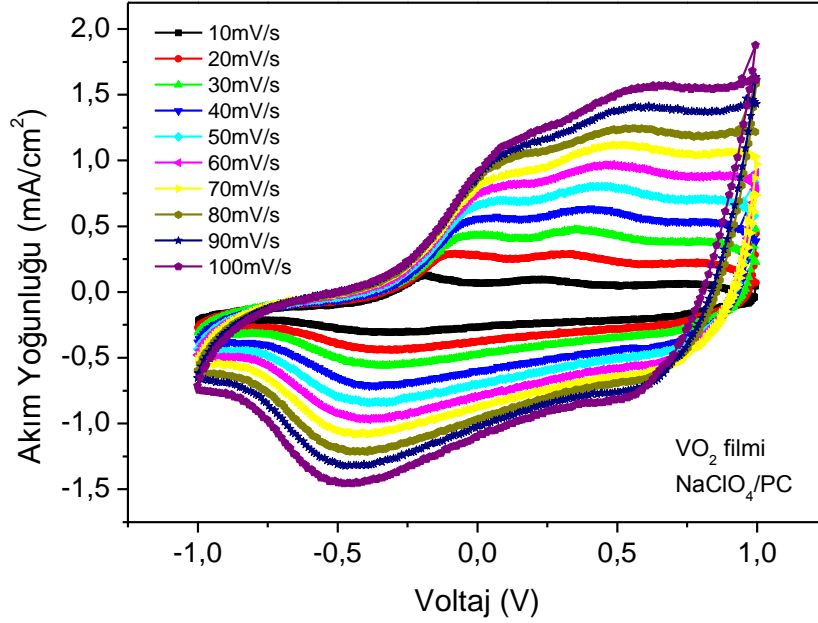


Şekil 3.23 : (a) WO₃ filminin 1 M NaClO₄/PC sıvı elektroliti içinde 20 mV/s tarama hızındaki CV ölçümü (b) eş zamanlı olarak alınan T-λ grafiği.

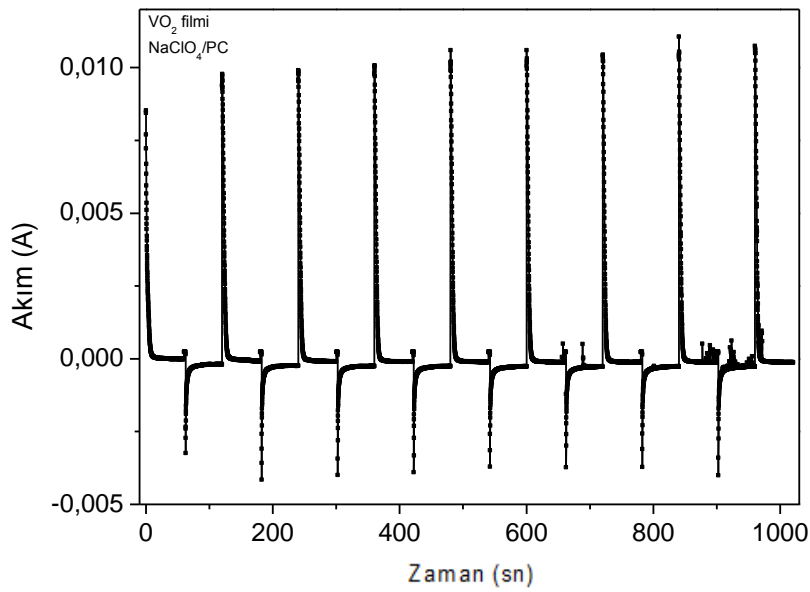
3.6.2.2 Vanadyum oksit filmlerin elektrokimyasal ve optik ölçümleri

Daldırma yöntemi ile 3 kat kaplanmış vanadyum oksit filminin 1 M NaClO₄/PC içindeki dönüşümlü voltametri eğrisi Şekil 3.24'te görülmektedir. ±1V arasında potansiyel uygulanarak, 10 mV/s'den 100 mV/s'ye kadar CV eğrileri alınmıştır. Uygulanan potansiyel aralığında 3 anodik pik görülmektedir. 10mV/s'de hiç katodik

pik görülmezken, tarama hızının artmasıyla belirgin olarak 2 katodik pik ortaya çıkmaktadır. Vanadyum oksit filminin NaClO₄/PC sıvı elektroliti içerisindeki D_{Na} difüzyon katsayısı 1,6x10⁻¹⁰ cm²/s olarak hesaplanmıştır. Vanadyum oksit anodik renklenen bir malzeme olduğundan pozitif akım değerlerinde renkli (kahverengi) halde olup, negatif akım değerlerinde tekrar şeffaf halini almaktadır. Tarama hızı arttırıldığında, iyon giriş çıkışıyla ilgili olan akım değeri de artmaktadır.

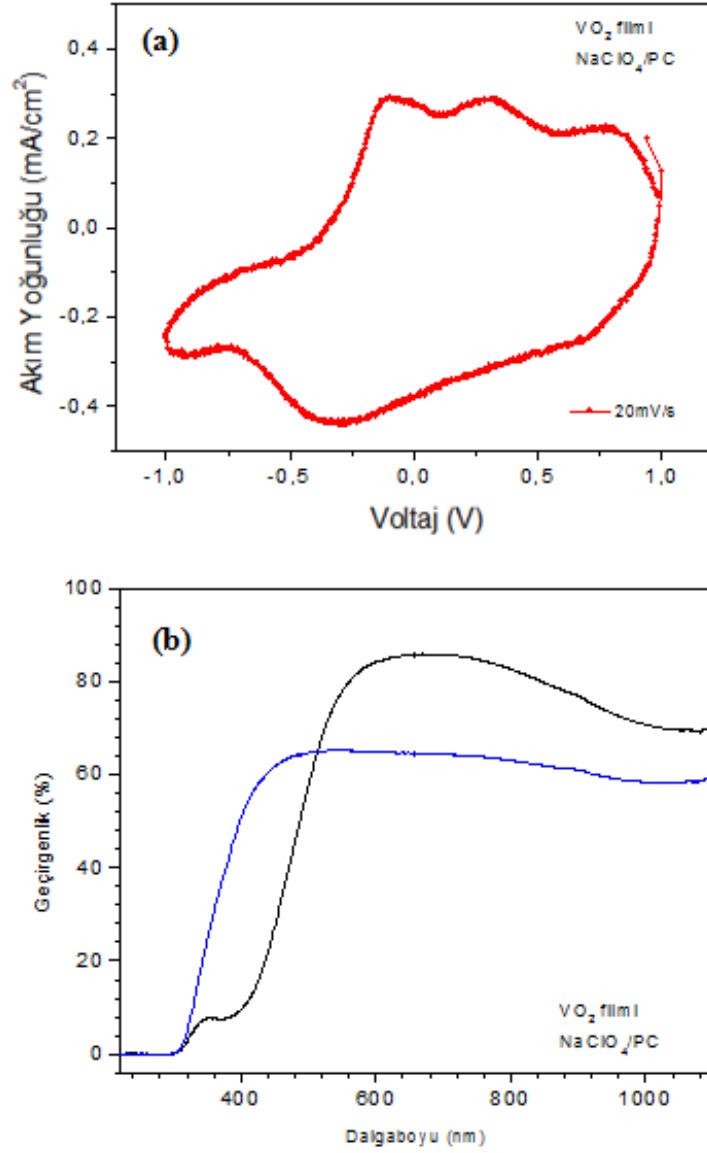


Şekil 3.24 : VO₂ filminin NaClO₄/PC sıvı elektroliti içinde 10 mV/s'den 100mV/s'ye kadar farklı tarama hızlarında CV grafikleri.



Şekil 3.25 : VO₂ filminin NaClO₄/PC sıvı elektroliti içinde akım-zaman grafiği.

Şekil 3.25'te daldırma yöntemiyle kaplanmış vanadyum oksit filminin akım-zaman eğrisi verilmektedir. Örneğe, 60 saniye boyunca 1 V uygulanıp renkli hale getirilip daha sonra 60 saniye boyunca -1 V potansiyelinde saydam hale gelmektedir. Bu işlem 8 kez tekrar edilip, en sonunda 1 V ile film renkli halde bırakılmıştır.



Şekil 3.26 : VO₂ filminin NaClO₄/PC sıvı elektroliti içinde (a) 20 mV/s tarama hızındaki CV ölçümü sırasında (b) eş zamanlı olarak alınan T-λ grafiği.

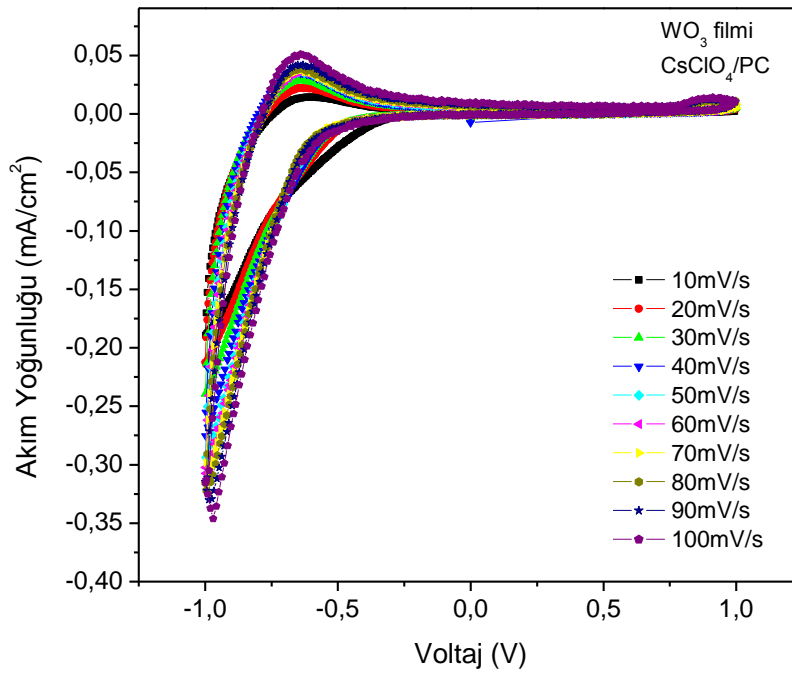
Şekil 3.26 (a)'da 1 M NaClO₄/PC sıvı elektroliti içindeki vanadyum oksit filminin 20 mV/s CV eğrisi ile bu ölçümle aynı zamanda alınan geçirgenlik-dalgaboyu grafiği Şekil 3.26 (b)'de yer almaktadır. 600 nm dalgaboyu civarında en yüksek ve en düşük geçirgenlikler arasındaki fark en fazla olmaktadır.

3.6.3 CsClO₄/PC sıvı elektrolitindeki ölçümler

Bu bölümde hazırlanan filmlerin, 0,2 M CsClO₄/PC içerisindeki elektrokimyasal ve optik ölçümleri yer almaktadır.

3.6.3.1 Tungsten oksit filmlerin elektrokimyasal ve optik ölçümleri

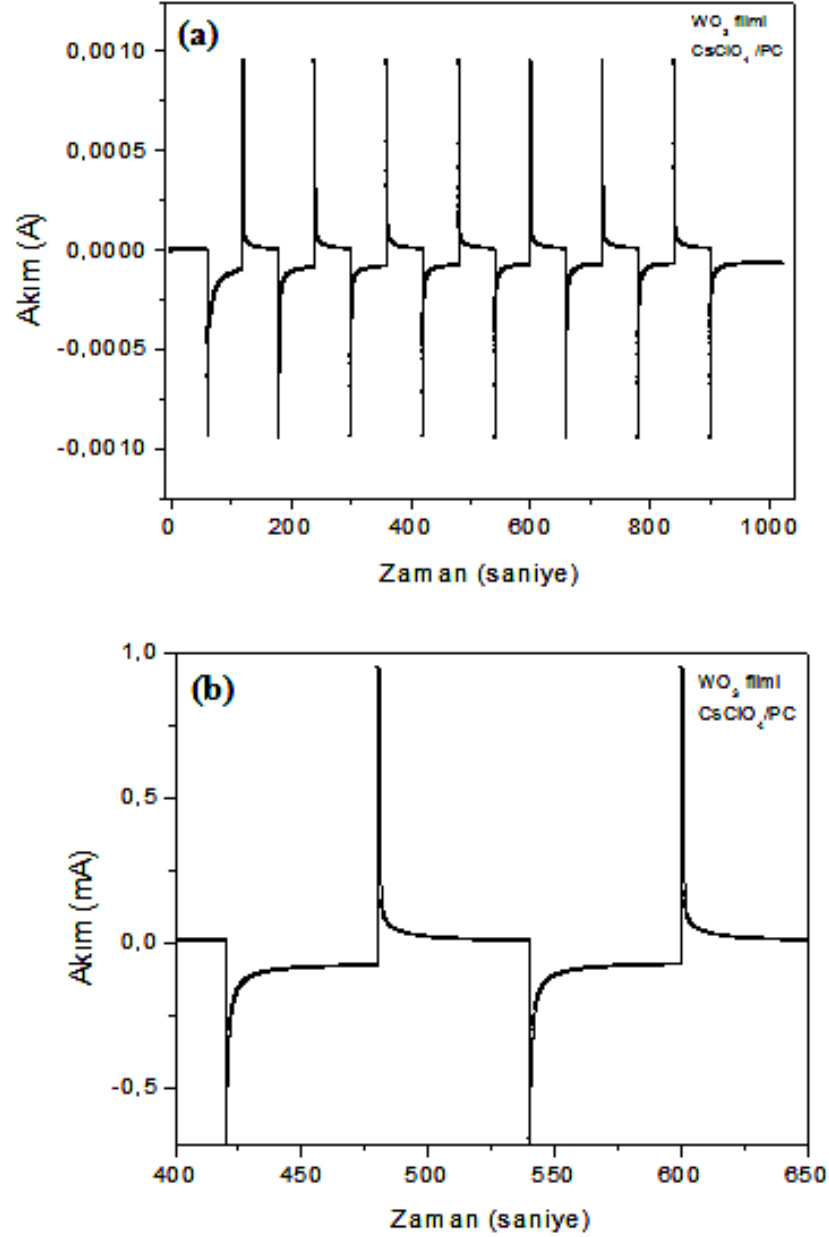
Şekil 3.27’de 0,2 M CsClO₄/PC sıvı elektroliti içinde daldırma yöntemi ile ITO üzerine 3 kat kaplanmış tungsten oksit filminin 10 mV/s’den 100 mV/s’ye kadar dönüşümlü voltametri eğrileri yer almaktadır. Cs⁺ iyonlarının filme giriş ve çıkışı zor olduğundan, artan tarama hızıyla CV eğrilerinin alanları çok artmamaktadır. Tungsten oksit filminin CsClO₄/PC sıvı elektroliti içerisindeki D_{Cs} difüzyon katsayısı 6,0x10⁻¹² cm²/s olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.27 : WO₃ filminin CsClO₄/PC sıvı elektroliti içinde 10 mV/s’den 100mV/s’ye kadar farklı tarama hızlarında CV grafikleri.

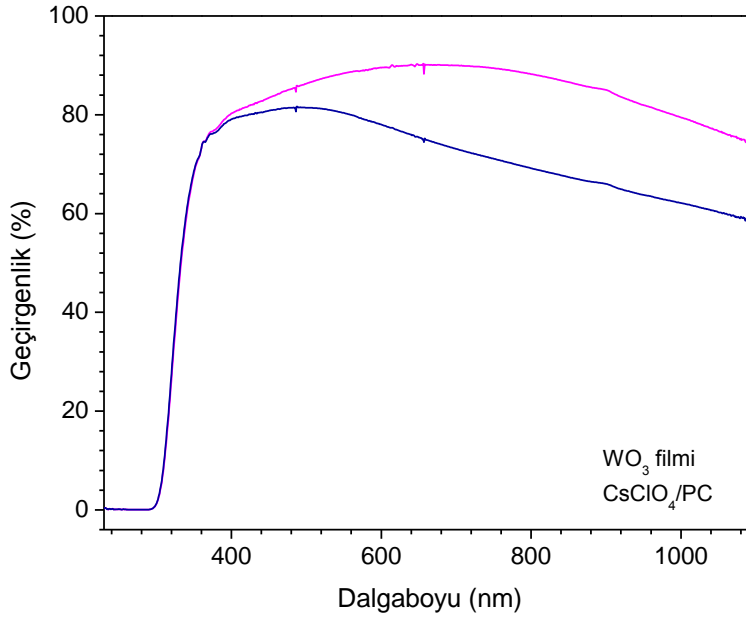
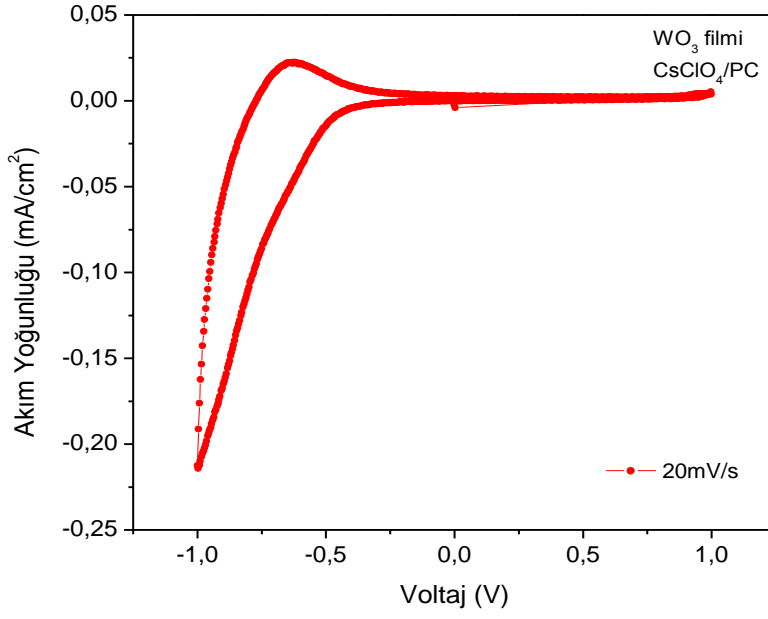
Şekil 3.28’de daldırma yöntemiyle kaplanmış tungsten oksit filminin akım-zaman grafiği verilmektedir. 60 saniye boyunca 1 V ve sonra 60 saniye boyunca -1 V potansiyeli uygulanmıştır. Tungsten oksit pozitif potansiyelde saydam haldeyken, negatif potansiyel uygulandığında mavi renge dönüşmüştür. İki renk arasındaki geçiş çok hızlı olmaktadır ve pozitif ve negatif eğrilerin alanları aynı olduğundan filme

enjekte edilen ve çıkan Cs^+ iyonlarının miktarı aynıdır. Bu işlem 8 kez tekrar edilip, en sonunda -1 V potansiyel uygulanarak film renkli halde bırakılmıştır.



Şekil 3.28 : WO_3 filminin CsClO_4/PC sıvı elektroliti içinde (a) 0-1000 sn aralığında ve (b) 400-650 sn aralığında akım-zaman grafiği.

Şekil 3.29 (a) grafiğinde 0,2 M CsClO_4/PC sıvı elektroliti içinde tungsten oksit filminin 20 mV/s hızındaki dönüşümlü voltametri grafiği ve bu ölçümle eş zamanlı alınan geçirgenlik dalgaboyu grafiği Şekil 3.29 (b)'de verilmiştir. En yüksek ve en düşük geçirgenlik 650 nm dalgaboyunda olmaktadır

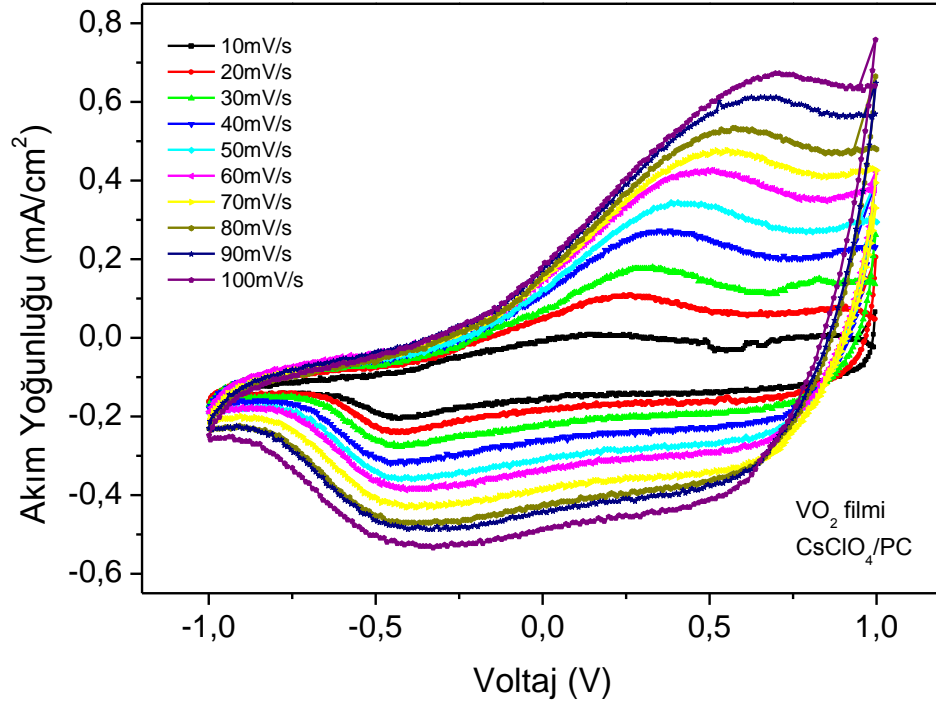


Şekil 3.29 : WO₃ filminin CsClO₄/PC sıvı elektroliti içinde (a) 20 mV/s tarama hızındaki CV ölçümü sırasında (b) eş zamanlı olarak alınan T-λ grafiği.

3.6.3.2 Vanadyum oksit filmlerin elektrokimyasal ve optik ölçümleri

Şekil 3.30’da ITO üzerine daldırma yöntemiyle kaplanmış 3 katman vanadyum oksit filminin 0,2 M CsClO₄/PC sıvı elektroliti içinde 10mV/s’den 100 mV/s tarama hızına kadar olan dönüşümlü voltametri eğrileri verilmiştir. ±1V arasında potansiyel uygulanmıştır. Tüm hızlarda 2 katodik ve 2 anodik pik görülmektedir. Artan tarama

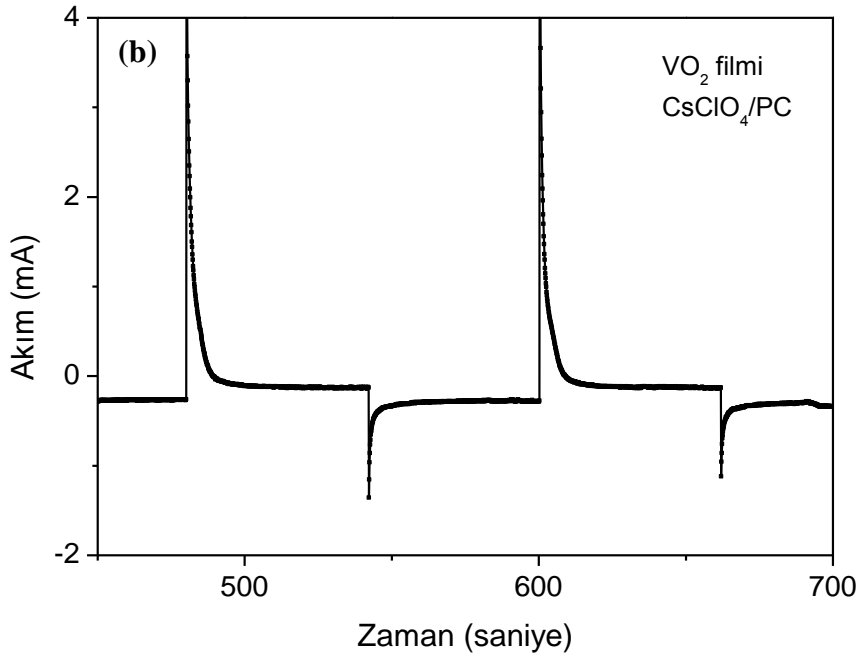
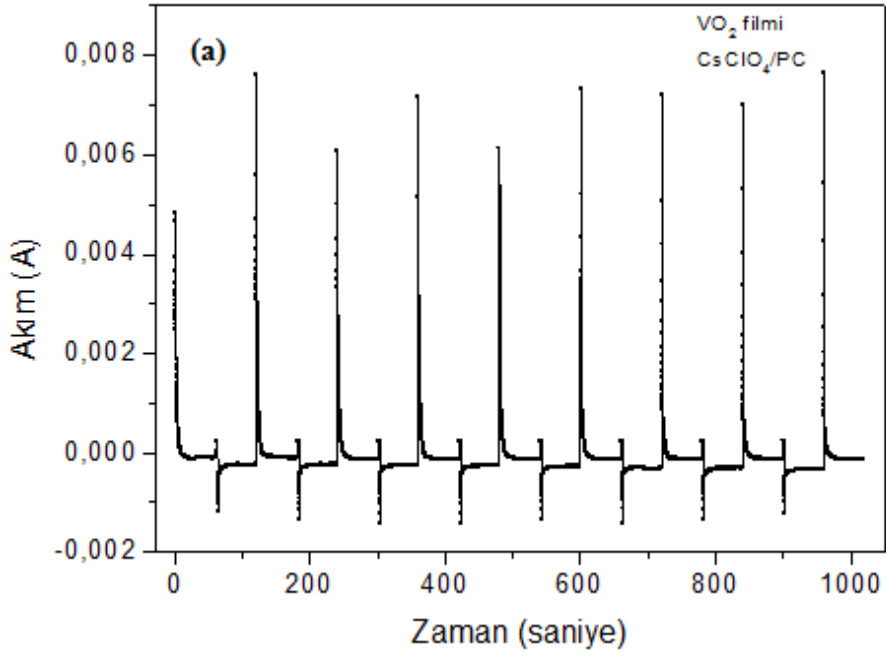
hızıyla birlikte iyon giriş çıkışının artmasıyla eğriler düzgün artış göstermektedir ve filmin renklenmesi tersinir olarak değişmektedir. Hazırlanan vanadyum oksit filminin CsClO₄/PC sıvı elektroliti içerisindeki D_{Cs} difüzyon katsayısı 7,3x10⁻¹⁰ cm²/s olarak hesaplanmıştır.



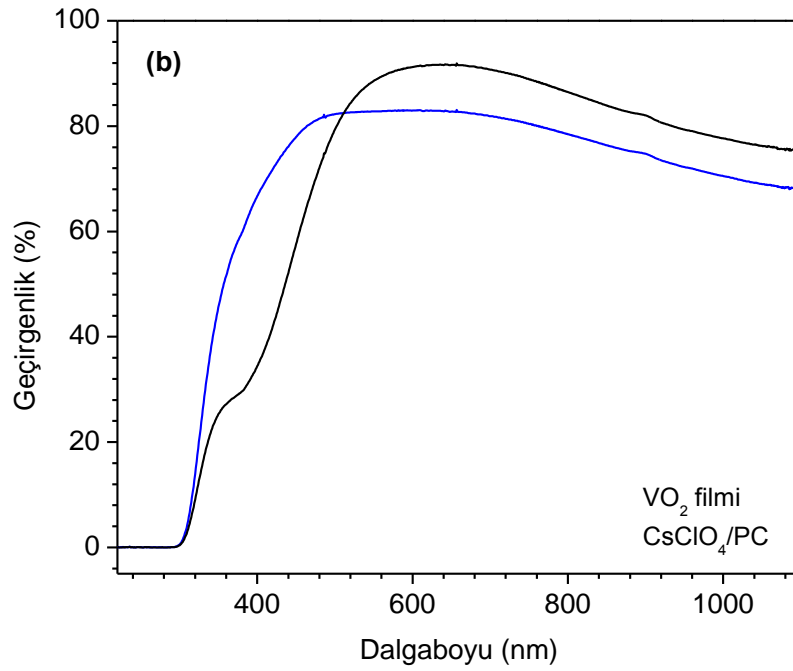
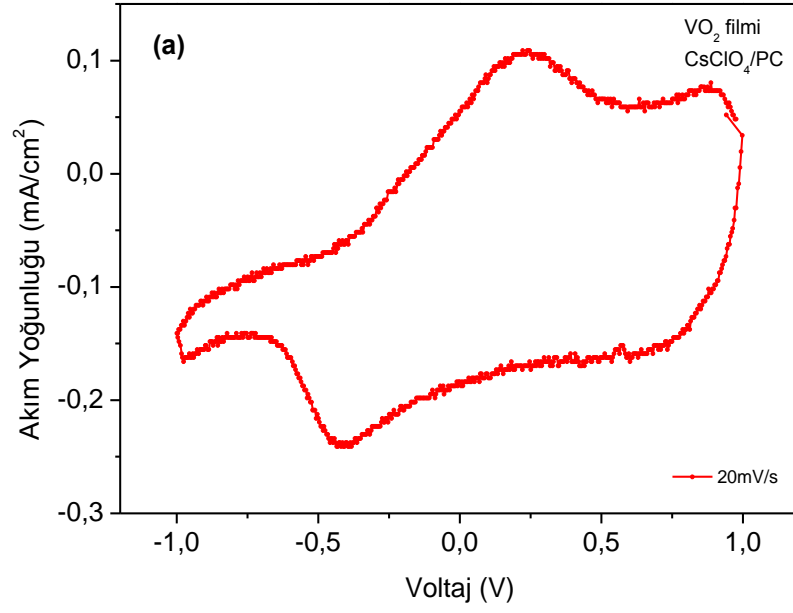
Şekil 3.30 : VO₂ filminin CsClO₄/PC sıvı elektroliti içinde 10 mV/s'den 100mV/s'ye kadar farklı tarama hızlarında CV grafikleri.

Vanadyum oksit filminin akım-zaman grafiği Şekil 3.31'de verilmektedir. 60 saniye boyunca 1 V ve sonra 60 saniye boyunca -1 V potansiyeli uygulanmıştır. Vanadyum oksit pozitif potansiyelde renkli haldeyken, negatif potansiyelde şeffaf renginde olmuştur. Pozitif akım eğrilerinin altında kalan alan, negatif akım eğrilerinin altında kalan alana göre daha fazladır. Dolayısı ile Cs⁺ iyonlarının filme giriş ve çıkış hızı, filmin renkli haline göre saydam halinde daha fazladır.

Vanadyum oksit filminin 0,2 M CsClO₄/PC sıvı elektroliti içinde 20 mV/s hızda alınan dönüşümlü voltametri eğrisi Şekil 3.32 (a)'da ve bu ölçüm boyunca eş zamanlı olarak alınan geçirgenlik-dalgaboyu grafiği Şekil 3.32 (b)'de verilmektedir. Optik ölçümündeki optiksel kontrast modülasyonu (en renkli ve en saydam durumlar arasındaki fark) görülmektedir.



Şekil 3.31 : VO_2 filminin CsClO_4/PC sıvı elektroliti içinde (a) 1000 sn. ve (b) 450-700 sn.deki (yakından görünüş) akım-zaman grafiği.



Şekil 3.32 : VO₂ filminin CsClO₄/PC sıvı elektroliti içinde 20 mV/s tarama hızındaki CV ölçümü (a) sırasında eş zamanlı olarak alınan T-λ ölçümü (b).

3.6.4 Sıvı elektrokromik cihazlar

Film kalınlığı arttıkça, film yüzeyine giren iyon sayısı da artmaktadır. Bu nedenle filmlerin elektrokromik özelliklerini kıyaslamada kalınlık sabit tutulması gereken bir parametre olmalıdır. Bu bölümde daldırma yöntemi ile 3 kat kaplanmış, her kat

arasında 100°C’de 30 dakika boyunca ısıtılma tabii tutulmuş ve kalınlıkları 100-150 nm civarında olan vanadyum oksit ve tungsten oksit filmlerinin LiClO₄/PC, NaClO₄/PC ve CsClO₄/PC sıvı elektrolitlerindeki elektrokimyasal ölçümlerinin karşılaştırılması verilmektedir.

3.6.4.1 LiClO₄/PC, NaClO₄/PC ve CsClO₄/PC sıvı elektrolit içinde vanadyum oksit filmleri

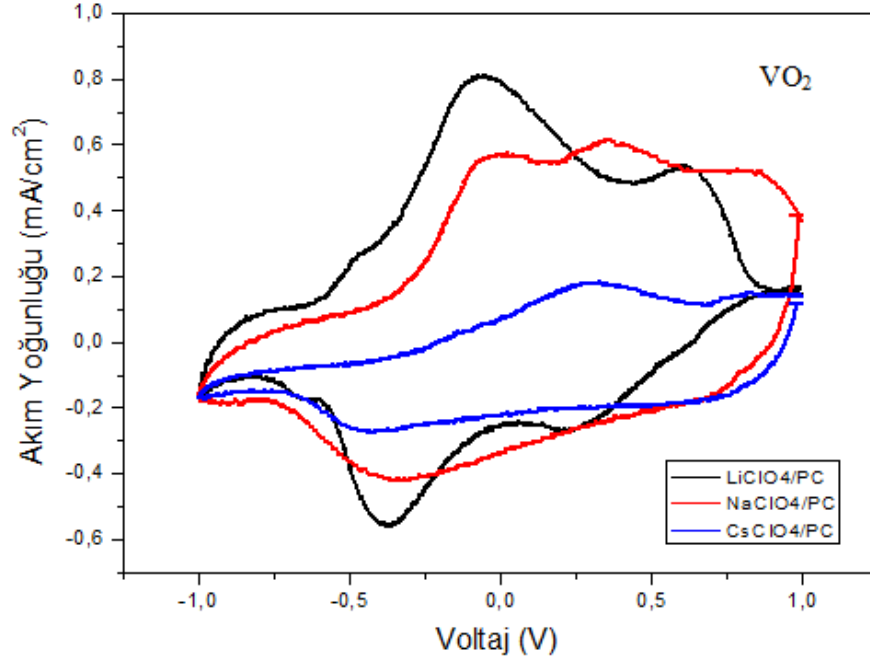
Şekil 3.33’te vanadyum oksit filmlerinin LiClO₄/PC, NaClO₄/PC ve CsClO₄/PC sıvı elektrolitlerdeki 30 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltametri eğrileri yer almaktadır. Tüm ölçümler +1 V ve -1 V potansiyel aralığında alınmıştır. Şekilde görüldüğü gibi mavi renkteki eğri CsClO₄/PC sıvı elektrolitindeki vanadyum oksit filmlerin eğrisidir ve en az alana sahiptir. İyon çapı arttıkça filme iyon giriş/çıkışı azalmaktadır. Kırmızı eğri ile gösterilen NaClO₄/PC sıvı elektroliti ise siyah eğri ile gösterilen LiClO₄/PC sıvı elektrolitine göre daha az alana sahiptir. Li⁺ enjekte edilmiş vanadyum oksit filmlerin dönüşümlü voltametri eğrileri, Na⁺ ve Cs⁺ enjekte edilmiş filmlerin dönüşümlü voltametri eğrilerine göre daha belirgin anodik pik göstermektedir.

Vanadyum oksit filmlerinin farklı iyonlar kullanılarak alınan CV eğrileri farklı davranışlar sergilemektedir. Cs⁺ iyon yarıçapı Li⁺ ve Na⁺ göre daha büyük olmasından dolayı, aynı potansiyel değeri ile daha az miktarda iyon filmlerin içine enjekte edilebilmiştir. Bu iyonlar filmlerden tersinir olarak çıkarılabilmektedir. Li⁺ ve Na⁺ iyonları kıyaslandığında CV eğrisindeki anodik ve katodik piklerin sayısı ve yeri değişmiştir.

Şekil 3.34’te vanadyum oksit filmlerin LiClO₄/PC, NaClO₄/PC ve CsClO₄/PC sıvı elektrolitleri içindeki I – t (akım-zaman) eğrileri ve Çizelge 3.3’te difüzyon katsayı değerleri verilmiştir. Li⁺ iyonlarının iyon yarıçapının Na⁺ ve Cs⁺ iyonlarına göre daha düşük olmasından dolayı, Li⁺ iyonlarının filmlere giriş/çıkışı Na⁺ ve Cs⁺ iyonlarına göre daha hızlıdır. Difüzyon katsayısının değerleri bu sonucu doğrulamaktadır.

Filmler +1 V değerinde renkli ve -1 V’ta ise tekrar saydam hale gelmektedirler. 60 saniye boyunca 1 V ve 60 saniye boyunca -1 V değerinde potansiyel uygulanmıştır. Bilindiği gibi küçük çaplı iyonların filme difüzyonu, büyük çaplı iyonların difüzyonuna göre daha fazla ve rahat olmaktadır. CsClO₄/PC sıvı elektroliti içindeki

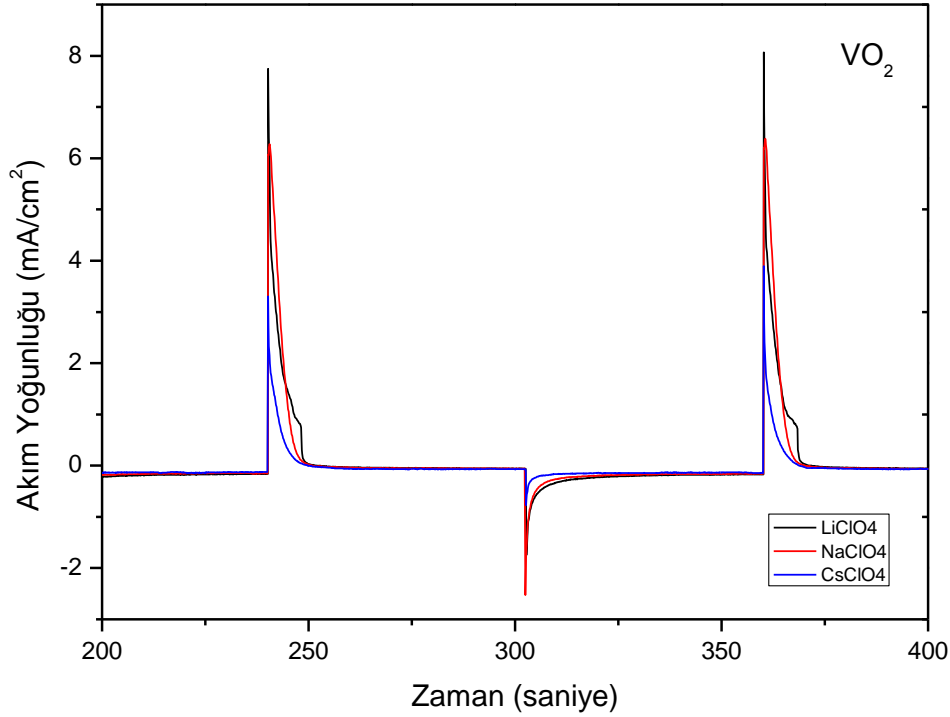
vanadyum oksit filmlerin CV eğrisinin alanı en azdır. Dolayısıyla, Cs⁺ iyonlarının filme giriş/çıkışı, Li⁺ ve Na⁺ iyonlarının filme giriş/çıkışına göre daha hızlı ancak sahip olduğu büyük çaptan dolayı daha az miktarda olmaktadır. Li⁺ ve Na⁺ iyonları yaklaşık olarak aynı hızda filme giriş/çıkışı olmaktadır, ancak Li⁺ iyonu en az iyon çapına sahip olduğundan dolayı vanadyum oksit filmine giriş/çıkışı en fazla miktarda olan iyon olmaktadır.



Şekil 3.33 : VO₂ filmlerinin 30mV/s tarama hızında LiClO₄/PC, NaClO₄/PC ve CsClO₄/PC sıvı elektrolitlerindeki CV eğrileri.

Çizelge 3.3 : Vanadyum oksit filmlerinin LiClO₄/PC, NaClO₄/PC ve CsClO₄/PC içindeki difüzyon katsayı değerleri.

Difüzyon Katsayısı	Vanadyum Oksit Filmi
LiClO ₄ /PC içinde	$D_{Li} = 2,9 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$
NaClO ₄ /PC içinde	$D_{Na} = 1,6 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$
CsClO ₄ /PC içinde	$D_{Cs} = 7,3 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$



Şekil 3.34 : VO₂ filmlerinin LiClO₄/PC, NaClO₄/PC ve CsClO₄/PC sıvı elektrolitlerindeki akım-zaman eğrilerinin karşılaştırmaları.

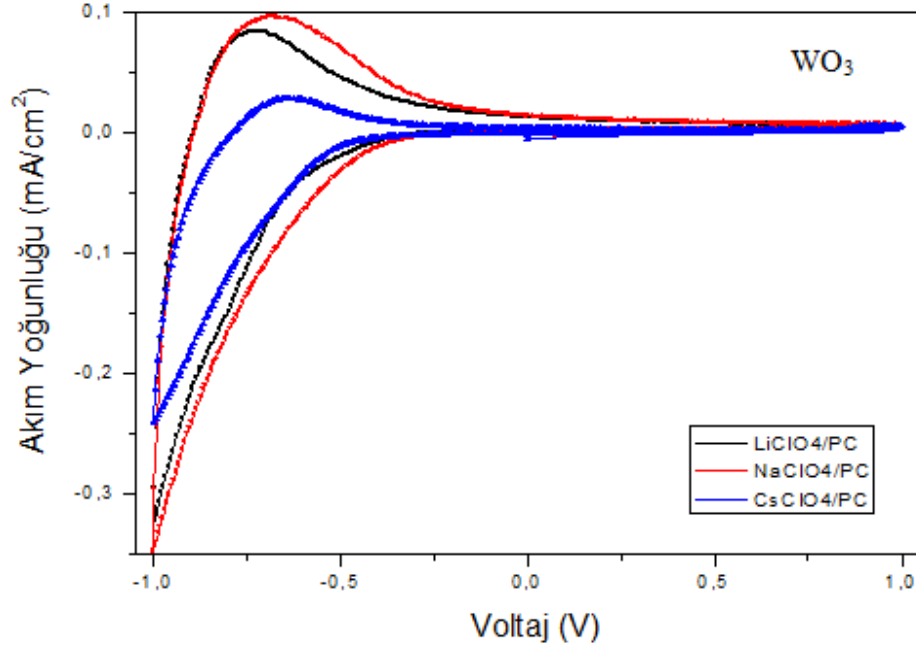
3.6.4.2 LiClO₄/PC, NaClO₄/PC ve CsClO₄/PC sıvı elektrolit içinde tungsten oksit filmleri

Şekil 3.35'te daldırma yöntemi ile aynı şartlarda hazırlanmış 100-150 nm kalınlığındaki tungsten oksit filmlerinin LiClO₄/PC, NaClO₄/PC ve CsClO₄/PC sıvı elektrolitleri içinde 30 mV/s tarama hızındaki CV eğrileri yer almaktadır.

Tüm ölçümler +1 V ile -1 V potansiyel aralığında alınmıştır. Li⁺ ve Na⁺ enjekte edilmiş tungsten oksit filmlerinin dönüşümlü voltametri eğrileri, Cs⁺ enjekte edilmiş tungsten oksit filminin dönüşümlü voltametri eğrisine göre daha belirgin anodik pik göstermektedirler. Eğrilerin potansiyel değerinin sıfır değerine ulaşması tersinirliğin bir göstergesidir ve buna göre filmler bu sıvı elektrolitlerde tersinir olarak renk değiştirmektedirler.

Tungsten oksit filmlerin CV eğrileri vanadyum oksit filmlerinden farklı olarak bütün iyonlar için benzer davranış sergilemiştir. Tungsten oksit filmlerinde Li⁺, Na⁺ ve Cs⁺ iyonlarının difüzyon sabitleri aynı mertebededir. Şekil 3.36'da tungsten oksit filmlerinin LiClO₄/PC, NaClO₄/PC ve CsClO₄/PC sıvı elektrolitleri içinde I – t (akım-zaman) eğrisi ve Çizelge 3.4'te difüzyon katsayı değerleri verilmektedir.

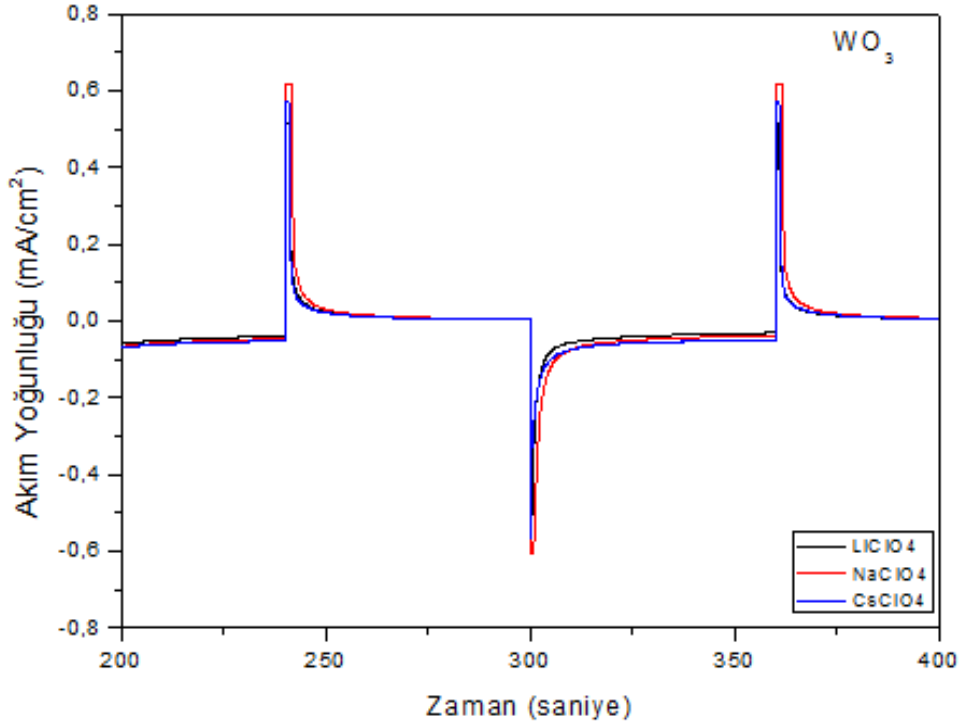
Tasarlanacak olan katı elektrokromik cihazın aktif tabakasını oluşturacak tungsten oksit filmi için sıvı elektrolitlerde alınan akım-zaman ölçümlerinde görüldüğü gibi Cs^+ iyonu, büyük iyon çapına sahip olduğundan dolayı Na^+ ve Li^+ iyonlarına göre daha hızlı ancak daha az miktarda filme giriş/çıkış yapmaktadır. Na^+ iyonlarının filmlere giriş çıkışı diğer iyonlara göre daha yavaştır (Şekil 3.36).



Şekil 3.35 : WO_3 filmlerinin 30mV/s tarama hızında LiClO_4/PC , NaClO_4/PC ve CsClO_4/PC sıvı elektrolitlerindeki CV eğrilerinin karşılaştırmaları.

Çizelge 3.4 : Tungsten oksit filmlerinin LiClO_4/PC , NaClO_4/PC ve CsClO_4/PC içindeki difüzyon katsayı değerleri.

Difüzyon Katsayısı	Tungsten Oksit Filmi
LiClO_4/PC içinde	$D_{\text{Li}} = 2,2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$
NaClO_4/PC içinde	$D_{\text{Na}} = 3,1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$
CsClO_4/PC içinde	$D_{\text{Cs}} = 6,0 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$



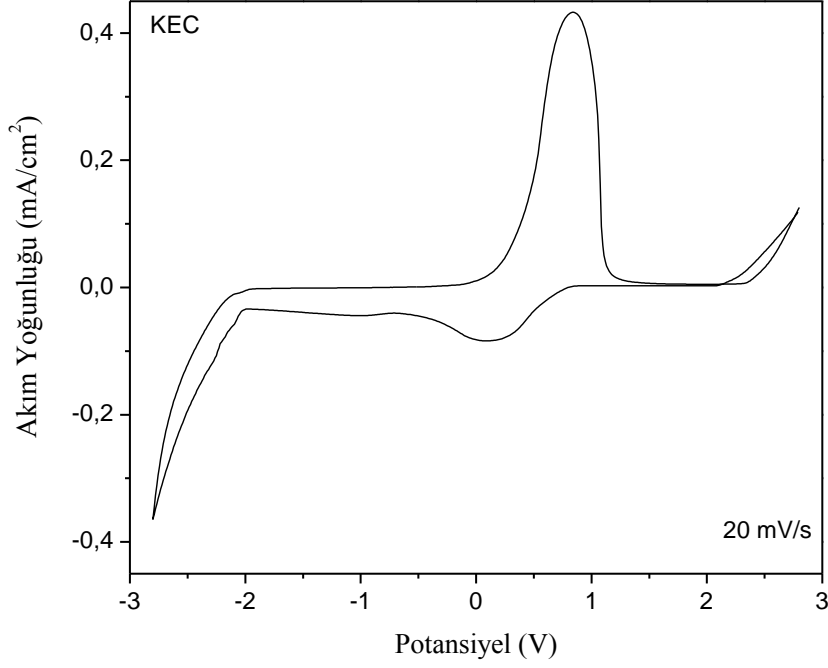
Şekil 3.36 : WO₃ filmlerinin LiClO₄/PC, NaClO₄/PC ve CsClO₄/PC sıvı elektrolitlerindeki akım-zaman eğrilerinin karşılaştırmaları.

3.7 Katı Elektrokromik Cihaz Tasarımı ve Ölçümleri

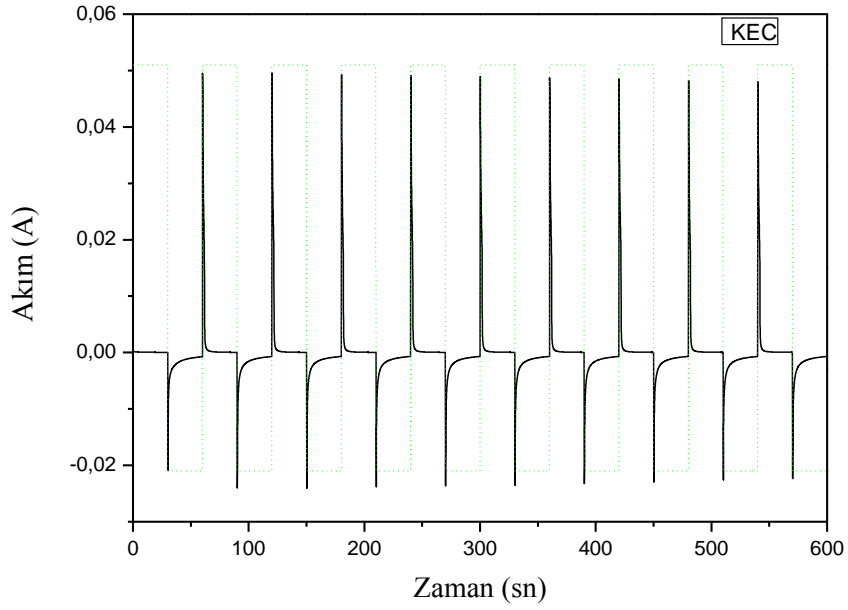
Bu çalışmada Li⁺, Na⁺, Cs⁺ iyonları kullanılarak LiClO₄, NaClO₄ ve CsClO₄ jel elektrolitleri hazırlanıp, hazırlanan her cihazın elektrokimyasal ve optik ölçümleri alınarak sonuçlar kıyaslanmıştır. Geçirgen iletken tabaka olarak ITO (Indium Tin Oxide), aktif tabaka olarak tungsten oksit film, iyon depolayıcı tabaka olarak da vanadyum oksit filmi kullanılmıştır (Şekil 3.37).

Cihazdaki her bir film 1 mikrometre'den daha az kalınlığa sahiptir. Bu bölümde, aktif tabaka tungsten oksit ve iyon depolayıcı tabaka vanadyum oksit olmak üzere LiClO₄, NaClO₄ ve CsClO₄ jelleri kullanılarak tasarlanmış cihazların elektrokimyasal, optik, kararlılık ve dayanıklılık ölçümleri yapılmıştır. Tungsten oksit filmleri ve vanadyum oksit filmleri ITO üzerine sol-jel daldırma yöntemi ile 200 mm/dk hızı ile 3 kat kaplanmış olup (kalınlıkları yaklaşık 100-150 nm), her kat arasında 100°C sıcaklığında 30 dakika boyunca fırında bekletilmişlerdir. Bu filmlerin sıvı elektrolitlerdeki ölçümlerinden sonra katı cihaz tasarımına geçilmiştir. Li⁺, Na⁺ ve Cs⁺ tuzları kullanılarak jel elektrolitler ayrı ayrı hazırlanmıştır. Katı EC cihazlar, hazırlanan jeller kullanılarak sandviç yapıda hazırlanmıştır.

Şekil 3.39'da tasarlanan katı EC cihazın $\pm 3V$ potansiyel aralıklarında 20 mV/s tarama hızı ile alınan elektrokimyasal ölçümü verilmektedir. Anodik pik değeri $0,4 \text{ mA/cm}^2$ olmaktadır.



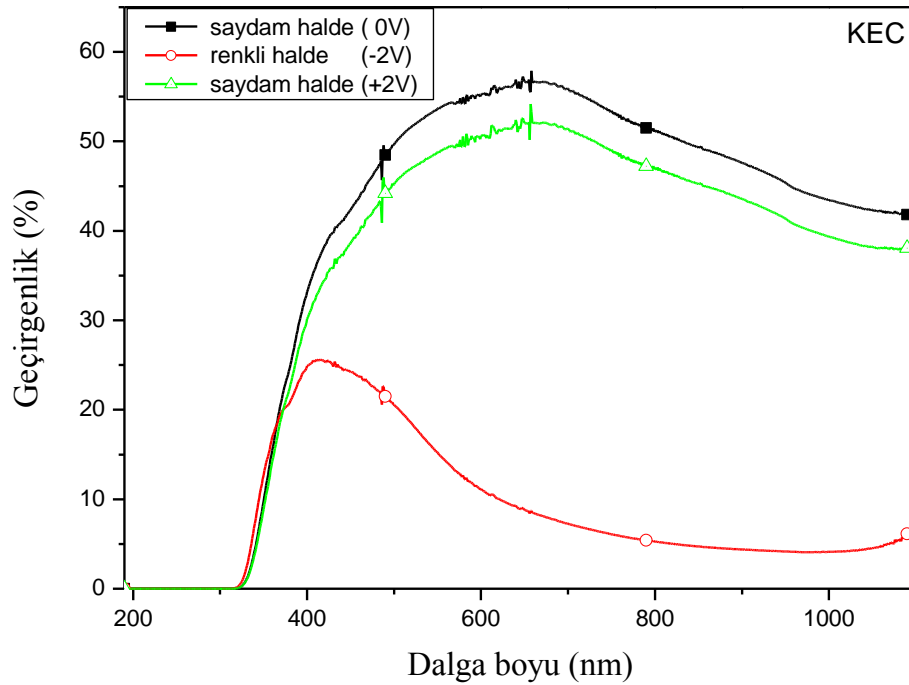
Şekil 3.39 : PAMPSA elektroliti ile yapılmış EC cihazın 20 mV/s dönüşümlü voltametri eğrisi.



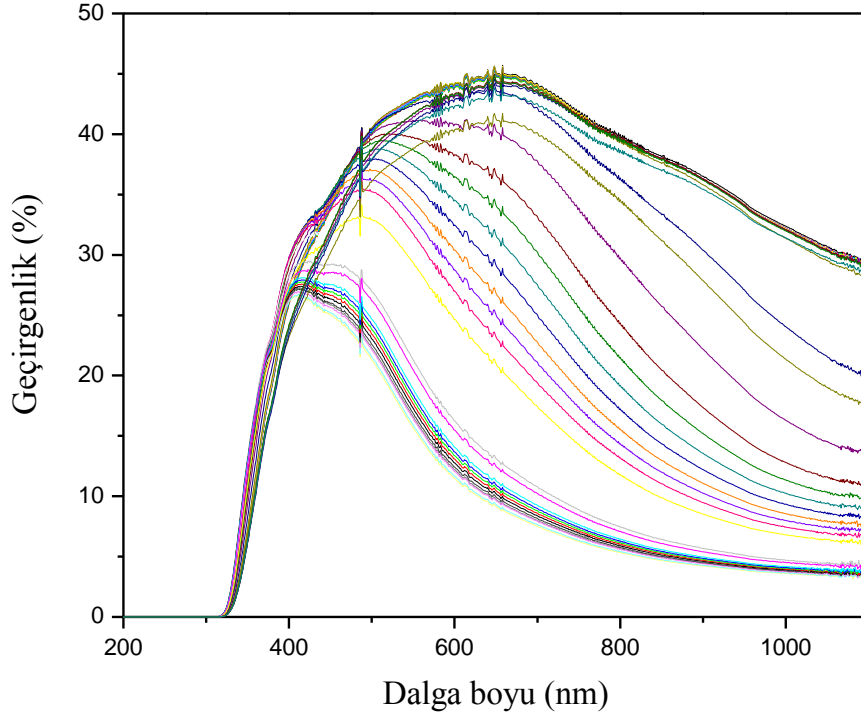
Şekil 3.40 : PAMPSA elektroliti ile yapılmış katı EC cihazın akım-zaman eğrisi.

Şekil 3.41’de PAMPSA elektroliti ile yapılan katı EC cihazın geçirgenlik dalgaboyu grafiği yer almaktadır. Cihaza ilk 0 V uygulanmıştır ve daha sonra -2V’tan +2V’a kadar potansiyel uygulanarak çevrim tamamlanmıştır. Siyah eğri ile gösterilen 0V uygulandığı andaki saydam halinin T- λ grafiğidir ve 600 nm civarında en yüksek geçirgenlik görülmektedir. Daha sonra -2V uygulanarak cihaz renkli haline gelmiştir ve kırmızı egride bu durum görülmektedir. Çevrim tamamlandıktan sonra 2V uygulanarak cihaz tekrar saydam haline getirilmiştir. Renklenme tersinir olup, optik geçirgenlik farkının en fazla görüldüğü dalgaboyu 600 nm olmaktadır. +2V uygulanarak katı elektrokromik cihaz saydam hale getirilmiştir. ± 2 V uygulanarak tungsten oksit tabakaya iyon giriş çıkışı sağlandıktan sonra filmlerin ilk saydam hallerine gelemediği şekilde görülmektedir. İyonların tamamı katı elektrokromik cihazın içinden çıkarılamamaktadır.

20 mV/s tarama hızında alınan çoklu dönüşümlü voltametri ölçümleri sırasında alınan eş zamanlı geçirgenlik-dalgaboyu grafiği Şekil 3.42’de görülmektedir. Çevrim sayısı arttıkça optik geçirgenlik farkının azaldığı görülmektedir. PAMPSA ile tasarlanan katı EC cihazın saydam ve renkli olduğu durumlar Şekil 3.43’te görülmektedir.



Şekil 3.41 : PAMPSA elektroliti ile yapılmış katı EC cihazın T- λ eğrileri.



Şekil 3.42 : PAMPSA elektroliti ile yapılmış katı EC cihazın 20 mV/s tarama hızındaki elektrokimyasal ölçümü ile eş zamanlı alınan T-λ eğrileri.



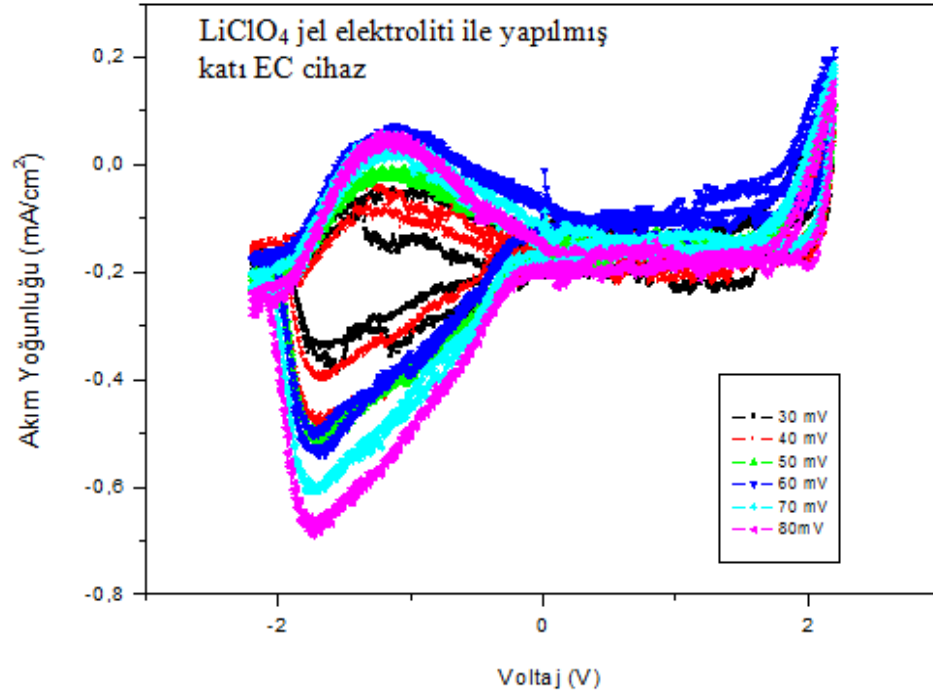
Şekil 3.43 : PAMPSA elektroliti ile yapılmış katı EC cihazın (a) saydam ve (b) renkli hali.

3.7.2 LiClO₄ jel elektroliti ile yapılmış katı EC cihaz ve ölçümleri

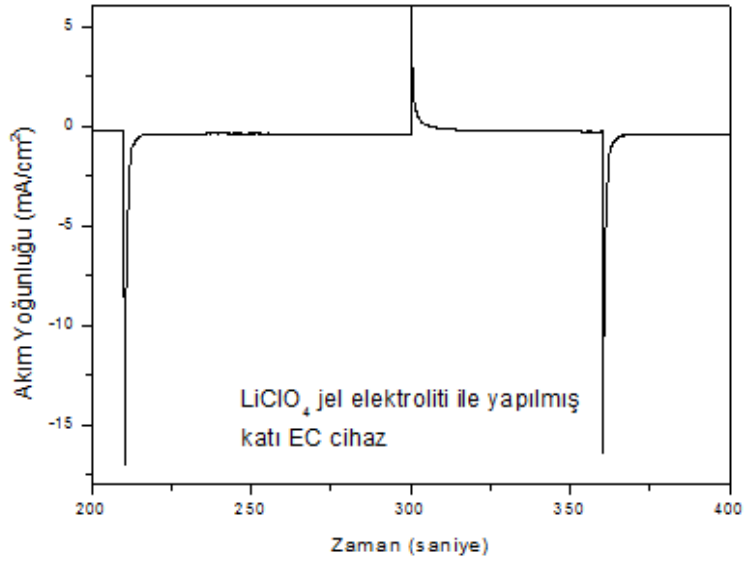
Şekil 3.44'te LiClO₄ jel elektroliti ile hazırlanmış katı EC cihazın CV eğrileri yer almaktadır. 0 V'tan 2,2 V'a, 2,2 V'tan - 2,2 V'a ve daha sonra - 2,2 V'tan 0 V değerine 30 mV/s'den 80 mV/s'ye kadar potansiyel uygulanmıştır. Tarama hızı arttıkça, düzgün olarak anodik pik ve katodik pik maksimum değerleri arasındaki fark da artmaktadır ve -1,7 V değerinde en düşük katodik pik görülürken, - 1,14 V'ta

ise en yüksek anodik pik oluşmaktadır. Negatif potansiyel uygulandığında Li^+ iyonları aktif tabakaya girdiğinden cihaz mavi-yeşil arası renk olmaktadır, pozitif potansiyel de ise yaklaşık 2 V'ta Li^+ iyonları aktif tabakadan çıkıp iyon depolayıcı tabakaya girdiğinden cihaz şeffaf rengini almaktadır. Cihazın tam olarak mavi ve sonra da şeffaf olamayışının nedeni, vanadyum oksit filminin kalınlığının tungsten oksit filmi ile aynı olmasından dolayı mavi rengin daha az baskın gelmesidir. Bu nedenle cihazın renk değişimi tamamen tersinir değildir. Şekil 3.46'da cihazın renkli ve saydam durumları görülmektedir.

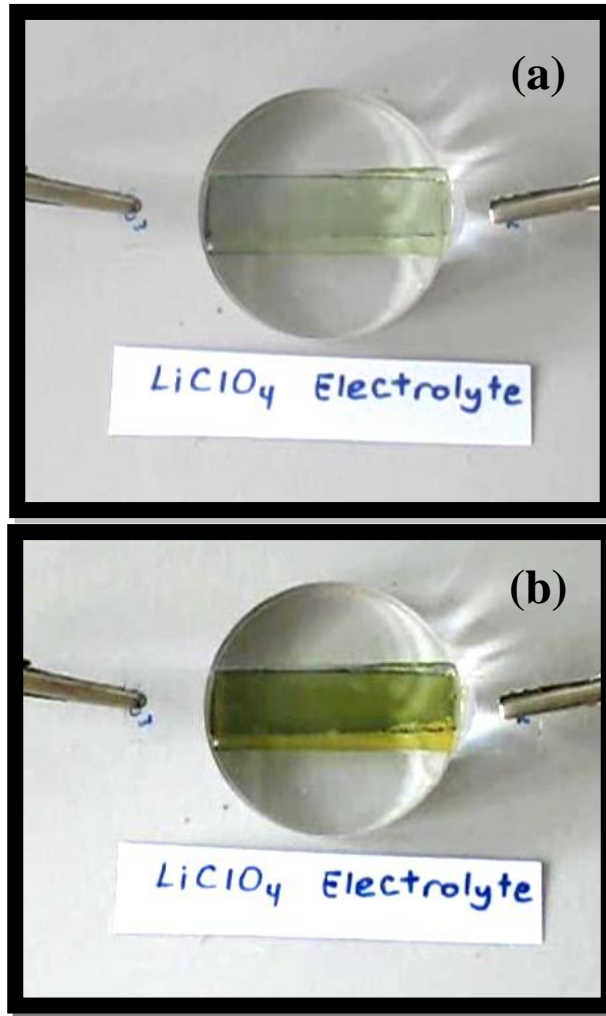
LiClO_4 jel ile yapılmış katı elektrokromik cihazın elektrokimyasal ölçümlerinden 1 hafta sonra 50 mV/s tarama hızında çoklu CV çevrimi alınarak dayanıklılığı test edildi. CV ölçümünde yine 2,2 V ile -2,2 V arasında potansiyel uygulandı ve yaklaşık 50 çevrim alındı. 1. çevrimdeki anodik pik -1,66 V değerinde $-0,27 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğu değerinden $-0,22 \text{ mA/cm}^2$ 'ye yükselmiş, katodik pik ise 2,2 V değerinde $0,23 \text{ mA/cm}^2$ 'den $0,18 \text{ mA/cm}^2$ 'ye düşmüştür. Tüm çevrimlerde cihaz tersinir olarak renk değiştirmiş olup, ilk çevrim ile son çevrim eğrileri arasında çok fazla fark bulunmamaktadır.



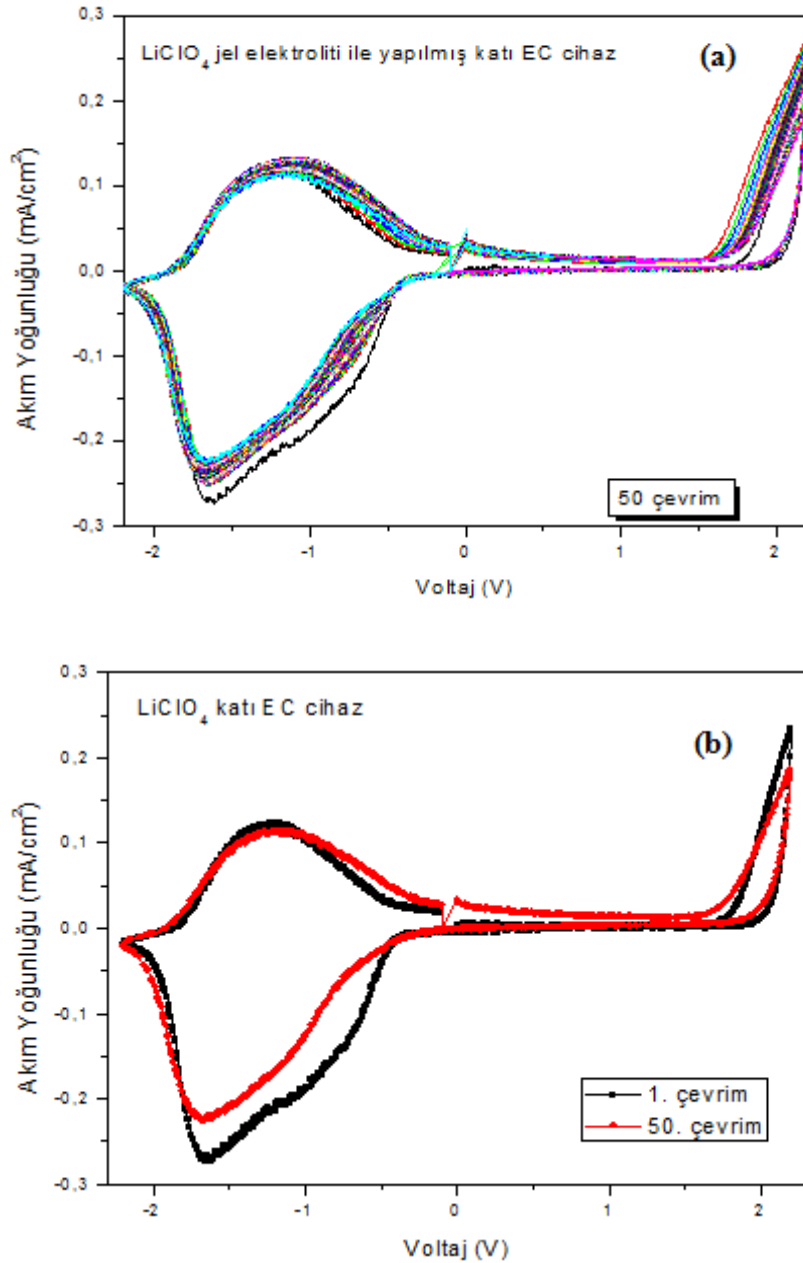
Şekil 3.44 : LiClO_4 jel elektroliti ile yapılmış katı EC cihazın CV eğrileri.



Şekil 3.45 : LiClO₄ jel elektroliti ile yapılmış katı EC cihazın I-t grafiği.



Şekil 3.46 : LiClO₄ jel elektroliti ile yapılmış katı EC cihazın saydam (a) ve renkli (b) hali.

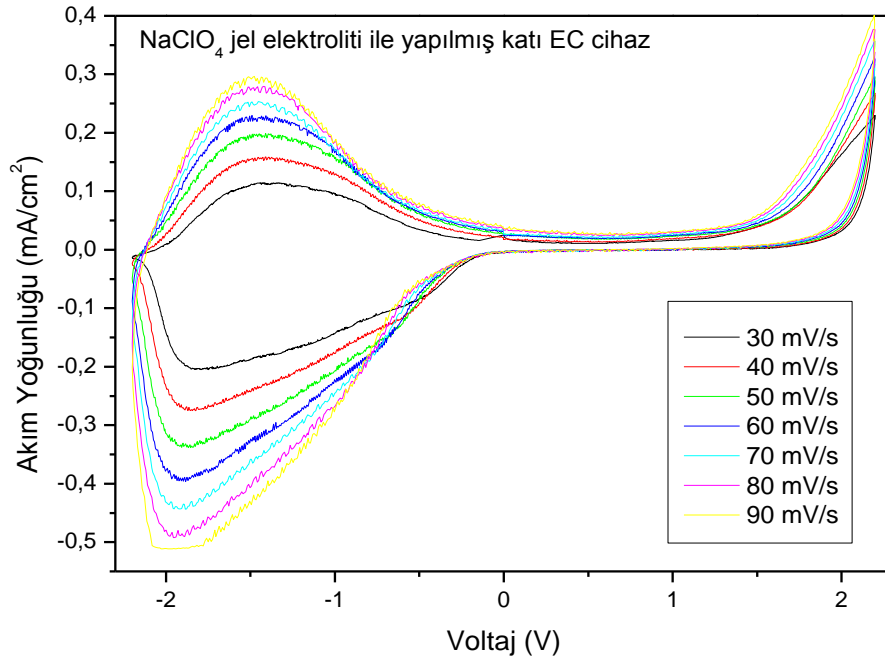


Şekil 3.47 : LiClO_4 jel elektroliti ile yapılmış katı EC cihazın 50 mV/s tarama hızı ile dayanıklılığı. (a) Tüm çevrimlerin ve (b) sadece 1. ile 50. çevrimin belirtildiği grafiklerdir.

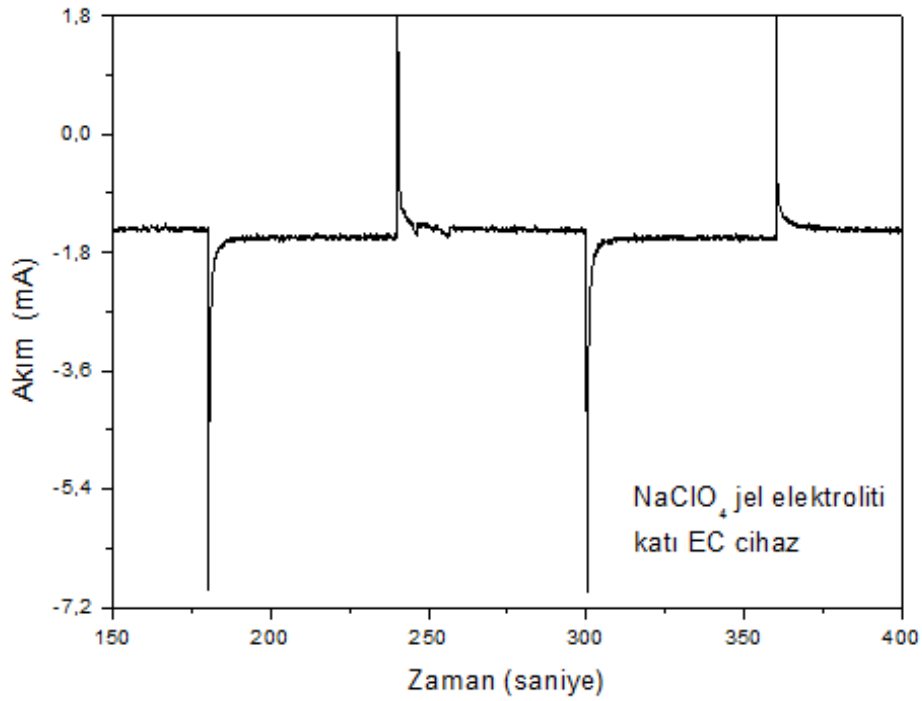
3.7.3 NaClO_4 jel elektroliti ile yapılmış katı EC cihaz ve ölçümleri

Şekil 3.48'de NaClO_4 jel elektroliti ile yapılmış katı elektrokromik cihazın CV eğrileri yer almaktadır. CV ölçümü 2,2 V ile -2,2 V aralığında, 30 mV/s'den 90 mV/s tarama hızına kadar alınmıştır. Katodik pik -1,8 V'tan -1,9 V değerine kaymaktadır ve $-0,2 \text{ mA/cm}^2$ 'den $-0,5 \text{ mA/cm}^2$ 'ye düzenli olarak artarken, anodik pik değerleri ise kayma göstermemektedir ve $0,2 \text{ mA/cm}^2$ 'den $0,4 \text{ mA/cm}^2$ değerine kadar akım

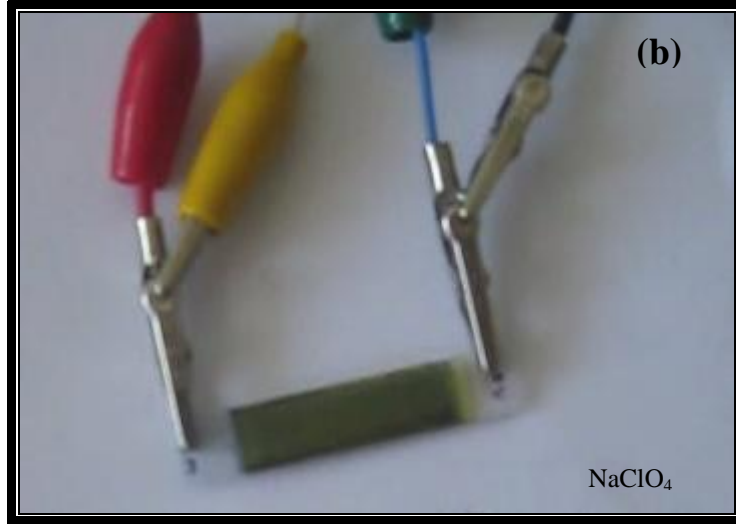
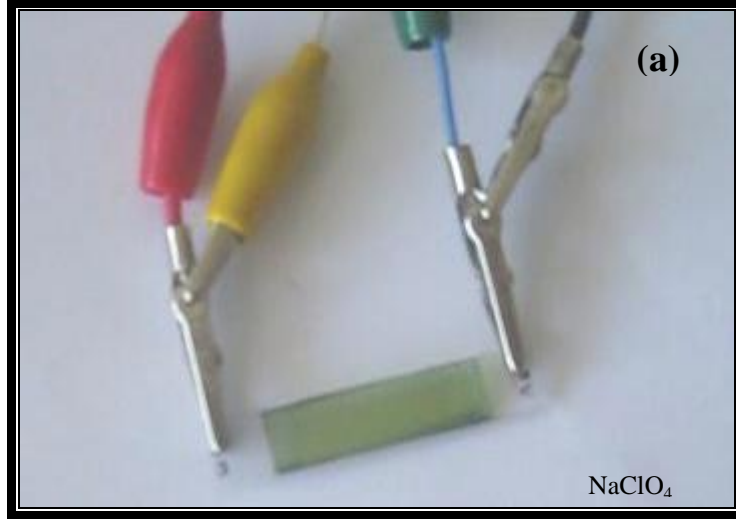
yoğunluğu artış göstermektedir. Cihaz tersinir olarak renk değiştirmektedir. Şekil 3.49'da cihazın akım – zaman grafiği yer almaktadır.



Şekil 3.48 : NaClO₄ jel elektroliti ile yapılmış katı EC cihazın CV eğrileri.

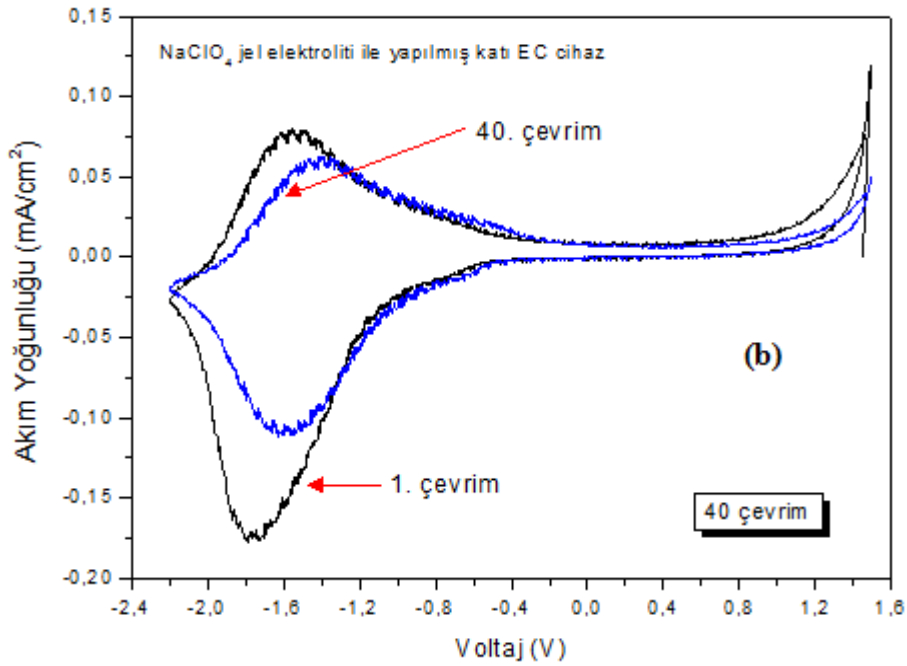
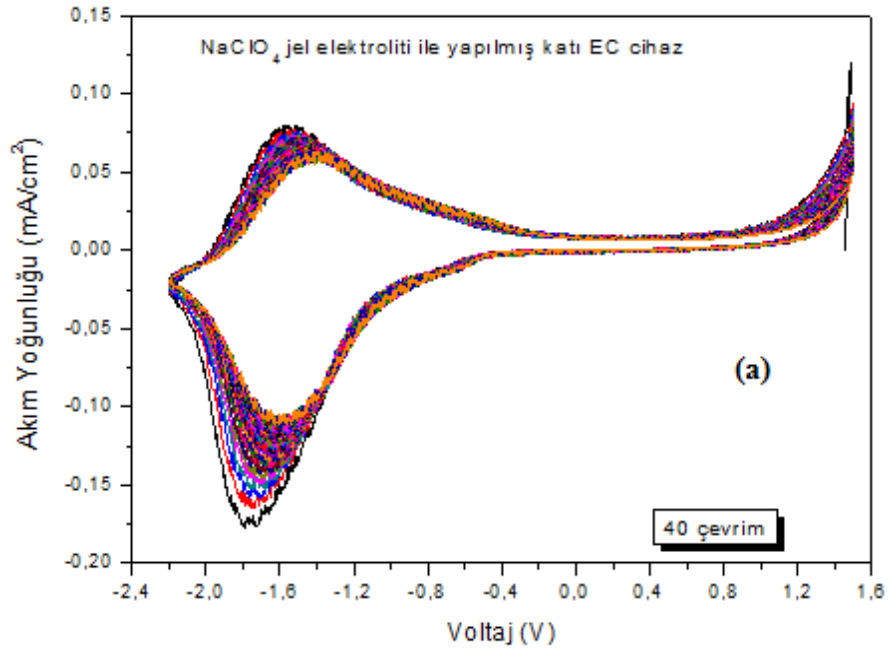


Şekil 3.49 : NaClO₄ jel elektroliti ile yapılmış katı EC cihazın I-t grafiği.



Şekil 3.50 : NaClO₄ cihazın (a) saydam ve (b) renkli halleri.

Şekil 3.51'de NaClO₄ jel elektroliti ile yapılmış katı EC cihazın 50 mV/s tarama hızında çoklu CV çevrimleri yer almaktadır. 40 çevrim sonunda anodik ve katodik pikte kayma görülmektedir ve eğri alanı oldukça azalmaktadır. LiClO₄ jel elektrolit ile yapılan katı EC cihazın dayanıklılığı NaClO₄ jel elektrolitli olan katı EC göre daha fazladır.

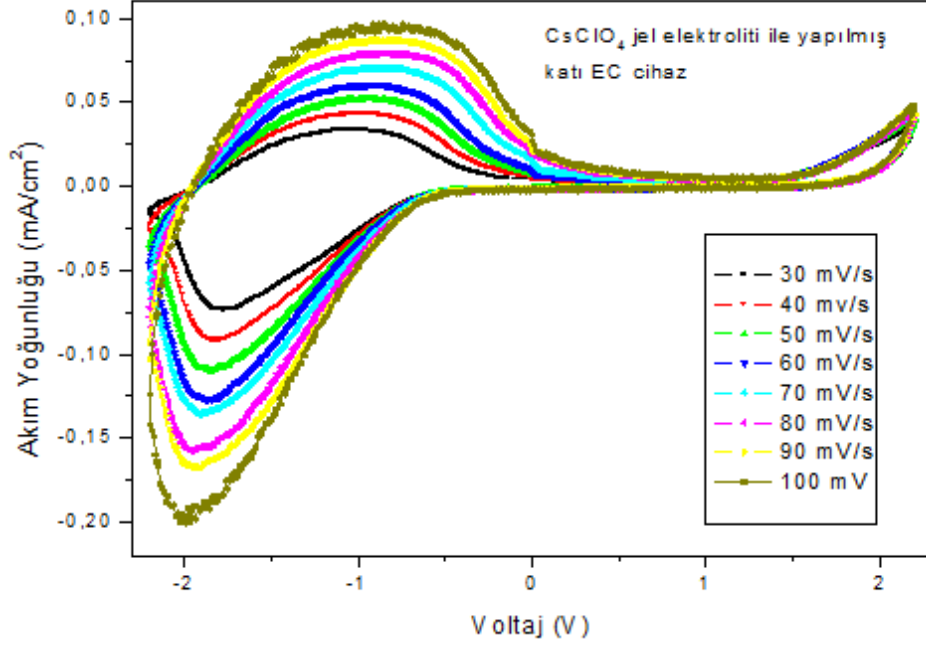


Şekil 3.51 : NaClO₄ jel elektroliti ile yapılmış katı EC cihazın 50 mV/s tarama hızı ile dayanıklılığı. (a) Tüm çevrimlerin ve (b) sadece 1. ile 40. çevrimin belirtildiği grafiklerdir.

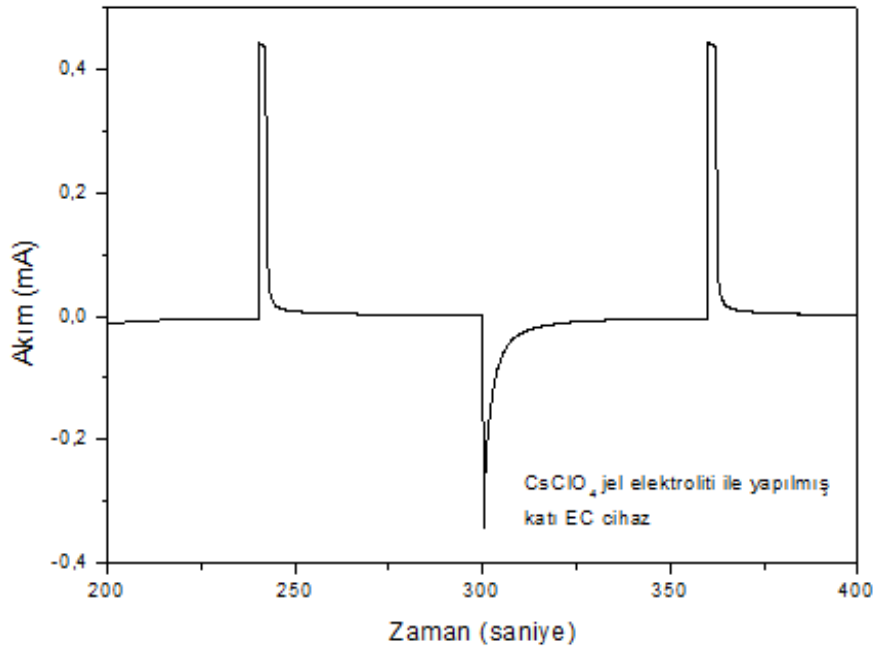
3.7.4 CsClO₄ jel elektroliti ile yapılmış katı EC cihaz ve ölçümleri

Şekil 3.52’de CsClO₄ jel elektroliti ile yapılmış elektrokromik cihazın farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri yer almaktadır. 2,2 V ve – 2,2 V aralığında potansiyel uygulanmıştır. 30mV/s’den 100 mV/s’ye kadar ölçüm alınmıştır. Katodik pik

yaklaşık -1,8 V'tan -2 V'a kaymıştır ve akım yoğunluğu $-0,07 \text{ mA/cm}^2$ 'den $-0,19 \text{ mA/cm}^2$ değerine düşüş göstermiştir. Anodik pik de yaklaşık olarak -1,02 V'tan -0,72 V'a kaymıştır ve akım yoğunluğu da $0,034 \text{ mA/cm}^2$ 'den $0,094 \text{ mA/cm}^2$ 'ye kadar artmıştır. Şekil 3.53'te I – t (akım-zaman) grafiğinde görüldüğü gibi, Cs^+ iyonlarının filme giriş/çıkışı aynıdır ve renklenme tersinirdir.

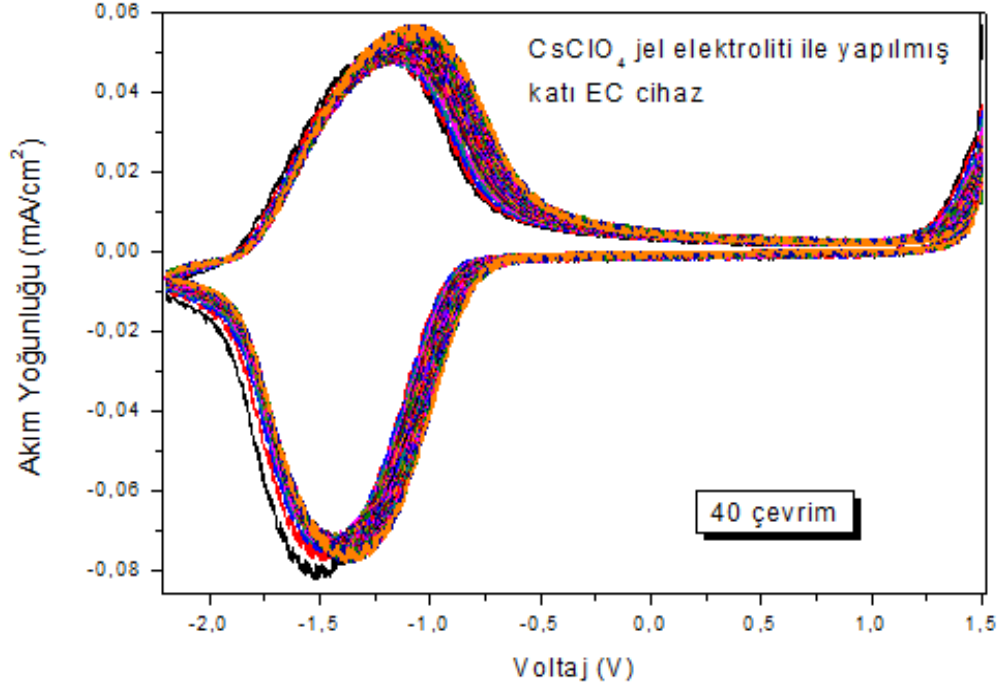


Şekil 3.52 : CsClO₄ jel elektroliti ile yapılmış katı EC cihazın CV eğrileri.



Şekil 3.53 : CsClO₄ jel elektroliti ile yapılmış katı EC cihazın I-t grafiği.

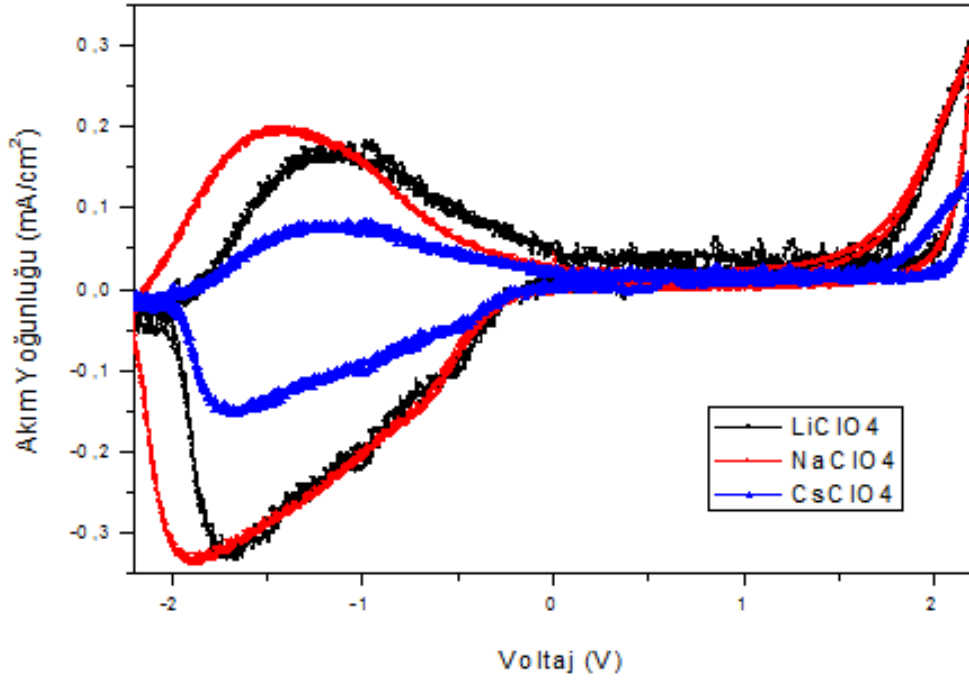
Şekil 3.54’de CsClO₄ jel elektroliti ile tasarlanan ve çalışma elektrodu W oksit ve iyon depolayıcı tabakası V oksit olan cihazın dayanıklılığını gösteren, 50 mV/s hızı tarama hızı ile yapılmış çoklu CV çevrimleri yer almaktadır. Yaklaşık olarak 40 ölçüm alınmış olup, anodik ve katodik piklerde çok az kayma görülmüştür.



Şekil 3.54 : CsClO₄ jel elektroliti ile yapılmış katı EC cihazın 50 mV/s tarama hızı ile dayanıklılığı.

3.7.5 LiClO₄, NaClO₄ ve CsClO₄ jel elektrolitleri ile hazırlanan katı elektrokromik cihazlar

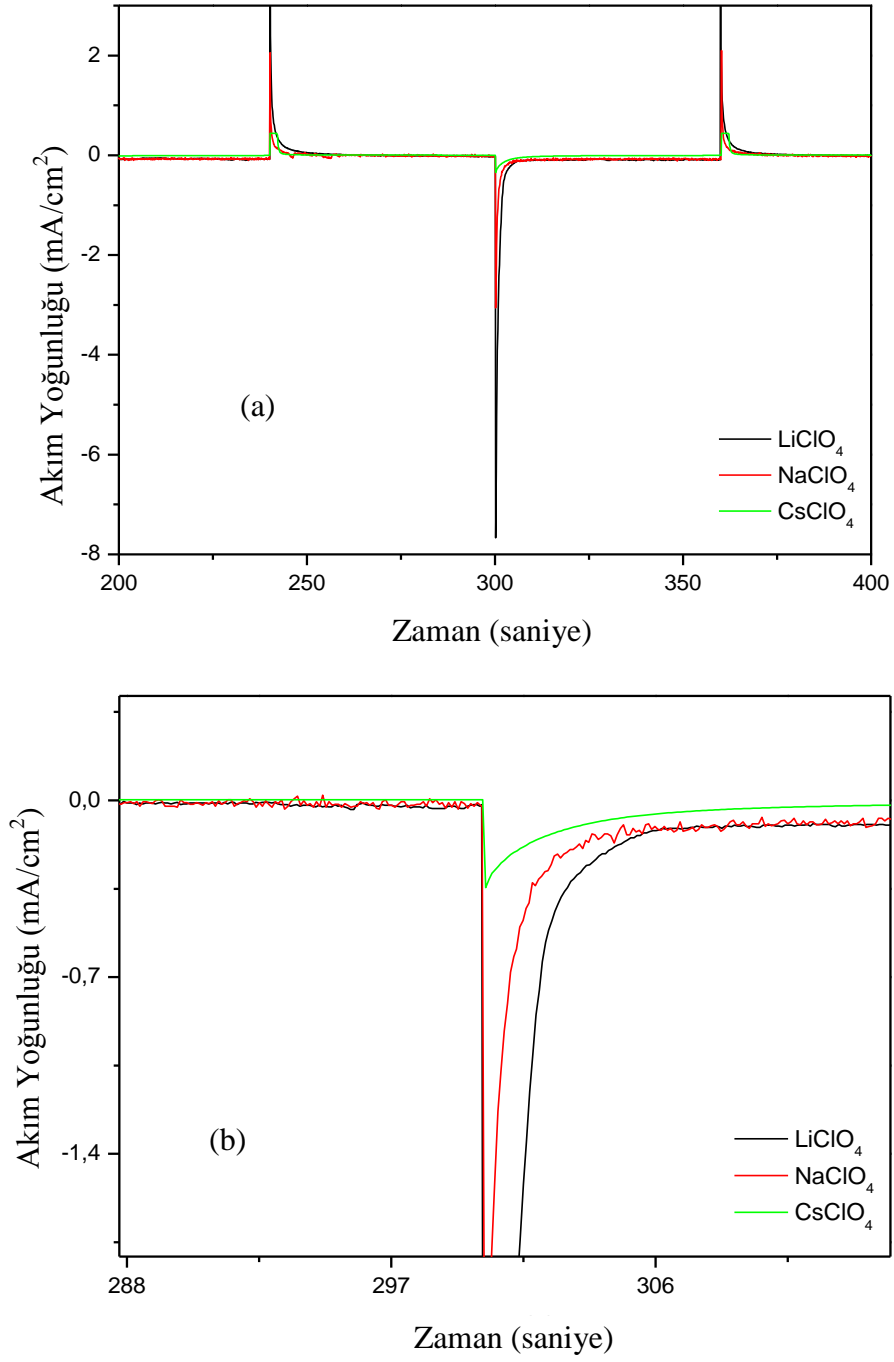
Bu bölümde farklı elektrolitler için tasarlanan cihazların elektrokimyasal ölçümlerinin kıyaslanması yer almaktadır. Farklı iyon yapısının çalışma elektrodu ve iyon depolayıcı elektroda difüzyonunun etkilerini bu sayede görmek mümkün olmaktadır. Şekil 3.55’te LiClO₄, NaClO₄ ve CsClO₄ jel elektrolitleri ile hazırlanmış cihazların 50 mV/s tarama hızındaki CV eğrileri yer almaktadır. Tüm cihazlar aynı şartlarda hazırlanmış olup, çalışma elektrodu olarak tungsten oksit film ve iyon depolayıcı tabaka olarak da vanadyum oksit film kullanmıştır.



Şekil 3.55 : LiClO₄, NaClO₄ ve CsClO₄ jelleri ile hazırlanmış katı elektrokromik cihazların CV eğrilerinin 50 mV/s tarama hızındaki karşılaştırmaları.

Filmler sol-jel daldırma yöntemi ile 3 kat hazırlanmış olup, her kat arasında 100°C’de 30 dakika fırında bekletilmiştir ve film kalınlıkları yaklaşık olarak 100-150 nm kadardır. Cs⁺ iyonları, Na⁺ ve Li⁺ iyonlarına göre en az miktarda filmlere enjekte edilen ve çıkan iyon olmuşlardır. Dolayısı ile CsClO₄ jeli ile tasarlanan cihaz en az alana sahiptir. Li⁺ ile Na⁺ iyonlarının filme giriş/çıkış miktarı yaklaşık olarak aynı olmaktadır. Renklenme her iyon için tersinir olup, cihazlar iyi çalışmaktadır.

Şekil 3.56’da bu cihazların I – t (akım-zaman) eğrileri yer almaktadır. Cs⁺ iyonları, Li⁺ ve Na⁺ iyonlarına göre en az cevap verme süresine sahiptir. Bu da iyon çapının büyük olmasından kaynaklanmaktadır, dolayısı ile filme en az giriş/çıkışı olan iyon Cs⁺ iyonudur. NaClO₄ jel elektroliti ile tasarlanan cihaz, LiClO₄ jel elektroliti ile tasarlanan cihaza göre ise daha çabuk iyon geçişi sağlamıştır. Tüm iyonlar içerisinde filme en fazla miktarda giriş/çıkışı olan iyon ise Li⁺ olmaktadır.



Şekil 3.56 : LiClO₄, NaClO₄ ve CsClO₄ jelleri ile hazırlanmış katı elektrokromik cihazlarının (a) 200-400 sn. arasındaki ve (b) 30 sn.deki akım-zaman eğrilerinin karşılaştırmaları (ikinci grafik yakından görünüş).

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada farklı iyon çapına sahip tuzlarla hazırlanan elektrolitlerin, önce sıvı sonra da katı elektrokromik cihaz üzerindeki etkileri sistematik olarak araştırılmıştır. Tungsten oksit ve vanadyum oksit filmler ITO cam taşıyıcılar üzerine daldırma yöntemi ile kaplanmış ve her katmanın PC içinde LiClO₄, NaClO₄ ve CsClO₄ tuzları kullanılarak optik ve elektrokimyasal analizleri detaylı olarak incelenmiştir. Daha sonra ki aşamada bu tuzlarla ayrı ayrı hazırlanan jeller kullanılarak katı EC cihazlar tasarlanmış ve başarı ile çalıştırılmıştır. Katı EC'ın optik ve elektrokimyasal analizleri sistematik ve detaylı olarak yapılmıştır. Farklı iyonlar kullanılarak elde edilen cihazların optik ve elektrokimyasal sonuçları kıyaslanmıştır. Tasarlanan katı EC cihazların geçirgen iletken tabakalarını ITO, aktif tabakalarını tungsten oksit filmi ve iyon depolayıcı tabakalarını ise vanadyum oksit filmi oluşturmaktadır. Bu filmler, ITO üzerine sol-jel daldırma yöntemi ile 3 kat kaplanmış olup, her kat arasında 100°C'de 30 dakika boyunca fırında bekletilmişlerdir.

Corning cam üzerine sol-jel yöntemi ile tungsten oksit ve vanadyum oksit filmleri kaplanarak yapısal analizleri AFM, SEM, EDS ve XRD yöntemleri ile yapılmıştır. Filmlerin tanecikli ve gözenekli yapısı, küçük katyonlu iyonları depolamak için ideal bir yapıdır. Sol-jel kaplama yöntemleri kullanılarak hazırlanan filmler gözenekli yapıda olmaktadır. Filmin gözenekli yapısı, iyonların aktif tabakaya enjeksiyonunda avantaj sağlamaktadır. Bu çalışmada sol-jel daldırma yöntemi kullanılarak hazırlanan filmler beklenildiği gibi gözenekli yapıda olmuşlardır. Katı EC cihazın aktif tabakasını oluşturan tungsten oksit filmlerin AFM görüntülerinden de görüldüğü gibi bu filmler homojen bir yapıya sahiptir ve partiküller paket oluşturarak makro gözenekli yapı oluşturmaktadır. EC cihazın iyon depolayıcı tabakasını oluşturan vanadyum oksit filmi için ise 100°C, 200°C ve 500°C'de 2 saat ısı işlem uygulanarak AFM ölçümleri yapılmıştır ve filmlerin genel yüzey özelliği olarak tanecikli ve pürüzlü yüzey yapısına sahip oldukları söylenebilmektedir. Yüksek sıcaklıkta uygulanan ısı işlem ile tanecik boyutları oldukça artabilmektedir. Tungsten oksit filmlerin SEM fotoğrafları filmlerin homojen bir şekilde kaplandığını

göstermektedir. Corning cam üzerine sol-jel daldırma yöntemi ile kaplanmış ve işlem görmemiş vanadyum oksit ince filmlerinin pürüzlü yapısı SEM görüntüleri ile de belirlenmekte olup, 400°C'lik ısıl işlem sonrasında alınan SEM fotoğraflarından filmlerde kristalleşmenin başladığı görülmektedir. Tungsten oksit filmlerden farklı olarak vanadyum oksit filmlerinin tanecik boyutu ısıl işlem sonucu oldukça artmaktadır.

Katı EC cihaz tasarımından önce hazırlanan filmlerin renklenme mekanizmasını görebilmek amacı ile önce LiClO₄/PC, NaClO₄/PC ve CsClO₄/PC sıvı elektrolitleri hazırlanarak sıvı EC cihazlardaki elektrokimyasal ve optik ölçümler alınmıştır. Bu çalışmada üç elektrot konfigürasyonu kullanılmıştır. Bu üç elektrot çalışma elektrodu, sayıcı elektrot ve referans elektrotudur. Referans olarak gümüş tel, sayıcı olarak da platin levha kullanılmıştır. ITO (Indium Tin Oxide) taşıyıcı üzerine sol-jel daldırma yöntemi ile kaplanan tungsten oksit ve vanadyum oksit filmler çalışma elektrodu (working electrode) olarak kullanılarak elektrokromik (CV, akım-zaman) ve optik özellikler incelenmiştir. Filmlerin her elektrolitte, 10 mV/s'den 100mV/s'ye kadar farklı tarama hızlarında CV ölçümleri alınmıştır. Tarama hızı arttıkça, filmlerin CV eğrilerindeki artışın düzgün olduğu dolayısı ile renklenme ve saydamlaşmanın daha fazla olduğu görülmektedir. Akım-zaman ölçümlerinde ise 60 saniye boyunca -1 V ve 1 V potansiyelleri uygulanmıştır. Li⁺ ve Na⁺ enjekte edilmiş tungsten oksit filmlerinin dönüşümlü voltametri eğrileri, Cs⁺ enjekte edilmiş tungsten oksit filminin dönüşümlü voltametri eğrisine göre daha belirgin anodik pik göstermektedirler. Eğrilerin potansiyel değerinin sıfır değerine ulaşması tersinirliğin bir göstergesidir ve buna göre tungsten oksit filmleri bu sıvı elektrolitlerde tersinir olarak renk değiştirmektedirler. Tungsten filminin bu sıvılardaki difüzyon katsayıları D_{Li}=2,2x10⁻¹²cm²/s, D_{Na}=3,1x10⁻¹²cm²/s ve D_{Cs}=6,0x10⁻¹²cm²/s olmaktadır (Çizelge 3.4). 20 mV/s tarama hızı ile alınan eş zamanlı UV ölçümü (in-situ) sonuçlarına göre tüm iyonlar için tungsten oksit filmi yaklaşık 650 nm dalgaboyunda en yüksek geçirgenlik (T bleach) ve en düşük geçirgenliği (T colour) göstermektedir.

Vanadyum oksit filmi için Li⁺ iyonunun enjeksiyonu diğer iyonlara göre daha fazla olmaktadır ve Li⁺ enjekte edilmiş vanadyum oksit filmlerin dönüşümlü voltametri (CV) eğrileri, Na⁺ ve Cs⁺ enjekte edilmiş filmlerin dönüşümlü voltametri eğrilerine göre daha belirgin anodik pik göstermektedir. Cs⁺ iyonlarının ise vanadyum oksit filmine giriş/çıkışı, Li⁺ ve Na⁺ iyonlarının filme giriş/çıkışına göre daha hızlı ancak

sahip olduğu büyük çaptan dolayı daha az miktarda olmaktadır. Li^+ ve Na^+ iyonları yaklaşık olarak aynı hızda filme giriş/çıkışı olmaktadır, ancak Li^+ iyonu en az iyon çapına sahip olduğundan dolayı vanadyum oksit filmine giriş/çıkışı en fazla miktarda olan iyon olmaktadır. Vanadyum oksit filminin bu sıvılardaki difüzyon katsayıları $D_{\text{Li}}=2,9 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_{\text{Na}}=1,6 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ve $D_{\text{Cs}}=7,3 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ olmaktadır (Çizelge 3.3). Vanadyum oksitin 20 mV/s tarama hızındaki in-situ ölçümlerine göre en yüksek ve en düşük geçirgenlik tüm iyonlar için yaklaşık 650 nm dalgaboyu civarında olmaktadır.

Bu filmlerin sıvı elektrolitlerdeki ölçümlerinden sonra katı cihaz tasarımına geçilmiştir. Tüm cihazlar aynı şartlarda hazırlanmışlardır. Katı EC cihazlar, hazırlanan jeller ile ayrı ayrı yapıldıktan sonra, bir gece boyunca desikatörde vakumda bekletilip, ertesi gün ölçümler alınmıştır. Aktif tabaka tungsten oksit ve iyon depolayıcı tabaka vanadyum oksit olmak üzere LiClO_4 , NaClO_4 ve CsClO_4 jelleri kullanılarak tasarlanmış yedi katmanlı EC cihazların farklı tarama hızlarındaki elektrokimyasal ölçümleri alındıktan sonra 50 mV/s hızında çoklu CV çevrimleri ile dayanıklılıkları test edilmiştir. Cihazlar tüm CV ölçümleri sonunda tersinir olarak renk değiştirmişlerdir. Çoklu CV çevrimlerinde ise cihazların performansında bir değişiklik görülmemiştir. Özellikle LiClO_4 jel elektroliti ile hazırlanan cihazın ilk çevrimi ile son çevrimi arasında neredeyse fark bulunmamaktadır ve cihazlar iyi olarak çalışmaktadırlar.

Açık hava uygulamaları için, renk dönüşüm süresinin sıcaklığa olan bağımlılığı çok önemli özelliktir. Renk dönüşüm süreci -30°C ile 80°C arasında meydana gelmelidir. Tüm bilinen sistemler, renk dönüşüm süresinde belli bir sıcaklığa bağımlılık gösterirler. Bu zamana kadar, renk dönüşüm süresindeki sıcaklık bağımlılığının üstesinden gelebilen bir sistem bilinmemektedir. Otomatik araba aynaları gibi bazı uygulamalar, bu problemi çözebilmek için özel ısıtma sistemi kullanmaktadırlar (araba aynaları için ısıtma sistemi, buzu çözmek için gereklidir.) [12].

Bundan sonraki çalışmalarda Şekil 2.18'de belirtildiği gibi katı elektrolit ile sayaç elektrodu arasına yansıtıcı konularak farklı katı elektrokromik cihazların tasarlanması planlanmaktadır. Bunun yanı sıra TiO_2 , NiO_x , $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ gibi kaplamalar yapılarak farklı çalışma elektrodu ve iyon depolayıcılar kullanılarak ve çalışma elektrodu ve iyon depolayıcı katmanlar için farklı filmlerin kullanılması ve

yedi katmanlı yapının daha da zenginleştirilerek yeni sistemler üretilmesi de gelecekte hedeflenen çalışmalar arasında yer almaktadır.

Bu çalışmanın sonucunda elde edilen bilgiler kullanılarak gelecekte laboratuvarımızda farklı konfigürasyonlara sahip elektrokromik cihazlar esnek saydam iletken taşıyıcılar kullanılarak tasarlanacaktır. Tungsten oksit gaz sensörleri, elektrokromik, gazokromik, katalizör vb. geniş uygulama alanları bulmaktadır. Bilindiği gibi tungsten oksit sensör uygulamalarında kullanılmaktadır ve oldukça iyi kapasiteye sahiptir. Ayrıca WO_3 bir elektrokromik malzeme olarak H_2 gazı gibi gazların artması ile renk değiştirerek sensör yapımında kullanılabilmesini mümkün kılmaktadır. WO_3 gazokromik uygulamalarından bilindiği gibi H_2 'a, NH_3 'e çok yüksek hassasiyet göstermektedir. Daha sonraki çalışmalarda nanoparçacıklı tungsten oksit filmler hazırlanarak bu uygulama alanlarında daha iyi performans elde edilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Ren, T.L., Zhao, H.J., Liu, L.T., Li, Z.J., (2003). Piezoelectric and ferroelectric films for microelectronic applications, *Materials Science and Engineering*, **B99**, 159-163
- [2] Nishibe, Y., Yamadera, H., Ohta, N., Tsukada, K., Nonomura, Y., (2000). Thin film magnetic field sensor utilizing Magneto Impedance effect, *Sensors and Actuators*, **82**, 155-160
- [3] Taga, Y., (2001). Recent progress of nanotechnologies of thin films for industrial applications, *Materials Science and Engineering*, **C 15**, 231-235
- [4] Unruh, T.C., Bellinger, S.L., Huddleston, D.E., McNeil, W.J., Patterson, E., Sobering, T.J., McGregor, D.S., (2009). Design and operation of a 2-D thin-film semiconductor neutron detector array for use as a beamport monitor, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **A 604**, 150-153
- [5] Baiano, A., Danesh, M., Saputra, N., Ishihara, R., Long, J., Metselaar, W., Beenakker, C.I.M., Karaki, N., Hiroshima, Y., Inoue, S., (2008). Single-grain Si thin-film transistors SPICE model, analog and RF circuit applications, *Solid-State Electronics*, **52**, 1345-1352
- [6] Balbyshev, V.N., King, D.J., Khramov, A.N., Kasten, L.S., Donley, M.S., (2004). Investigation of quaternary Al-based quasicrystal thin films for corrosion protection, *Thin Solid Films*, **447-448**, 558-563
- [7] Tomas, S.A., Arvizu, M.A., Zelaya-Angel, O., Rodriguez, P., (2009). Effect of ZnSe doping on the photochromic and thermochromic properties of MoO₃ thin films, *Thin Solid Films*, **518**, 1332-1336
- [8] Niklasson, G. A., Granqvist, C. G., (2007). Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these, *J. Mater. Chem.*, **17**, 127-156

- [9] **Bange, K.**, (1999). Colouration of tungsten oxide films: A model for optically active coatings, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **58**, 1-131
- [10] **Granqvist, C.G.**, (1995). Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Elsevier. New York.
- [11] **Monk, P. M. S., Mortimer, R. J., Rosseinsky, D. R.**, (1995). Electrochromism: Fundamentals and Applications, VCH, Weinheim, Germany.
- [12] **Hummel, E.R., Guenther, K.H.**, (1995). *Handbook of Optical Properties: Thin Films for Optical Coatings, Volume I*, CRC Press.
- [13] **Sharbatdaran, M., Novinrooz, A., Noorkojouri, H.**, (2006). Preparation and characterization of WO₃ electrochromic films obtained by the sol-gel process, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, **Vol. 25, No.2**, 25-29
- [14] **URL-1** <<http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/3341/6/Chapter8-V2O5.pdf>>
- [15] **Ryder, A.**, (2003). Thin films for electrochromic devices, Literature Seminar.
- [16] **Zayim, E.Ö.**, (2002). Tungsten Oksit ve Katkılı Tungsten Oksit İnce Filmlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, İTÜ, İstanbul.
- [17] **Heavens, O.S.**, (1965 ve 1991). *Optical Properties of Thin Solid Films*, Dover Publications, New York.
- [18] **Elschner, A., Kirchmeyer, S., Lövenich, W., Merker, U., Reuter, K.**, (2011). *Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer*, CRC Press. London, New York.
- [19] **Bowen, W.R., Hilal, N.**, (2009). *Atomic Force Microscopy in Process Engineering, An Introduction to AFM for Improved Processes and Products*. Elsevier. USA
- [20] **Eaton, P., West, P.**, (2010). *Atomic Force Microscopy*, Oxford University Press. New York.
- [21] **Leng, Y.**, (2008). *Materials Characterization Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*, JohnWiley & Sons (Asia) Pte Ltd. Singapore.

- [22] Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Echlin, P., Joy, D.C., Lyman, C.E., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J.R., (2003). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Kluwer Academic/Plenum Publishers. New York.
- [23] Gosser, D.K., (1994). *Cyclic Voltammetry, Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*, VHC. New York.
- [24] Zoski, C.G., (2007). *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier. New York.
- [25] Lampert, C.L., (1990). Durability of Electrochromic Switching Devices for Glazings, *Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Conversion IX, SPIE, Volume 1272*
- [26] Avellaneda, C.O., Vieira, D.F., Al-Kahlout, A., Leite, E.R., Pawlicka, A., Aegerter, M.A., (2007). Solid-state electrochromic devices with Nb₂O₅: Mo thin film and gelatin-based electrolyte, *Electrochimica Acta*, **53**, 1648-1654
- [27] HABIB, M. A., Glueck D., (1989). The electrochromic properties of chemically deposited tungsten oxide films, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **18**, 127-141.
- [28] Granqvist, C.G., (1993). "Transparent Conductive Electrodes for Electrochromic Devices: A Review", *Appl. Phys.*, **A57**, 19-24
- [29] Vaivars, G., Furlani, M., Mellander, B.-E., Granqvist, C.G., (2003). "Proton-conducting zirconium phosphate/ poly(vinyl acetate)/ glycerine gel electrolytes", *J. Solid State Electrochem.*, **7**, 724 – 728

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Dilek Evecan
Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul 07.03.1985
E-Posta: evecandilek@gmail.com
Lisans: Fizik Mühendisliği, İstanbul Teknik Üniversitesi



TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

19-23 Eylül 2011 tarihleri arasında Polonya'nın Varşova şehrinde düzenlenen "E-MRS 2011 Fall Meeting" sempozyumuna "Solid Electrochromic Device with Tungsten Active Layers" sözlü sunumu ile katıldım.