T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TUNGSTEN OKSİT İNCE FİLMLERİNİN ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİNE DOPANT İYONUN, ELEKTROLİT VE KARŞIT ELEKTROT TÜRLERİNİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Melek KIRIŞTI

Danışman
Prof. Dr. Ayşegül UYGUN ÖKSÜZ

II. Danışman
Prof. Dr. Lütfi ÖKSÜZ

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ISPARTA - 2015

© 2015 [Melek KIRIŞTI]

TEZ ONAYI

Melek KIRIŞTI tarafından hazırlanan **"Tungsten Oksit İnce Filmlerinin Elektrokromik Özelliklerine Dopant İyonun, Elektrolit Ve Karşıt Elektrot Türlerinin Etkisinin İncelenmesi"** adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**'nda **DOKTORA TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman	**Prof. Dr. Ayşegül UYGUN ÖKSÜZ** Süleyman Demirel Üniversitesi	.....
II. Danışman	**Prof. Dr. Lütfi ÖKSÜZ** Süleyman Demirel Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	**Prof. Dr.** Süleyman Demirel Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	**Prof. Dr.**	.....
Jüri Üyesi	**Prof. Dr.**	.....

Enstitü Müdür V. **Doç.Dr. Yasin TUNCER** .....

TAAHHÜTNAME

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Melek KIRIŞTI

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	i
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	5
2.1. Elektrokromizm ve Elektrokromik Malzemeler	5
2.2. Elektrokromik WO_3 ve Hibritleri	8
2.2.1. Hibridizasyon yöntemleri	12
2.2.1.1. Elektron beam	13
2.2.1.2. Magnetron sputtering	14
2.2.2. RF plazma hibridizasyonu	16
2.3. Elektrokromik Cihazın Diğer Bileşenleri	19
2.3.1. ITO substrat ve plazma yüzey modifikasyonu	19
2.3.2. Elektrokromik cihazlarda kullanılan elektrolit türleri	21
2.3.3. Elektrokromik cihazlarda karşıt elektrot etkisi	23
2.3.4. Elektrokromik cihazı ölçme dinamikleri	24
3. MATERYAL VE METOT	26
3.1. Kimyasal Malzemeler, Aletler ve Cihazlar	26
3.1.1. Kimyasal malzemeler	26
3.1.2. Analizde kullanılan aletler ve cihazlar	28
3.1.2.1. WO_3 plazma-hibrit malzemelerinin analizi	28
3.1.2.2. İnce film yapıların analizi	28
3.1.2.3. Jel elektrolitlerin iletkenlik ölçümleri	29
3.1.2.4. Elektrokromik katı cihaz analizi	29
3.2. Elektrokromik Cihaz Üretiminde Kullanılan Sistem ve Metotlar	31
3.2.1. WO_3'in RF-plazma sisteminde hibridizasyonu	31
3.2.2. Elektrokromik cihaz üretim aşamaları	32
3.2.2.1. ITO tabakanın eldesi ve yüzey modifikasyonu	32
3.2.2.2. Jel elektrolitlerin hazırlanması	34
3.2.2.3. Elektrokromik ince film tabakalarının kaplanması	34
3.2.2.4. Elektrokomik katı cihaz üretimi	35
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	37
4.1. RF-Plazma Sisteminde Elektrokromik Hibrit Malzeme Eldesi	37
4.1.1. WO_3'in RF-EDOT plazması ile modifikasyonu	37
4.1.2. WO_3'in RF-$TiCl_4$ plazması ile modifikasyonu	41
4.2. Elektrokromik Cihazı Oluşturan İnce Film Tabakaların Eldesi	45
4.2.1. ITO substrat eldesi	45
4.2.2. WO_3 ve hibritlerinin ince film özellikleri	52
4.2.2.1. Yapısal ve yüzeysel analizler	52
4.2.2.2. Elektrokimyasal analizler	56
4.2.3. Karşıt elektrot türlerinin ince film özellikleri	57

4.2.3.1. NiO elektrodu..... 57
4.2.3.2. V_2O_5 elektrodu..... 58
4.2.3.3. CeO_2 elektrodu..... 59
4.3. Plazma-Hibrit Malzemelerin Elektrokromik Özelliklere Etkisi..... 60
4.3.1. Optik özelliklerin incelenmesi..... 60
4.3.2. Renk değiştirme hızı..... 61
4.3.3. Renk değiştirme kararlılığı..... 63
4.3.4. Renk verimliliği..... 64
4.4. Jel Elektrolit Türlerinin Elektrokromik Cihaz Özelliklerine Etkisi..... 65
4.4.1. PMMA bazlı elektrolitin kullanıldığı sistem..... 66
4.4.2. CMC bazlı elektrolitin kullanıldığı sistem..... 67
4.4.3. PAMPSA bazlı elektrolitin kullanıldığı sistem..... 68
4.5. Karşıt Elektrot Türlerinin Elektrokromik Cihaz Özelliklerine Etkisi. 69
4.5.1. V_2O_5 karşıt elektrodunun kullanıldığı sistem..... 70
4.5.2. CeO_2 karşıt elektrodunun kullanıldığı sistem..... 71
5. SONUÇ VE ÖNERİLER (TARTIŞMA VE SONUÇLAR)..... 73
KAYNAKLAR..... 78
EKLER..... 88
EK A. TUBITAK 2214/A bursu kapsamında yapılan yayın-1..... 89
EK B. TUBITAK 2214/A bursu kapsamında yapılan yayın-2..... 90
ÖZGEÇMİŞ..... 91

ÖZET

Doktora Tezi

TUNGSTEN OKSİT İNCE FİLMLERİNİN ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİNE DOPANT İYONUN, ELEKTROLİT VE KARŞIT ELEKTROT TÜRLERİNİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Melek KIRIŞTI

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayşegül UYGUN ÖKSÜZ

II. Danışman: Prof. Dr. Lütfi ÖKSÜZ

Yapılan tez çalışmasında yüksek verimliliğe ve kararlılığa sahip katı elektrokromik cihaz eldesi gerçekleştirilmiştir. Tungsten oksitin elektrokromik performansını artırmak amacıyla radyo frekans (RF: 13,56 MHz) plazma sisteminde titanyum oksit ve poli(3,4 etilendioksitiyofen) ile hibridizasyonları gerçekleştirilmiştir. Plazma-hibrit malzemelerin kullanılmasıyla elektrokromik verimliliğin 4 kat arttığı görülmüştür. Karşıt elektrot olarak nikel oksit, seryum oksit ve vanadyum oksitin kullanıldığı tamamlayıcı tip elektrokromik cihazın optik özellikleri ve elektrokimyasal aktivitesi araştırılmıştır. Elektrokromik ince filmler standartlaştırılan indiyum tin oksit substrat üzerine e-beam tekniği ile kaplanmıştır.

Cihazın uygulanabilirlik ve kararlılık özelliklerini araştırmak amacıyla elektrokromik katı cihaz eldesinde Li^+ iyonu ileten 3-tip polimerik jel elektrolit kullanılmıştır. Elde edilen katı elektrokromik cihazların renk verimlilikleri, optik ve elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır.

Tez araştırma döneminde, TUBITAK-2214/A bursu ile metal oksitlerin nanoroketleri üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bu sürede yapılan yayınların özet kısmı EK-A ve EK-B'de verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektrokromik, tungsten oksit, RF plazma, hibrit, e-beam.

2015, 93 sayfa

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

INVESTIGATION OF ELECTROCHROMIC PROPERTIES OF TUNGSTEN OXIDE THIN FILMS WITH PARAMETERS OF DOPANT IONS, ELECTROLYTES AND COUNTER ELECTRODES

Melek KIRIŞTI

Süleyman Demirel University
Graduate School of Applied and Natural Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ayşegül UYGUN ÖKSÜZ

Co-Supervisor: Prof. Dr. Lütfi ÖKSÜZ

In this thesis study, highly efficient and stable electrochromic devices were fabricated. To increase the electochromic performance of tungsten oxide, it has been modified by radio frequency (RF: 13.56 MHz) plasma system using poly(3,4 ethylenedioxythiophene) and titanium oxide. 4-times increased electrochromic efficiency has been obtained using plasma-hybrid materials. The electrochemical activity and optical properties of complementary type electrochromic devices have been studied using nickel oxide, cerium oxide and vanadium oxide as counter electrodes. Standardized indium tin oxide films have been used as substrate for electrochromic films deposited by e-beam technique.

3-types of Li^+ conductive polimeric gel electrolytes have been studied for electrochromic solid state devices to evaluate applicability and stability properties. Obtained solid state electrochromic devices and their efficiencies were studied by optically and electrochemically.

Additionally, it was investigated the nanorockets of metal oxides by TUBITAK-2214/A scholarship. During that period, original abstracts of published papers have been given at Appx. A and B.

Keywords: Electrochromic, tungsten oxide, RF plasma, hybrid, e-beam.

2015, 93 pages

TEŞEKKÜR

Akademik çalışmalara başlamamı teşvik eden, doktora çalışmalarımda ve her türlü zor anımda yanımda olan sevgili danışman hocam Prof. Dr. Ayşegül Uygun Öksüz'e, ve sağladığı burslarla akademik çalışmalara devam etmemi teşvik eden, ufkumu genişleten sevgili danışman hocam Prof. Dr. Lütfi Öksüz'e hayatım boyu müteşekkir kalacağımı öncelikle ifade etmek isterim.

Doktora tez döneminin son bir yılını ünlü bilim insanı Prof. Dr. Joseph Wang'ın grubunda geçirmemi sağlayan, bu sayede akademik bakış açıma önemli katkılarda bulunan TÜBİTAK 2214/A bursuna teşekkür ederim.

Prof. Dr. Lütfi Öksüz'ün yürütücü olduğu araştırma projelerinde birlikte çalıştığım arkadaşlarım Ferhat Bozduman, Ali Güleç ve Ramazan Dayı'ya sonsuz destekleri, emekleri, önemli katkıları için teşekkür ederim. Ayrıca, dönem arkadaşlarımdan Sadık Çoğal, Esin Eren, Neslihan Nohut, Çiğdem Dülgerbaki ve Ali İhsan Kömür'e destekleri için teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her türlü engelleri aşmama yardımcı olan, sabır ve sevgi timsali sevgili Annem ve Babam'a en kalbi duygularımla teşekkür ederim. Hayatımı güzelleştiren sevgili eşim Thomas Schryver'a teşekkür ederim.

3599-D2-13 No`lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na ve 9100036 No`lu TÜBİTAK-TEYDEB projesine teşekkür ederim.

Melek KIRIŞTI
ISPARTA, 2015

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Elektrokromik cihazların uygulama alanları 1
Şekil 1.2. Elektrokromik cihaz bileşenlerinin şematik gösterimi 2
Şekil 2.1. Oksitleri elektrokromik özellik gösteren metaller 6
Şekil 2.2. PEDOT ve türevinin elektrokromik renk değişimi 7
Şekil 2.3. Oktahedral tungsten bronzun kristal kafes yapısı..... 9
Şekil 2.4. Ti doplanan WO_3'in yüzey özelliklerindeki değişim 10
Şekil 2.5. (a) PEDOT:PSS moleküler yapısı, (b) WO_3 ince filminin yapısı, (c) monoklinik WO_3 yapısı..... 12
Şekil 2.6. E-beam sisteminin şematik gösterimi..... 14
Şekil 2.7. Magnetron sputtering sisteminin şematik gösterimi..... 15
Şekil 2.8. Plazma fazını oluşturan bileşenler 16
Şekil 2.9. Çeşitli gaz plazmalarının renkleri 17
Şekil 2.10. RF-plazma sisteminin şematik gösterimi..... 19
Şekil 2.11. ITO substratın kimyasal bileşenleri 20
Şekil 2.12. Karşıt elektrotların kristal yapısı..... 24
Şekil 3.1. Elektrokimyasal özelliklerin incelendiği sistem..... 29
Şekil 3.2. Optik özelliklerin incelendiği sistem..... 30
Şekil 3.3. Hibridizasyonda kullanılan RF-dönerli-plazma sistemi..... 31
Şekil 3.4. İnce film kaplamalarda kullanılan e-beam sistemi..... 28
Şekil 3.5. İnce film kaplamalarda kullanılan RFMS sistemi..... 33
Şekil 4.1. WO_3'in RF-EDOT plazması ile modifikasyonun OES grafiği..... 38
Şekil 4.2. RF-EDOT plazması ile modifiye olan WO_3'in şematik gösterimi..... 39
Şekil 4.3. WO_3-PEDOT hibritinin SEM-EDS haritalaması..... 40
Şekil 4.4. WO_3'in RF-$TiCl_4$ plazması ile modifikasyonun OES grafiği..... 41
Şekil 4.5. RF-$TiCl_4$ plazması ile modifiye olan WO_3'in şematik gösterimi..... 43
Şekil 4.6. WO_3-TiO_2 hibritinin SEM-EDS haritalaması..... 44
Şekil 4.7. RF-H_2O plazma yüzey modifikasyonunda oluşan reaktif türler..... 45
Şekil 4.8. ITO filmlerin XPS analizi: (a) e-beam, (b) RFMS..... 46
Şekil 4.9. ITO filmlerin SEM analizi..... 48
Şekil 4.10. ITO filmlerin XRD yapısı..... 50
Şekil 4.11. ITO filmlerin ışık geçirgenlik (%T) özellikleri..... 51
Şekil 4.12. WO_3; WO_3-TiO_2 ve WO_3-PEDOT filmlerinin XRD analizi..... 53
Şekil 4.13. WO_3, WO_3-TiO_2 ve WO_3-PEDOT filmlerinin AFM analizi..... 54
Şekil 4.14. WO_3, WO_3-TiO_2 ve WO_3-PEDOT filmlerinin SEM analizi..... 55
Şekil 4.15. WO_3, WO_3-PEDOT ve WO_3-TiO_2 ince filmlerinin döngüsel voltametrisi..... 56
Şekil 4.16. NiO elektrodunun SEM görüntüsü..... 57
Şekil 4.17. V_2O_5 elektrodunun SEM görüntüsü..... 58
Şekil 4.18. CeO_2 elektrodunun SEM görüntüsü..... 59
Şekil 4.19. Hibrit elektrokromik cihazların optik özellikleri..... 60
Şekil 4.20. Hibrit elektrokromik cihazların renklenme/sönümlenme hızı..... 62
Şekil 4.21. Hibrit elektrokromik cihazların renk değiştirme kararlılığı..... 63
Şekil 4.22. WO_3/PMMA (Li^+)/NiO elektrokromik sisteminin ±3 V'taki görüntüsü..... 65
Şekil 4.23. WO_3/PMMA(Li^+)/NiO elektrokromik sisteminin döngüsel voltametrisi ve optik ölçümleri..... 67

Şekil 4.24. WO_3/CMC (Li^+)/NiO elektrokromik sisteminin döngüsel voltametrisi ve optik ölçümleri..... 68
Şekil 4.25. WO_3/PAMPSA (Li^+)/NiO elektrokromik sisteminin elektrokromik sisteminin döngüsel voltametrisi ve optik ölçümleri..... 69
Şekil 4.26. WO_3/PMMA (Li^+)/V_2O_5 elektrokromik sisteminin elektrokromik sisteminin döngüsel voltametrisi ve optik ölçümleri..... 71
Şekil 4.27. WO_3/ PMMA (Li^+)/CeO_2 elektrokromik sisteminin elektrokromik sisteminin döngüsel voltametrisi ve optik ölçümleri..... 72
Şekil 5.1. WO_3/ PMMA (Li^+)/V_2O_5 cihazının renk geçişleri..... 75
Şekil A.1. TUBİTAK 2214/A bursu kapsamında yapılan yayın-1..... 75
Şekil B.1. TUBİTAK 2214/A bursu kapsamında yapılan yayın-2..... 75

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 3.1. Kullanılan maddelerin molekül yapısı ve özellikleri.....	27
Çizelge 3.2. E-beamde kullanılan sistem parametreleri.....	35
Çizelge 3.3. Elektrokromik cam eldesinde kullanılan bileşenler	36
Çizelge 4.1. OES grafiğinde görülen EDOT plazma türleri.....	38
Çizelge 4.2. WO_3-PEDOT hibritinin elementel analizi.....	40
Çizelge 4.3. OES grafiğinde görülen $TiCl_4$ plazma türleri.....	42
Çizelge 4.4. WO_3-TiO_2 hibritinin elementel analizi.....	44
Çizelge 4.5. ITO filmlerin iletkenlik ve optik değerleri.....	49
Çizelge 4.6. Elektrokromik katı cihazların verimlilik değerleri.....	64
Çizelge 4.7. Farklı elektrolit türlerinin elektrokromik özelliklere etkisi.....	69
Çizelge 4.8. Farklı anot türlerinin renk verimliliğine etkisi.....	72
Çizelge 5.1. Elektrokromik cihazların renk verimlilikleri.....	77

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

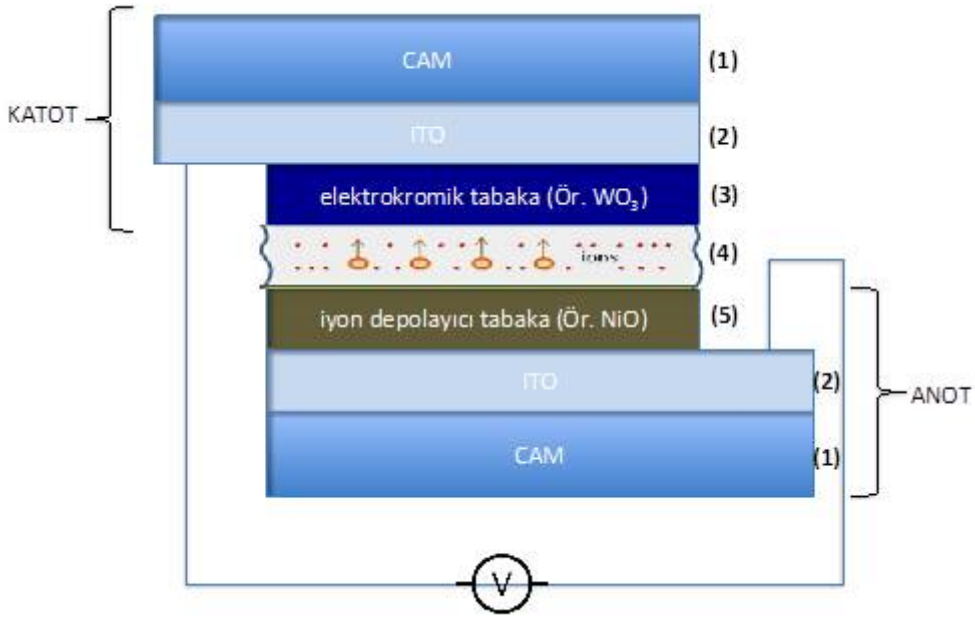
CMC	Karboksimetil selüloz
E-beam	Elektron beam
$LiClO_4$	Lityum perklorat
PAMPSA	Poly(2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit)
PC	Propilen karbonat
PEDOT	Poli(3,4 etilendioksitiyofen)
PMMA	Polimetil metakrilat
RF	Radyo frekans (13.56 MHz)
RFMS	Radyo frekans magnetron sputtering
t	Zaman
T	Transmitans
Δ	Fark
η	Renk verimliliği

1. GİRİŞ

Günümüzde artan popülasyon sebebiyle enerji tüketiminin artması, mevcut enerji kaynaklarının karşılayabileceği kapasitenin üstündedir. İç mekanlarda sıcaklığın sabit tutulması amacıyla çok fazla enerji tüketildiği bilinmektedir. Bu bakımdan akıllı camların enerji tasarrufunda önemli işlevi bulunmaktadır. SAGE ve Guardian (Amerika Birleşik Devletleri), NSG Group (Pilkington, İngiltere), Asahi (Japonya), Saint-Gobain (Fransa) gibi şirketler dış mekanlar için *elektrokromik* özellikte akıllı camlar üretmektedirler (Patterson, 2008). Elektrokromik akıllı camların günlük kullanımda yaygınlaşmasına engel olan sorunları vardır. Bunlar, elektrokromik katı cihaz üretiminin pahalı olması, düşük verimlilik ve ömrünün kısıtlı olması ile ilgilidir (Patterson, 2008; Thakur vd., 2012; Granvqvist vd., 2014). Elektrokromik cihazlar, uygulanan elektriksel potansiyelin sebep olduğu redoks reaksiyonları sebebiyle tersinir renk değişimi gösteren ısı ve ışık geçirgenliği ayarlanabilen elektrokimyasal pillerdir (Thakur vd., 2012). Arabaların dikiz aynaları, tavan camları, güneş gözlükleri ve binalardaki dış cephe camları olmak üzere, elektrokromik cihazların günlük hayatı kolaylaştıran uygulama alanları vardır (Şekil 1.1).

Şekil 1.1. Elektrokromik cihazların uygulama alanları (Granvqvist vd., 1993)

Elektrokromik cihazlar temel olarak, iki elektrot (anot ve katot) ve iyon iletken bir elektrolitten oluşan sandviç yapıda, optik özelliğe sahip bir pildir. Elektrokromik cihazı oluşturan katmanlar sırasıyla şu şekildedir: (1) Koruyucu dış tabaka (cam, plastik ya da tekstil) /(2) saydam-iletken, indiyum tin oksit (ITO) ince film/ (3) elektrokromik ince film (çalışma elektrodu) // (4) iyon-iletken jel-elektrolit// (5) iyon depolayıcı ince film (karşı elektrot)/ (2) ITO film / diğer koruyucu dış tabaka (cam) (1) biçimindedir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Elektrokromik cihaz bileşenlerinin şematik gösterimi

Bu katmanlardan ITO kaplı saydam-iletken cam tabaka elektrokromik cihaza iletkenlik sağlamaktadır. Elektrokromik tabaka, kaplanan malzemenin özelliğine göre indirgenme (katodik) ya da yükseltgenme (anodik) reaksiyonları ile tersinir renklenen kısımdır. İki elektrot arasındaki iyon iletken elektrolit tabaka, H^+ ve Li^+ gibi iyonları içeren sıvı, jel ya da katı özellikteki malzemelerdir. Kullanılan iyonik elektrolit türü cihazın ömrünü ve kararlılığını etkilemektedir. Karşıt elektrodu oluşturan iyon depolayıcı tabaka iyon giriş-çıkış kinetiğini hızlandırmaktadır. İyon depolayıcı tabaka sadece ITO tabaka olabileceği gibi, farklı elektrokromik malzemelerin kullanılmasıyla değişik renklerin ortaya çıktığı elektrot olarak da kullanılabilir.

Elektrokromik özellik gösteren inorganik (metal oksit) ve organik (iletken polimer) malzemeler ile ilgili çok sayıda araştırma yapılmıştır (Granvqvist, 1995; Thakur vd., 2012). Metal oksitler uzun ömürlü ve kararlı elektrokromik cam eldesini sağlamasına rağmen; renk çeşitlilikleri sınırlı olup, cevap verme süreleri yavaştır. İletken polimerler ise metal oksitlerin tersine renk çeşitliliği çok fazla ve cevap verme süreleri oldukça hızlıdır; ancak kimyasal kararlılıklarının az olması sebebiyle kısa ömürlüdürler. Metal oksitlerin ve polimerlerin olumsuz özelliklerini geliştirmek ve uzun ömürlü, renk çeşitliliği olan yeni malzemeler elde etmek amaçlı iki malzeme türünü bir araya getiren ve *hibrit* adı verilen elektrokromik malzemeler öne çıkmaktadır (iki malzemeyi bir araya getirme işlemine *hibridizasyon* denilmektedir). Elektrokromik hibrit malzemelerin elde edilmesiyle ilgili çeşitli metotlar kullanılmıştır. Bu metotların çoğu çözelti esaslı olduğundan hibridizasyon işlemi birkaç basamaktan oluşmakta; prosesin niteliğine göre safsızlık içermekte ve çoğu zaman düşük verimli malzeme ortaya çıkmaktadır (Yano vd., 1998). Yapılan tez çalışmasında tungsten oksit (WO_3) malzemesinin organik ve inorganik elektrokromik hibritleri radyo frekans (RF: 13.56 MHz) plazma sisteminde elde edilmiştir. RF-plazma sisteminde ek-kimyasal sarfiyatına gerek kalmadan tek basamaklı olarak malzemeler modifiye edilebilmektedir (Oksuz vd., 2013).

Yüksek verimlilik gösteren elektrokromik malzemelerin eldesinde nanotel, nanotüp gibi tek boyutlu (1D) ve nano ölçekli yapıların kullanılması yüzey alanlarının artması sebebiyle dikkat çekicidir. Nanoyapılarda üretilen elektrokromik metal oksit malzemelerin (Shim vd., 2009) ve hibritlerinin (Kateb vd., 2013) uygulanan voltaja daha hızlı cevap verdiği, daha üstün renk kontrasına sahip olduğu ortaya konulmuştur (Shim vd., 2009; Devan vd., 2011).

İnce film elektrokromik malzemeler çeşitli yöntemlerle saydam-iletken tabaka (ITO) yüzeyine kaplanabilmektedir. Bu yöntemler genellikle elektrokromik malzemenin çözeltisinin kullanıldığı düşük bütçeli ve portatif metotlar olup; uygun solvent bulma, safsızlık, düşük verim, ve film kalınlığının kontrol edilememesi gibi bazı sınırlamaları da beraberinde getirmektedir (Mackenzie, 1998; Özkan, 2005). Bu sebeple, herhangi bir yardımcı kimyasalın kullanılmasına gerek kalmadan hedef malzemenin doğrudan -kalınlık kontrollü

olarak- substrata kaplandığı vakum buharlaştırma-ince film depozisyon teknikleri ticari ürün eldesinde önemli avantajlar sağlamaktadır (Pereira vd., 2014; Kiristi vd., 2014b). Magnetron sputtering, e-beam gibi vakumlu çalışan depozisyon sistemleri daha geniş alanlı yüzeylerin homojen bir şekilde kalınlık kontrollü olarak kaplanması sayesinde seri üretim sağlamaktadır (Ottaviano vd., 2004; Granvqvist, 2014).

Yapılan tez çalışmasının amacı ticarileşme potansiyeli gösterebilecek, uzun ömürlü ve büyük ölçekli elektrokromik cihaz eldesini ekonomik ve çevre dostu yöntemlerle sağlamaktır. Bu amaç doğrultusunda, elektrokromik renk verimliliğini artırmak için WO_3 yapısına inorganik ve organik maddeler RF-plazma hibridizasyon yöntemi ile "dop" edilmiştir. Geniş yüzeyler için istenilen ebatlarda elektrokromik cam eldesi için gerekli elektriksel kontağı sağlayan ITO substratlar standart hale getirilmiştir. ITO filmlerin optik ve elektriksel özelliklerini geliştirmek için RF-H_2O-plazması ile yüzey modifikasyonu yapılmıştır. Elektrokromik malzemelerin ince film eldesi e-beam sisteminde kalınlık kontrollü olarak gerçekleştirilmiştir. Cihazın uygulanabilirliğini ve kararlılığını artırmak için farklı polimerik jel elektrolitler araştırılmıştır. Değişik kristal yapısına sahip karşıt elektrotların kullanılmasıyla yüksek verimli ve farklı renklerde elektrokromik cihaz eldesi gerçekleştirilmiş ve cihaz verimliliklerine etkileri araştırılmıştır. Elde edilen elektrokromik cihazların uygulanan voltajdaki optik ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

Doktora araştırma tezinin son döneminde elektrokromik özellik gösteren metal oksit ve polimerik malzemelerin nanotel, nanotüp yapısında elde edilmesi ve nanoroket gibi hareketli yapılara uygulanması ile ilgili TÜBİTAK 2214/A bursu ile 12 aylık araştırma yapılmıştır. Bu süreçte yapılan çalışmalarla ilgili yayınlanan makaleler ekte verilmiştir (Ek A ve B).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

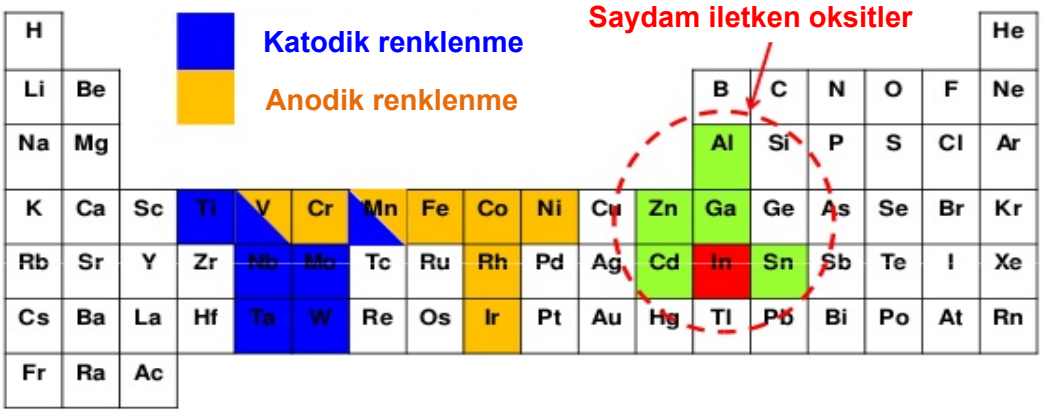
2.1. Elektrokromizm ve Elektrokromik Malzemeler

Kromizm, çeşitli dış uyarıcılar etkisiyle malzemenin optik özelliklerinde meydana gelen tersinir değişimlerdir (Reichardt, 1992). Birçok farklı etkenden kaynaklanan kromizm çeşitleri bulunmaktadır: Sıcaklık (*termokromizm*), pH değişimi (*halokromizm*), UV veya görünür ışıma (*fotokromizm*) vb. dış uyarımlar ile maddenin yapısında tersinir ve sürekli olmak üzere farklı renkler ortaya çıkmaktadır (Reichardt, 1992). Bu tür özelliğe sahip malzemeler arasında en fazla bilineni elektrokromik malzemelerdir. Malzemelerin elektrik alan etkisiyle tersinir olarak renk değişimi göstermesi *elektrokromizm* olayıdır.

Elektrokromik çalışmalar ilk olarak WO_3 ile başlamış ve çoğunlukla bu malzeme üzerinden devam etmiştir. 1800'lü yıllarda ilk çalışmaların temelleri atılmış olup 1930 yılında Kobosew ve Nekrassow WO_3 tozlarının asidik çözeltide elektrokimyasal indirgenmeyle mavi renge dönüştüğünü bulmuşlardır; ancak elektrokromizm terimi ilk olarak 1961'de Platt tarafından kullanılmıştır. 1969 yılında Deb, kuartz üzerindeki kuru ince film halindeki WO_3'e elektriksel potansiyel uygulayarak tersinir renklenme gözlemlemiştir. Günümüzde elektrokromik cihazların renklenme mekanizmasının sebepleri bazı modeller ile açıklanmaya çalışılsa da hala net olarak ortaya konulamamıştır (Granvqvist, 2014).

Elektrokromik özellik gösteren malzemeler temel olarak inorganik (metal oksitler), ve organik (polimerler ve moleküler boyalar) malzemeler olarak sınıflandırılırlar. Şekil 2.1'deki geçiş metallerinin oksitleri elektrokromik özellik göstermektedir (Granqvist, 2014). Uygulanan elektriksel potansiyel ile elektrokimyasal reaksiyonlara bağlı gerçekleşen tersinir renklenme olayı inorganik ve organik malzemeler için farklı mekanizmalara bağlı olarak gerçekleşir. Metal oksitlerdeki renklenme olayı; H^+, Li^+, NH_4^+ gibi hareketli iyonların uygulanan elektriksel potansiyel ile kristal kafes yapısındaki uygun boşluklara girmesiyle gerçekleşen redoks reaksiyonları ile ilgilidir. Katodik olarak renklenen, WO_3, molibdenum oksit (MoO_3), niyobium oksit (Nb_2O_5) n-tipi yarı-iletken; anodik olarak renklenen nikel oksit (NiO) ve iridyum oksit (IrO_2),

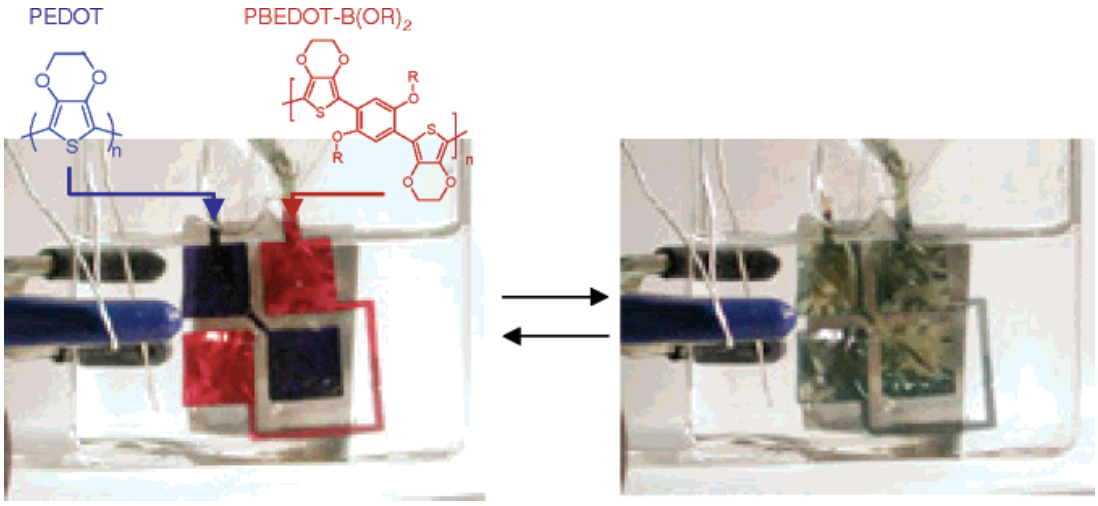
p-tipi yarı-iletken grubuna aittir (Lin vd., 2012). Tek tip renk geçişine sahip olan bu malzemelerin yanı sıra, vanadyum oksit (V_2O_5) hem anodik hem de katodik renklenme göstermektedir. Seryum oksit (CeO_2) ve titanyum oksit (TiO_2) görünür bölgede renklenme göstermemesine rağmen; elektrokromik cihazlarda tamamlayıcı elektrot olarak işlev görmektedir (Granqvist, 2014). Elektrokromik metal oksitlerin en önemli dezavantajları renk verimliliğinin az olmasına bağlı olarak daha fazla voltaj uygulanmasını gerektirmektedir. Bu da cihaz ömrünün azalmasına sebep olmaktadır. Ayrıca metal oksitlerde renklenme ile sonuçlanan reaksiyon kinetiği de yavaştır (Thakur vd., 2012).



Şekil 2.1. Oksitleri elektrokromik özellik gösteren metaller (Granqvist, 2014)

Polimerik malzemeler, inorganik malzemelere kıyasla daha düşük voltajda ve daha hızlı renklenme gösterirler (Mortimer, 2011). Farklı renk seçeneklerine sahip olup; polimerik ince filmler düşük bütçeli tekniklerle elde edilebilmektedir (Gunbas vd., 2008; Amb, 2011). Polimerik yapıların yeni moleküler dizaynlarla birçok türevini elde etmek mümkündür. Diğer taraftan polimerik elektrokromiklerin çevresel ve elektrokimyasal stabilitesinin düşük olması sebebiyle cihazları kısa ömürlüdür (Thakur vd., 2012). İletken polimerlerin renklenme mekanizması moleküler yapılarındaki π-elektronlarının delokalizasyonuna (*konjugasyon*) eşlik eden redoks reaksiyonları ile gerçekleşmektedir (Argun, 2004; Beaujuge, 2010). Polianilin (PANI), polipirol; poli(3,4 etilendioksitiyofen) (PEDOT) vd. tiyofen türevi polimerler elektrik alanda farklı renklere sahip elektrokromik aktiflik göstermektedirler (Balan, 2011).

PEDOT, konjuge polimerler arasında en fazla çalışılan madde olup; elektronik iletkenliği, kararlılığı sayesinde ince film teknolojisinde yoğun olarak tercih edilmektedir (Kateb vd., 2013). PEDOT, band boşluğunun diğer politiyofen türevlerinden düşük olmasının yanı sıra, doplandığında saydam özellik göstermesi en önemli avantajlarındandır (Dulgerbaki ve Oksuz, 2014). Ayrıca, kolay sentezlenmesi, doplandığında yüksek kimyasal stabilite göstermesi ve redoks çiftleri arasında yüksek optik kontrastlık göstermesi diğer önemli özelliklerindendir (Kateb vd., 2013). Şekil 2.2'de görüldüğü gibi PEDOT'un türevlendirilmesiyle yükseltgendiğinde transparan; indirgendiğinde ise mavi, kırmızı gibi farklı renklerin ortaya çıktığı moleküller sentezlenmektedir (Argun, 2004). Polimerik elektrokromik cihaz sistemlerinde az miktardaki yük giriş çıkışı yeterli olduğundan yüksek verimlilikte elektrokromik sistemler elde edilmektedir; ancak uzun süreli stabilite polimerik elektrokromiklerin en önemli engellerinden biridir (Argun, 2004).



Şekil 2.2. PEDOT ve türevinin elektrokromik renk değişimi (Argun, 2004)

Diğer küçük moleküllü organik malzemelerden viyolojen, ftalosiyanin, porfirin, karbazol gibi yapılar da elektrokromik sistemlerde kullanılmaktadır (Çoğal vd., 2014). Viyolojenler indirgendiğinde kararlı transparan radikal katyonları oluşmakta ve metal oksit kompozitleri yüksek verimli elektrokromik özellik göstermektedir (Argun, 2004).

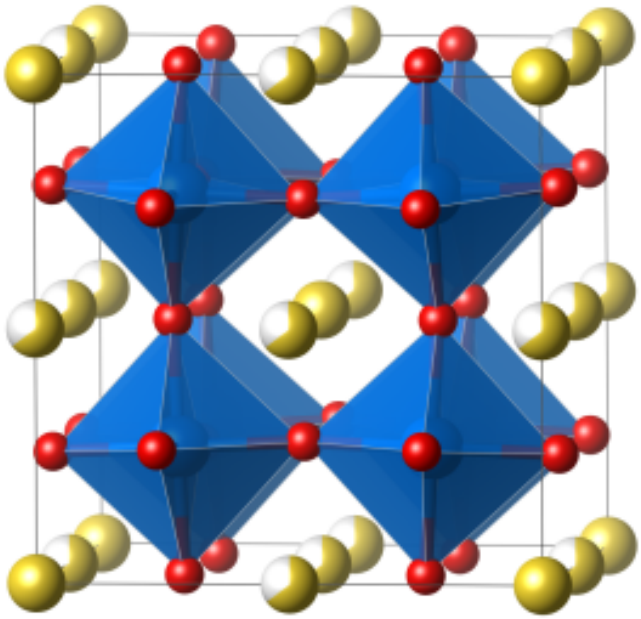
Elektrokromik metal oksitler ve iletken polimerler çeşitli açılardan kıyaslandığında kendi aralarında bazı üstünlükleri ve zorlukları mevcuttur. Yapılan çalışmalarda bu iki tür malzemenin bir araya getirilmesiyle elektrokromik özelliklerinin artırılması amaçlanmıştır. WO_3/PANI (Morita, 2003), IrO_2/PANI (Elzanowska vd., 2008), TiO_2/PEDOT (Ma vd., 2008), WO_3/PEDOT (Dulgerbaki ve Oksuz, 2014) gibi inorganik ve organik malzemelerin birarada bulunduğu hibrit malzemeler; organiklerin renk çeşitliliği, elastikliği ile inorganiklerin termal dayanım, stabilite gibi özelliklerini birleştiren sinerjik malzemelerdir (Thakur v.d., 2012). Elektrokromik metal oksitlerin renk verimliliğini ve renk değiştirme hızını artırmak için TiO_2 gibi inorganik yapılar da metal oksit yapısına katkılanmaktadır (Vuong vd., 2013).

2.2. Elektrokromik WO_3 ve Hibritleri

Elektrokromizm fenomeni tungsten (VI) oksit ile başlamış olup; elektrokromik cihaz teknolojisinde kritik öneme sahiptir. WO_3 doğada hidrat yapısında bulunan bir mineraldir (Rao, 2013). WO_3'in kristal yapısı sıcaklığa bağlı olarak faz değişikliği göstermektedir: -50– 17°C arasında triklinik; 17–330°C arasında monoklinik; 330–740°C ortorombik; 740°C üzerinde ise tetragonal yapıya sahiptir (Rao, 2013). Merkez-W atomuna altı adet oksijen atomunun bağlandığı yapıya oktahedral WO_6 denilmektedir (Rao, 2013). Şekil 2.3'te monoklinik WO_3'in kübik yapıdaki *perovskite* denilen kristal kafes yapısı bulunmaktadır. (Granvqvist, 2000). Kullanılan ince film depozisyon tekniğine göre yapısal özellikler amorf (α-WO_3) ve polikristalin (c-WO_3) olmak üzere iki uç arasındadır (Rao, 2013). WO_3 ince filminin yapısal, optik ve elektrokimyasal özellikleri depozisyon teknikleri ve koşullarına göre değişmektedir. WO_3'in redoks reaksiyonlarına bağlı olan tersinir renklenme olayı aşağıdaki redoks reaksiyonu ile gerçekleşmektedir (M^+: H^+, Li^+, Na^+ ve K^+ iyonlarından herhangi birisidir) (2.1). İyon iletken elektrolit ortamında, uygulanan voltaj ile iyonlar WO_3 kristal yapısındaki boşluklara yerleşir ve renklenme olayı gerçekleşir (indirgenme, *tungsten bronz:* W^{5+}); iyonların tersi yöne hareketi ile tamamen sönükleşir ve saydam duruma geçilir (oksidasyon W^{6+}) (Granvqvist, 2000).

$$WO_3 + xM^+ + xe^- \longleftrightarrow M_xWO_3 \quad (2.1)$$

(W^{6+} : renksiz) *(W^{5+} : tungsten bronz-mavi)*

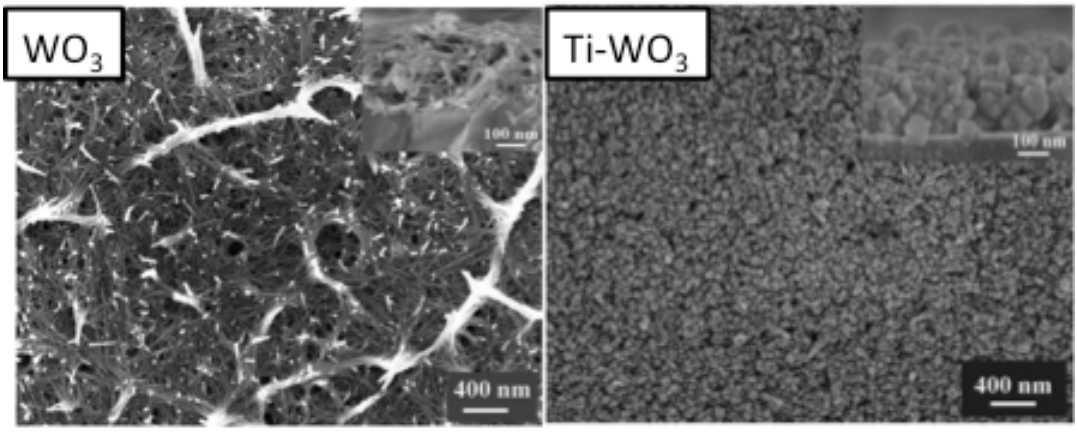


Şekil 2.3. Oktahedral tungsten bronzun kristal kafes yapısı (Besserguenev vd., 2005)

Elektrokromik olay ince film halinde depolanan malzemenin kristal yapısına, gözenekliliğine, ve iyon giriş-çıkış kinetiğine bağlı bir süreçtir. WO_3 ince filmlerin kristal yapısı (yüzey morfolojisindeki kristalin ve amorf yapıların dağılımı) iyon hızını, elektrokimyasal özelliklerini ve elektrokromik cihaz ömrünü etkileyen bir parametredir (Granvqvist, 1995). Amorf yapıdaki WO_3 ince filmlerinin elektrokromik özelliklerinin kristalin yapıya göre daha iyi olduğu rapor edilmiştir (Özkan vd., 2002).

WO_3 malzemesinin elektrokromik özelliklerini geliştirmek amacıyla, inorganik/organik malzemeler çeşitli yöntemlerle yapıya doplanmış ve WO_3 hibritleri elde edilmiştir. Hibridizasyon/doplama işlemleri kullanılan malzeme ve yöntemlerin niteliğine göre, elektrokromik özelliklerde pozitif ya da negatif değişimler ile sonuçlanmıştır. Metal esaslı doplamalarda genellikle Ti ve TiO_2 kullanılmıştır. Gottsche v.d., (1993) WO_3'in elektrokromik özelliklerini artırabilmek amacıyla W-Ti sinterlenmiş alaşım diskini (target) magnetron sputtering tekniği ile depolanmış ve WO_3-TiO_2 ince filmleri elde edilmiştir.

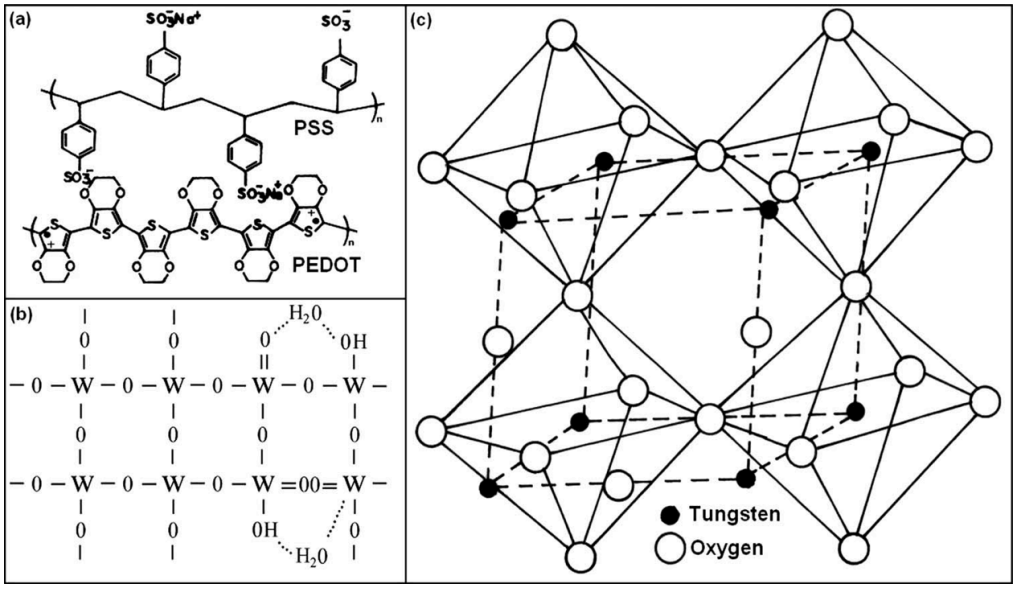
Karşılaştırma yapabilmek için ikinci metot olarak da W ve Ti çözelti karışımlarının kullanıldığı sol-jel yöntemi ile amorf özellikteki WO_3-TiO_2 ince filmleri elde edilmiştir. Her iki metot için de Ti ile doplanan WO_3'in iyon-aktif bölgelerinin azalmasıyla elektrokromik cihazın renk verimliliği yarıya düşmüş; ancak cihazın kararlılığında gelişme gözlenmiştir. Bu çalışmanın benzer bulguları Özkan (2005) tarafından da rapor edilmiştir. Çalışmada sol-jel yöntemi ile elde edilen WO_3-TiO_2 ince filmlerinin elektrokromik verimliliğinde düşme gözlenmiştir. Ancak, Ti ile doplanan WO_3 malzemesinin kristalleşme sürecinin geciktirilmesi ile cihazın ömründe en az beş kat artış gözlenmiştir. Cai vd. (2013)'nin yaptığı çalışmada Ti ile doplanan WO_3 ince filmleri hidrotermal metot ile elde edilmiştir. İşlem sonucu, diğer örneklerde de olduğu gibi, WO_3'in kristal yapısında bozulmalar ve amorfluğunun arttığı gözlenmiştir. Yüzey morfolojisi analiz çalışmaları Ti-dopant miktarının artması ile morfolojik yapıdaki nano-gözenekliliğin arttığını; elektrokimyasal çalışmalar iyon giriş-çıkış kinetiğinde artış olduğunu göstermiştir. Özkan (2005) ve Gottsche v.d. (1993) bulgularından farklı olarak, Ti (%10) doplanmasıyla WO_3'in elektrokromik verimliliğinde gözlenen artış, yüzey morfolojisinin değişmesiyle açıklanabilir (Şekil 2.4). Nano gözeneklilik yoğunlaştıkça iyonlarla etkileşim, elektroaktivite ve elektrokromik verimlilik önemli oranda artmaktadır (Cai vd., 2013).



Şekil 2.4. Ti doplanan WO_3'in yüzey özelliklerindeki değişim (ölçek: 400 nm) (Cai vd., 2013)

Elektrokromik özellikleri geliştirmeye yönelik diğer bir yaklaşım PEDOT gibi iletken polimerler ile yapılan hibridizasyon işlemidir. Örneğin, Deepa vd., (2008) elektrodepozisyon ile kapladığı WO_3 tabakasının üzerine, spin coating tekniği ile PEDOT:PSS çözeltisini (Şekil 2.5.a) kaplamıştır. Şekil 2.5.b'de W-O-W örgüsü ve kristal yapı içindeki –OH, OH_2 ve $-O^{2-}$ grupları ile etkileşim görülmektedir. Şekil 2.5.c'de şematize edilen üç boyutlu yapıda iyon giriş-çıkışı yapılabilecek aktif bölgeler görülmektedir. Bu yapı sayesinde, elektrostatik etkileşimde bulunan arayüz ile ikinci tabakadaki PEDOT'a iyon akışı olmakta ve doping-dedoping olayı desteklenmektedir. Elektroaktivitesi artan hibrit elektrokromik cihazın renk verimliliği ve 5000 elektrokimyasal döngüye kadar cihaz kararlılığını artırdığı rapor edilmiştir.

Başka bir çalışmada WO_3 ve PEDOT kompozitleri farklı iyonik sıvılar ortamında elektrokimyasal yöntemle ince film olarak elde edilmiş ve elektrokromik özellikleri incelenmiştir (Dulgerbaki ve Oksuz, 2014). Farklı moleküler yapı ve fiziksel özelliğe sahip iyonik sıvılar ortamında, farklı yüzey yapısı ve elektroaktiviteye sahip WO_3 ve PEDOT kompozitleri ortaya çıkmıştır. Bu farklılıklar PEDOT/WO_3 kompozit yapısına ait elektrokromik performansı etkilemiştir. Uygulanan voltajla (±2 volt) tersinir olarak renklenen ve sönümlenen kompozit elektrokromik cihazların %transmitans varyansları %41.3 ile %22.3 arasında değişiklik göstermiştir (Dulgerbaki ve Oksuz, 2014).



Şekil 2.5. (a) PEDOT:PSS moleküler yapısı, (b) WO_3 ince filminin yapısı, (c) monoklinik WO_3 yapısı (Deepa vd., 2008)

2.2.1. Hibridizasyon ve ince film depozisyon yöntemleri

Kelime anlamlarına bakıldığında doplama (katkılama) genel olarak elektriksel iletkenliği artırmak üzere, metal özellikli iletken maddenin polimer yapısına katkılanmasıdır. Hibridizasyon işlemi ise daha geniş bir anlam içerip, iki tür malzemenin moleküller arası kovalent/iyonik bağlar ya da zayıf etkileşimlerle bir araya getirilmesi işlemi olarak bilinmektedir (Thakur vd., 2012). Önceki çalışmalarda özetlendiği üzere, doplama ya da hibridizasyon işlemleri genel olarak çözelti esaslı yöntemlerle elde edilmiştir. Çözelti esaslı ince film kaplama yöntemlerinden olan sol-jel depozisyonu (Özkan vd., 2005; Deepa vd., 2007a), elektrodeposizyon (Deepa vd., 2007b), sprey-piroliz (Regragui vd., 2000) gibi yöntemler tabaka-tabaka *(bi-layer)* kaplama ya da iki tür malzemenin çözeltisinin kullanıldığı tek tabakalı kaplamalarda hibridizasyon ya da doplama amaçlı kullanılmıştır. Bu yöntemler ucuz ve portatif olması sebebiyle genellikle malzeme araştırma amaçlı lab ve pilot ölçekli çalışmalarda kullanılmaktadır. Bu tür çözelti esaslı yöntemler çok basamaklı işlemlerden oluşması, safsızlık içermesi, uygun solvent gerektirmesi gibi bazı dezavantajları vardır. Bunların yanı sıra, kaplanan ince filmin morfolojik ve yapısal özellikleri kullanılan kaplama tekniğine bağlı olduğundan; çözelti esaslı ince film kaplanama tekniklerinde malzemenin kristal yapısı, gözenekliliği, homojenliği ve içerdiği

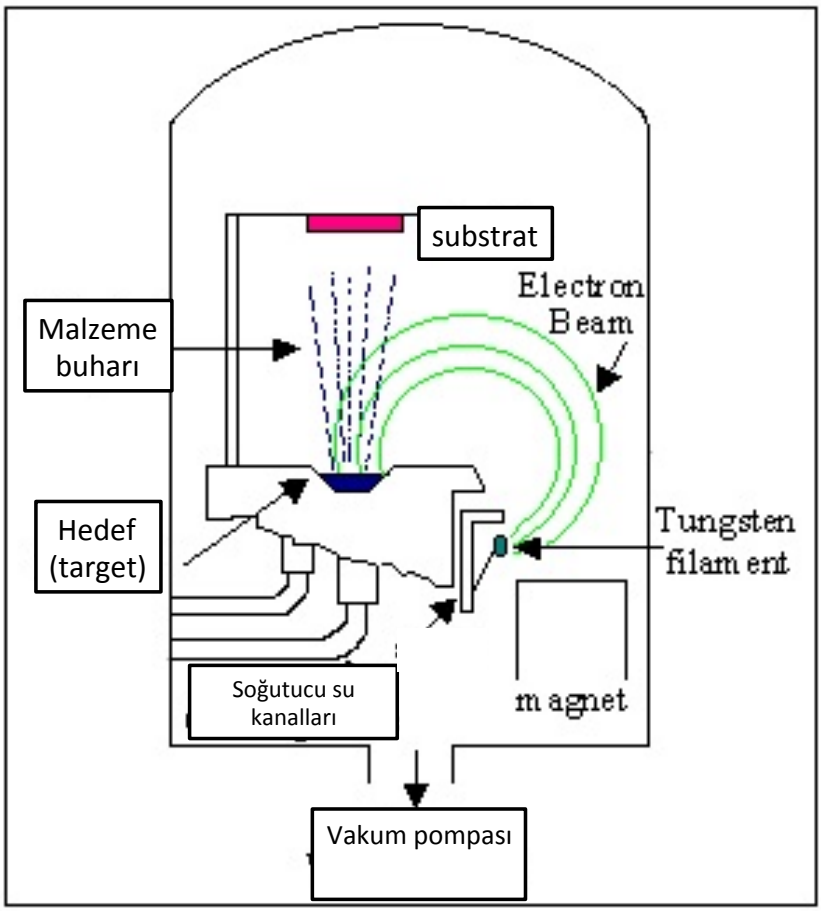
nem miktarı ideal değerlerin altında kalmaktadır. Bütün bu parametreler elektrokromik cihazın renk verimliliğini, stabilitesini, ömrünü belirleyen önemli unsurlardır. Bu bakımdan çözelti esaslı yöntemler ticari amaçlı seri üretimde yeterli olamamaktadır.

Vakum buhar depozisyonu olarak bilinen e-beam (Sivakumar vd., 2007), ve magnetron sputtering (Seman vd., 2004; Subrahmanyam vd., 2007) inorganik (termal dayanımlı) malzemelerin kalınlık kontrollü, homojen kaplamalarında kullanılmaktadır. Endüstriyel ölçekteki bu tür sistemler ile yüksek kalitede ince filmler elde edilmekte; ticari amaçlı seri üretimler sağlanabilmektedir. Malzemelerin yardımcı kimyasal kullanılmadan doğrudan buharlaştırılması sayesinde kaplanan malzemenin (ürünün) safsızlık oranı yüksek olmaktadır. Ayrıca vakum buhar depozisyon teknikleri çevre dostu olup; kullanım güvenliği sağlamaktadır. Vakumlu depozisyon sistemlerinde hibrit ya da doplanmış malzeme eldesinde inorganik malzemeler tabaka-tabaka kaplama ya da birden fazla kuru malzemenin karışımı (ör., W-Ti alaşım diskler) halinde ince film olarak kaplanabilmektedir. Ancak; vakumlu depozisyon sistemlerinde termal dayanımı çok düşük olan organik malzemelerin kullanımı mümkün değildir.

2.2.1.1. Elektron beam

Şekil 2.6'da şematize edilen e-beam sisteminde vakum reaktöründeki target (hedef) malzeme tungsten filamentinden kaynaklanan ve manyetik alanla yönlendirilen elektronlar tarafından bombardıman edilir. Böylece, target malzeme yüksek ısı ile buharlaştırılarak ısı dayanımlı substrat yüzeyine ince film olarak kaplanır. E-beam prosesinde elektronların yönlendirilebilmesi için vakum reaktöründeki basınç 10^{-6} Torr seviyelerine indirilmesi gerekmektedir (base pressure). Bu seviyedeki reaktör basıncı hem elektron kaynağı tungsten filamentin ömrünü artırmakta hem de kaplamanın substrat yüzeyine adhezyonunu artırmaktadır. Yüksek kinetik enerjiye sahip elektronların yönlendirimesiyle hedefteki malzeme erimekte ya da süblimasyona uğramaktadır. Uygulanan emisyon akımı target malzemenin erime sıcaklığı gibi fiziksel özelliklerine bağlıdır. Sistem sıcaklığı ve basınç değerleri optimum olduğunda eriyen ya da süblime olmuş malzemenin buharı açığa çıkmaktadır

(Kiristi vd., 2014b). Bu aşamada uygulanan voltaj 3 kV-40 kV arasında değişebilmektedir. E-beam depozisyonunda kaplama hızı dakikada 1 nanometre ya da dakikada mikrometre seviyesinde ayarlanabilmektedir. Kaplamanın kalınlığı altın kaplı kuartz kristallerin kullanıldığı sensörler ile belirlenmektedir (Argun, 2004; Harska, 2006).



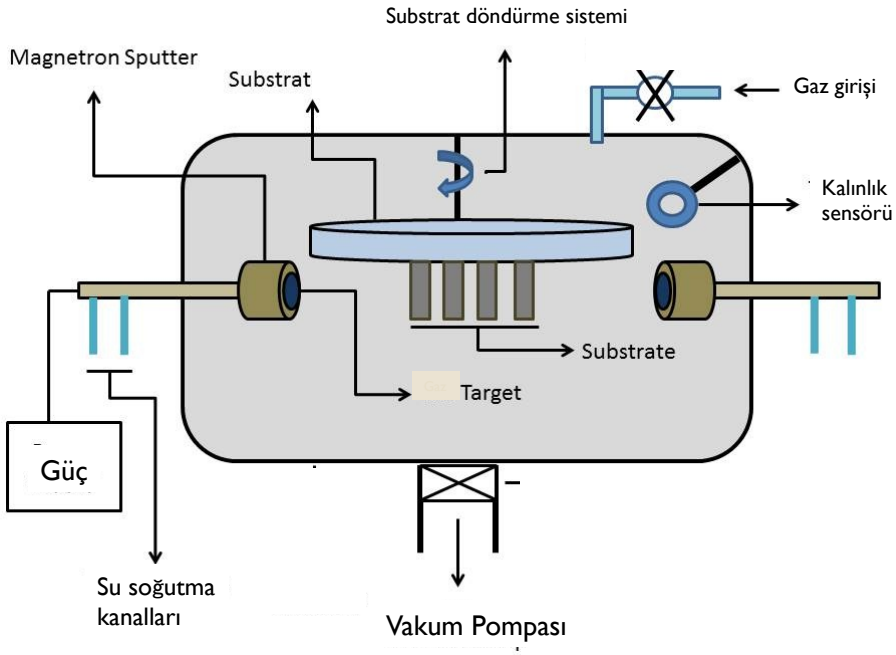
Şekil 2.6. E-beam sisteminin şematik gösterimi

2.2.1.2. Magnetron sputtering

Şekil 2.7'de şematize edilen magnetron sputtering sisteminde kuvvetli elektriksel ve manyetik alanlara dayanıklı target diskleri tutan magnetronlar kullanılmaktadır. Magnetron sputtering sisteminin yüksek vakumlu reaktöründeki saçtırma işleminde Argon gibi reaktif olmayan gazlar kullanılmaktadır. Target diskler pozitif iyonlarla bombardıman edilir. Bu aşamada, çarptırılan iyonlar malzeme yapısına girebilir, enerjilerini bırakarak geri saçılabilir veya yüzeyden atom koparabilirler. Saçılan atomlar substrat

yüzeyinde ince film tabakası olarak birikir (Houng and Wang, 2012). Magnetron sputtering sisteminde DC ya da RF güç kaynakları kullanılmaktadır. İletken malzemelerin kullanıldığı DC magnetron sputtering sisteminde düzlem halinde anot ve katot olmak üzere iki elektrot vardır; kaplamalar katottan anota doğru gerçekleşir. Yalıtkan malzemelerin kaplamasında RF-magnetron sputtering sistemleri kullanılmaktadır (Kiristi vd., 2014b).

Magnetron sputtering depozisyonunun en önemli avantajı çok yüksek erime noktasına sahip malzemelerin bile substrat yüzeylerine kaplanabilmesidir. Depozisyonu yapılan ince film malzemenin kimyasal yapısı target malzemeden farklılık gösterir. Bunun sebebi proses boyunca saçtırılan element ve iyonların farklı kütlelerine bağlı olarak substrat yüzeyine daha önce ya da daha sonra ulaşmasıyla ilgilidir. Magnetron sputtering depozisyonunda ince filmin substrat yüzeyine adhezyonu ve kararlılığı diğer tekniklere göre daha kuvvetlidir. Magnetron sputtering depozisyonu düşük sıcaklıklı bir proses olduğunda oksijen gibi reaktif gazlarla uyumlu olup, ısıya dayanıksız yüzeylerin kaplaması gerçekleştirilmektedir (Wu vd., 1997; Lee vd., 2014).



Şekil 2.7. Magnetron sputtering sisteminin şematik gösterimi

2.2.2. RF plazma hibridizasyonu

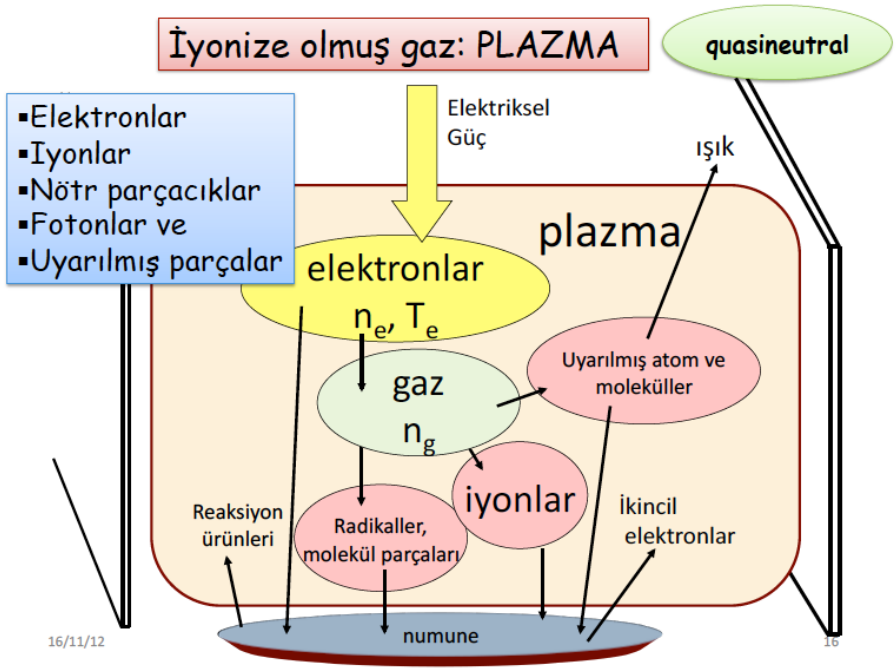
Crookes tarafından 1874'de maddenin dördüncü hali olarak tanımlanan plazma fazı, maddenin elektronlar, iyonlar, nötr parçacıklar, fotonlar ve radikalleri içeren yüksek enerjiye sahip halidir. Lab ortamında doğru akım (dc) ya da alternatif akımdaki (ac) elektriksel deşarj ile elde edilmektedir (Güleç, 2011). Elektronlar kütleleri (9.11 x 10^{-31} kg) iyon veya nötr parçacık kütlelerinden daha küçük olan negatif yüklü parçacıklardır ve bu nedenle elektrik alandan ilk olarak etkilenen birimdir. Kazandıkları enerjiyi diğer parçacıklara iyonlaşma, uyarma ya da ayırma süreçleriyle aktarırlar. Atomlar ya da moleküller elektronlarını kaybederek iyonlaşırlar ve pozitif/negatif iyonlar ya da radikaller haline gelirler (Şekil 2.8), (Güleç, 2011). Parçacıklar arası temel etkileşimler şu şekilde verilebilir:

İyonlaşma: $e^- + A \rightarrow A^+ + 2\,e^-$

Uyarma: $e^- + A \rightarrow A^* + e^-$

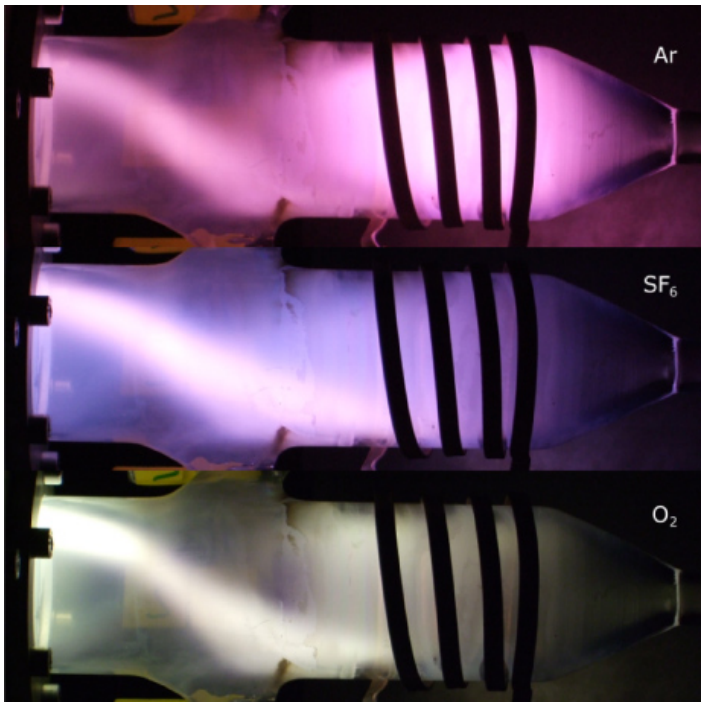
Durulma: $A^* \rightarrow A + h\,\nu$ (foton)

Ayrılma: $e^- + AB \rightarrow A + B + e^-$



Şekil 2.8. Plazma fazını oluşturan bileşenler (Güleç, 2011)

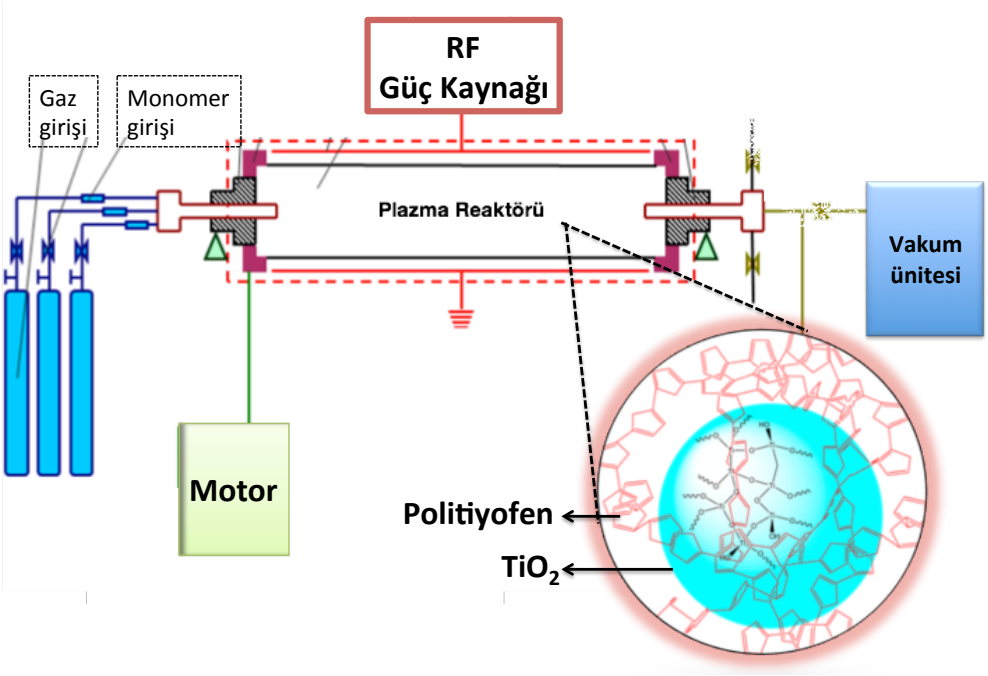
Plazma yüzey kaplama prosesinde bias voltaj uygulaması ile pozitif yükle yüklenen aktif plazma türleri negatif yükle yüklenen substrata doğru hızlanmakta ve dengeye gelmektedir (Güleç, 2011). Plazma prosesi boyunca oluşan pozitif yüklü iyonların momentumu uygulanan voltaja ve plazma reaktörüne gönderilen kimyasalların iyonlaşma derecesine bağlıdır (Danyluk ve Dhingra, 2015). Bu esnada plazma aktif türleri optik emisyon spektrometresi (OES) ile belirlenebilmektedir. RF-plazma prosesi atmosferik ortamda ya da düşük basınçta (1-100 mTorr) gerçekleştirilebilmektedir. Substrat yüzeyine en yakın yerde plazma türlerinin iyonizasyon derecesine göre çeşitli renklerde plazma parlamaları gözlenmektedir. Şekil 2.9'da Ar gaz plazmasının pembemsi, SF_6 gaz plazmasının mor ve O_2 gaz plazmasının yeşilimsi renkleri görülmektedir (Gerst vd., 2013).



Şekil 2.9. Çeşitli gaz plazmalarının renkleri (Gerst vd., 2013)

Çözelti esaslı, düşük bütçeli proseslerde görülen dezavantajlar ve vakum buhar depozisyonlarıda sadece inorganik esaslı malzemeleri kaplama imkanının olması malzeme geliştirme amaçlı kullanılan hibridizasyon işlemlerinde sorun oluşturmaktadır. Bu bakımdan kuru ve tek basamaklı bir proses olan plazma sistemi iki tür malzemenin moleküler seviyede bir araya getirilmesinde çok önemli avantajlar sağlamaktadır. Uygun dizayna sahip plazma sistemi ile

inorganik-inorganik ya da inorganik-organik hibrit malzemeler tek basamaklı bir işlemle, yüksek verimde elde edilebilmektedir. Çözelti esaslı hibritleme/doplama tekniklerinden farklı olarak, plazma sisteminde yapılan işlemlerde solvent, reaksiyon başlatıcı gibi ek kimyasallara gerek kalmadan doğrudan hedef malzeme kaplanabilir (Guerin vd., 2002; Kiristi vd., 2014c). Şekil 2.10'da şematize edilen, düşük basınçlı döner-plazma reaktörüne konulan katı malzemeler dışarıdan sisteme gönderilen sıvı fazdaki organik/inorganik malzemenin plazması ile modifiye edilmektedir. Uygulanan elektrik alan sayesinde sıvı malzemenin buharı iyonlaşarak reaktif plazma türlerine dönüşür (Kiristi vd., 2014c). Plazma prosesleri ile yapılan hibridizasyon işlemi tek basamaklı olup; kalınlık kontrollü, homojen kaplamalar her türlü yüzeye uygulanır (Guerin vd., 2002). Oksuz vd., (2013)'nin yaptığı plazma hibridizasyon çalışmasında TiO_2 malzemesi politiyofen plazması ile RF-(13.56 MHz)-döner-plazma sisteminde kaplamıştır (Şekil 2.10). Plazma reaktörünün "dönerli" olması sayesinde katı parçacıkların homojen bir şekilde kaplanması sağlanmıştır. Plazma parametrelerinden; güç (W), reaktör basıncı (mTorr) ve değişik uygulama sürelerinin optimizasyonu ile ortaya çıkan hibritlerin kimyasal yapısı incelendiğinde önemli farklılıklara rastlanmamıştır. Plazma parametrelerinin optimizasyonu ile TiO_2 üzerine kaplanan politiyofenin kalınlığı kontrol edilebilmektedir (Oksuz vd., 2013).

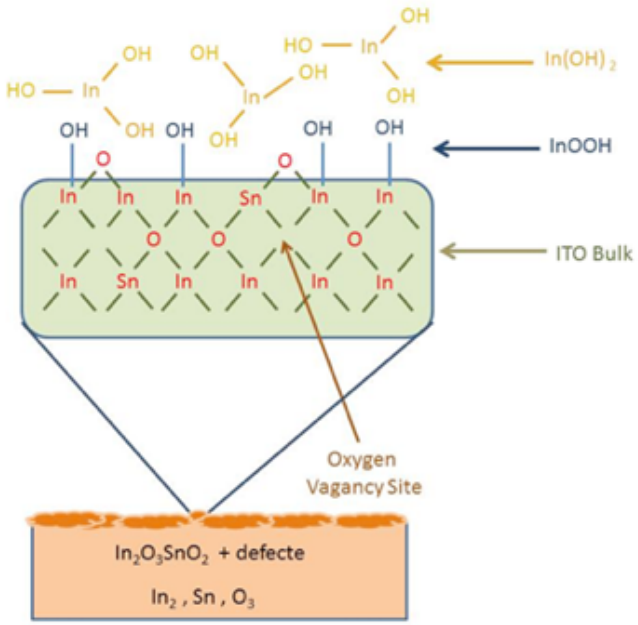


Şekil 2.10. RF-plazma sisteminin şematik gösterimi (Oksuz vd., 2013)

2.3. Elektrokromik Cihazın Diğer Bileşenleri

2.3.1. ITO substrat ve plazma yüzey modifikasyonu

ITO, yüksek ışık geçirgenliği ve 10^{-3}–10^{-4} Ωcm aralığındaki direnci sayesinde optoelektronik endüstrisinde en yaygın kullanılan saydam yarı iletken substrat olup; kimyasal yapısı Şekil 2.11'de şematize edilmiştir (Tan, 2013; Kiristi vd., 2014b). ITO kaplı cam ya da plastik substrat, elektrokromik cihaz eldesinde elektriksel kontağın alındığı en önemli bileşenlerden biridir (Li vd., 2014). Çeşitli ince film depozisyon yöntemleriyle ITO substrat eldesi gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemlerden çözelti esaslı olanların ışık geçirgenliği ve iletkenlik değerlerinin düşük (Cho vd., 2011); e-beam, (Wan vd., 2010) magnetron sputtering (Lee vd., 2014) yöntemiyle elde edilen ITO filmlerin daha iyi kalitede olduğu görülmüştür. Yüksek dirence sahip, homojen olmayan ITO substratlar üzerine yapılan ince film kaplamaların elektrokimyasal ve optik özellikleri ideal değerlerin altında görülmektedir.



Şekil 2.11. ITO substratın kimyasal yapısı

Elektrokromik cihazın verimlilik ve kararlılığını doğrudan etkileyen ITO'in yüzey özelliklerini, optik ve iletkenlik değerlerini geliştirmek için çeşitli yüzey modifikasyon işlemleri yapılmaktadır (Kim vd., 2013; Kiristi vd., 2014b). Bunlardan plazma yüzey modifikasyonları uygulama kolaylığı, kontrol edilebilir, kuru ve hızlı sonuç veren bir proses olmasıyla ön plana çıkmaktadır. Plazma yüzey modifikasyon işlemleri malzemenin kimyasal yapısını değişikliğe uğratmadan yüzeydeki moleküllerin tekrar organize edilmesi ile ilgilidir (Wu vd., 1997). Plazma yüzey modifikasyon süresinin uzunluğu (dakika), yüksek proses sıcaklığı (100-500°C) ve yüksek güç (mW/cm^2) yüzey altındaki moleküler degradasyona sebep olabileceği için plazma parametrelerinin uygun koşullarda seçilmesi gerekmektedir (Wu vd., 1997). ITO filmin yüzey özelliklerini geliştirmek amacıyla O_2 gazı plazması (Wu vd., 1997; Ohsaki vd., 2013), H_2 gazı ve H_2+O_2 gaz karışım plazması (Kim vd., 2013) ve H_2O plazması (Kiristi vd., 2014b) gibi yüzey modifikasyonları ile ışık geçirgenliği ve elektriksel özellikleri geliştirilmiştir. Yapılan analizlere göre, plazma yüzey modifikasyonlarının ITO ince film yüzeyindeki (1) hidroksil gruplarının, (2) serbest elektronların, (3) oksijen boşluklarının ve (4) polikristalin yüzey yapısının artmasına sebep olduğu görülmüştür (Kim vd., 2013; Kiristi vd., 2014b).

2.3.2. Elektrokromik cihazlarda kullanılan elektrolit türleri

Katı elektrokromik cihazın ömrünü ve verimliliğini belirleyen diğer önemli bileşeni kullanılan elektrolit türüdür (Vaivars vd., 2003). Katı elektrokromik cihazlarda kullanılan elektrolitler inorganik ya da polimerik esaslı olabilmektedir. İnorganik elektrolitlerden polikristalin seramik yapıdaki *β*-aluminaların çeşitli katyonlarla kompleksleri süper iyonik iletken olarak çalışılmaktadır (Hueso, vd., 2013). Diğer katı inorganik elektrolitlerden çok fazla tercih edilen zirkonyum kompleksleri otomotiv sanayi ve yakıt pillerinde önemli avantaj sağlamaktadır (Yashima, 2015). Bu tür inorganik, seramik elektrolitler vakum buhar depozisyonu gibi metotlarla yüzeylere kaplanabilmektedir (Hueso, vd., 2013).

Lityum esaslı inorganik iyonik elektrolitler sayesinde, üst üste birkaç ince filmin tabaka-tabaka kaplanmasıyla sadece katı fazdan oluşmuş elektrokromik ince film sistemler rapor edilmiştir (Oukassi vd., 2015). Bu tür elektrokromik cihazlarda lityum bileşeni, kuru lithasyon *(dry lithiation)* yöntemiyle aktif elektrokromik tabaka üzerine kalınlık kontrollü olarak depolanmakta ve diğer ince filmlerle elektrokromik cihazın devresi tamamlanmaktadır. Lityum bileşeninin, WO_3 tabaka üzerine depolandığında alttaki tabakaya difüze olduğu görülmüştür (Yonghong vd., 1997). WO_3 esaslı (tungsten bronz yapısı) elektrokromik cihaz katodik bölgede beklenilen mavi renklenme yerine, koyu kahverenk gözlenmiş; anodik bölgede ise beklenilen ışık geçirgenlik değerine ulaşılamamıştır. Bunun üzerine tungsten bronz yapısının kalınlığı optimize edilmeye çalışılmıştır (Yonghong vd., 1997).

İki elektrotlu (sandviç tip) elektrokromik cihazlarda kullanılan arayüzey polimerik elektrolitler iyi düzeyde iyonik iletkenlik sağlaması, elektronik olarak yalıtkan olması, ışık geçirgenliğinin yüksek olması, mekanik dayanımı ve iki elektrot arasında adhesif özellik sağlaması sayesinde elektrokromik cihaz tasarımında çok fazla tercih edilmektedir (Granvqvist, 1993; Thakur vd., 2012). Polimerik elektrolitlerden *iyonomer* denilen yapılar içerdikleri fonksiyonel grup sayesinde ortama iyon verebilmektedirler. Yüksek iyonik iletkenlik gösteren perflorosulfonik asit esaslı iyonomer bir yapı olan Nafion® DuPont firması

tarafından üretilmekte olup; başta yakıt pilleri olmak üzere elektrokimyasal cihazlarda proton kaynağı olarak kullanılmaktadır (Florjanczyk vd., 2003). Nafion® membranlarının yüksek proton iletkenliğini aktif hale getirebilmek için su-bazlı çözeltileri ile birlikte kullanılmaktadır. Yeterli izolasyon yapılmadığı durumlarda su-bazlı çözeltinin cihazdan buharlaşmasıyla Nafion® membranı elektrokimyasal aktifliğini kaybetmektedir (Bautista-Rodríguez vd., 2009). Nafion® membranların sağladığı üstün proton iletkenliğinin su-bazlı çözeltilere bağlı olması ve yüksek maliyeti sebebiyle; alternatif iyon-iletken polimerik elektrolit çalışmaları yapılmaktadır.

Polimetil metakrilat (PMMA), polietilen oksit (PEO), polivinil alkol (PVA) vb. polimerler ile lityum vb. alkali tuzlarından elde edilen renksiz (saydam) jel elektrolitler iyon taşıyıcı matris görevi görürler. Polimerik yapıların iyonik iletkenliğini ve mekanik özelliklerini artırmak için propilen karbonat (PC) gibi plastifiyan malzemeler ilave edilmektedir. PMMA bazlı jel elektrolit yapılarının iyonik iletkenlik için çok elverişli olduğu, uzun ömürlü elektrokromik cihaz uygulamalarında, iki elektrot arasında ideal kararlılık gösterdiği için sıklıkla tercih edilmiştir (Schwendeman vd., 2001; Thakur vd., 2012; Zainol vd., 2013).

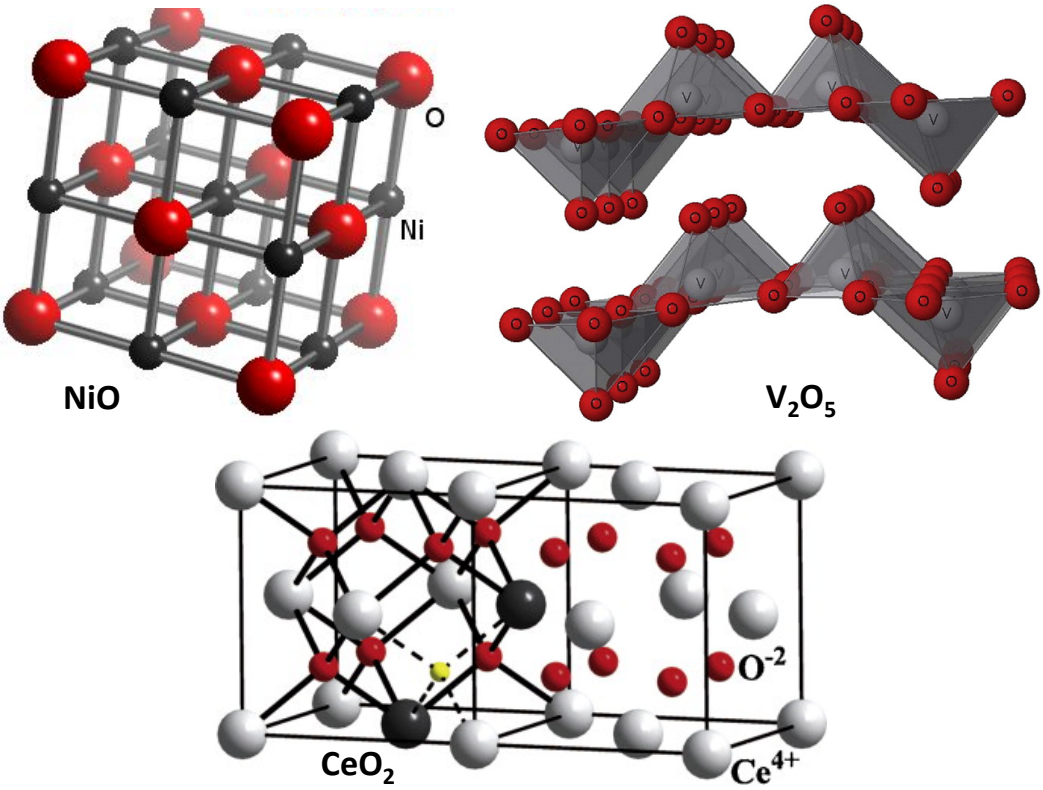
İyon taşıyıcı sentetik polimerlerin gösterdiği performansı etil selüloz, karboksimetil selüloz (CMC) gibi doğal polimerler de sağlamaktadır. Doğal polimerlerden elde edilen elektrolitlerin daha ucuz bir alternatif olmasının yanı sıra kolay uygulanabilir olması, çevresel kirliliğe sebep olmaması diğer avantajlarındandır (Gürakın, 2012). MoO_3 (katot) ve NiO (anot) elektrotlarının tamamlayıcı olarak kullanıldığı elektrokromik cihaz çalışmasında etil selüloz-bazlı jel elektrolit elektrokimyasal olarak kararlılık göstermiş; uygulanan düşük elektriksel potansiyelde iyi renk verimliliği sağlamıştır (Lin vd., 2012).

Diğer bir çalışmada lityum tuzu ($LiPF_6$) için matris olarak kullanılan CMC polimeri gözenekli yapısı ile iyonik iletkenlik sağlamıştır (Zhu vd., 2015). Proton verici kısmı bir propan sülfonik asit olan poli(2-akrilamido 2-metil propan sülfonik asit) (PAMPSA) elektrokromik cihazlardaki kimyasal ve elektrokimyasal dayanıklılığı, yüzeyler arası daha iyi etkileşim sağlaması, optik özellikleri sayesinde önemli bir alternatif olarak ortaya çıkmaktadır (Randin,

1982; Bernard vd., 1998; Florjanczyk vd., 2003; Erdemi vd., 2004). Gürakın (2012) elektrokromik cihazlarda elektrolit olarak kullanmak üzere iletkenliği $9x10^{-6}$ S/cm olarak ölçülen PAMPSA çözeltisinin iyonik iletkenliğini artırmak için lityum perklorat ve plasifiyan madde ilave etmiştir.

2.3.3. Elektrokromik cihazlarda karşıt elektrot etkisi

İki elektrottan oluşan elektrokromik sistemlerde ikinci elektrot olarak kullanılan karşıt elektrotlar optik pasif iyon depolayıcı tabaka (Ör. CeO_2) ya da çoklu renk (Ör. NiO, V_2O_5) elde edebilmek amacıyla kullanılmaktadır. Karşıt elektrotlar renk verimliliğini ve cihaz kararlılığını artırmaktadır (Ozer, 2000; Kim vd., 2009). Renk verimliliği ve elektrokimyasal döngülerdeki kararlılık, elektrotların redoks reaksiyonlarındaki yük alışverişine bağlıdır. Bu bakımdan ince film elektrotların iyon giriş/çıkış etkinliğine bağlı olarak yüzey yapısı ve kristalin özelliklerinin elverişli olması çok önemlidir (Moulki vd., 2014). Şekil 2.12'de elektrokromik çalışmalarda karşıt elektrot olarak kullanılan NiO, CeO_2 ve V_2O_5'in kristal yapıları şematize edilmiştir. Vanadyum oksitlerinden en yüksek oksidasyon derecesine sahip olan V_2O_5; ortorombik kristal yapısına sahiptir (Beke, 2011). Elektrokromik olarak hem anodik hem de katodik bölgede tersinir; ancak zayıf renklenme gösterir (Wei vd., 2015). CeO_2, genel olarak kübik Ce^{+4} (tetravalent, fluorite-tip CeO_2) veya hekzagonal Ce^{+3} (trivalent, Ce_2O_3) yapısında olup; iki kristal faz yapısında da görünür bölgede f-orbitalleri sebebiyle saydam özellik göstermektedir (Baudry vd., 1990; Bhosale vd., 2009). Anodik olarak renklenme gösteren NiO kullanıldığı bir elektrokromik sistemde, yüksek verimli elektrokromik cihazlar elde edilmektedir. (Pereira vd., 2014; Wang vd., 2015).



Şekil 2.12. Karşıt elektrot olarak kullanılan NiO (Pereira vd., 2014), CeO_2 (Melchionna vd., 2014) ve V_2O_5'in (Beke, 2011) kristal kafes yapıları

2.3.4. Elektrokromik cihazı ölçme dinamikleri

Elektrokromik verimlilikle ilgili en önemli veri belirli bir dalgaboyundaki *transmitans* (ışık geçirgenliği) ölçümleridir. Renklenme verimliliği (η) *transmitans varyansı* (%ΔT), optik yoğunluk değişimi (ΔOD) ve renklenme verimliliği (η: cm^2/C) değerlerine göre 2.2'deki eşitlikler ile belirlenmektedir. Denklemde yer alınan $\%T_s$: sönümlenmiş durumdaki yüzde transmitans değeri, $\%T_r$: renklenmiş durumdaki yüzde transmitans değeri, q: yapıdaki Li^+ yükü değeridir (Thakur vd., 2012).

$$\Delta T(\%) = T_s(\%) - T_r(\%)$$

$$\Delta OD = \log[T_s(\%)] - \log[T_r(\%)]$$

$$\eta = \frac{\Delta OD}{q} \qquad (2.2)$$

Bir elektrokromik cihazın renklenme/sönümlenme ya da renk değiştirme hızı diğer önemli parametresidir. Uygulanan potansiyele renklenme-sönümlenme ile verilen tepkinin süresi genellikle birbirine eşit değildir. Bu parametreyi kullanılan elektrolitin iyonik iletkenliği, elektrokromik tabakalardaki iyon difüzyon hızı, elektrotlardaki film kalınlığı ve kaplanan malzemenin morfolojik yapısı belirlemektedir. Dayanıklılık (çevrim/cihaz ömrü), elektrokromik cihazda herhangi bir bozulma olmaksızın (aynı transmitans değerlerinde), uygulanan elektriksel potansiyele ne kadar süre ile cevap verebileceğinin sayısı olarak tanımlanmakta ve elektrokimyasal ölçümlerle belirlenmektedir (Kiristi vd., 2014c). Uzun ömürlü elektrokromik katı cihaz ticarileşme potansiyeli açısından son derece önemlidir. Elektrokromik cihazlar optik hafızaya sahip olması sayesinde elektriksel alan kaldırıldığında bile absorbsiyon değeri günler hatta haftalarca sabit kalmaktadır. Bu özellik enerji tasarrufu açısından son derece önemlidir (Thakur vd., 2012).

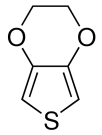
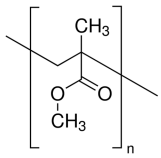
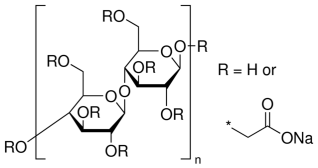
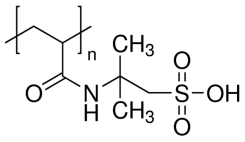
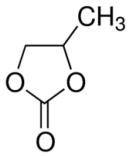
3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kimyasal Malzemeler, Aletler ve Cihazlar

3.1.1. Kimyasal malzemeler

Tez çalışmasında iletken-transparan substrat eldesinde kullanılan kütlece %90'lık In_2O_3 ve %10'luk SnO_2 karışımını içeren, 50 mm kalınlıktaki sinterlenmiş ITO diskler kullanılmıştır (PlazmaTek, Süleyman Demirel Üniversitesi, Teknokent, Isparta). Elektrokromik cihaz eldesi için metal oksit malzemelerden çalışma elektrodu olarak WO_3; karşıt elektrot olarak NiO, V_2O_5 ve CeO_2 malzemeleri kullanılmıştır (PlazmaTek, Süleyman Demirel Üniversitesi, Teknokent, Isparta). Plazma modifikasyonu ile WO_3–PEDOT ve WO_3–TiO_2 hibrit malzemelerini elde etmek için EDOT (%97, Sigma-Aldrich) ve $TiCl_4$ (%99, Sigma-Aldrich) kimyasalları kullanılmıştır. Elektrokromik sistemlerde elektrolit etkisini incelemek amacıyla polimerik matrisler kullanılmıştır: (1) polimetil metakrilat (PMMA, Sigma Ald.), (2) sodyum karboksimetil selüloz (NaCMC, Denkim), (3) poly(2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit) (%15, suda, PAMPSA, Sigma Ald.). Hazırlanan polimerik matrislerde iyonik iletken tuz olarak lityum perklorat ($LiClO_4$, Sigma Ald.), plasifiyan madde olarak propilen karbonat (PC, Sigma Ald.), çözgen olarak asetonitril (ACN, Fluka) kullanılmıştır. Çizelge 3.1'de kullanılan bazı maddelerin moleküler yapısı ve molekül ağırlıkları verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan maddelerin molekül yapısı ve özellikleri

Molekül Adı	**Molekül Yapısı**	**Molekül Ağırlığı (g/mol)**
3,4 Etilendioksitiyofen (EDOT)		142.18
Titanyum tetraklorür	$TiCl_4$	189.68
Polimetilmetakrilat (PMMA)		120.000
Sodyum karboksimetil selüloz (NaCMC)		100.000
Poli(2-akrilamido 2-metil propan sülfonik asit) (PAMPSA)		2.000.000
Propilen karbonat (PC)		102.09

3.1.2. Karakterizasyonlarda kullanılan alet ve cihazlar

3.1.2.1. WO_3 plazma-hibrit malzemelerinin karakterizasyonu

Elektrokromik WO_3 hibrit malzemelerin RF-plazma modifikasyonu süresince, uyarılan plazma türleri optik emisyon spektrofotometresi (OES) ile incelenmiştir. Hibrit malzemelerin elementel bileşenleri ve haritalaması Enerji Dağılımlı X-Ray Floresans Spektrofotometresi (EDS, Philips XL-30 S FEG ve Tescan Vega LSU) ile gerçekleştirilmiştir.

3.1.2.2. İnce film yapıların karakterizasyonu

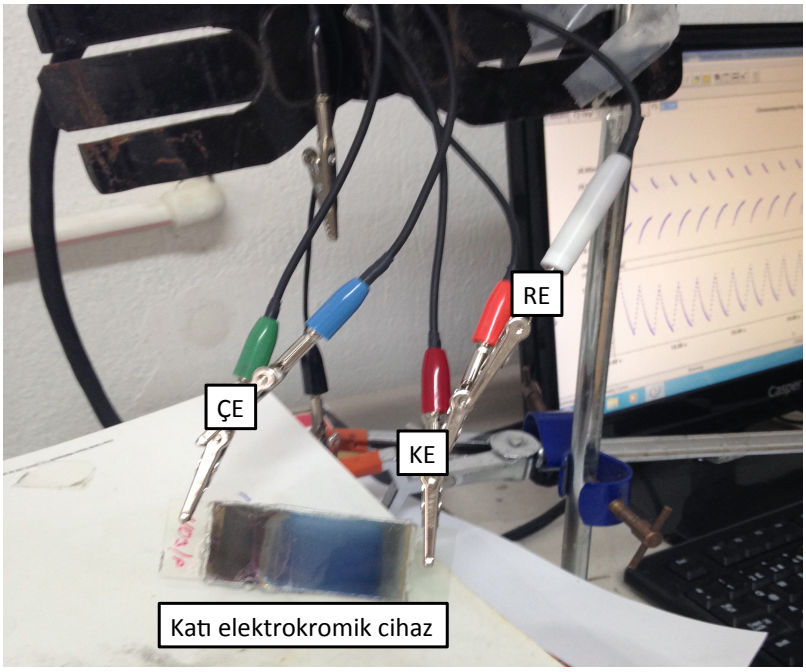
Substrat olarak kullanılan ITO ince filmlerin e-beam ve RF-magnetron sputtering teknikleriyle depozisyonundan sonra, özelliklerini geliştirmek amacıyla RF-H_2O plazması ile yüzey modifikasyonu yapılmıştır. İşlem süresince uyarılan RF-H_2O plazma türleri OES ile incelenmiştir. ITO ince filmin RF-H_2O-plazma modifikasyonundan sonra, X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS, SPEC- EA300) ile (3 keV Argon iyon bombardımanı, 5 dakika uygulama süresi) ile yüzey analizi gerçekleştirilmiştir. ITO filmin iletkenliği 4-nokta (4-point probe) tekniği ile ölçülmüştür. Elde edilen ince film yapıların yüzey analizinde Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, Philips XL-30S FEG) ve 9.8×9.8 mm^2 tarama alanında Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM, Nanosurf); kristal yapısının incelenmesinde X-ışını Kırınım Difraktometresi (XRD, Philips X'Pert Pro, Bruker AXS D8 difraktometre, Bragg–Brentano geometrisi, $10 \leq 2\theta \leq 90$ 40 kV, 40 mA) kullanılmıştır. İnce filmlerin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri ile (Gamry PC14/300 model potansiyostat) üç elektrotlu sistemde incelenmiştir. Üç elektrotlu sistemde çalışma elektrodu olarak ITO substrat üzerine kaplanan ince filmler (WO_3 ve hibritleri, NiO, V_2O_5, CeO_2), karşıt elektrot olarak platin tel, ve referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. PC'de çözülen 1 M $LiClO_4$ çözeltisi elektrolit olarak kullanılmıştır.

3.1.2.3. Jel elektrolitlerin iletkenlik ölçümleri

Jel elektrolitlerin iletkenlikleri kondüktometre elektrodunun (CD2002) elektrolit çözeltisine daldırılması ile 25°C'de doğrudan belirlenmiştir. Ölçüm öncesi potasyum klorür çözeltisi ile cihazın kalibrasyonu yapılmıştır. Referans olarak kullanılan 0.01 M KCl çözeltisinin 25°C'deki iletkenliği 1413 μS/cm'dir.

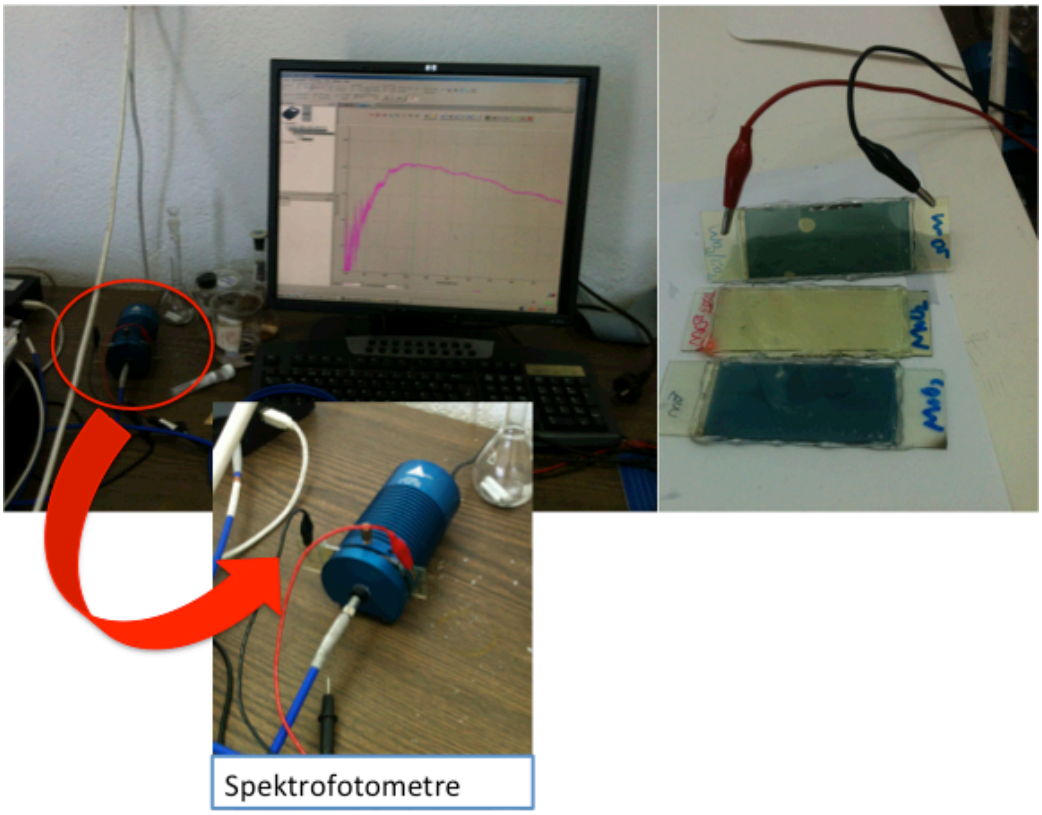
3.1.2.4. Elektrokromik katı cihaz karakterizasyonu

Elektrokromik katı cihazların elektrokimyasal özellikleri ve kararlılıkları Gamry PC14/300 model potansiyostat sisteminde incelenmiştir (Şekil 3.1). Sistemde, WO_3 ve hibritlerinden oluşan ince filmler, çalışma elektrodu (ÇE) olarak kullanılmıştır. Hibrit elektrokromiklerin özelliklerinin araştırıldığı sistemde, ITO (elektrot) karşıt (KE) ve referans elektrot (RE) olarak aynı zamanda kullanılmıştır (Şekil 3.1). Karşıt elektrot etkisini araştırmak için çalışma elektrodunun WO_3 olduğu sistemde NiO, V_2O_5, CeO_2 ince filmleri karşıt ve referans elektrot olarak kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Elektrokimyasal özelliklerin incelendiği sistem

Elektrokromik katı cihazın optik özellikleri sabit voltaj sağlayan bilgisayar kontrollü sistemin 200–1100 nm dalga boyu aralığına sahip optik spektrofotometreye (Ocean optics HR 4000, Mikropack Halogen Light Source HL-2000-FHSA) bağlanmasıyla ölçülmüştür (PlazmaTek, Isparta). Bu sistemde katı elektrokromik cihazların optik özellikleri ve uygulanan voltaja cevap verme süreleri belirlenmiştir (Şekil 3.2).

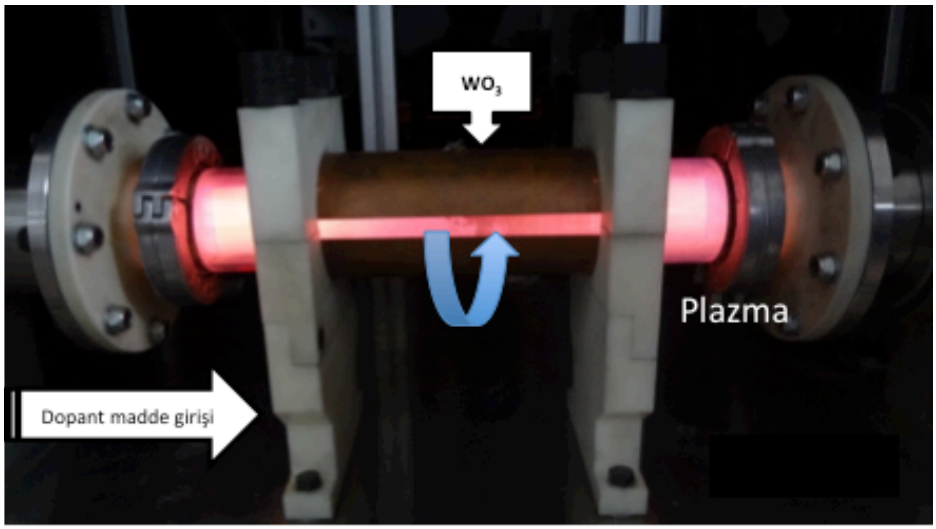


Şekil 3.2. Optik özelliklerin incelendiği sistem (PlazmaTek)

3.2. Elektrokromik Cihaz Üretiminde Kullanılan Sistem ve Metotlar

3.2.1. WO_3'in RF-plazma sisteminde hibridizasyonu

Yapılan tez çalışmasında elektrokromik özellik gösteren WO_3–PEDOT ve WO_3–TiO_2 hibrit malzemeleri RF (13.56 MHz) dönerli plazma sisteminde elde edilmiştir (Şekil 3.1). Plazma hibridizasyonda kullanılan EDOT ve $TiCl_4$ maddeleri sırasıyla reaktörün içine konulan kuru WO_3 malzemesine 2.6 Pa basınçta ve 50 W (CW) güç ile toplam 48 saat süresince uygulanmıştır. Plazma hibridizasyonda kullanılan sistem parametrelerinden reaktör basıncı ve güç parametreleri proses esnasında OES ile izlenen plazma aktif türlerin optimum yoğunluğuna göre; plazma proses süresi, EDS ile yapılan elementel analizlerdeki yapıya katılan maddenin atomik yüzdesine bakılarak karar verilmiştir (Oksuz vd., 2013; Kiristi vd., 2014a; Kiristi vd., 2014c).



Şekil 3.3. Hibridizasyonda kullanılan RF-dönerli-plazma sistemi (PlazmaTek)

3.2.2. Elektrokromik cihaz üretim aşamaları

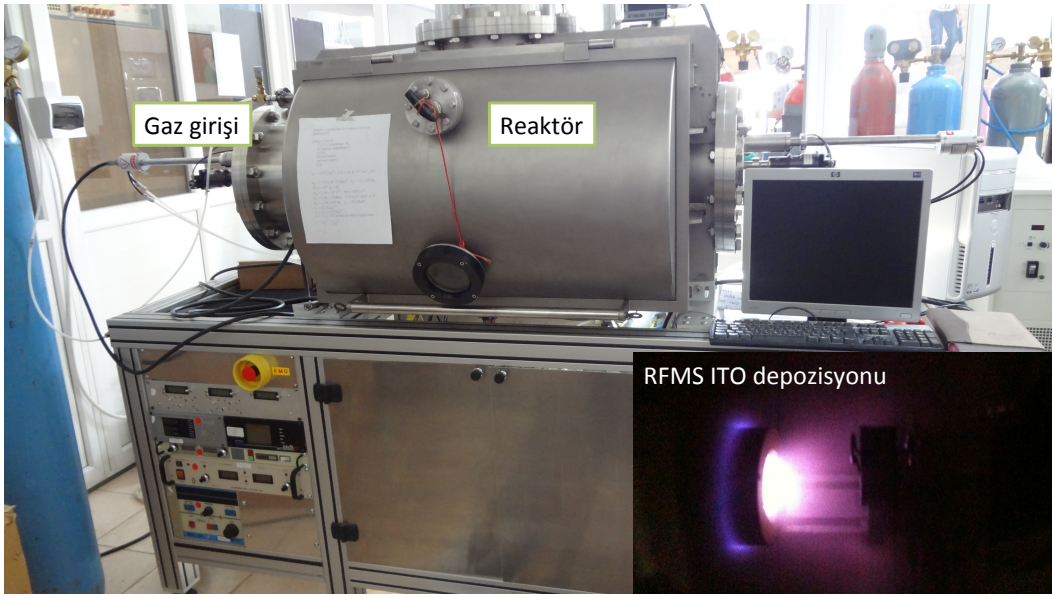
3.2.2.1. ITO tabakanın eldesi ve yüzey modifikasyonu

İletken-transparan substrat eldesinde, kütlece %90'lık In_2O_3 ve %10'luk SnO_2 karışımını içeren, 50 mm kalınlıktaki sinterlenmiş ITO diskler e-beam ve RF-magnetron sputtering sistemleriyle kalınlık kontrollü olarak 2.5×7 cm^2 yüzey alanına sahip cam yüzeylere kaplanmıştır. ITO film kaplama öncesi cam yüzeyler deterjan ile yıkanmış ve sonrasında cam yüzeyi fonksiyonelleştirmek için 24 saat nitrik asit çözeltisinde bekletilmiştir. Asit çözeltisinden çıkarılan camlar sırasıyla distile edilmiş su, metanol ve izopropil alkol çözeltilerinden geçirilip, sıcak hava ile kurutulmuştur. ITO kaplı camın ışık geçirgenliği ve iletkenlik özelliklerini karşılaştırmak için e-beam ve RF-magnetron sputtering olmak üzere iki tür depozisyon tekniği kullanılmıştır (PlazmaTek). İki teknikte de kaplama kalınlığı altın kaplı kuartz kristal monitore göre belirlenmiştir.

E-beam ile yapılan ITO kaplamada reaktör basıncı 6×10^{-4} Pa, 6 kV güç ve 40 mA emisyon akımı kullanılarak 400 nm kalınlıkta ince filmler elde edilmiştir (ITO disk ve cam altlık arasındaki mesafe yaklaşık 60 cm olarak ölçülmüştür) (Şekil 3.4). Fiziksel buharlaştırma yöntemiyle kaplaması gerçekleştirilen ITO camlar koyu kahverengi olarak reaktörden çıkarılmış; saydam olarak elde edebilmek için 30 dakika boyunca 400°C'de tavlama işlemi uygulanmıştır (Kiristi vd., 2014b).

Şekil 3.5'teki RF-magnetron sistemi (RFMS) ile yapılan kaplamada cam altlık ile ITO-disk arasındaki mesafe 5 cm; camların asılı olduğu turnikenin dönme hızı 3 rpm olarak ayarlanmıştır. Depozisyon süresince, 0.4 Pa reaktör basınç ortamında Argon ve Oksijen gaz karışımı sisteme verilerek ($Ar:O_2$ oranının sisteme akış hızı 9:1), 40 W güç uygulanmış ve 400 nm kalınlıkta ITO filmler elde edilmiştir. Bu teknikle kaplanan ITO filmler saydam olarak elde edildiğinden tavlama işlemi uygulanmamıştır. Her iki yöntemlede elde edilen 400 nm kalınlığa sahip ITO filmlerin ışık geçirgenlik ve iletkenlik özelliklerini geliştirmek amacıyla RF-H_2O plazması, 60 W güç ve 2.6 Pa basınçlı plazma reaktöründe 15 dakika süresince uygulanmıştır (Kiristi vd., 2014b).

Şekil 3.4. İnce film kaplamalarda kullanılan e-beam sistemi (PlazmaTek)



Şekil 3.5. İnce film kaplamalarda kullanılan RFMS sistemi (PlazmaTek)

3.2.2.2. Jel elektrolitlerin hazırlanması

Elektrokromik katı cihazlarda elektrolit etkisini incelemek amacıyla üç tür jel elektrolit sistemi hazırlanmıştır: (1) PMMA bazlı elektrolit sisteminde, $LiClO_4$/PMMA/PC/ACN bileşenleri sırasıyla ağırlıkça 3:7:20:70 oranında standart hale getirilmiştir (Schwendeman, vd., 2001; Thakur, vd., 2012). Jel kıvamındaki transparan elektroliti hazırlamak için (her biri ağırlıkça yüzde oranında) PMMA (%7) ve $LiClO_4$ (%3), ACN'de (%70) 50°C sabit sıcaklıkta çözüldükten sonra ortama plasifiyan madde olan PC (%20) eklenmiş ve çözelti elde edildikten sonra ACN yapıdan buharlaştırılarak uzaklaştırılmıştır. Ortaya çıkan viskoz ve jel kıvamındaki elektrolit malzeme elektrokromik sistemlerde kullanılmıştır. (2) Literatürde sıklıkla tercih edilen PMMA bazlı jel elektrolite alternatif olarak ucuz ve doğal bir polimer olan karboksimetil selüloz (CMC) esaslı elektrolit, daha önce standartlaştırılan uygun oranlarda kullanılmıştır (Gürakın, 2012). CMC bazlı jel elektroliti hazırlamak için (her biri ağırlıkça % oranında) CMC (%1) sulu çözeltisine %3 oranında $LiClO_4$ tuzu ve %3 oranında PC eklenmiştir. Mekanik karıştırma işleminden sonra renksiz, viskoz jel karışım elde edilmiştir. (3) PAMPSA esaslı elektrolit, daha önce standartlaştırılan uygun oranlarda kullanılmıştır (Gürakın, 2012). PAMPSA çözeltisine (ağırlıkça %15'lik, suda) ağırlıkça %3 oranında $LiClO_4$ ve %5 oranında PC eklenmiştir. Mekanik karıştırma işleminden sonra renksiz, viskoz jel karışım elde edilmiştir.

3.2.2.3. Elektrokromik ince film tabakalarının kaplanması

WO_3–PEDOT ve WO_3–TiO_2 hibritleri elde edildikten sonra, pellet haline getirilerek e-beam sisteminde ITO kaplı cam yüzeylere kaplanmıştır. Aynı sistem parametreleri ile elde edilen WO_3 elektrodu ile elektrokromik performans karşılaştırmaları yapılmıştır. WO_3'in çalışma elektrodu olarak kullanıldığı diğer elektrokromik sistemlerde karşıt elektrot etkisi NiO, V_2O_5 ve CeO_2 elektrotları ile çalışılmıştır. E-beamde yaklaşık 10^{-6} Pa reaktör basıncı ortamında yapılan kaplamalarda kullanılan sistem parametreleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. E-beamde kullanılan sistem parametreleri

Malzeme	Voltaj (kV)	Emisyon Akımı (mA)	Film Kalınlığı (nm)
WO_3	8	60	450
WO_3–TiO_2	6	40	610
WO_3–PEDOT	6	40	550
NiO	9.5	50	300
V_2O_5	7	45	300
CeO_2	6.5	40	350

3.2.2.4. Elektrokromik katı cihaz üretimi

ITO cam substrat (2.5×7 cm^2 yüzey alanı) üzerine depozisyonu yapılan elektrokromik özellikteki WO_3–PEDOT, WO_3–TiO_2 ve WO_3 malzemeleri çalışma elektrodu (katot) olarak kullanılmıştır. Hibrit malzemelerin elektrokromik katı cihazlarının özelliklerini incelemek için PMMA bazlı elektrolit sistemi ve karşıt elektrot (anot) olarak ITO substrat kullanılmıştır. Tamamlayıcı tip katı elektrokromik cihazlarda kullanılan PMMA, CMC ve PAMPSA bazlı jel elektrolitlerin iyonik iletkenliği ve cihaz özelliklerine etkisi WO_3 çalışma elektrotu ve NiO karşıt elektrot sisteminde incelenmiştir. Çalışma elektrotunun WO_3 ve PMMA bazlı elektrolitin kullanıldığı tamamlayıcı tip katı elektrokromik sistemlerde iyon depolayıcı (karşıt) elektrot etkisi NiO, V_2O_5 ve CeO_2 elektrotları ile incelenmiştir. Çalışılan elektrokromik sistemler Çizelge 3.3.'te verilmiştir. Elektrokromik cihazın kenarları sıcak silikon ile izole edilmiştir. Elektrokromik sistemin iletken kutuplarına bilgisayar kontrollü sistemde sabit voltaj uygulanmıştır.

Çizelge 3.3. Elektrokromik cam eldesinde kullanılan bileşenler

No	Katot	Elektrolit	Anot
1.	WO_3	PMMA-(Li^+)	ITO
2.	WO_3-PEDOT	PMMA-(Li^+)	ITO
3.	WO_3-TiO_2	PMMA-(Li^+)	ITO
4.	WO_3	PMMA-(Li^+)	NiO
5.	WO_3	CMC-(Li^+)	NiO
6.	WO_3	PAMPSA-(Li^+)	NiO
7.	WO_3	PMMA-(Li^+)	CeO_2
8.	WO_3	PMMA-(Li^+)	V_2O_5

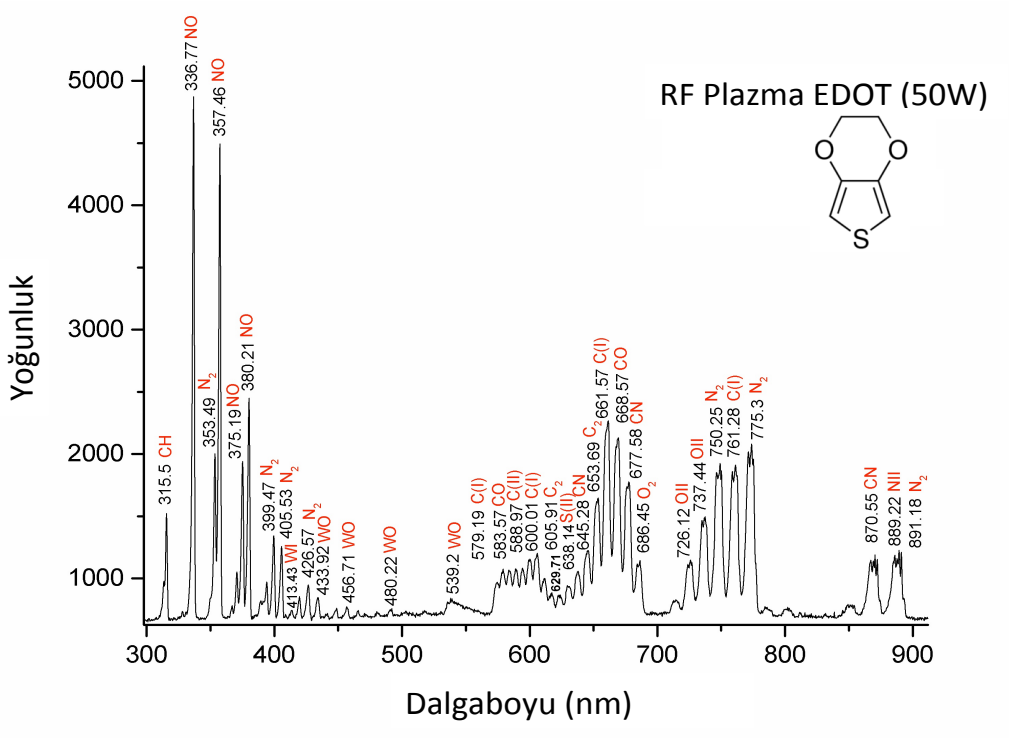
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. RF-Plazma Sisteminde Elektrokromik Hibrit Malzeme Eldesi

WO_3–PEDOT and WO_3-TiO_2 hibritleri RF-plazma dönerli sistemde edilmiştir. RF-plazma sisteminin dönerli reaktörü hibridizasyon prosesinin homojen bir biçimde kuru WO_3 parçacıklarının etrafına kaplanmasını sağlamıştır. WO_3'in plazma modifikasyonunda bias voltaj uygulaması ile pozitif yükle yüklenen aktif plazma türleri, negatif yükle yüklenen substrata (WO_3) doğru hızlanmakta ve farklı plazma renkleri gözlenmektedir (Güleç, 2011). Plazma modifikasyon parametreleri proses sırasında elde edilen OES karakterizasyonu ile; işlem süresi ise EDS ile yapılan elementel analizlere göre belirlenmiştir (Kiristi vd., 2014a; Kiristi vd., 2014c).

4.1.1. WO_3'in RF-EDOT plazması ile modifikasyonu

Plazma modifikasyon prosesinde oluşan plazma-aktif türlerden azot bileşenlerinin ortamda bulunan hava ve nemden kaynaklandığı düşünülmektedir (Kiristi vd., 2014c). OES spektrumlarında gözlenen bazı türlerin atomik ve moleküler emisyon pikleri önceki çalışmalara göre belirlenmiştir. Örneğin, C(I) ile gösterilen yapı, uyarılan ancak iyonize olmayan karbon atomu; C(II) ile gösterilen yapı, plazma ile iyonize olmuş karbon atomu şeklinde açıklanmaktadır (Çizelge 4.1). WO_3'in RF-EDOT plazması ile modifikasyonunda, emisyon spektrumunda (Şekil 4.1) görülen –CH piki (315.5 nm), WO_3 parçacıklarının etrafında PEDOT-plazma polimerizasyonu olduğunun göstergesi olarak kabul edilebilir (Dams, vd., 2006; Kiristi vd., 2014a).

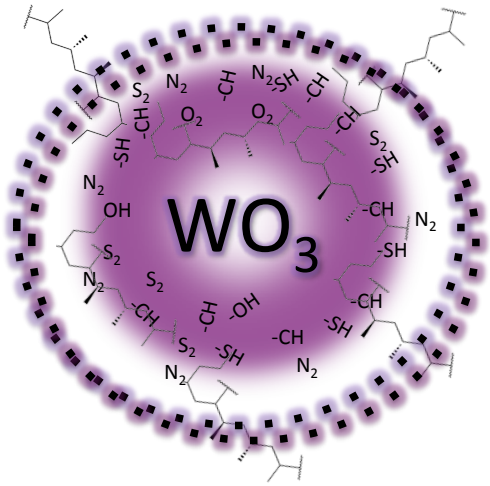


Şekil 4.1. WO_3'in RF-EDOT plazması ile modifikasyonun OES spektrumu

Çizelge 4.1. OES spektrumlarında görülen EDOT plazma türleri

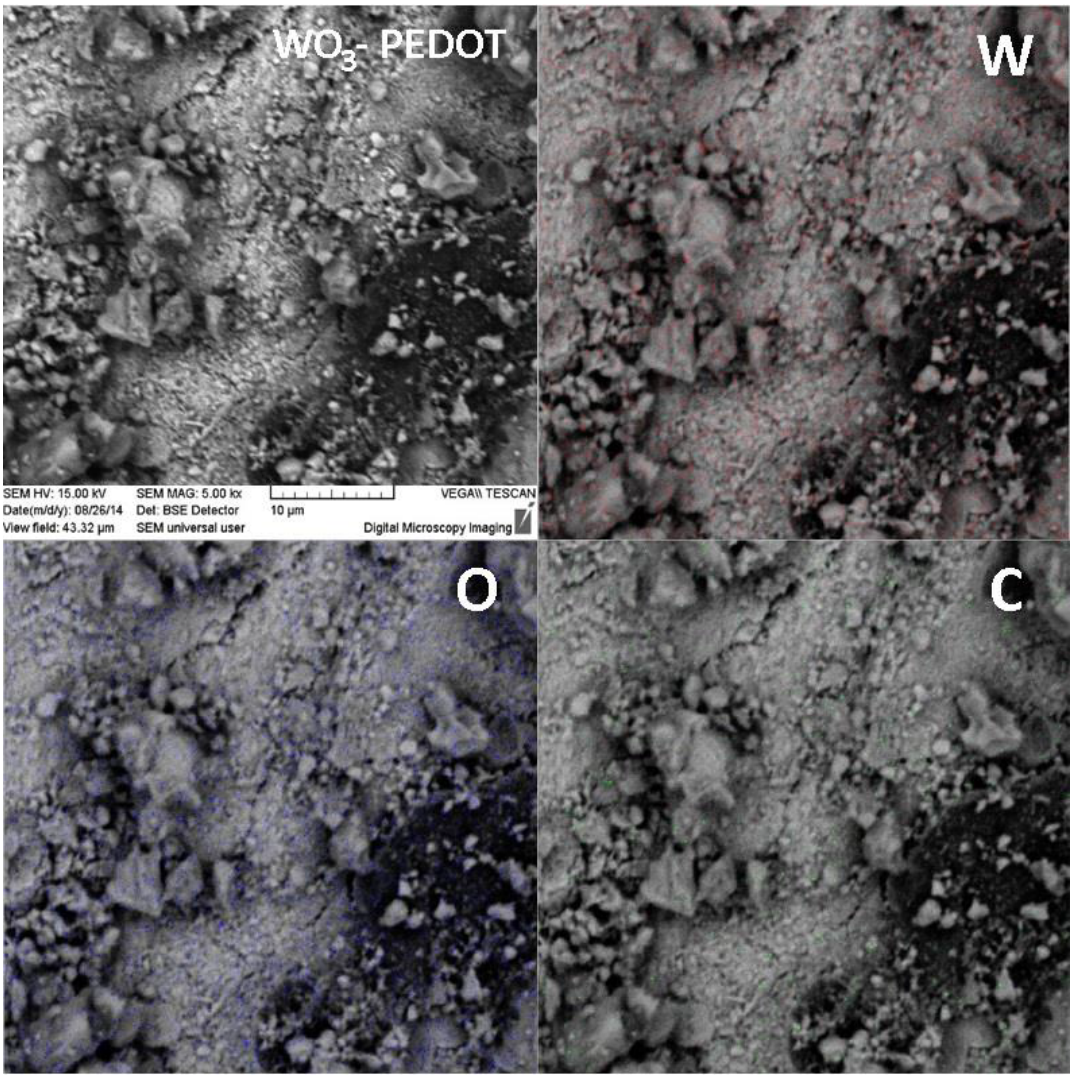
Plazma Türü	**Dalgaboyu (nm)**	**Kaynak**
CH	315.5	Steimle vd., 1986
CO	583.57; 668.57	Belov vd., 1992; LeFloch vd., 1991
C(I)	579.19; 600.01; 661.57; 761.28;	Hibbert vd., 1993 Luo vd., 1989
C(II)	588.97	Yan vd., 1987
C_2	605.91; 653.69	Bakker vd., 1996
S(II)	638.14; 629.71	Irimia vd., 2005; Pettersson vd., 1983
O_2	686.45	Bogey vd., 1983
O(II)	726.12; 737.44	Pickett vd., 1979
W(I)	413.43	Hartog vd., 1987
WO	433.92; 456.71; 480.22; 539.2	Kawasaki vd., 2009

RF-PEDOT-plazma polimerizasyonu ile yapılan ön çalışmalarda çapraz bağlı homojen ince film yapılar görülmüştür (Kiristi vd., 2014a). Plazma prosesinde reaktöre buharı halinde gönderilen monomer (EDOT), parçalanarak aktif plazma türlerine dönüşmektedir. Radikalik, iyonik vb. plazma türleri substrat yüzeyinde rastgele bir araya gelmektedir (Şekil 4.2). Substrat yüzeyine en yakın yerde EDOT plazma türlerinin iyonizasyon derecesine göre mor renkli plazma parlamaları gözlenmiştir. Plazma polimerizasyonu ile ortaya çıkan kimyasal yapılar; elektropolimerizasyon gibi bilinen metotlarla elde edilen yapılara göre farklılık göstermektedir (Lakshmi vd., 2010).



Şekil 4.2. RF-EDOT plazması ile modifiye olan WO_3'in şematik gösterimi

Plazma modifikasyonunun homojen olarak yapıya katıldığı SEM-EDS haritalama ile ortaya konulmuştur (Şekil 4.3). PEDOT bileşeninin yapıya katılarak inorganik-organik hibrit yapısı oluşturduğu C atomunun yapıda homojen dağılmasıyla anlaşılmaktadır. EDS ile yapılan elementel analizde PEDOT yapısından gelen S ve C atomları hibrit yapısına katılan diğer türler %atomik olarak verilmiştir (Çizelge 4.2).



Şekil 4.3. WO_3-PEDOT hibritinin SEM-EDS haritalaması (ölçek: 10 µm)

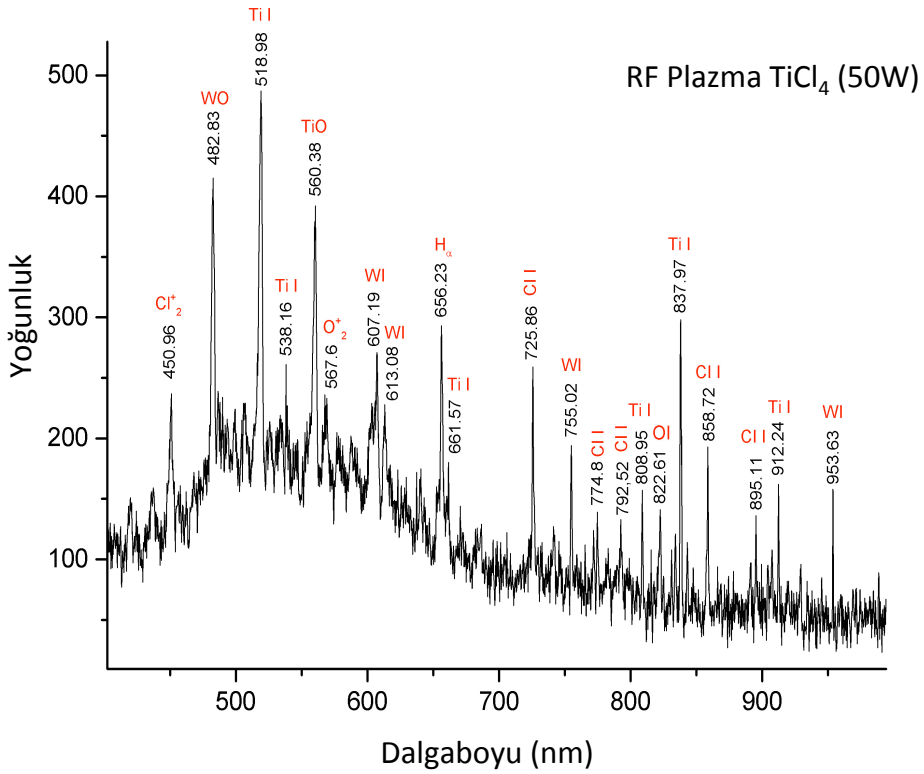
Çizelge 4.2. WO_3-PEDOT hibritinin elementel analizi

WO_3–PEDOT	**% Atomik**
C	22.57
O	62.08
S	0.12
W	15.25

4.1.2. WO_3'in RF-$TiCl_4$ plazması ile modifikasyonu

WO_3'in RF-$TiCl_4$ plazması ile modifikasyonuna ait OES spektrumlarında (Şekil 4.4 ve Çizelge 4.3) TiO türünün baskın yan ürünlerden biri olduğu görülmektedir. Bu durum, Ti bileşenlerinin okside olarak 4.1.'deki reaksiyona göre WO_3 parçacıklarının etrafında kaplandığını göstermektedir (Liu vd., 2011; Kiristi vd., 2014c).

$$TiCl_4 + O_2 \rightarrow TiO_2 + 2Cl_2 \quad (4.1)$$

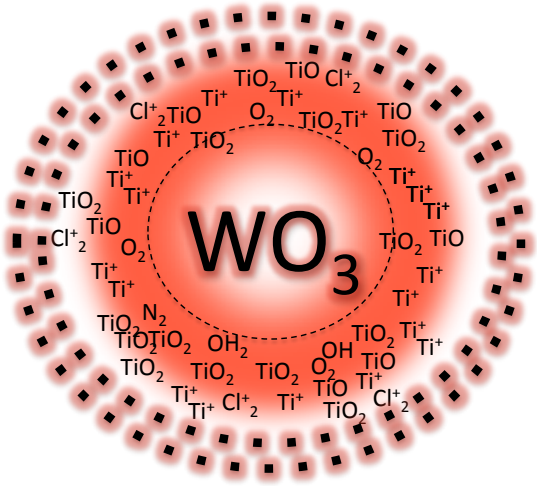


Şekil 4.4. WO_3'in RF-$TiCl_4$ plazması ile modifikasyonun OES spektrumu

Çizelge 4.3. OES spektrumlarında görülen $TiCl_4$ plazma türleri

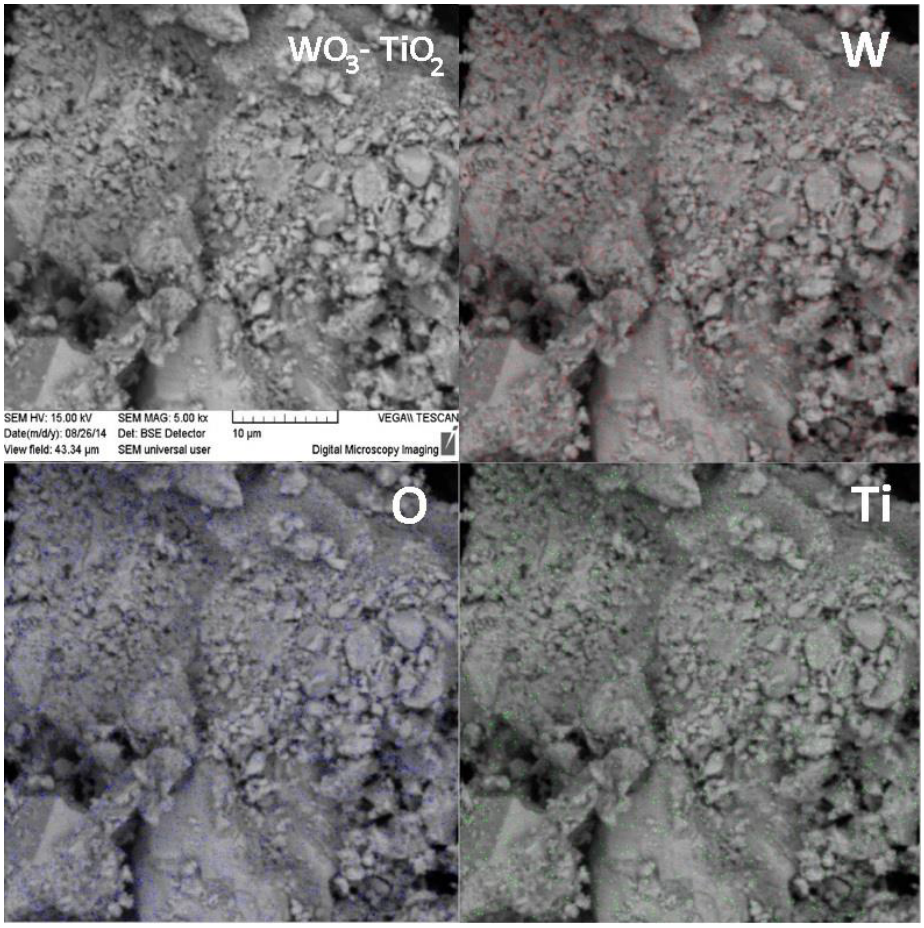
Plazma Türü	**Dalgaboyu (nm)**	**Kaynak**
Ti(I)	518.98; 538.16; 661.57; 808.95; 837.97; 912.24	Nitz vd., 1998; Whaling vd., 1977; Forsberg vd., 1991; Blackwell-Whitehead vd., 2006
TiO	560.38	McIntyre vd., 1971
C(II)	725.86; 774.8; 792.52; 858.72; 895.11	Fuhr 1998; Bengtson vd., 1968; Wiese vd., 1969
CI^+_2	450.96	Malyshev vd., 1998
O^+_2	567.6	Butler vd., 1991
O(I)	822.61 (OI)	Butler vd., 1991
WI	607.19; 613.08; 755.02; 953.63	Laun vd., 1968; Hartog vd., 1987
WO	482.83	Laun vd., 1968
H_α	656.23	Zozom vd., 1987

WO_3'in RF-$TiCl_4$-plazma ile modifikasyonunda kullanılan $TiCl_4$ molekülündeki zayıf van der Waals kuvvetleri molekülün kaynama noktasının düşük olmasına sebep olmaktadır. Bu sayede, $TiCl_4$ molekülü hızla buharlaşmakta ve plazma modifikasyon prosesinde kolayca iyonize olarak, hızla plazma aktif türlerine dönüşmektedir (Şekil 4.4) (Kiristi vd., 2013b). Plazma prosesinde görülen pembemsi plazma rengi, substrat yüzeyinde yoğunlaşmıştır. Bias voltajla elde edilen olası plazma aktif türleri Şekil 4.5'te şematize edilmiştir.



Şekil 4.5. RF-$TiCl_4$ plazması ile modifiye olan WO_3'in şematik gösterimi

Plazma modifikasyonu ile elde edilen WO_3-TiO_2 hibritinin SEM-EDS haritalaması WO_3-TiO_2 (inorganik-inorganik) hibritinin homojen olarak elde edildiğini göstermektedir (Şekil 4.6). Yapılan elementel analize göre Ti bileşenin yapıya atomik olarak %1.1 oranında katıldığı görülmektedir (Çizelge 4.4).



Şekil 4.6. WO_3-TiO_2 hibritinin SEM-EDS haritalaması (ölçek: 10 µm)

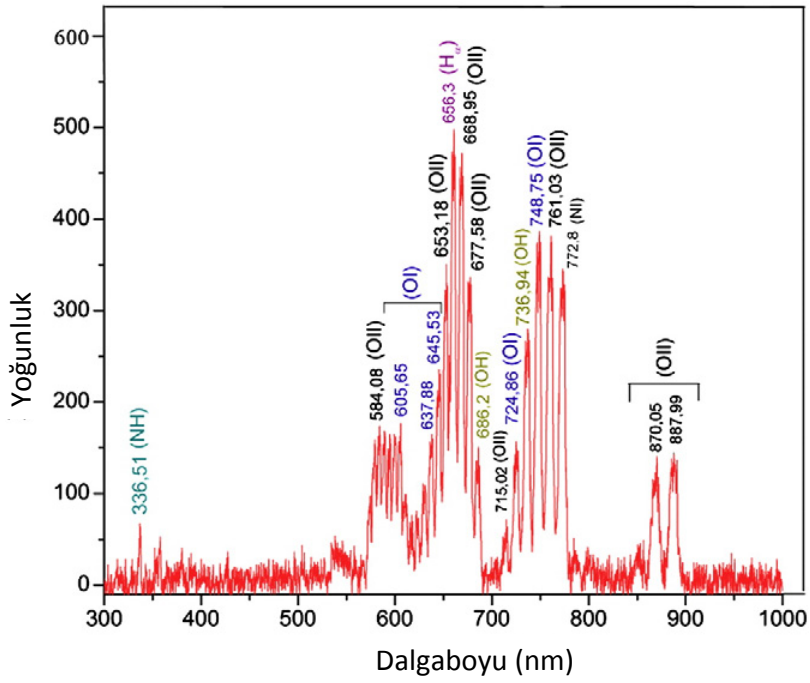
Çizelge 4.4. WO_3-TiO_2 hibritinin elementel analizi

WO_3–TiO_2	**%Atomik**
C	27.0
O	59.4
Ti	1.1
W	11.8
Cl	0.6

4.2. Elektrokromik Cihazı Oluşturan İnce Film Tabakaların Eldesi

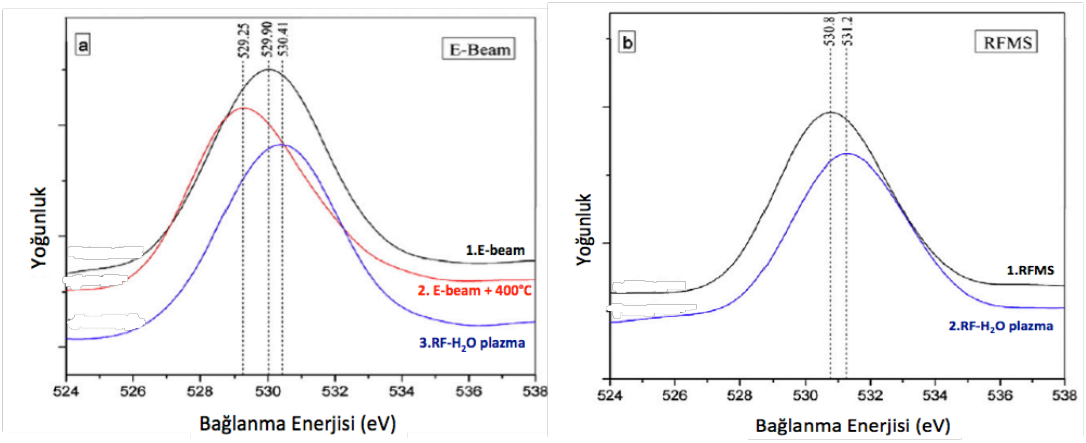
4.2.1. ITO substrat eldesi

Elektrokromik cihaz eldesinin temeli olarak ideal optik ve iletkenlik değerlerine sahip ITO kaplı cam substrat eldesi için çalışmalar yapılmıştır (Kiristi vd., 2014b). Elektrokromik elektrotların elde edildiği ITO cam substratlar RF-magnetron sputtering (RFMS) ve e-beam teknikleri ile elde edilmiş ve film özellikleri kıyaslanmıştır. Ayrıca, elektriksel ve optik özelliklerini geliştirmek için ITO kaplı camların yüzeyi RF-H_2O plazması ile muamele edilmiştir. RF-H_2O plazma modifikasyonu süresince OES ile yapılan ölçümlere göre, ince film yüzeyinde -OH, O(I), O(II), N(I) gibi radikal türler ve iyonlar oluşmuştur (Şekil 4.7). Su plazmasından kaynaklanan H pikleri (H_α: 656 nm, H_β: 486 nm ve H_γ: 434 nm), atmosferden kaynaklanan -NH radikalleri, ayrıca; O(I) uyarılan ancak iyonize olmayan, O(II) iyonize olan oksijen atomu pikleri (sırasıyla, 3p5P–3s5S: 777 nm ve 3p3P–3s5S: 844 nm) gözlenmiştir (Kiristi vd., 2014b).



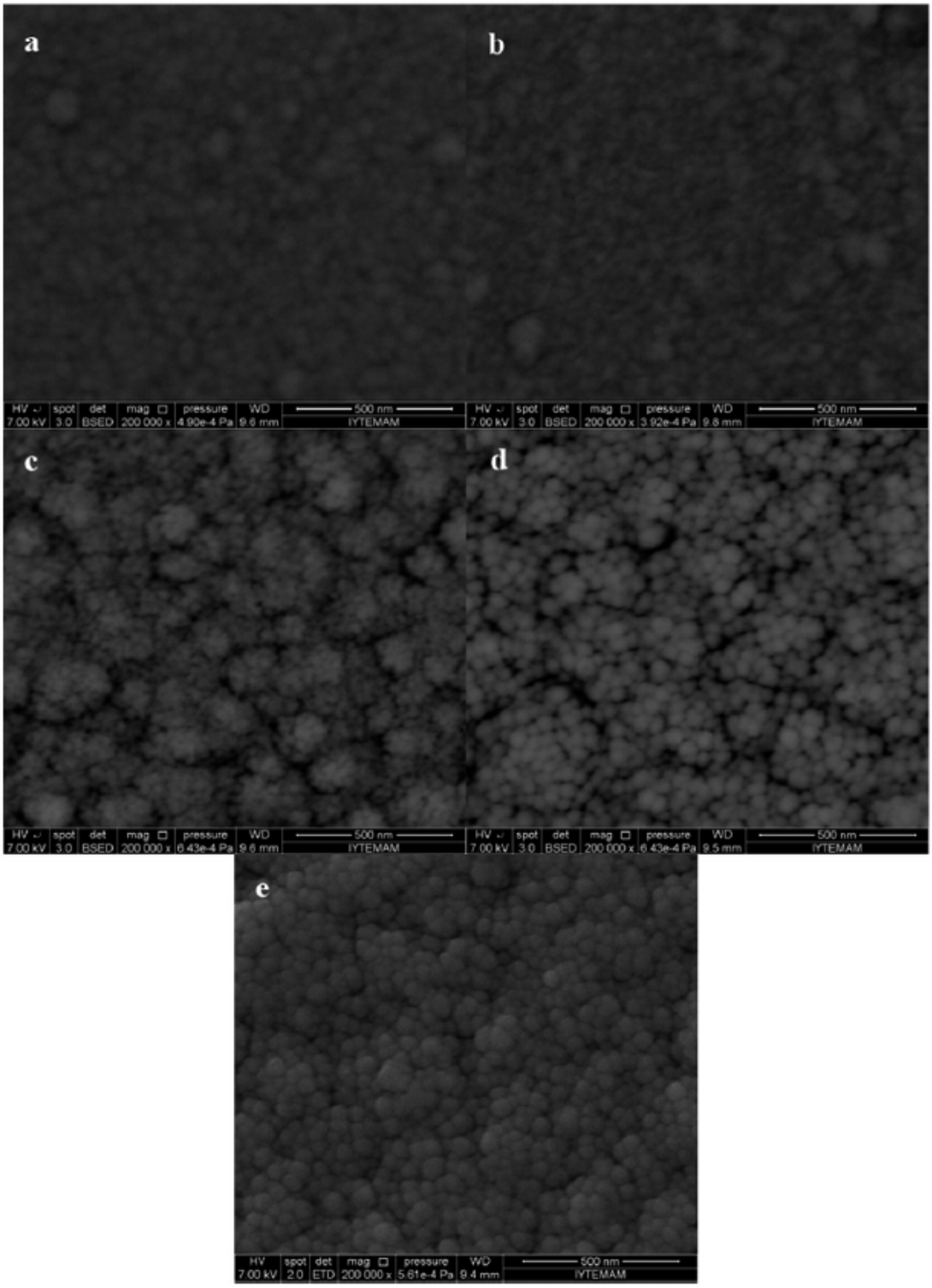
Şekil 4.7. RF-H_2O plazma yüzey modifikasyonunda oluşan reaktif türler

ITO filmlerin RF-H_2O plazma modifikasyonundan sonra XPS ile yapılan yüzey analiz çalışmasında yüzeyde adsorbe olan plazma aktif türler sebebiyle O 1s bölgesinde yaklaşık 0.4 eV 'luk enerji artışı gözlenmiştir (XPS analizinde oksijen türlerinin bağlanma enerjileri için 187.85 eV'daki C 1s pikleri referans alınmıştır). ITO film yapısında bulunan metal (Sn^{4+} ve In^{3+}) oksijen ve metal-OH bağlanma enerjisi yaklaşık 530 eV seviyesinde gözlenmektedir (Kim vd, 2012). E-beam sisteminde elde edilen ITO filmlerin yüzey analizi incelendiğinde, 400°C'de yapılan tavlama işlemi ve rf-H_2O plazma modifikasyonundan sonra oksijen türlerinin kademeli olarak uyarıldığı görülmektedir (Şekil 4.8.a). RFMS ile ince film olarak elde edilen ITO yapısının daha yüksek enerjili bileşenler içerdiği, RF-H_2O plazma modifikasyonu ile oksijen türlerinin bağlanma enerjisinin arttığı görülmektedir (Şekil 4.8.b) (Kiristi vd., 2014b).



Şekil 4.8. ITO filmlerin XPS analizi: (a) E-beam, (b) RFMS

ITO filmlerin karakteristik nano-kürecikli yüzey yapıları SEM analizi ile incelenmiştir (Şekil 4.9). RFMS tekniğinde üretilen yüksek enerjili parçacıkların yüzeye bombardımanı sayesinde nano-kürecikli ince film homojen yapılar oluşmuştur (Şekil 4.9.a ve b). Bu prosesle üretilen ince filmlerin kristalizasyon ve oksidasyonu tavlama işlemine gerek kalmadan gerçekleşmektedir (Ye vd., 2013). E-beam yöntemiyle elde edilen ITO filmlerin yapısını oluşturan nano-küreciklerin boyutunun tavlama işleminden sonra, oksidasyon ve kristalizasyona bağlı olarak arttığı görülmektedir (Şekil 4.9.c,d ve e). ITO film yapısındaki küresel oluşumların elektriksel iletkenlik ve ışık geçirgenliği özelliklerini etkilediği bilinmektedir. Küreciklerin çapı arttıkça, kürecikler arası boşluk azalmakta; ve böylece iletkenlik artmaktadır. Benzer şekilde ışığı absorbe eden türler azalmakta; ışık geçirgenlik değeri artmaktadır (Kiristi vd., 2014b). RF-H_2O plazma modifikasyonundan sonra yüzey yoğunluğu artarak, kürecikler arasındaki boşluklar doldurulmuştur.

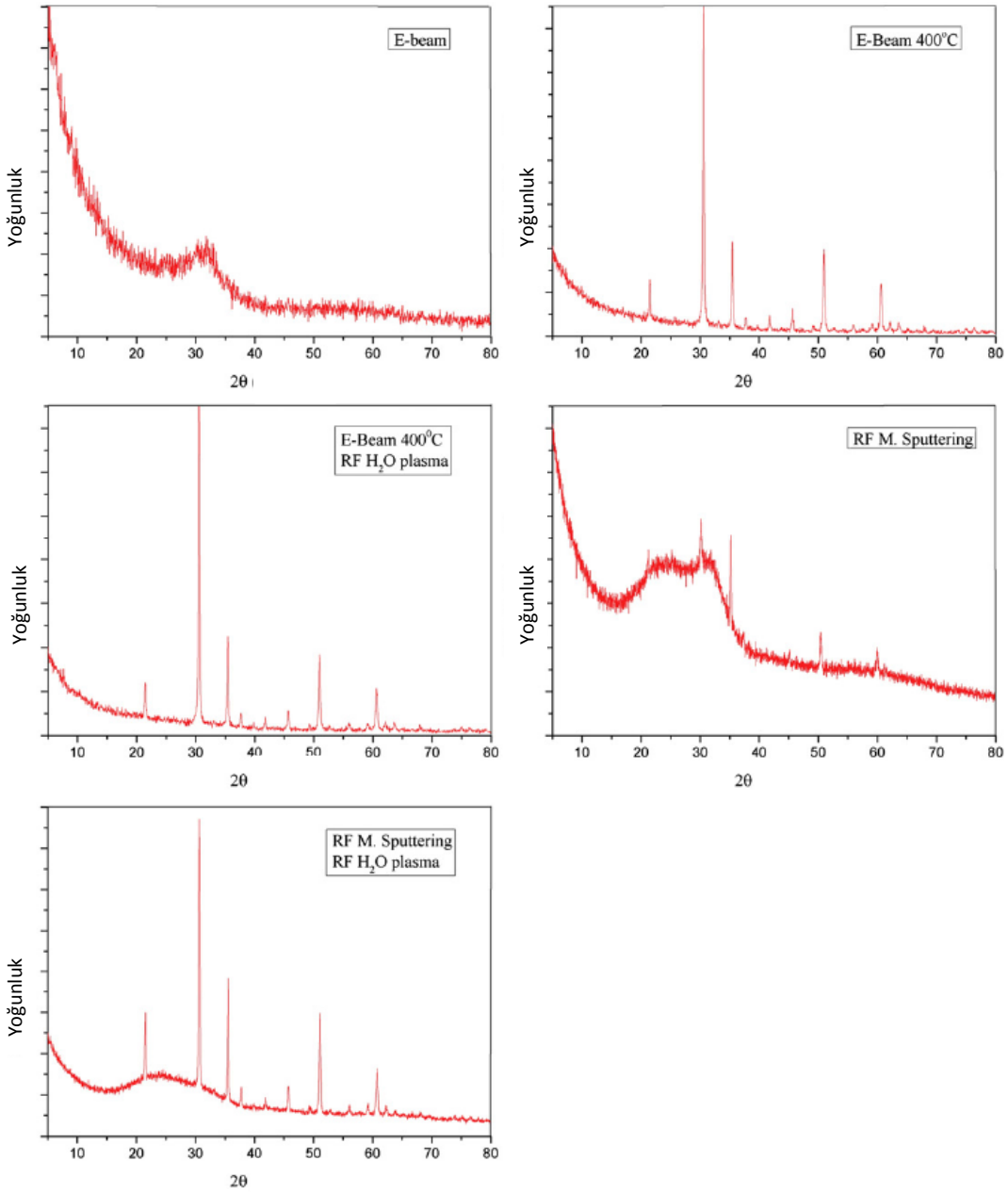


Şekil 4.9. ITO filmlerin SEM analizi: (a) RFMS (b) RFMS + RF-H_2O plazma modifikasyonu, (c) e-beam (d) e-beam + tavlama (400 °C), (e) e-beam + RF-H_2O plazma modifikasyonu (ölçek: 500 nm)

ITO filmlerin kristal yapısı XRD ile incelenmiştir (Şekil 4.10). E-beam ile elde edilen ince filmlerin kristal yapısı incelendiğinde tavlama işlemi sonrası amorf ($In(OH)_3$) yapıdan oksitlenmiş polikristal (In_2O_3) yapıya geçiş olduğu görülmektedir. Kristalin yapı RF-H_2O plazma modifikasyonundan sonra önemli değişiklik göstermemiştir. Ancak, RFMS ile elde edilen ITO filmlerin kristal yapısı RF-H_2O plazma yüzey modifikasyonundan (222) yönünde etkilenmiştir. ITO filmlerin elektriksel iletkenliğinin oksijen boşluklarına ve In_2O_3 kristal kafes yapısındaki Sn atomlarından kaynaklanan elektron akışına bağlı olduğu bilinmektedir (Kiristi vd., 2014b). Yüzey modifikasyonu ile ITO filmlerin iletkenlik özelliklerinde artış gözlenmiştir (Çizelge 4.5).

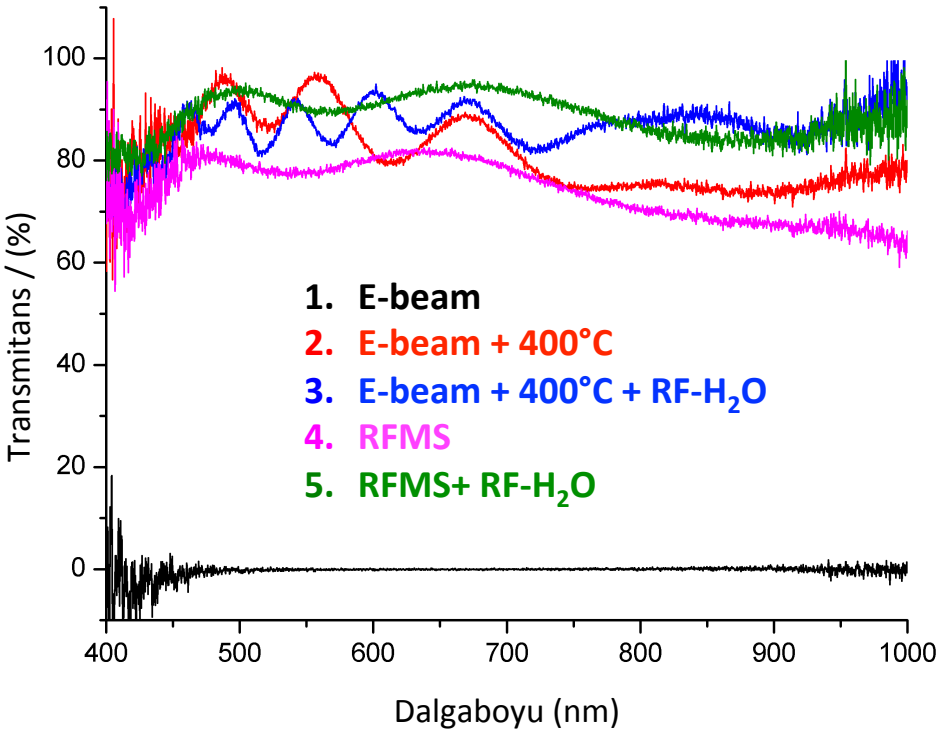
Çizelge 4.5. ITO filmlerin iletkenlik ve optik değerleri

ITO film depozisyon yöntemleri	Direnç (Ω cm)	Transmitans (500 nm, %T)
E-beam	0.08	0
E-beam + tavlama (400 °C)	5.8×10^{-4}	93.7
E-beam + tavlama (400 °C)+ RF- H_2O plazma	5.2×10^{-4}	93.2
RFMS	9.9×10^{-4}	81
RFMS+ RF- H_2O plazma	9.0×10^{-4}	93.4



Şekil 4.10. ITO filmlerin XRD yapısı

ITO filmlerin 400-1000 nm dalgaboyu aralığında optik özellikleri incelendiğinde e-beam ile elde edilen filmlerin tavlama işlemi ile ışık geçirgenlik yüzdesinin (%T) önemli oranda değiştiği; plazma yüzey modifikasyonu ile bir miktar daha geliştirildiği gözlenmektedir. RFMS yöntemi ile elde edilen ITO filmlerin optik özellikleri plazma yüzey modifikasyonu ile önemli oranda artmıştır (Şekil 4.11). 500 nm dalgaboyundaki optik ölçüm değerleri Çizelge 4.5'te verilmiştir.

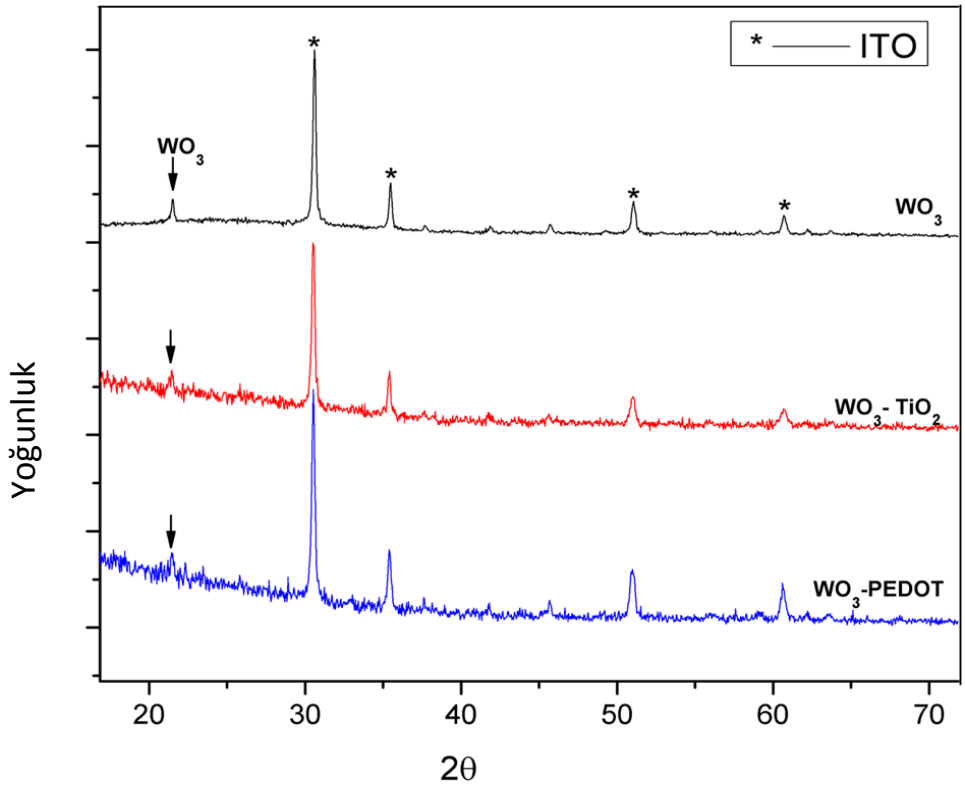


Şekil 4.11. ITO filmlerin ışık geçirgenlik (%T) özellikleri

4.2.2. WO_3 ve hibritlerinin ince film özellikleri

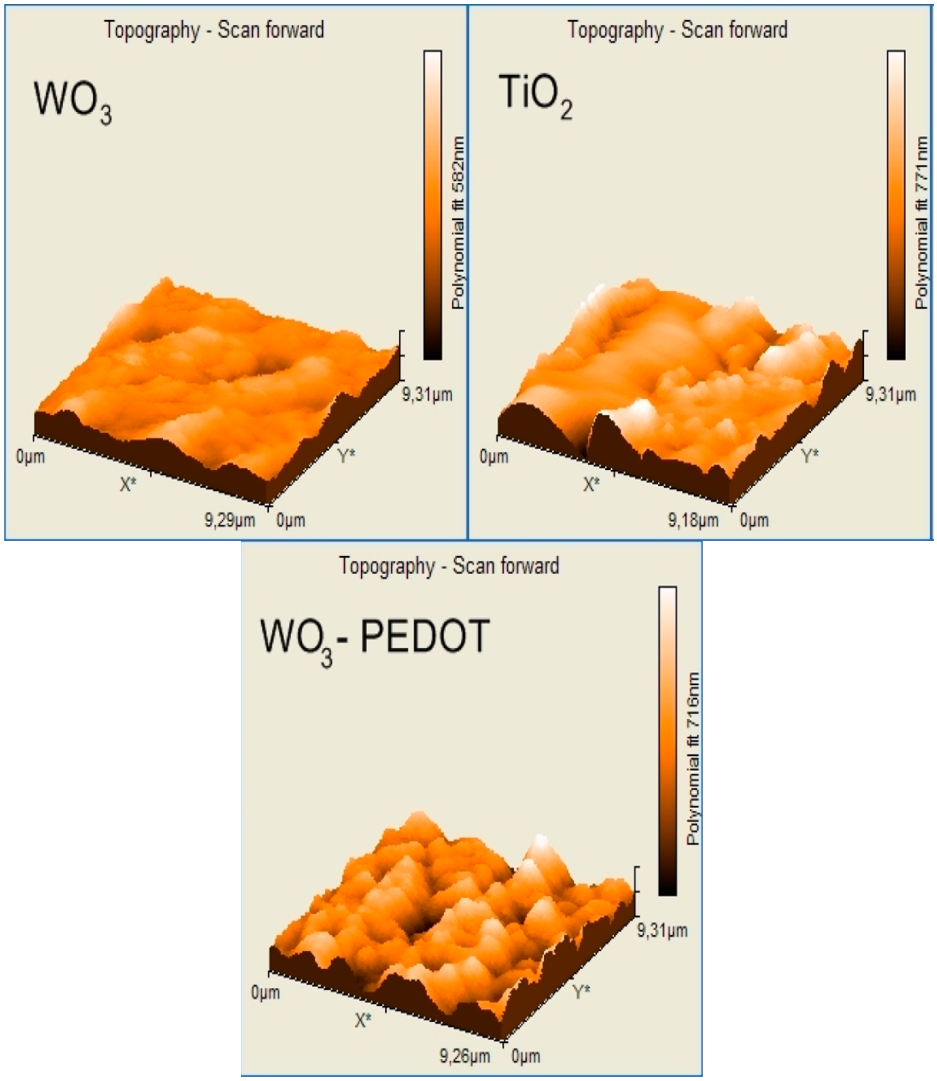
4.2.2.1. Yapısal ve yüzeysel analizler

Elektrotların kristal yapısı kararlılık ve renk verimliliği gibi elektrokromik özellikleri etkileyen önemli bir faktördür (Her, vd., 2014). WO_3 yapısının kristal kafes çekirdek yapısının etrafında kümelenen amorf yapıdan oluştuğu bilinmektedir. Amorf kısım, iç tabakadaki kristal kafes yapısı ve ortamdaki elektrolit ile etkileşim sağlamaktadır. WO_3 yapısında amorf tabakanın artması Li^+ iyonlarının ve elektronların yapıya difüzyonunu artırmaktadır (Meda vd., 2002). Kristalin yapı daha kararlı olması sebebiyle elektrokromik cihazların kararlılığını ve ömrünü artırmaktadır. Bu bakımdan yapıdaki kristallik ve amorfluk derecesinin dengesi önem taşımaktadır (Kamal vd., 2004). WO_3, WO_3-PEDOT ve WO_3-TiO_2 ince filmlerinin XRD spektrumları incelendiğinde 30.5°, 35.4°, 51° ve 60.5° bölgelerinde ITO substrata ait baskın pikler görülmektedir (Şekil 4.12). WO_3 kristal yapısına ait yaklaşık $2\theta \approx 21.5°$ bölgesinde görülen pik (Meda vd., 2002), plazma modifikasyonu ile yapıya katılan bileşenlerden PEDOT (Tsai vd., 2011) ve anataz TiO_2 (Chen vd., 2010) yapıları ile aynı bölgede sinyal vermektedir. Plazma modifikasyonundan sonra, WO_3-PEDOT ve WO_3-TiO_2 yapılarında amorf karakterin arttığı anlaşılmaktadır.



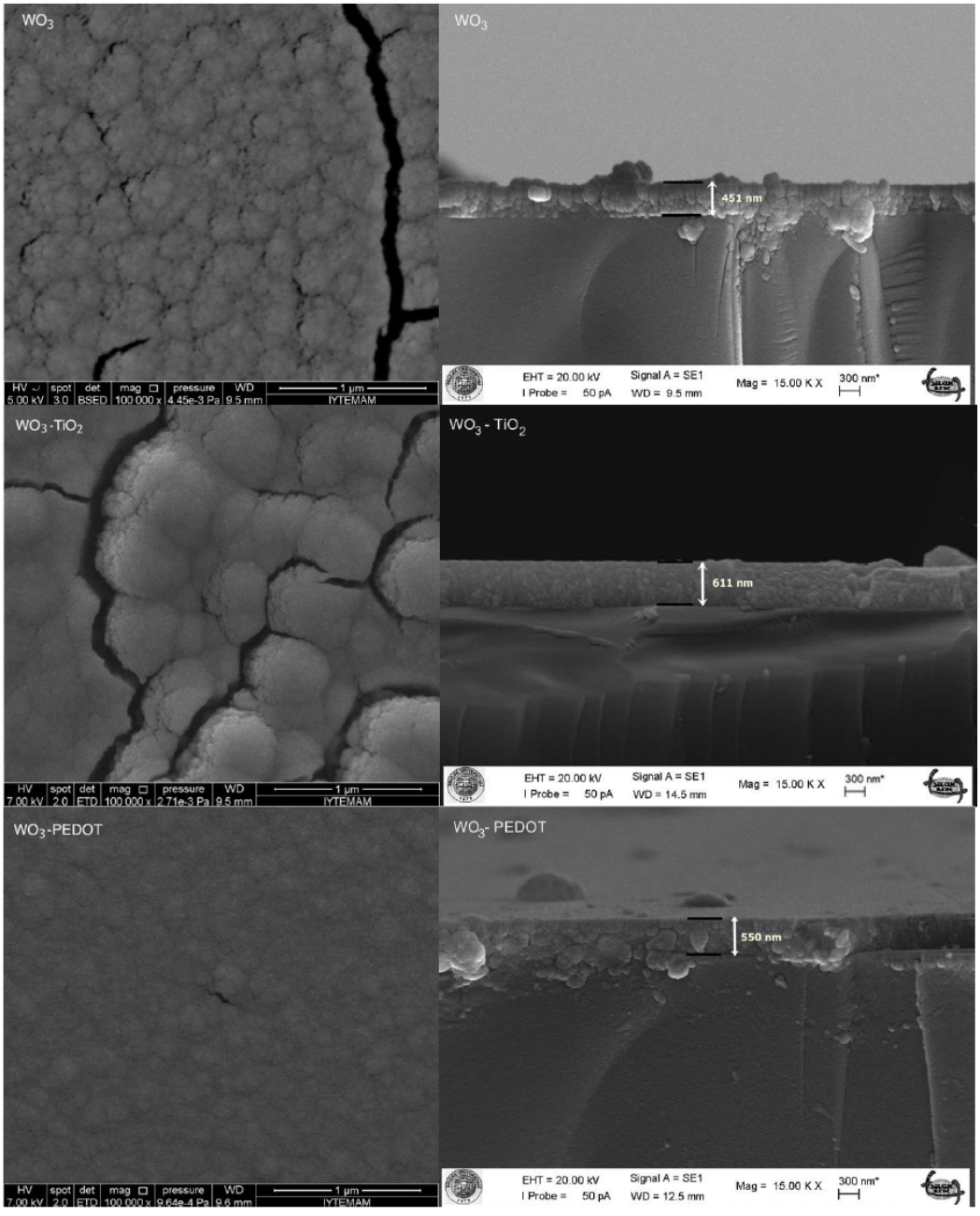
Şekil 4.12. WO_3; WO_3-TiO_2 ve WO_3-PEDOT filmlerinin XRD analizi

AFM ile yapılan yüzey analizlerine göre WO_3-PEDOT ve WO_3-TiO_2 ince filmlerinin yüzey pürüzlülüğü modifiye edilmemiş WO_3 film yapısından daha fazladır (Şekil 4.13). Plazma hibridizasyonu ile yapıya katılan PEDOT ve TiO_2 bileşenleri yüzey yapısını ve yoğunluğunu artırmıştır.



Şekil 4.13. WO_3, WO_3-TiO_2 ve WO_3-PEDOT filmlerinin AFM analizi

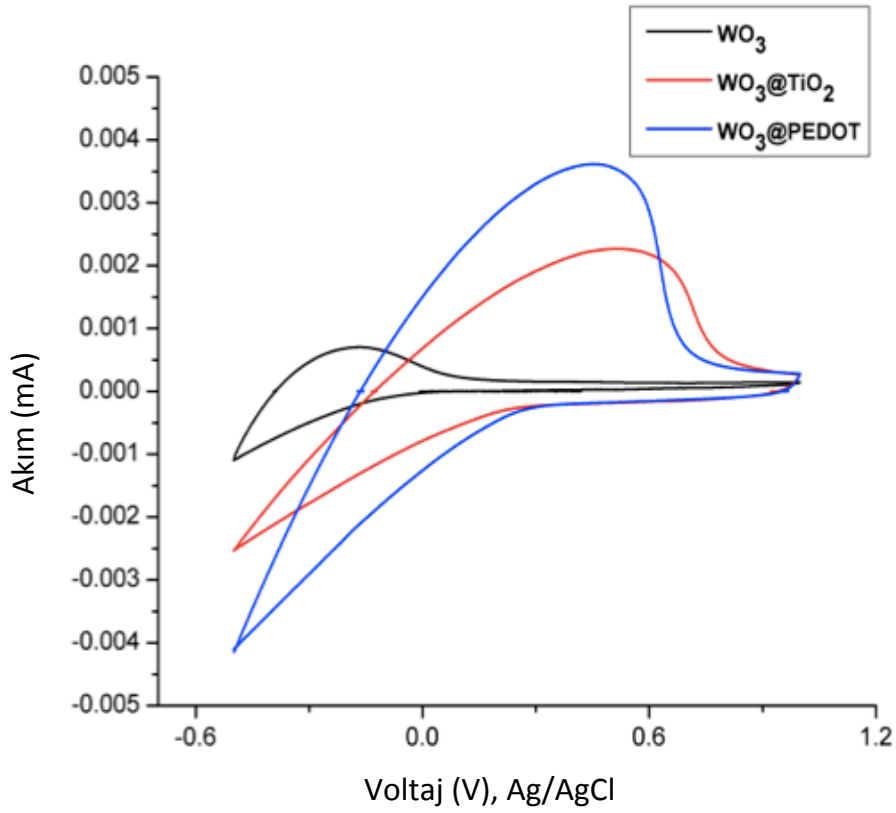
AFM yüzey analizinde görülen benzer özellikler SEM analizi ile de desteklenmiş; ince filmlerin yan kesitinden gerçek film kalınlığı belirlenmiştir (Şekil 4.14). Aynı parametrelerde e-beam sisteminde elde edilen ince filmlerin kalınlıkları WO_3 için 451 nm; WO_3-TiO_2 için 611 nm ve WO_3-PEDOT için 550 nm'dir.



Şekil 4.14. WO_3, WO_3-TiO_2 ve WO_3-PEDOT filmlerinin SEM analizi (ölçek, 10 µm) ve kalınlık tespiti (ölçek 300 nm)

4.2.2.2. Elektrokimyasal analizler

WO_3 ve plazma modifiye edilmiş yapıların döngüsel voltametri ile elektroaktivitesi incelenmiştir. Bunun için elektrotlar $LiClO_4$ (PC, 1 M) elektrolitinde, 50mV/s tarama hızında, (-0.6 V) ile (+1.2 V) potansiyel aralığında çalışılmıştır (Şekil 4.15). Yapısal ve yüzeysel analizler ile elde edilen bulgular elektrokimyasal ölçümlerle de doğrulanmıştır. WO_3-TiO_2 elektrodu (+0.522 V) ve WO_3-PEDOT elektrodunun (+0.573), WO_3 elektrodundan (-0.233 V) daha yüksek elektroaktivite gösterdiği görülmektedir. Plazma modifikasyonu ile elde edilen hibritlerin amorf yapısı ve yüzey pürüzlülüğü Li^+ iyon giriş-çıkış kinetiğini artırmıştır.

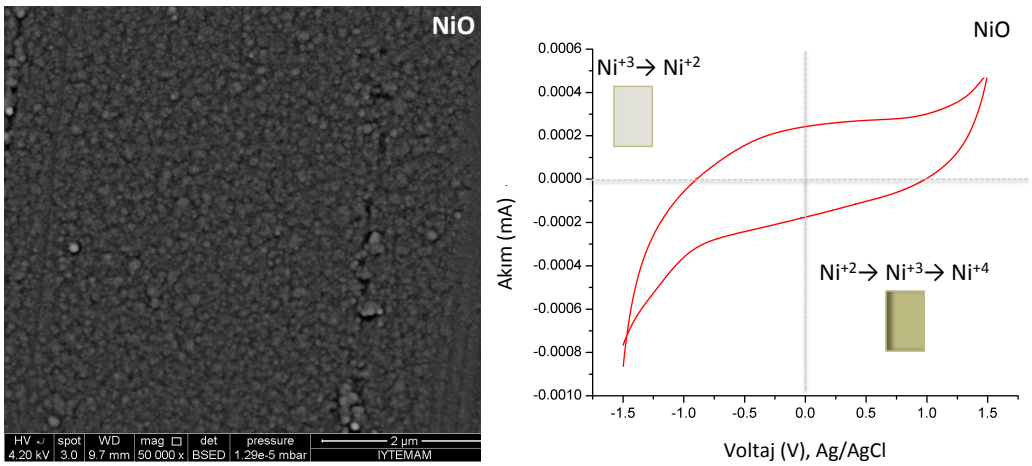


Şekil 4.15. WO_3, WO_3-PEDOT ve WO_3-TiO_2 ince filmlerinin döngüsel voltametrisi (-0.6 ile +1.2 Volt aralığında, tarama hızı 50 mV/sn, referans elektrot Ag/AgCl, karşıt elektrot Pt, 1M $LiClO_4$+PC)

4.2.3. Karşıt elektrot türlerinin ince film özellikleri

4.2.3.1. NiO elektrodu

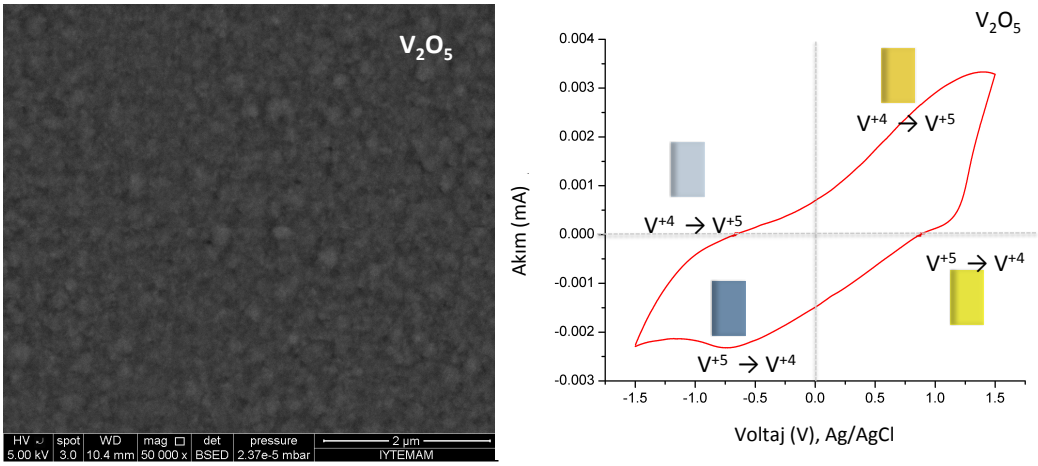
NiO ince filminin $LiClO_4$ + PC elektrolit ortamındaki redoks reaksiyonlarında yapıya ilk önce Li^+ iyonlarının katılarak, kristal yapıda değişiklik yaptığı ve sabitleşen iyon aktif bölgelere iyon giriş-çıkış reaksiyonlarının devam ettiği belirtilmiştir (Passerini vd., 1990). NiO ince filminin, 50.000X büyütmedeki SEM görüntüsünde, önceki çalışmalarda gösterildiği gibi (Pereira vd., 2014), redoks reaksiyonu döngüleri için faydalı olan pürüzlü, iri tanecikli bir yapıda olduğu görülmektedir (Şekil 4.16). NiO'in döngüsel voltametrisinde tersinirlik göstermesine rağmen kristal yapısındaki enerji bariyeri sebebiyle diğer ince film yapılara göre daha düşük elektroaktiviteye sahip olduğu görülmektedir. NiO yapısındaki elektrokromik kahverengin görüldüğü anodik taramadaki oksidasyon: $Ni^{+2} \rightarrow Ni^{+3} \rightarrow Ni^{+4}$ ile saydam rengin görüldüğü katodik taramadaki indirgenme: $Ni^{+3} \rightarrow Ni^{+2}$ reaksiyonları ile ilgilidir (Granqvist, 1995; Pereira vd., 2014) (Şekil 4.16).



Şekil 4.16. NiO elektrodunun SEM görüntüsü (ölçek, 2 µm) ve döngüsel voltametrisi (±1.5 V, tarama hızı 50 mV/sn, referans elektrot Ag/AgCl, karşıt elektrot Pt, 1 M $LiClO_4$+PC)

4.2.3.2. V_2O_5 elektrodu

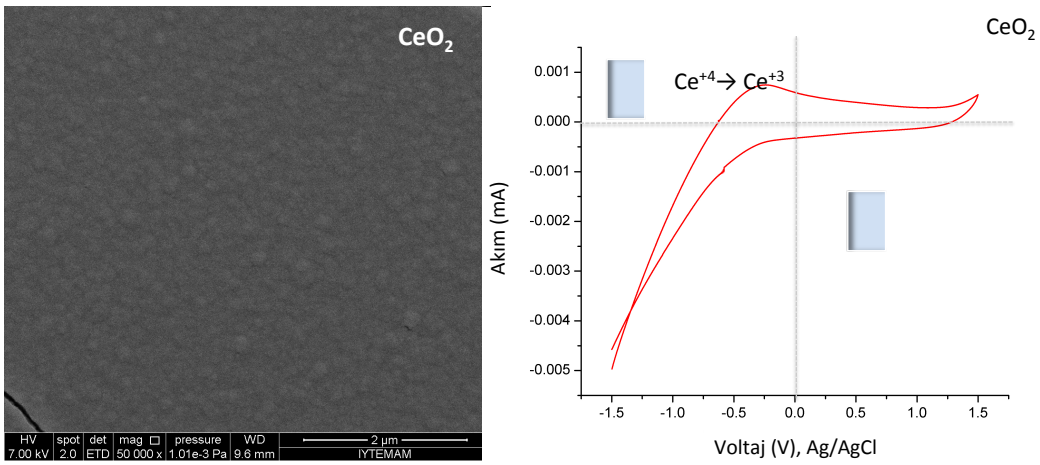
E-beam yöntemiyle yaklaşık 300°C'de depozisyonu yapılan V_2O_5 ince filmleri açık sarı renkte elde edilmiştir. 200°C'nin üstünde yapılan V_2O_5 ince film depozisyonlarında polikristalin yapıların elde edildiği bilinmektedir (Benmoussa, vd., 2002; Beke, 2011). 50.000X büyütmedeki SEM görüntüsünden homojen ve pürüzlü bir yapıya sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.17). Önceki çalışmalarla benzerlik gösteren V_2O_5 ince film yapısına ait döngüsel voltametrinin tersinir redoks reaksiyonlarına birden fazla renk geçişleri eşlik etmektedir (Benmoussa, vd., 2002; Ottaviano vd., 2004). İndirgenme reaksiyonlarında önce bir kısım V^{+5}, V^{+4} iyonuna indirgenmekte; yapıda kalan V^{+5} iyonu ikinci defa indirgenmektedir (Şekil 4.17). Aynı durum yükseltgenme pikleri için de geçerli olup; ardışık ikili indirgenme ve yükseltgenmenin V_2O_5 yapısı için karakteristik olduğu önceki çalışmalarda da görülmektedir (Benmoussa, vd., 2002). V_2O_5 ince filminin +0.8 V'ta koyu sarı; -0.6 V'ta ise mavi-gri olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.17. V_2O_5 elektrodunun SEM görüntüsü (ölçek, 2 µm) ve döngüsel voltametrisi (±1.5 V, tarama hızı 50 mV/sn, referans elektrot Ag/AgCl, karşıt elektrot Pt, 1M $LiClO_4$+PC)

4.2.3.3. CeO_2 elektrodu

Negatif ve pozitif voltajda optik olarak pasif özellik gösteren CeO_2 elektrodunun döngüsel voltametrisinde redoks reaksiyonlarına ait (Ce^{+4}/Ce^{+3}) tersinirliğinin düşük olduğu görülmektedir (Melchionna vd., 2014). Kübik CeO_2 yapısındaki boşlukların (≈1.02 Å), Li^+ iyonlarının çapından (≈0.6 Å) daha büyük olduğu; ve bu durumun iyon difüzyonunda engel oluşturduğu bilinmektedir (Baudry vd., 1990; Bhosale vd., 2009). Bu sebeple Şekil 4.18'de CeO_2 elektrodu için tersinirliği çok düşük olan indirgenme reaksiyonu ($Ce^{+4} \rightarrow Ce^{+3}$) görülmektedir. CeO_2 ince filminin SEM görüntüsü incelendiğinde küçük çaplı tanecikli yapılar görülmektedir (Şekil 4.18). Tanecik sayısının artmasıyla yüzey yapısındaki enerji kaybının olduğu boşluklar da artmakta; böylece tersinir elektroaktivite azalmaktadır (Bhosale vd., 2009). CeO_2 yapısının döngüsel voltametrisinin eğrisi altında kalan alan aktif yük miktarını vermektedir. Buna göre elektrokromik cihazda optik olarak pasif olan CeO_2 elektrodunun iyon depolayıcı özelliğinin NiO ve V_2O_5 elektrotlarından daha iyi olduğu anlaşılmaktadır (Bhosale vd., 2009).

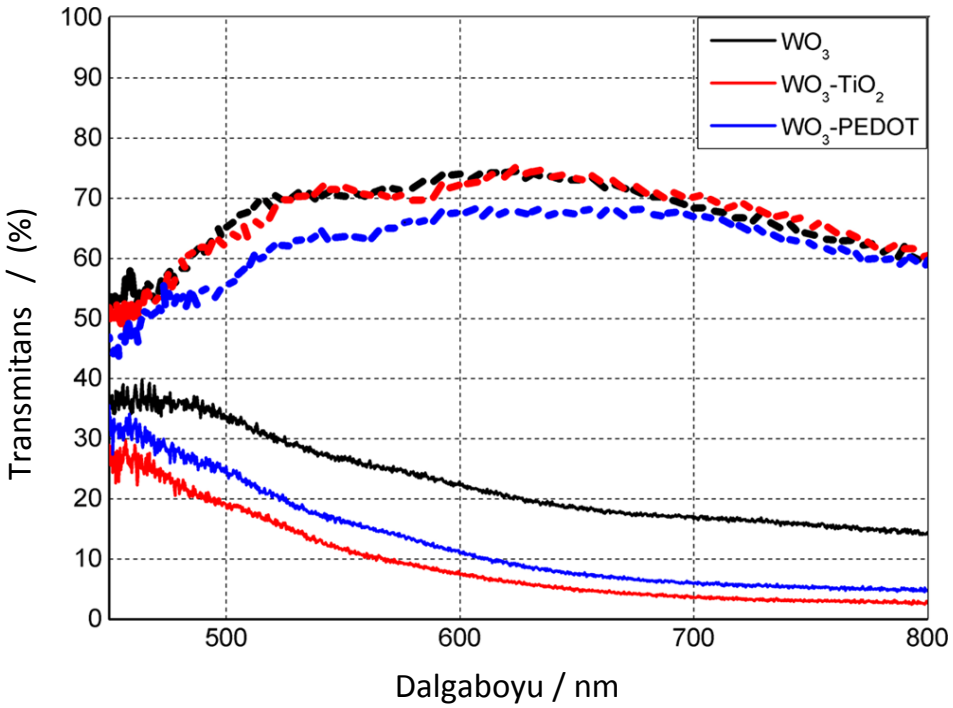


Şekil 4.18. CeO_2 elektrodunun SEM görüntüsü (ölçek, 2 µm) ve döngüsel voltametrisi (±1.5 V, tarama hızı 50 mV/sn, referans elektrot Ag/AgCl, karşıt elektrot Pt, 1M $LiClO_4$+PC)

4.3. Plazma-Hibrit Malzemelerin Elektrokromik Özelliklere Etkisi

4.3.1. Optik özelliklerin incelenmesi

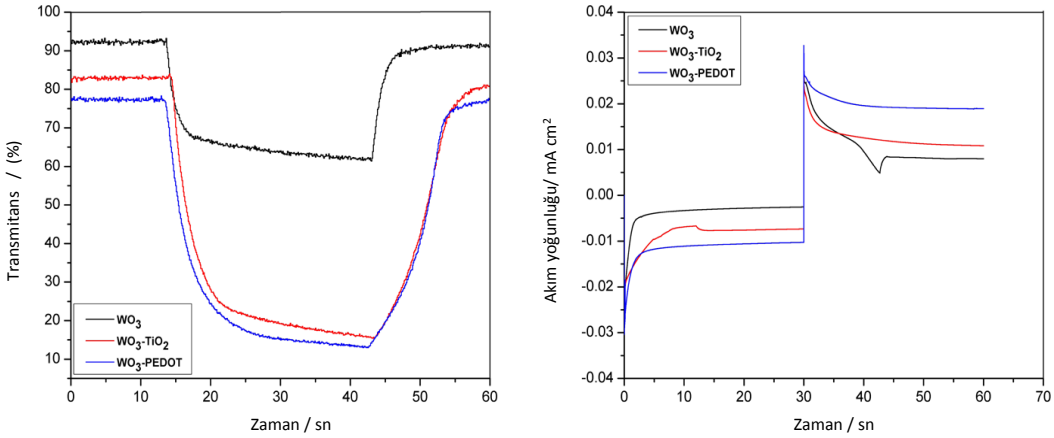
WO_3, WO_3–TiO_2, ve WO_3–PEDOT elektrotları ile hazırlanan katı elektrokromik cihazların yüzde transmitans (%T) değerleri ± 3.0 V olmak üzere sabit voltaj uygulanarak ölçülmüştür (Şekil 4.19). Hibrit elektrokromik cihazların transmitans varyansları (%ΔT) negatif voltajdaki renklenmiş (- 3V, $\%T_r$) ve pozitif voltajdaki sönümlenmiş (+3V, $\%T_s$) değerleri belirlenerek hesaplanmıştır. Transmitans varyansları WO_3–TiO_2 için %66.86 ve WO_3–PEDOT için %60.03 olarak elde edilmiştir (dalgaboyu: 700 nm). Bu değerler %50.73 transmitans varyansı gösteren WO_3 elektrokromik cihazından daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 4.19. Hibrit elektrokromik cihazların optik özellikleri (çalışma elektrotları WO_3, WO_3–TiO_2, ve WO_3–PEDOT; karşıt elektrot ITO; PMMA bazlı elektrolit; uygulanan voltaj: ±3V)

4.3.2. Renk değiştirme hızı

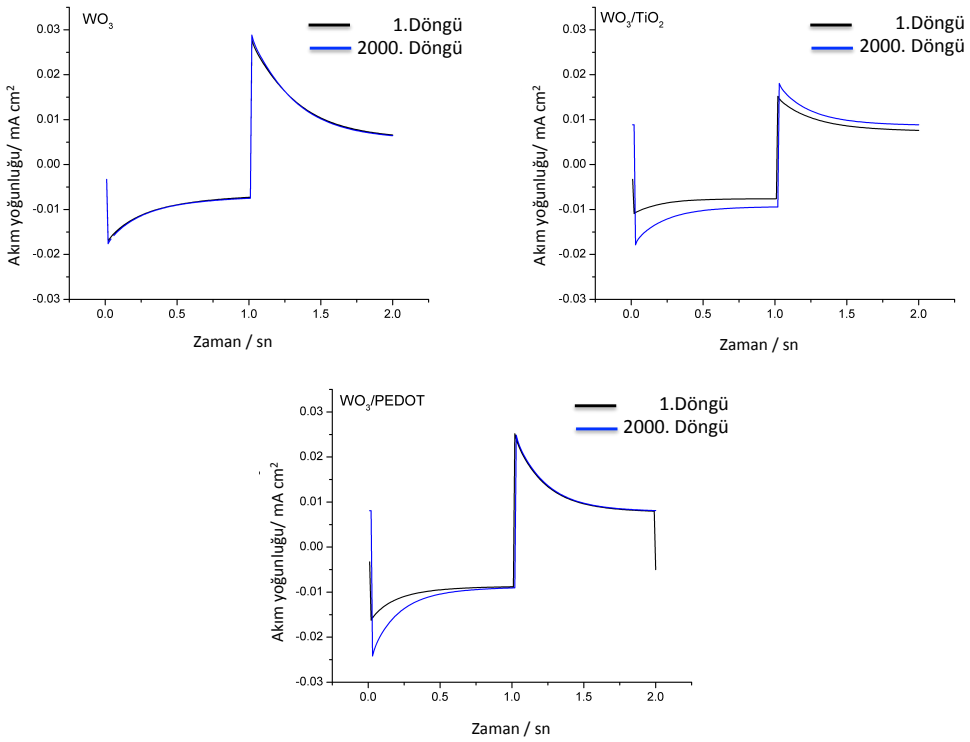
Plazma-hibrit elektrokromik cihazların renklenme/sönümlenme hızını belirleyebilmek için 30 sn sürede uygulanan her bir voltaja (± 3.0 V) karşılık, dalgaboyu 700 nm'de transmitans değerleri (%T) eş-zamanlı ölçülmüştür (Şekil 4.20). Elektrokromik cihazlarının sönümlenmiş durumdan renkli duruma geçme süreleri WO_3–TiO_2 için 1.4 sn ve WO_3–PEDOT için 1.5 sn olarak bulunmuştur. Uygulanan pozitif voltajda sönük durumdan renkli duruma geçme süresinin daha uzun olduğu görülmüş; WO_3–TiO_2 için 10.1 sn ve WO_3–PEDOT için 9.5 sn olarak ölçülmüştür. WO_3 elektrokromik cihazının renklenme süresinin 13.3 sn; sönümlenme süresinin 6.7 sn olduğu görülmüştür. Renklenme hızındaki bu farklılıkların elektrokromik elektrotların kristal yapısı ve yüzey yapısından kaynaklanan elektron giriş-çıkış kinetiği ile ilgili olduğu sonucuna varılmaktadır (Liang vd., 2013). Hibrit elektrotlarda gerçekleşen renklenme mekanizmasında Li^+ iyon ve elektronlarının difüzyon hızının daha hızlı olduğu; ancak sönümlenirken gerçekleşen yükseltgenme esnasında amorf yapı ile etkileşen Li^+ iyon ve elektronlarının daha zor ayrıştığı anlaşılmaktadır. Daha düzgün kristal yapıya ve daha az yüzey pürüzlülüğüne sahip WO_3 elektrodunun ise renklenme/sönümlenme sürelerinin birbirine daha yakın olduğu görülmektedir. Ancak daha az yüzey pürüzlülüğü daha az Li^+ iyon ve elektronları ile etkileşime sebep olmakta ve renklenme süresi hibrit elektrotlardan daha yavaş gerçekleşmektedir (Kiristi vd., 2014c).



Şekil 4.20. Hibrit elektrokromik cihazların renklenme/sönümlenme hızı (çalışma elektrotları WO_3, WO_3–TiO_2, ve WO_3–PEDOT; karşıt elektrot ITO; PMMA bazlı elektrolit; uygulanan voltaj ±3V; %T değerleri 700 nm dalgaboyunda alınmıştır)

4.3.3. Renk değiştirme kararlılığı

Katı elektrokromik cihazların renk değiştirme kararlılığı kronoamperometrik karakterizasyonlarla 2000 döngü ile ölçülmüştür (Şekil 4.21). Ömür testi yapılırken kristalin değeri en fazla olan WO_3 hibrit, elektrokromik cihazlardan daha kararlı elektrokimyasal pikler vermiştir. Bu durumun amorf yapıdaki hibrit elektrotların değişken elektron aktif bölgeleri sebebiyle oluştuğu anlaşılmaktadır (Vuong vd., 2013).



Şekil 4.21. Hibrit elektrokromik katı cihazların renk değiştirme kararlılığı (çalışma elektrotları: WO_3, WO_3–TiO_2, ve WO_3–PEDOT; karşıt elektrot ITO; PMMA bazlı jel elektrolit; uygulanan voltaj ±3V; 2000 döngü)

4.3.4. Renk verimliliği

Elektrokromik katı cihazların renklenme verimlilikleri (η), uygulanan voltajla 15 cm^2'lik yapıya giren-çıkan yük miktarı (q) ile belirli dalgaboyunda (700 nm) okunan %ΔT değerlerinin logaritmasına bölünmesiyle hesaplanmıştır (Thakur vd., 2012). Renk verimliliği, dalgaboyunun bir fonksiyonu olup; yapıya giren yük miktarına göre değişen optik özellikler esas alınır (Çizelge 4.6). Renk verimliliği, yüzey özelliklerinde belirleyici olan ince film hazırlama tekniklerine göre farklılık göstermektedir (Granvqvist, 1993). Yüzey pürüzlülüğü elektrokimyasal aktiviteyi değiştirmektedir (Granvqvist, 1993). Çizelge 4.6'da verilen değerlere göre WO_3–TiO_2 elektrokromik cihazının renk verimliliğinin WO_3 cihazından yaklaşık dört kat daha fazla olduğu görülmektedir (WO_3–PEDOT iki kat daha fazla verimlilik değerine sahiptir).

Çizelge 4.6. Elektrokromik katı cihazların verimlilik değerleri (dalga boyu:700 nm)

Katot	**$\%T_s$**	**$\%T_r$**	**q ($mC\ cm^{-2}$)**	**η ($cm^2\ C^{-1}$)**	**$t_{s\ (sn)}$**	**$t_{r\ (sn)}$**
WO_3	68.41	17.68	27.01	21.48	13.3	6.7
WO_3–TiO_2	70.49	3.63	15.11	85.88	1.4	10.1
WO_3–PEDOT	66.53	6.03	25.24	41.6	1.5	9.5

4.4. Jel Elektrolit Türlerinin Elektrokromik Cihaz Özelliklerine Etkisi

Farklı jel elektrolitlerin etkisinin incelendiği elektrokromik sistemlerde, WO_3 elektrodunun (katot) indirgenme ve NiO elektrodunun (anot) yükseltgenme reaksiyonları eş zamanlı olarak aşağıdaki reaksiyonlara göre gerçekleşmiştir (4.2). Gerçekleşen eş zamanlı reaksiyonlar sebebiyle negatif potansiyelde tamamen koyu renk; pozitif potansiyelde ise tamamen açık renk gözlenmiştir (Şekil 4.22).

Renklenme

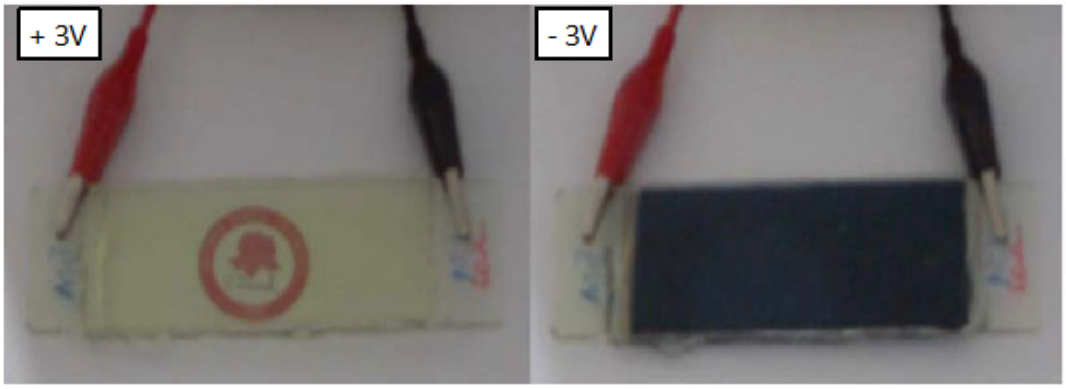
$$Li_xNiO \rightarrow NiO + xLi^+ + e^- \quad \text{(yükseltgenme)}$$

$$WO_3 + xLi^+ + e^- \rightarrow Li_x WO_3 \quad \text{(indirgenme)}$$

Sönümlenme

$$NiO + xLi^+ + e^- \rightarrow Li_xNiO \quad \text{(indirgenme)}$$

$$Li_x WO_3 \rightarrow xLi^+ + e^- + WO_3 \quad \text{(yükseltgenme)} \quad (4.2)$$



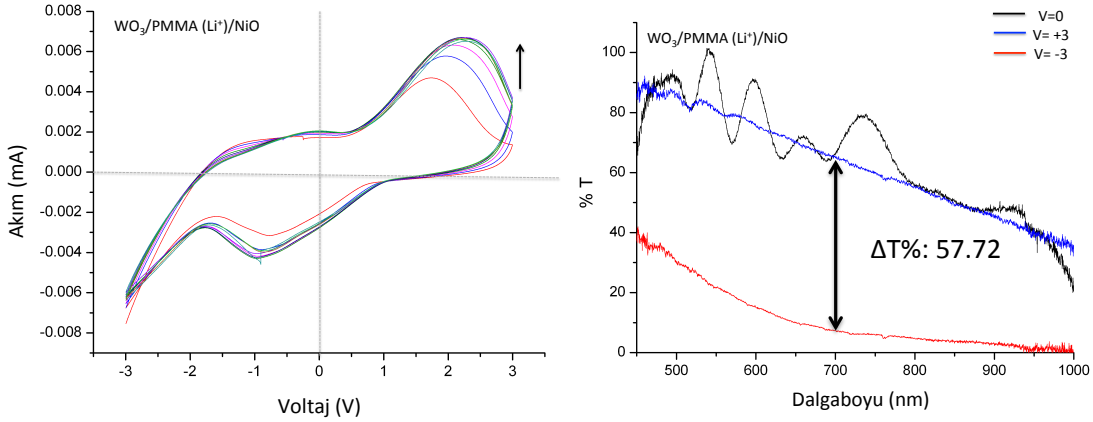
Şekil 4.22. WO_3/PMMA (Li^+)/NiO elektrokromik sisteminin ±3 V'taki görüntüsü

Temel olarak eşitlik (4.2)'deki redoks reaksiyonları sonucu gerçekleşen elektrokromik olayda aynı elektrotların ve aynı oranlarda $LiClO_4$ tuzu kullanılmasına rağmen; farklı elektrolitlerin kullanılmasıyla elektrokimyasal ve optik özellikler de farklılıklar göstermiştir. Kullanılan polimerik matrisin yapısı iyonik iletkenlik ve elektrokimyasal kararlılık açısından son derece önemlidir.

Jel elektrolitin elektrik iletkenliği iyonların sayısına, büyüklüğüne, yüküne bağlı olduğu gibi, polimer matrisin zincir hareketliliği ve iyon serbestliği sağlaması ile de ilgilidir (Ko vd., 2010). Yapılan ölçümlerde iletkenlikler, PMMA esaslı jel elektrolit için 2.28×10^{-3} S/cm ; CMC esaslı jel elektrolit 2.05×10^{-4} S/cm ve PAMPSA esaslı jel elektrolit için 4.12×10^{-4} S/cm olarak bulunmuştur. Yapısındaki sülfon grupları sebebiyle proton ileten bir iyonomer olan PAMPSA esaslı elektrolitte iletkenliği artırmak için katkılanan Li^{+} iyonu ile etkileştiği düşünülmektedir (Gürakın, 2012). Tez çalışmasında kullanılan jel elektrolitlerin iletkenliğinin bir elektrokromik cihazı tersinir ve sürekli olarak renklendirebilecek değerlerde olduğu görülmektedir (Thakur vd., 2012).

4.4.1. PMMA bazlı elektrolitin kullanıldığı sistem

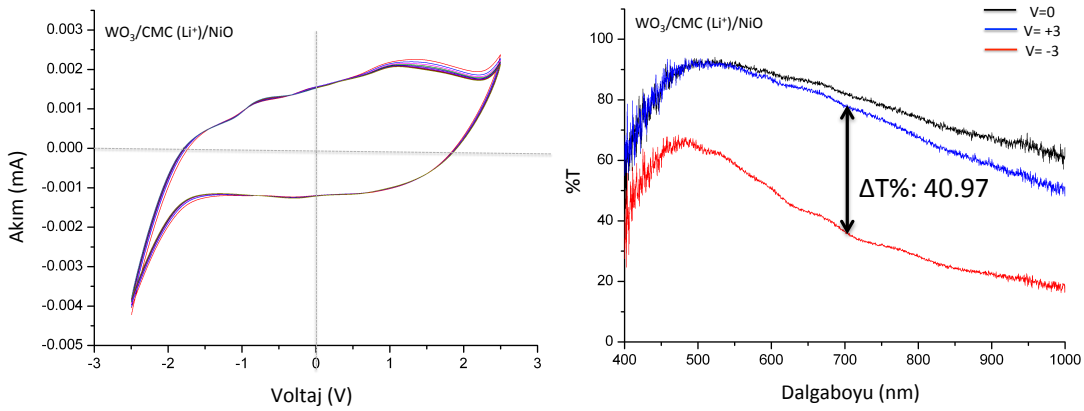
PMMA bazlı elektrolitin kullanıldığı katı cihaz sisteminde görülen yüksek akım değerleri, PMMA matrisinin Li^{+} iyon hareketliliği için daha elverişli olduğunu göstermektedir. Döngü sayısı arttıkça akımın da kademeli olarak artması amorf polimerik PMMA yapısında bulunan oksijen atomundaki serbest elektron çiftlerinin Li^{+} iyonlarıyla etkileşmesi sebebiyle olduğu söylenebilir (Thakur vd., 2012). Bu komplekslerin geçici polarizasyon sebebiyle akım değerlerini artırdığı anlaşılmaktadır. Anodik bölgedeki döngülerin bitiminde yapıya katılan yüklerin Ni^{+2}/Ni^{+3} ve Ni^{+3}/Ni^{+4} arasındaki yük transferinden kaynaklandığı bilinmektedir (Pereira vd., 2014). PMMA bazlı elektrolitin kullanıldığı sistemde elektrokromik cihazdaki indirgenme (-1 V) ve yükseltgenme pikleri (+2 V) daha belirgin görünmekte ve önceki çalışmalarla benzerlik göstermektedir (Şekil 4.23) (Wang, vd., 2015). Optik özelliklerin incelenmesinde (dalgaboyu: 700 nm) cihazın başlangıç durumundaki ışık geçirgenliği ($\%T_0$; V=0), ≈%70 olup; PMMA bazlı elektrolitin cihazın optik özelliklerini baskılayıcı etkisinin düşük olduğunu göstermektedir. WO_3 ve NiO'in eş zamanlı renklenmesiyle ($\%T_r$: %7.26; V= -3) koyu mavi-lacivert renge dönen cihaz düşük transmitans değeri göstermiştir. WO_3'ün oksidasyonu ve NiO indirgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği pozitif voltajda saydamlaşma gerçekleşmiştir ($\%T_r$: 64.98; V= -3) (Şekil 4.23). PMMA bazlı sistemdeki yüksek renklenme verimliliği (η), 49.57 cm^2/C olarak bulunmuştur.



Şekil 4.23. WO_3/PMMA(Li^+)/NiO elektrokromik sisteminin döngüsel voltametrisi ve optik ölçümleri (10 döngü, ±3 V, karşıt ve referans elektrot NiO, tarama hızı: 50 mV/s)

4.4.2. CMC bazlı elektrolitin kullanıldığı sistem

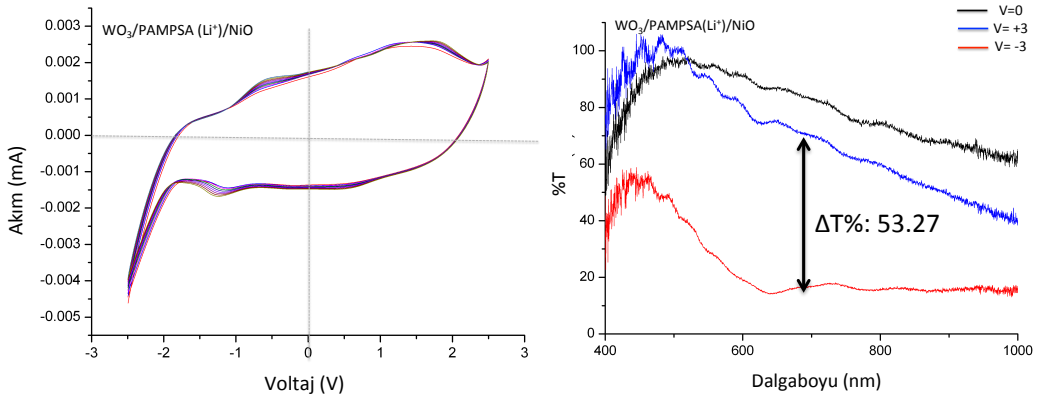
CMC bazlı elektrolitin kullanıldığı sistemde elektroaktivitenin PMMA bazlı sistemden daha düşük olmasına rağmen; elektrokimyasal döngülerdeki kararlılığın daha sabit olduğu görülmektedir. Elektrokimyasal kararlılık yapıdaki kristalin özelliklerin daha fazla olduğu; bu sebeple iyon giriş-çıkış bölgelerinin sabit ve tersinir olduğunu göstermektedir. CMC elektrolitinin kullanıldığı sistemde fazla belirgin olmayan indirgenme (-0.4 V) ve yükseltgenme (0.6 V) pikleri ile cihazda tersinir renklenme görülmüştür (Şekil 4.24). Optik özellikler incelendiğinde (dalgaboyu: 700 nm) cihazın başlangıç durumundaki ışık geçirgenliği (%T_0; V=0), ≈%80 olup; cihazın optik özellikleri için oldukça verimlidir. Renklenmenin olduğu negatif potansiyelde %36.6'lık transmitans değeri görülmüştür. Bu değer en düşük verimdeki renklenme seviyesini göstermektedir. Ancak pozitif voltajda %77.57 değeri ile yüksek transmitans değerine ulaşılmıştır (Şekil 4.24). Bu sonuca göre, CMC'nin Li^+ iyonlarının elektrotlara iletilmesini kısmen engellediği; ancak oksidasyon reaksiyonundaki iyonik türlerin transferini kolaylaştırdığı anlaşılmaktadır. CMC bazlı sistemdeki yüksek renklenme verimliliği (η), 49.57 cm^2/C olarak bulunmuştur.



Şekil 4.24. WO_3/CMC (Li^+)/NiO elektrokromik sisteminin döngüsel voltametrisi ve optik ölçümleri (10 döngü, ±3 V, karşıt ve referans elektrot NiO, tarama hızı: 50 mV/s)

4.4.3. PAMPSA bazlı elektrolitin kullanıldığı sistem

PAMPSA bazlı elektrolitlerin kullanıldığı sistemde elektroaktivitenin kararlılığı CMC bazlı sistemle benzerlik gösterse de yaklaşık -1.2 V ve 1.5 V'taki redoks pikleri daha belirgindir (Şekil 4.25). Optik özellikler incelendiğinde (dalgaboyu: 700 nm) CMC cihazında olduğu gibi, cihazın başlangıç durumundaki ışık geçirgenliği ($\%T_0$; V=0), ≈%80 olup; cihazın optik özellikleri için uygundur. Renklenmenin olduğu negatif potansiyelde %16.56'lık transmitans değeri görülmüştür. Pozitif voltajda %70'lik geri dönüşüm değeri ile cihazın renk verimliliği artmıştır (Şekil 4.25). PAMPSA matrisi iyonik hareketlilik için iyi bir destek özellik göstermiştir. PAMPSA bazlı sistemdeki renklenme verimliliği (η), 40.38 cm^2/C olarak PMMA bazlı elektrolitin kullanıldığı sisteme yakınlık göstermiştir. Çizelge 4.7.'te jel elektrolit türlerinin elektrokromik cihaz özelliklerine etkisinin sonuçları görülmektedir.



Şekil 4.25. WO_3/PAMPSA (Li^+)/NiO elektrokromik sisteminin elektrokromik sisteminin döngüsel voltametrisi ve optik ölçümleri (10 döngü, ±3 V, karşıt ve referans elektrot NiO, tarama hızı: 50 mV/s)

Çizelge 4.7. Farklı elektrolit türlerinin elektrokromik özelliklere etkisi (katot: WO_3; anot: NiO)

Elektrolit türü	**iletkenlik (S/cm, 25°C)**	**%T_0 (700 nm, V=0)**	**%T_r (700 nm, -3 V)**	**%T_s (700 nm, +3 V)**	**q** C/cm²	**η** cm²/C
Li^+/PMMA/PC	$2.28x10^{-3}$	70.65	7.26	64.98	19.2	49.57
Li^+/CMC/PC	$2.05x10^{-4}$	81.48	36.6	77.57	13.3	24.52
Li^+ /PAMPSA/PC	$4.12x10^{-4}$	82.82	16.56	69.83	15.5	40.38

4.5. Karşıt Elektrot Türlerinin Elektrokromik Cihaz Özelliklerine Etkisi

WO_3 elektrodunun olduğu katot kısmına negatif potansiyel verildiğinde Li^+ iyonunun WO_3 elektroduna yönlenmesi, karşıt elektrodun oksidasyon reaksiyonu ile birlikte eş zamanlı gerçekleşmektedir. Karşıt elektrottaki eş zamanlı oksidasyon ile Li^+ iyonunun WO_3 elektroduna difüzyonunda elektrostatik itme kuvveti oluşmaktadır (Zhang vd., 2009). Önceki çalışmalarda belirtildiği gibi indirgenme reaksiyonlarında elektrotların kristal yapısı, elektron girişini engelleyici bir bariyer oluşturmaktadır (Lin vd., 2008). Bu bakımdan yüksek kristalin özellik gösteren yapılarda amorf yapılara göre, elektrokromik özellikler daha zayıftır. Ayrıca, katodik olarak gerçekleşen renklenme prosesinin anodik olandan daha hızlı olduğu bilinmektedir.

4.5.1. V_2O_5 karşıt elektrodunun kullanıldığı sistem

V_2O_5 karşıt elektrodunun kullanıldığı elektrokromik sistemde negatif voltajda yeşil; pozitif voltajda mavi-gri renk gözlenmiştir (eşitlik 4.3). V_2O_5'in kararlı kristal yapısının enerji bariyerinin yüksek olduğu bilinmektedir (Beke, 2011). Redoks reaksiyonlarında kristal yapının bozulması sebebiyle döngü sayısı arttıkça yükseltgenme (0.5 ile 1 V arası) ve indirgenmedeki (-2 V) akım değerleri değişiklik göstermiştir (Şekil 4.26).

Yeşil

$$Li_xV_2O_5 \rightarrow V_2O_5 + xLi^+ + e^- \quad \text{(Sarı)}$$

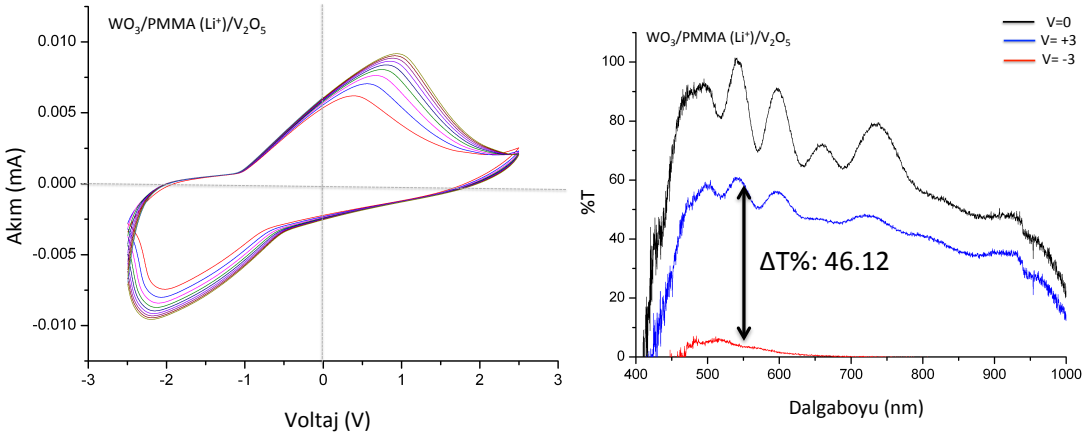
$$WO_3 + xLi^+ + e^- \rightarrow Li_xWO_3 \quad \text{(Mavi)}$$

Mavi-gri

$$V_2O_5 + xLi^+ + e^- \rightarrow Li_xV_2O_5 \quad \text{(açık mavi-gri)}$$

$$Li_xWO_3 \rightarrow xLi^+ + e^- + WO_3 \quad \text{(renksiz)} \qquad (4.3)$$

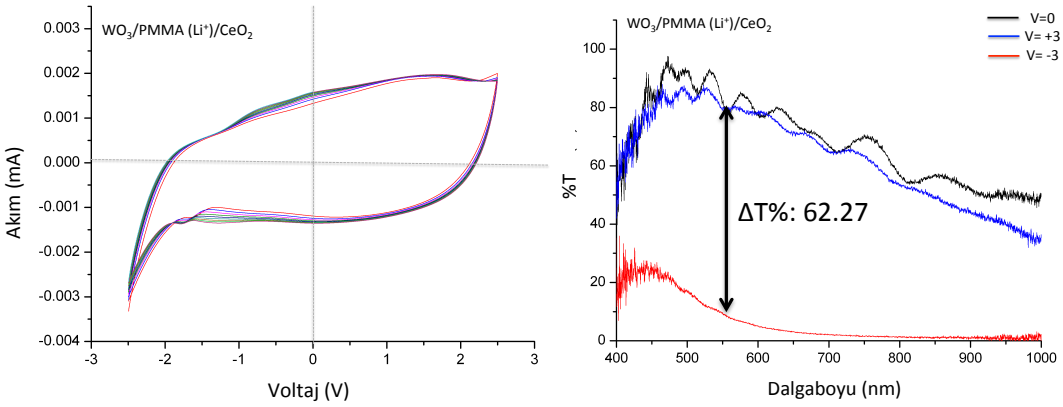
Optik özellikler incelendiğinde (dalgaboyu: 700 nm) cihazın başlangıç durumundaki ışık geçirgenliği, $\%T_0$: 66.31 (V=0) olup; V_2O_5 ince filminin sarı renkte elde edilmesiyle ve PMMA bazlı elektrolitin ışığı absorbe etmesiyle ilgili olduğu anlaşılmaktadır. Negatif voltajda %0.22 görülen transmitans değeri, tamamen renklenmenin olduğu ve ışık geçirgenliğinin kesildiği görülmüştür. Pozitif voltajda görülen %46.34 transmitans değeri açık mavi-gri rengin ışığı absorplaması ile ilgilidir (Şekil 4.26). Bu değerlere göre elektrokromik cihazdaki renk verimliliğinin 60.98 cm^2/C olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.8).



Şekil 4.26. WO_3/PMMA (Li^+)/V_2O_5 elektrokromik sisteminin elektrokromik sisteminin döngüsel voltametrisi ve optik ölçümleri (10 döngü, ±3 V, karşıt ve referans elektrot V_2O_5, tarama hızı: 50 mV/s)

4.5.2. CeO_2 karşıt elektrodunun kullanıldığı sistem

CeO_2 karşıt elektrodunun kullanıldığı elektrokromik sistemde sadece katodik bölgede WO_3 elektrodunun indirgenmesiyle koyu mavi renk gözlenmiştir (Şekil 4.27). Döngüsel voltametrideki redoks çiftlerinin belirgin olmadığı ve kararlı elektroaktivite gösterdiği görülmektedir (Şekil 4.27). CeO_2 'in WO_3 elektrokromik cihazındaki renk verimliliği 57.01 cm^2/C olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.8). CeO_2 karşıt elektrot; WO_3 çalışma elektrodu olarak kullanıldığı önceki çalışmalarda renk verimliliği değeri 40-53 cm^2/C aralığında bulunmuştur (Bhosale vd., 2009; 2010). Çizelge 4.8.'de kullanılan karşıt elektrot türlerinin elektrokromik katı cihaz özelliklerine etkisi görülmektedir.



Şekil 4.27. WO_3/PMMA(Li^+)/CeO_2 elektrokromik sisteminin elektrokromik sisteminin döngüsel voltametrisi ve optik ölçümleri (10 döngü, ±3 V, karşıt ve referans elektrot CeO_2, tarama hızı: 50 mV/s)

Çizelge 4.8. Farklı anot türlerinin renk verimliliğine etkisi (katot: WO_3; PMMA bazlı jel elektrolit)

Anot türü	**$\%T_0$ (700 nm, V=0)**	**$\%T_r$ (700 nm, -3 V)**	**$\%T_s$ (700 nm, +3 V)**	**q mC/cm²**	**η cm²/C**
NiO	70.65	7.26	64.98	19.2	49.57
V_2O_5	66.31	1.22	46.34	25.9	60.98
CeO_2	66.33	2.08	64.35	26.15	57.01

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

1- Tamamlayıcı tip elektrokromik cihazı oluşturan substrat (ITO), katot, anot ve elektrolit kısımları ayrı ayrı ele alınarak; cihaz verimliliğini ve kararlılığını artıran faktörler üzerinde çalışılmıştır.

2- Çalışma elektrodu olarak kullanılan WO_3'in RF-plazma-dönerli sistemde hibritleri elde edilmiştir. RF-plazma sisteminde kuru bir prosesle ve tek basamaklı işlemle biri organik (PEDOT) diğeri ise inorganik (TiO_2) özellikteki malzemelerin yapıya homojen bir şekilde doplandığı SEM-EDS haritalamada görülmüştür. Plazma prosesindeki aktif türler optik emisyon spektrofotometresi ile incelenmiştir. Plazma ile modifiye edilen (doplanan) hibrit-WO_3 yapısında değişen kristal özellikler ve elektroaktiflik sebebiyle elektrokromik verimlilikte belirgin artış olmuştur. WO_3 yapısına ait renk verimliliği 21.48 cm^2/C; WO_3-PEDOT: 41.6 cm^2/C ve WO_3-TiO_2: 85.88 cm^2/C olarak bulunmuştur. Hibrit WO_3 yapısına katılan dopantlar renklenme hızını yaklaşık 10 kat hızlandırmıştır (Kiristi vd., 2014c). Belli bir dalgaboyundaki verilerle yapılan renk verimliliği hesaplarında yapıya giren yük miktarına göre değişen optik özellikler esas alınır. Yapıya giren ve renklenme olayını tersinir olarak oluşturan aktif yük miktarı elektrotların yüzey özelliklerini belirleyen depozisyon teknikleriyle ilgilidir. Çeşitli tekniklerle WO_3 yapısına doplanan maddelerin elektrokromik özellikleri artırdığı daha önceki çalışmalarda da görülmüştür (Çizelge 5.1). Ancak doplamada kullanılan tekniğin verimliliği, uygulama kolaylığı ve süresi, çevreye ve insan sağlığına zararsız olması gibi nitelikler farklılık oluşturmaktadır. Bu bağlamda, kullanılan RF-plazma modifikasyon sistemi ön plana çıkmakta ve verimliliği artırmasının yanı sıra, istenilen teknik nitelikleri sağlamaktadır.

3- Bir elektrokromik cihazın en temel bileşeninin ITO substrat olduğu görülmüştür. Üretilen elektrokromik camların maliyetini azaltmak ve istenilen ebatta üretim yapabilmek için ITO substratlar ile ilgili çalışmalar yapılmıştır (Kiristi vd., 2014b). Yüksek renk verimliliğine sahip elektrokromik cihaz eldesi için düşük direnç ve yüksek ışık geçirgenliğine sahip ITO filmler e-beam ve RF-magnetron sputtering (RFMS) sisteminde üretilmiştir. Elde edilen ITO filmlere

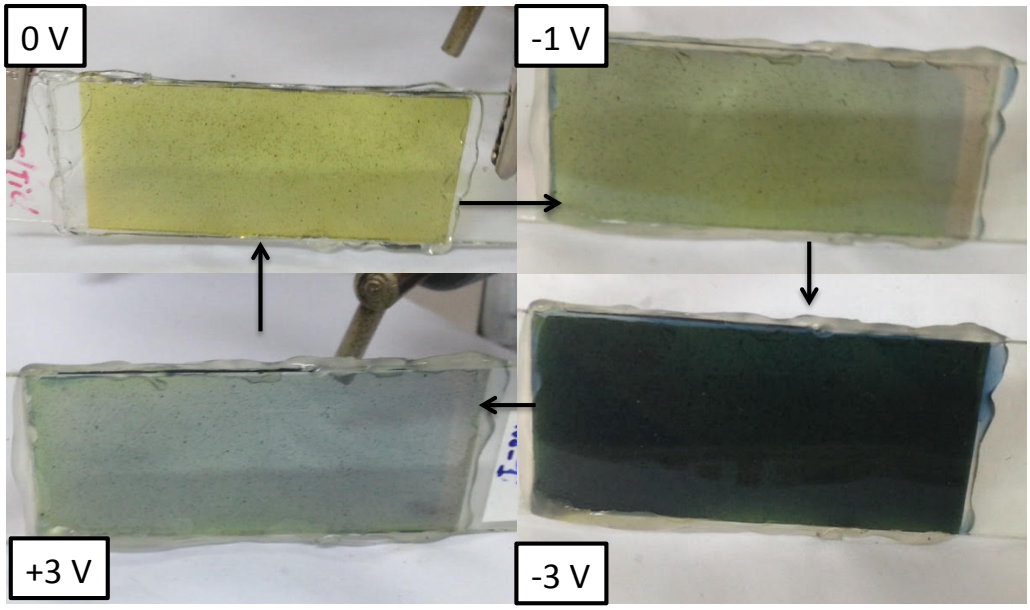
RF-H_2O-plazması ile yüzey modifikasyonu yapılmış ve modifiye edilen son ürünün iletkenlik ve ışık geçirgenlik özellikleri incelenmiştir. Modifikasyondan sonra direnç e-beam ile elde edilen ITO için 5.2×10^{-4} ohm.cm; RFMS için ile elde edilen ITO için 9.0×10^{-4} ohm.cm olarak bulunmuştur. Işık geçirgenlik değerleri her iki yöntemle elde edilen ITO film için %90'ın üzerinde ölçülmüştür. Bu özelliklere sahip ITO substrat ideal değerlerde olup; elektrokromik cihazın verimliliği ve homojenliğine önemli katkıda bulunmuştur.

4- Elektrokromik cihazın diğer en önemli bileşeni olan jel elektrolitlerin etkisi araştırılmıştır. Bunun için elektrokromik cihaz literatüründe çok yaygın kullanılan PMMA bazlı elektrolit ve diğer iki alternatif jel elektrolit (CMC ve PAMPSA matrisleri) 'standart' çalışma ve karşıt elektrotlarla tamamlayıcı tip elektrokromik cihazlarda (WO_3/jel-elektrolit(Li^+)/NiO) çalışılmıştır. Jel elektrolitlerin her birinde eşit oranda $LiClO_4$ tuzu kullanılmasına rağmen; polimer matrislerin zincir yapısı, kristalin oranlarının farklılık göstermesi sebebiyle farklı iyonik iletkenliklere sahip olduğu görülmüştür. Bu değerler PMMA bazlı elektrolit için 2.28×10^{-3} S/cm; CMC bazlı elektrolit için 2.05×10^{-4} S/cm ve PAMPSA için 4.12×10^{-4} S/cm olarak ölçülmüştür. Jel elektrolitlerin farklı iyonik iletkenlikleri, aktif yük miktarı elektrokimyasal aktiviteyi ve elektrokromik renk verimliliğini de etkilemiştir. Bu değerler PMMA bazlı elektrolitin kullanıldığı sistemde 49.57 cm^2/C; CMC bazlı elektrolitin kullanıldığı sistemde 24.52 cm^2/C ve PAMPSA bazlı elektrolit sisteminde 40.38 cm^2/C olarak bulunmuştur (Çizelge 5.1).

5- Jel elektrolitlerin tümü renksiz, inert ve uygulama kolaylığı olan malzemelerdir. Özellikle, CMC doğal ve ucuz elde edilen ve suda çözünür bir polimer olmasıyla sebebiyle alternatif bir elektrolit olarak ele alınmıştır. Ancak, uygulanan yüksek voltajlarda (ör. ± 5 V) ve uzun süreli döngülerde kararlılığının az olduğu görülmüştür. PAMPSA yapısal olarak iyon ileten sülfon grupları sebebiyle önceki çalışmalarda da kullanılmıştır. Ancak yapılan tez çalışmasında $LiClO_4$ katkılı PAMPSA elektroliti, PMMA kadar yüksek renk verimliliği sağlayamamıştır. Elektrokimyasal olarak kararlı döngüleri olsa da; uygulamalarında düşük viskozitesi sebebiyle iki elektrot arasında uzun süre

dayanıklılık/kalıcılık gösterememiştir.

6- Tamamlayıcı tip elektrokromik cihazın renk verimliliğini artırmak ve değişik renkler elde etmek için NiO, V_2O_5, CeO_2 gibi farklı karşıt elektrotlar kullanılmıştır. Bu elektrotlardan NiO ve WO_3 aynı anda renklenme göstermesiyle cihazın renk verimliliği artmış ve 49.57 cm^2/C olarak elde edilmiştir. CeO_2'in karşıt elektrot olarak kullanıldığı sistemde CeO_2 optik olarak pasif olmasına rağmen renk verimliliğini artırmıştır (57.01 cm^2/C). V_2O_5'in karşıt elektrot olarak kullanıldığı sistemde, V_2O_5'in hem anodik hem de katodik renklenme göstermesi sebebiyle Şekil 5.1'deki gibi katodik bölgede yeşil; anodik bölgede mavi-gri olmak üzere farklı renkler görülmüştür. Cihazın renk verimliliği 60.98 cm^2/C olarak hesaplanmıştır. CeO_2 ve V_2O_5 karşıt elektrotları önceki çalışmalarda çok fazla tercih edilmiştir (Çizelge 5.1.). Renk verimliliği ve transmitans varyansı gibi değerlerin depozisyon tekniklerine ve ince film özelliklerine bağlı olduğu görülmektedir. İnce film kalınlığını ve yüzey özelliklerini optimize ederek renk verimliliğinin artırılabileceği anlaşılmaktadır. Elektrokromik akıllı camların seri üretimi düşünüldüğünde, tez çalışmasında da kullanılan, e-beam gibi teknikler ön plana çıkmaktadır.



Şekil 5.1. WO_3/ PMMA (Li^+)/V_2O_5 cihazının renk geçişleri

7- Özetle, yapılan çalışmada renk verimlilikleri Çizelge 5.1'deki gibi bulunmuştur. Elde edilen veriler önceki çalışmalarla kıyaslandığında benzer ve daha yüksek verimlilik değerleri görülmektedir. Önceki çalışmalarda da görüldüğü gibi kullanılan malzemelerin aynı olmasına rağmen; kullanılan ince film depozisyon teknikleri ince film özelliklerini ve katı cihazların verimliliğini farklılaştırmıştır. Elektrokromik cihazlardaki renk verimliliği parametresi çok önemli olmakla birlikte, tek belirleyici faktör değildir. Cihazların homojen renklenme göstermesi, kararlı olması, uygulanan elektriksel güce hızlı cevap vermesi ve ticari uygulamaları için uzun ömürlü olması diğer önemli özellikleridir. Tez çalışmasında üretilen elektrokromik camlar 15 cm^2'den 400 cm^2'ye kadar istenilen ebatlarda elde edilmiş ve homojen renklenme görülmüştür. Elde edilen elektrokromik camlara elektrik uygulanmadığında da renklerini haftalarca koruduğu gözlenmiştir. Çizelge 5.1'e göre, plazma-hibrit elektrokromik cihaz en yüksek renk verimliliğine sahiptir. PMMA bazlı elektrolit en iyi elektrolittir. Karşıt elektrotlar renk verimliliğini artırmakta ve farklı renklerin eldesini sağlamaktadır.

Çizelge 5.1. Elektrokromik katı cihazların renk verimlilikleri ve karşılaştırması

Katot	**Elektrolit**	**Anot**	**%ΔT**	**Renk verimliliği (cm^2/C)**	Önceki çalışmalardaki %ΔT	Önceki çalışmalardaki renk verimliliği (cm^2/C)	Yöntem	Kaynaklar
WO_3	PMMA-(Li^+)	ITO	**50.73**	**21.48**	–	27.00; 39.4	E-beam	Karuppasamy ve Subrahmanyam, 2008; Joraid, 2009
WO_3-PEDOT	PMMA-(Li^+)	ITO	**60.05**	**85.88**	22.3– 41.3	–	Farklı iyonik sıvılar ortamında elektrodepozisyon	Dulgerbaki ve Oksuz, 2015
WO_3-TiO_2	PMMA-(Li^+)	ITO	**66.86**	**41.60**	49.1	68	Hidrotermal metot	Cai vd., 2013
WO_3	PMMA-(Li^+)	NiO	**57.72**	**49.57**	47.7	–	Sol-jel	Purushothaman ve Muralidharan, 2009
WO_3	CMC-(Li^+)	NiO	**40.97**	**24.52**	–	–	–	–
WO_3	PAMPSA-(Li^+)	NiO	**53.27**	**40.38**	–	–	–	–
WO_3	PMMA-(Li^+)	CeO_2	**62.27**	**57.01**	–	47-53	Sprey-piroliz	Bhosale vd., 2009
WO_3	PMMA-(Li^+)	V_2O_5	**45.12**	**60.98**	32.9	48-64	E-beam	Maccari vd., 1998; Alamri ve Joraid, 2011

KAYNAKLAR

Alamri, S.N., Joraid, A.A., 2011. Smart windows with different thicknesses of V2O5 as ion storage layers. Materials Science Forum, 663, 743-750.

Amb, C. M., Dyer, A. L., Reynolds, J. R., 2011. Navigating the Color Palette of Solution-Processable Electrochromic Polymers. Chem. Mater., 23, 397-411.

Argun, A.A., 2004. Patterning Of Conjugated Polymers For Electrochromic Devices. University Of Florida, The Graduate School Of The University Of Florida, Dok. Tezi, 22s, Gainesville.

Bakker, E.J., Lambert, D.L., Dishoeck, E.F.V., 1996. Lines of circumstellar C2, CN, and CH+ in the optical spectra of post-AGB stars. Astron. Astrophys, http://arxiv.org/abs/astro-ph/9609030.

Balan, A., Baran, D. Toppare, L., 2011. Benzotriazole containing conjugated polymers for multipurpose organic electronic applications. Polym. Chem.,2, 1029-1031.

Baudry, P., Rodrıgues, A.C.M., Aegerter, M.A., 1990. Dip-Coated TiO2-CeO2 Films As Transparent Counter-Electrode For Transmissive Electrochromic Devices. Journal of Non-Crystalline Solids, 121, 319-322.

Bautista-Rodríguez, C. M., Rosas-Paleta, A., Rivera-Márquez, J.A., Feria, O.S., 2009. Study of Electrical Resistance on the Surface of Nafion 115® Membrane Used as Electrolyte in PEMFC Technology Part I: Statistical Inference. Int. J. Electrochem. Sci., 4, 43 – 59.

Beaujuge, P. M., Amb, C. M., Reynolds, J. R., 2010. Spectral engineering in π-conjugated polymers with intramolecular donor-acceptor interactions. Acc. Chem. Res., 43 , 1396.

Beke, S., 2011. A review of the growth of V2O5 films from 1885 to 2010. Thin Solid Films, 519, 1761–1771.

Belov, S. P., Tretyakov, M. Yu., Suenram, R. D. 1992. Improved Laboratory Rest Frequency Measurements and Pressure Shift and Broadening Parameters for the J=2-1 and J=3-2 Rotational Transitions of Carbon Monoxide. Astrophys. J., 393, 848-851.

Bengtson, R.D., 1968. The measurement of transition probabilities and Stark widths for C I, F I, Ne I, Cl I, Cl II, Br I, and Br II (Technical Note BN-559). University of Maryland, Inst. for Fluid Dynamics and Applied Maths, Ph.D. Thesis, Maryland.

Benmoussa, M., Outzourhit, A., Bennouna, A., Ameziane, E.L., 2002. Electrochromism in sputtered V2O5 thin films: structural and optical studies. Thin Solid Films, 405, 11–16.

Besserguenev, A., Pope, M.T., 2005. Salts of a sandwich-type bis 9-tungstoarsenate(III) tris(oxorhenate(V)) polyoxoanion as precursors to tungsten–rhenium bronzes. C. R. Chimie, 8, 933–955.

Bhandari, S. Deepa, M., Srivastava, A. K., Joshi, A. G., Kant, R., 2009. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-multiwalled carbon nanotube composite films: structure-directed amplified electrochromic response and improved redox activity. Phys. Chem. B, 113 , 9416-28.

Bhosale, A.K., Tarwal, N.L., Shinde, P.S., Kadam, P.M., Patil, R.S., Barman, S.R., Patil, P.S., 2009. Effective utilization of spray pyrolyzed CeO2 as optically passive counter electrode for enhancing optical modulation of WO3. Solid State Ionics, 180, 1324-1331.

Bhosale A.K., Shinde P.S., Tarwal N.L., Pawar R.C., Kadam, P.M., Patil P.S., 2010. Synthesis and characterization of highly stable optically passive CeO2–ZrO2 counter electrode. Electrochimica Acta, 55, 1900–1906.

Blackwell-Whitehead, R. J., Lundberg, H., Nave, G., Pickering, J. C., Jones, H. R. A., Lyubchik, Y., Pavlenko, Y. V., Viti, S., 2006. Experimental Ti I oscillator strengths and their application to cool star analysis. Mon. Not. R. Astron. Soc., 373, 1603–1609.

Bogey, M., Demuynk, C., Destombes, J. L., 1983. Equilibrium structure of CO^+ from its millimeter wave spectrum. Breakdown of the Born–Oppenheimer approximation. J. Chem. Phys., 79, 4704.

Burdis, M.S., Siddle, J.R., Batchelor, R.A., Gallego, J.M., 1998. $V_{0.50}Ti_{0.50}O_x$ thin films as counter electrodes for electrochromic devices. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 54, 93-98.

Butler, K., Zeippen, C. J., 1991. Oscillator strengths for allowed transitions in neutral oxygen: An assessment of the opacity project data accuracy. J. Phys. IV (France), 1, 141–152.

Cai, G.F., Wang, X.L., Zhou, D., Zhang, J.H., Xiong, Q.Q., Guab, C., Tu, J.P., 2013. Hierarchical structure Ti-doped WO3 film with improved electrochromism in visible-infrared region. RSC Advances, 3, 6896-6905.

Chen, L. C., Chen, C. C., Tseng, B. S. 2010. Improvement of Short-Circuit Current Density in Dye-Sensitized Solar Cells Using Sputtered Nano-columnar TiO2 Compact Layer. J. Nanomater., 2010, 1–4.

Cho, H., Yun, Y.-H., 2011. Characterization of indium tin oxide (ITO) thin films prepared by a sol–gel spin coating process. Ceram. Int., 37, 615.

Çoğal, S., Kiristi, M., Ocakoglu, K., Oksuz, L., Oksuz, A.U., 2015. Electrochromic properties of electrochemically synthesized porphyrin/3-substituted polythiophene copolymers. Materials Science in Semiconductor Processing, 31, 551-560.

Dams, R., Vangeneugden, D., Vanderzande, D., 2006. Plasma Deposition of Thiophene Derivatives Under Atmospheric Pressure. Chem. Vap. Deposition, 12, 719–727.

Danyluk, M., Dhingra, A., 2015. Rolling Contact Fatigue in a Vacuum, Springer, Milwaukee, WI, USA.

Deepa, M., Singh, D.P., Shivaprasad, S.M., Agnihotry, S.A., 2007a. A comparison of electrochromic properties of sol-gel derived amorphous and nanocrystalline oxide films. Current Applied Physics, 7, 220-229.

Deepa, M., Srivastsava, A.K., Lauterbach, S., Shivaprasad, S.M., Sood, K.N., 2007b. Electro-optical response of tungsten oxide thin film nanostructures processed by a template- assisted electrodeposition route. Acta Materials, 55, 6095-6107.

Deepa, M., Srivastava, A.K., Sood, K.N., Murugan A.V., 2008. Nanostructured Tungsten Oxide- Poly (3,4 ethylenedioxythiophene): Poly(styrenesulfonate) Hybrid Films: Synthesis, Electrochromic Response, and Durability Characteristics. Journal of Electrochemical Society, 155, 703-710.

Devan, R.S., Gao, S.Y., Ho, W.D. Lin, J.H., Ma, Y.-R., Patil, P.S. Liou, Y., 2011. Electrochromic properties of large-area and high-density arrays of transparent one-dimensional β-Ta_2O_5 nanorods on indium-tin-oxide thin films. Appl. Phys. Lett., 98, 133117-133121.

Dulgerbaki, C., Oksuz, A.U., 2014. Efficient Electrochromic Materials Based on PEDOT/WO3 Composites Synthesized in Ionic Liquid Media. Electroanalysis, 26, 2501 – 2512.

Elzanowska, H., Miasek, E., Birss, V. I., 2008. Electrochemical formation of Ir oxide/polyaniline composite films. Electrochim. Acta, 53, 2706-2715.

Erdemi, H., Bozkurt A., Meyer W. H., 2004. PAMPSA–IM Based Proton Conducting Polymer Electrolytes. Synthetic Metals, 143, 133-138.

Florjanczyk, Z., Monikowska, E. Z., Wielgus-Barry, E., Kuzwa, K., Pasniewski, J., 2003. Proton Conducting Electrolytes Based On Poly(2-Acrylamido-2-Methyl-1-Propanesulfonic Acid. Electrochimica Acta, 48, 2201-2206.

Forsberg, P., 1991. The Spectrum and Term System of Neutral Titanium, Ti I. Phys. Scr., 44, 446–476.

Fuhr, J. R., Wiese, W. L., 1998. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 79th Edition, CRC Press: Boca Raton, Florida, USA.

Gerst, D. Cuynet, S., Cirisan, M., Mazouffre, S., 2013. Plasma drift in a low-pressure magnetized radio frequency discharge. Plasma Sources Science and Technology, 22, 420-432.

Granvqvist, C.G., 1993. Transparent Conductive Electrodes for Electrochromic Devices: A Review. Appl. Phys., A57, 19-24.

Granvqvist, C.G., 1995. Handbook of inorganic electrochromic materials. Elsevier, 663. Amsterdam.

Granvqvist, C.G., 2000. Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993–1998. Solar Energy Materials and Solar Cells, 60(3), 201-262.

Granvqvist, C.G., 2014. Electrochromics for smart windows: oxide-based thin films and devices. Thin Solid Films, 564, 1–38.

Gottsche J., Hinsch A., Wittwer P., 1993. Electrochromic mixed WO3-TiO2 coatings produced by sputtering and the sol-gel technique: A comparison. Solar Energy Materials and Solar Cells, 31 (3), 415-428.

Güleç, A., 2011. Yüksek Frekans Atmosferik Basınç Plazma Sisteminin İncelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Dok.Tezi, 27s, Isparta.

Gürakın, H.K., 2012. Elektrokromik Uygulamalar için İletken Polimer Elektrolitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, YL Tezi, 27s, İstanbul.

Guerin, D.C., Hinshelwood, D.D., Manolache, S., Denes, F. S., Shamamian V. A., 2002. Plasma Polymerization of Thin Films: Correlations between Plasma Chemistry and Thin Film Character. Langmuir 18 (10), 4118-4123.

Gunbas, G. E., Durmus, A., Toppare, L., 2008. Unique processble green polymer with a transmissive oxidized state for realization of commercial RGB based electrochromic device applications. Advanced Functional Materials, 18, 2026-2032.

Hartog, E. A. D., Duquette, D. W., Lawler, J. E., 1987. Absolute transition probabilities in Ta I and W I. J. Opt. Soc. Am., B 4, 48-63.

Her, Y.C., Chang, C.C., 2014. Facile synthesis of one-dimensional crystalline/amorphous tungsten oxide core/shell heterostructures with balanced electrochromic properties. Cryst. Eng. Comm., 16, 5379-5386.

Hibbert, A. , Biémont, E. , Godefroid, M. , Vaeck, N., 1993. Accurate f values of astrophysical interest for neutral carbon. Astron. Astrophys. Suppl. Ser., 99, 179–204.

Houng, B., Wang, A., 2012. Characterization of indium tin oxide films by RF-assisted DC magnetron sputtering, Appl. Surf. Sci. 258, 5593.

Hueso, K.B. Armand, M., Rojo T., 2013. High temperature sodium batteries: status, challenges and future trends. Energy Environ. Sci., 6, 734-749.

Irimia, A., Fischer, C. F., 2005. Breit-Pauli oscillator strengths, lifetimes and Einstein A-coefficients in singly ionized sulphur. Phys. Scr., 71, 172–184.

Joraid, A.A., 2009. Comparison of electrochromic amorphous and crystalline electron beam deposited WO3 thin films. Current Applied Physics 9, 73–79.

Kamal, H., Akl, A. A., Abdel-Hady, K., 2004. Influence of proton insertion on the conductivity, structural and optical properties of amorphous and crystalline electrochromic WO3 films. Physica B, 349, 192–205.

Karuppasamy, K.M., Subrahmanyam, A., 2008. The electrochromic and photocatalytic properties of electron beam evaporated vanadium-doped tungsten oxide thin films. Solar Energy Materials and Solar Cells, 92, 1322-1326.

Kateb, M., Ahmadi, V., Mohseni, M., 2013. Fast switching and high contrast electrochromic device based on PEDOT nanotube grown on ZnO nanowires, Solar Energy Materials and Solar Cells, 112, 57-64.

Kawasaki, H., Matsunaga, T., Guan, W., Ohshima, T., Yagtu, Y., Suda, Y., 2009. Preparation of WO_3 Thin Films for Electrochromic Display by Plasma Process. J. Plasma Fusion Res. Series, 8, 857-1193.

Kim, C.-Y., Cho, S.-G., Lim, T.-Y., 2009. Cycle test and degradation analysis of WO_3/PC+$LiClO_4$/CeO_2-TiO_2 electrochromic device. Solar Energy Materials and Solar Cells, 93, 2056-2061.

Kim, J.Y., Lee, D.M., Kim, J.K., Yang, S.H., Lee, J.M., 2013. Effects of H2/O2 mixed gas plasma treatment on electrical and optical property of indium tin oxide. Appl. Surf. Sci., 265, 145-150.

Kiristi, M., Bozduman, F., Oksuz, A.U., Oksuz, L., Hala, A., 2014a. A Comparison Study of Microwave and Radio Frequency Plasma Polymerized PEDOT Thin Films. Journal of Macromolecular Science – PAC, 52, 124-129.

Kiristi, M., Gulec, A., Bozduman, F. Oksuz, A.U., Oksuz, L., Hala, A., 2014b. Radio frequency-H2O plasma treatment on indium tin oxide films produced by electron beam and radio frequency magnetron sputtering methods. Thin Solid Films 567, 32–37.

Kiristi, M., Bozduman, F., Oksuz, A.U., Oksuz, L., Hala, A., 2014c. Solid State Electrochromic Devices of Plasma Modified WO3 Hybrids. Industrial & Engineering Chemistry Research, 53, 15917-15922.

Ko, Y.G., Khasbaatar, A.D., Choi, U.S., Kim, J.-Y., 2010. Molecular interaction mechanism in solid polymer electrolyte comprising cellulose phthalate and $LiClO_4$. Solid State Ionics, 181, 1178–1182.

Lakshmi, G.B.V.S., Dhillon, A., Avasthi, D.K., Siddiqui, A.M., Zulfequar, M., 2010. Synthesis and characterization of thin films of poly(3-methyl thiophene) by rf-plasma polymerization, Mater Lett., 64, 1672–1673.

Laun, D. D., Corliss, C. H., 1968. The First Spectrum of Tungsten (W I). J. Res. Natl. Bur. Stand. (U.S.), 72A, 609–755.

LeFloch, A., 1991. Revised molecular constants for the ground state of CO. Mol. Phys., 72, 133-144.

Li, J.Y., Huang, J.F., Wu, J.P., Cao, L.Y., Cheng, Y.Y., Yanagisawa, K., 2014. Facile one-step deposition of electrochromic WO3·0.33H2O films on ITO substrate under solvothermal condition, Mater. Lett. 115, 151.

Liang, L., Zhang, J., Zhou, Y., Xie, J., Zhang, X., Guan, M., Pan, B., Xie, Y., 2013. High-performance flexible electrochromic device based on facile semiconductor-to-metal transition realized by WO3−2H2O ultrathin nanosheets. Sci. Rep., 3, 1−8.

Lin, S.-Y., Chen, Y.-C., Wang, C.M., Liu, C.C., 2008. Effect of heat treatment on electrochromic properties of TiO2 thin films. Solid State Electrochem. 12, 1481-1486.

Lin, S.-Y., Chen, Y.-C., Wang, C.M., Wen, C.Y., Shih, T.-Y., 2012. Study of MoO3–NiO complementary electrochromic devices using a gel polymer electrolyte. Solid State Ionics, 212, 81–87.

Liu, Z., Chen, Q., Wang, Z., Yang, Z., Wang, C., 2011. Production of titanium dioxide powders by atmospheric pressure plasma jet. Physics Procedia, 18, 168–173.

Luo, D. Pradhan, A. K. 1989. Atomic data for opacity calculations: XI. The carbon isoelectronic sequence. J. Phys. B., 22, 3377–3395.

Ma, L. J., Li, Y. X., Yu, X. F., Yang, Q. B., 2008. Using room temperature ionic liquid to fabricate PEDOT/TiO_2 nanocomposite electrode-based electrochromic devices with enhanced long-term stability. Sol. Energy Mat. Sol. Cells, 92, 1253-1259.

Maccari, A., Macrelli, G., Polato, P., Poli E., 1998. Design, Production And Characterisation Of An All Solid State Electrochromicmedium Size Device, Solar Energy, 63, 217–229.

Malyshev, M. V., Donnelly, V. M., Samukawa, S., 1998. Ultrahigh frequency versus inductively coupled chlorine plasmas: Comparisons of Cl and Cl_2 concentrations and electron temperatures measured by trace rare gases optical emission spectroscopy. J. Appl Phys., 84, 1222-1230.

McIntyre, N. S., Thompson, K. R., Weltner, W., 1971. Spectroscopy of titanium oxide and titanium dioxide molecules in inert matrices at 4.deg. K. J. Phys. Chem., 75, 3243–3249.

Meda, L., Breitkopf, R. C., Haas, T. E., Kirss, R. U., 2002. Investigation of electrochromic properties of nanocrystalline tungsten oxide thin film. Thin Solid Films, 402, 126–130.

Melchionna, M., Fornasiero, P., 2014. The role of ceria-based nanostructured materials in energy applications. Materials Today, 17, 349-357.

M. Morita, 2003. Multicolor electrochromic behavior of polyaniline composite films combined with tungsten trioxide. Macromol. Chem. Phys., 95, 609-620.

Mortimer, R. J., 2011. Electrochromic Materials. Annu. Rev. Mater. Res., 41, 241-268.

Moulki, H., Faure, C., Mihelčič, M., Vuk, A.S. Švegl, F., 2014. Electrochromic performances of nonstoichiometric NiO thin films. Thin Solid Films, 553, 63–66.

Nitz, D. E., Wickliffe, M. E., Lawler, J. E., 1998. Atomic transition probabilities in Ti I. Astrophys. J., Suppl. Ser., 117, 313–317.

Ohsaki, H., Andou, R., Kinbara, A., Watanabe, T., 2013. Crystallization of ITO and TiO2 by RF plasma treatment, Vacuum, 87,145.

Oksuz, A.U., Oksuz, L., Manolache, S., Hershkowitz, N., 2013. Plasma Nanocoating of Thiophene onto TiO_2 Nanoparticles, Ind. Eng. Chem. Res., 52 (19), 6610– 6616.

Ottaviano, L., Pennisi, A., Simone, F., Salvi, A.M., 2004. RF sputtered electrochromic V2O5 films. Optical Materials, 27, 307–313.

Oukassi, S., Giroud-Garampon, C., Dubarry, C., Ducros, C., Salot, R., 2015. All inorganic thin film electrochromic device using LiPON as the ion conductor. Solar Energy Materials & Solar Cells, in press.

Ozkan, E., Lee, S., Liu, P., Tracy, C.E., Tepehan, F.Z., Pitts, J.R., Deb. S.K., 2002. Electrochromic and optical properties of mesoporous tungsten oxide films. Solid State Ionics, 149, 139–146.

Ozkan E.Z., 2005. Optical and electrochromic properties of sol-gel made antireflective WO3-TiO2 films. Solar Energy Materials and Solar Cells, 87, 695-703.

Passerini, S., Scrosati, B., Gorenstein, A., 1990. The intercalation of lithium in nickel oxide and its electrochromic properties, J.Electrochem.Soc., 137, 3297-3300.

Patterson, M.R., 2008. Structural Glass Facades: A Unique Building Technology. Faculty Of The School Of Architecture University Of Southern California, Master Of Building Science, p23, Los Angeles.

Pereira, S., Gonçalves, A., Correia, N., Pinto, J., Pereira, L., Martins, R., Fortunato, E., 2014. Electrochromic behavior of NiO thin films deposited by e-beam evaporation at room temperature. Solar Energy Materials & Solar Cells, 120, 109–115.

Pettersson, J. E., 1983. The Spectrum of Singly Ionized Sulphur, S II. Phys. Scr., 28, 421–434.

Pickett, H. M., Boyd, T.L., 1979. The millimeter wavelength spectrum of diatomic sulfur. J. Mol. Spectrosc., 75, 53-57.

Purushothaman, K.K., Muralidharan, G., 2009. Nanoporous NiO Based Electrochromic Window. Funct. Mater. Lett. 02, 143-147.

Randin, J.P., 1982. Ion-Containing Polymers as Semisolid Electrolytes in WO3-Based Electrochromic Devices, Electrochemical Science and Technology, 129(6), 1215-1220.

Rao, M.C., 2013. Structure And Properties Of Wo3 Thin Films For Electrochromic Device Application, Journal of Non-Oxide Glasses, 5, 1-8.

Reichardt, C., 1992. Solvatochromism, thermochromism, piezochromism, halochromism, and chiro-solvatochromism of pyridinium N-phenoxide betaine dyes. Chem. Soc. Rev., 21, 147-153.

Regragui, M., Addou, M., Outzourhit, A., Bernede, J.C., ElIdrissi, E., Benseddik, E., Kachouane, A., 2000. Preparation and characterization of pyrolytic spray deposited electrochromic tungstentrioxide films. Thin Solid Films, 358, 40–45.

Schwendeman, I., Hwang, J., Welsh, D. M., Tanner, D. B. Reynolds, J. R., 2001. Combined Visible and Infrared Electrochromism Using Dual Polymer Devices. Adv. Mater., 13, 634-637.

Seman, M., Wolden, C.A., 2004. Characterization of ion diffusion and transient electrochromic performance in PECVD grown tungsten oxide thin films Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 82, 517-530.

Shim, H. S., Kim, J. W., Sung, Y. E., Kim, W. B., 2009. Electrochromic properties of tungsten oxide nanowires fabricated by electrospinning method Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 93, 2062-2068.

Sivakumar, R., Gopalakrishnan, R., Jayachandran, M., Sanjeeviraja, C., 2007. Preparation and characterization of electron beam evaporated WO_3 thin films, Opt. Mater. 29, 679-687.

Steimle, T. C., Woodward, D. R., Brown, J. M., 1986. The L-Doubling Spectrum of 13CH. J. Chem. Phys., 85, 1276.

Subrahmanyam, A., Karuppasamy, A., 2007. Optical and electrochromic of oxygen sputtered tungsten oxide thin films, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 91, 266-274.

Tan, S.S., Kee, Y.Y., Wong, H.Y., Tou, T.Y., 2013. Pulsed laser deposition of ITO nanorods in argon and OLED applications. Surface and Coatings Technology, 231, 25, 98-101.

Thakur, V.K., Ding, G., Ma , J., Lee, P.S., Lu, X. 2012. Hybrid Materials and Polymer Electrolytes for Electrochromic Device Applications. Adv. Mater. 2012, 24, 4071–4096.

Tsai, T.-H., Lin, K.-C., Chen, S.-M. 2011. Electrochemical Synthesis of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Gold Nanocomposite and Its Application for Hypochlorite Sensor. Int. J. Electrochem. Sci., 6, 2672–2687.

Vaivars, G., Furlani, M., Mellander, B.-E., Granqvist, C.G., 2003. Protonconductucting zirconium phosphate/ poly(vinyl acetate)/ glycerine gel electrolytes. J. Solid State Electrochem., 7, 724 – 728.

Vuong, N. M., Kim, D., Kim, H., 2013. Electrochromic properties of porous WO3−TiO2 core−shell nanowires. J. Mater. Chem. C, 1, 3399−3500.

Wan, N., Wang, T., Sun, H., Chen, G., Geng, L., Gan, X., Guo, S., Xu, J., Xu, L., Chen, K., 2010. Indium tin oxide thin films for silicon-based electro-luminescence devices prepared by electron beam evaporation method. J. Non-Cryst. Solids, 356, 911-916.

Wang, J.-Y., Wang, M.-C., Jan, J.-Y., 2015. Flexible Quasi-Solid-State Electrochromic Device with Polymeric Electrolyte and WO3/NiO Complementary System. J. Mater. Sci. Chem. Eng., 3, 136-141.

Wei, Y., Zhou, J., Zheng, J., Xu, C., 2015. Improved stability of electrochromic devices using Ti-doped V2O5 film. Electrochimica Acta, 166, 277–284.

Whaling, W., Scalo, J. M., Testerman, L., 1977. Transition probabilities in Ti I and the solar titanium abundance. Astrophys. J., 212, 581–590.

Wiese, W. L., Smith, M. W., Miles, B. M., 1969. Atomic transition probabilities, Vol. II: Sodium through calcium - A critical data compilation, Nat. Stand. Ref. Data Ser., NSRDS-NBS: Washington, D.C.

Wu, C.C., Wu, C. I., Sturm, J. C., Kahn, A., 1997. Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment: An effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices. Appl. Phys. Lett., 70 (11), 1348-1350.

Yan, Y ., Taylor, K. T., Seaton, M. J. 1987. Atomic data for opacity calculations: III. Oscillator strengths for C II. J. Phys. B., 20, 6399.

Yashima, M., 2015. Invited Review: Some recent developments in the atomic-scale characterization of structural and transport properties of ceria-based catalysts and ionic conductors. Catalysis Today, 235, 3-19.

Ye, Y., Song, L., Song, X., Zhang, T., 2013. Influence of sputtering parameters on the electrical property of indium tin oxide film used for microwave absorbing, J. Alloys Compd., 581, 133-138.

Yonghong, Y., Jiayu, Z., Peifu, G., Jinfa, Z., 1997. Study on the W03 dry lithiation for all-solid-state electrochromic devices. Solar Energy Materials and Solar Cells, 46, 349-355.

Zainol, N. H., Samin, S.M., Othman, L., Isa, K.B., Chong, W.G., Osman, Z., 2013. Magnesium Ion-Based Gel Polymer Electrolytes: Ionic Conduction and Infrared Spectroscopy Studies. Int. J. Electrochem. Sci., 8, 3602-3614.

Zhang, L., Xiong, S., Ma, J., Lu, X., 2009. A complementary electrochromic device based on polyaniline tethered polyhedral oligomeric silsesquioxane and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrene sulfonic acid). Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 93, 625-629.

Zhu, Y.S., Xiao, S.Y. Li, M.X., Chang, Z., Wang, F.X., Gao, J., Wu, Y.P., 2015. Natural macromolecule based carboxymethyl cellulose as a gel polymer electrolyte with adjustable porosity for lithium ion batteries. Journal of Power Sources, 288, 368-375.

Zozom, J., Gillies, C.W., Suenram, R.D., Lovas F.J., 1987. Microwave detection of the primary ozonide of ethylene in the gas phase. Chem. Phys. Lett., 140, 64-69.

EKLER

EK A. Manyetik-Akustik nanomotorlarla ilgili yapılan yayın-1

EK B. Lizozim bazlı antibakteriyel altın nanoroketleri ile ilgili yapılan yayın-2

EK A. Manyetik-Akustik nanomotorlarla ilgili yapılan yayın-1

NANO LETTERS

Letter

pubs.acs.org/NanoLett

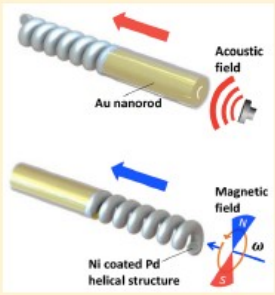
Magneto–Acoustic Hybrid Nanomotor

Jinxing Li,† Tianlong Li,† Tailin Xu,† Melek Kiristi, Wenjuan Liu, Zhiguang Wu, and Joseph Wang*

Department of Nanoengineering, University of California, San Diego, La Jolla, California 92093, United States

Supporting Information

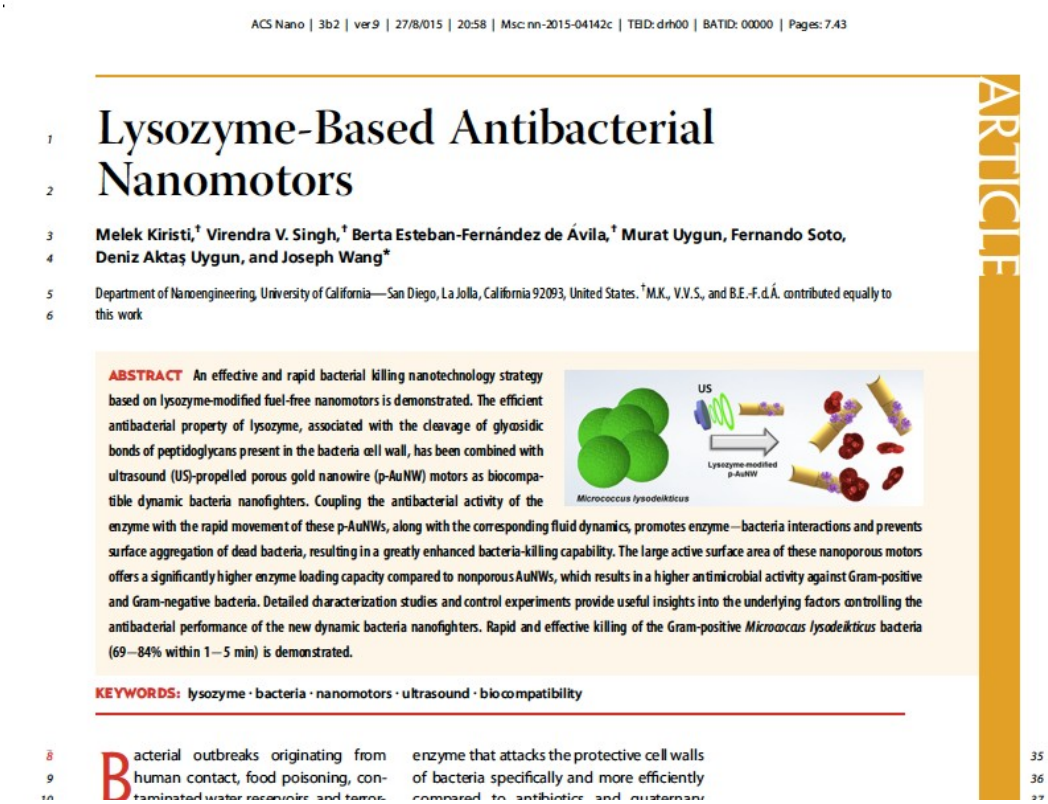
ABSTRACT: Efficient and controlled nanoscale propulsion in harsh environments requires careful design and manufacturing of nanomachines, which can harvest and translate the propelling forces with high spatial and time resolution. Here we report a new class of artificial nanomachine, named magneto–acoustic hybrid nanomotor, which displays efficient propulsion in the presence of either magnetic or acoustic fields without adding any chemical fuel. These fuel-free hybrid nanomotors, which comprise a magnetic helical structure and a concave nanorod end, are synthesized using a template-assisted electrochemical deposition process followed by segment-selective chemical etching. Dynamic switching of the propulsion mode with reversal of the movement direction and digital speed regulation are demonstrated on a single nanovehicle. These hybrid nanomotors exhibit a diverse biomimetic collective behavior, including stable aggregation, swarm motion, and swarm vortex, triggered in response to different field inputs. Such adaptive hybrid operation and controlled collective behavior hold considerable promise for designing smart nanovehicles that autonomously reconfigure their operation mode according to their mission or in response to changes in their surrounding environment or in their own performance, thus holding considerable promise for diverse practical biomedical applications of fuel-free nanomachines.



KEYWORDS: *Nanomotor, magnetic field, acoustic field, collective behavior, swarm*

Şekil A.1. TUBITAK 2214/A bursu kapsamında yapılan yayın-1

EK B. Lizozim bazlı antibakteriyel altın nanoroketleri ile ilgili yapılan yayın-2



ACS Nano | 3b2 | ver 9 | 27/8/015 | 20:58 | Msc: nn-2015-04142c | TEID: drh00 | BATID: 00000 | Pages: 7.43

ARTICLE

Lysozyme-Based Antibacterial Nanomotors

Melek Kiristi,[†] Virendra V. Singh,[†] Berta Esteban-Fernández de Ávila,[†] Murat Uygun, Fernando Soto, Deniz Aktaş Uygun, and Joseph Wang*

Department of Nanoengineering, University of California—San Diego, La Jolla, California 92093, United States. [†]M.K., V.V.S., and B.E.-F.d.Á. contributed equally to this work

ABSTRACT An effective and rapid bacterial killing nanotechnology strategy based on lysozyme-modified fuel-free nanomotors is demonstrated. The efficient antibacterial property of lysozyme, associated with the cleavage of glycosidic bonds of peptidoglycans present in the bacteria cell wall, has been combined with ultrasound (US)-propelled porous gold nanowire (p-AuNW) motors as biocompatible dynamic bacteria nanofighters. Coupling the antibacterial activity of the enzyme with the rapid movement of these p-AuNWs, along with the corresponding fluid dynamics, promotes enzyme—bacteria interactions and prevents surface aggregation of dead bacteria, resulting in a greatly enhanced bacteria-killing capability. The large active surface area of these nanoporous motors offers a significantly higher enzyme loading capacity compared to nonporous AuNWs, which results in a higher antimicrobial activity against Gram-positive and Gram-negative bacteria. Detailed characterization studies and control experiments provide useful insights into the underlying factors controlling the antibacterial performance of the new dynamic bacteria nanofighters. Rapid and effective killing of the Gram-positive *Micrococcus lysodeikticus* bacteria (69—84% within 1—5 min) is demonstrated.

KEYWORDS: lysozyme · bacteria · nanomotors · ultrasound · biocompatibility

Bacterial outbreaks originating from human contact, food poisoning, contaminated water reservoirs and terror- enzyme that attacks the protective cell walls of bacteria specifically and more efficiently compared to antibiotics and quaternary

Şekil B.1. TUBITAK 2214/A bursu kapsamında yapılan yayın-

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	: Melek KIRIŞTI SCHRYVER
Doğum Yeri ve Yılı	: İstanbul, 1985
Medeni Hali	: Evli
Yabancı Dili	: İngilizce
E-posta	: melekkiristi@gmail.com

Eğitim Durumu

Lisans	: SDÜ, Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	: SDÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya

Mesleki Deneyim

Plus Plazma	2012-2014
BAYER İlaç San.	2012
Süleyman Demirel Üniversitesi MYO (Genel Kimya dersleri)	2009-2012

SCI Yayınları

Kumar, R., Kiristi, M., Soto, F., Li, J., Singh, V.V., Wang, J. 2015. Screen-Printable Self-Propelled Catalytic Fish. RCS Advances, 5, 78986-78993.

Kiristi, M., Singh, V.V., Esteban-Fernández de Ávila, B., Uygun, M., Soto, F., Aktaş Uygun, A., Wang, J. 2015. Lysozyme-Based Antibacterial Nanomotors. ACS Nano, 9, 9252–9259.

Li, J., Li, T., Xu, T., Kiristi, M., Liu, W., Wu, Z., Wang, J. 2015. Magneto–Acoustic Hybrid Nanomotor. Nanoletters, 15 (7), 4814–4821.

Nohut Maslakci, N., Kiristi, M., Kuralay, F., Oksuz, L., Uygun Oksuz, A. 2015. Poly(vinylferrocene)/Cellulose Acetate Fibers: A New Approach for in-situ QCM and Electrospinning Studies. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 25 (3), 544-550.

Cogal, S., Kiristi, M., Ocakoglu, K., Oksuz, L., Uygun Oksuz, A. 2015. Electrochromic properties of electrochemically synthesized porphyrin/3-substituted polythiophene copolymers" Materials Science in Semiconductor Processing, 31, 551-560.

Kiristi, M., Bozduman, F., Uygun Oksuz, A., Oksuz, L., Hala, A. 2015. A Comparison Study of Microwave and Radio Frequency Plasma Polymerized PEDOT Thin Films. Journal of Macromolecular Science – PAC, 52, 124-129.

Ongeren, G., Sancak, M., Kiristi, M., Uygun Oksuz, A., Oksuz, L. 2015. Radio Frequency Titanium Plasma Modified Vanadium Oxide for Electrochromic Applications. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 1-8.

Karahancer, S. S., Kiristi, M., Terzi, S., Saltan, M., Uygun Oksuz, A., Oksuz, L. 2014. Performance evaluation of nano-modified asphalt concrete. Construction and Building Materials, 71, 283–288.

Kuralay, F., Demirci, S., Kiristi, M., Oksuz, L., Uygun Oksuz, A. 2014. Poly(3,4 Ethylenedioxythiophene) Coated Chitosan Modified Disposable Electrodes For DNA and DNA-Drug Interaction Sensing. Colloids and Surfaces B, 123, 825-830.

Kiristi, M., Bozduman, F., Uygun Oksuz, A., Oksuz, L., Hala, A. 2014. Solid State Electrochromic Devices of Plasma Modified WO3 Hybrids. Industrial & Engineering Chemistry Research, 53, 15917-15922.

Kiristi, M., Gulec, A., Bozduman, F., Uygun Oksuz, A., Oksuz, L., Hala, A. 2014. Radio frequency-H2O plasma treatment on indium tin oxide films produced by electron beam and radio frequency magnetron sputtering methods. Thin Solid Films, 567, 32–37.

Kiristi, M., Bozduman, F., Gulec, A., Teke, E., Oksuz, L., Uygun Oksuz, A., Deligoz, H. 2014. Complementary All Solid State Electrochromic Devices Using Carboxymethyl Cellulose Based Electrolytes. Journal of Macromolecular Science, PAC, 51,6, 481-487.

Kiristi, M., Uygun Oksuz, A., Oksuz, L., Ulusoy, S. 2013. Electrospun Chitosan/PEDOT Nanofibers. Materials Science and Engineering C, 33, 3845–3850.

Uygun, A., Kiristi, M., Oksuz, L., Manolache, S., Ulusoy, S. 2011. RF hydrazine plasma modification of chitosan for antibacterial activity and nanofiber applications. Carbohydrate Research, 346, 259–265.

Book Chapter

Kiristi, M., Uygun, A. 2011. Polyaniline, in Handbook of Engineering and Specialty Thermoplastics, Volume 4, p. 183-210 (eds S. Thomas and P. M. Visakh), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.

Seminer

Konu: Radio Frequency Plasma Modified Hybrid Metal Oxides and Electrochromic Applications, Solid State Department, Jozef Stefan Institute, Lubyana, Slovenya, 31 Temmuz 2014.

Katıldığı Uluslararası Çalışmalar, Seçili Konferans ve Burslar

- TUBITAK 2214/A, Doktora sırası araştırma bursu, 2013-2014 (1 yıl), University of California San Diego (UCSD), Nanoengineering (J. Wang's Group), CA, USA.

- COST MP1308 - Workshop on Metal Oxides, 21-24/09/2014 Roma, Italya.

- COST MP0701 – Nanotechnology Joint Training School with a Conference on 7-10/06/2011, Paris, Fransa.

- COST MP0701 – Workshop on Nanofibers 21-22/02/2012, Antalya, Türkiye.

- ISSP 2011- International Summer School on Polymers 22-26/08/2011, Bratislava, Slovakya.

- Suleyman Demirel Üniversitesi, Erasmus öğrenci değişim programı, 2010, Varşova, Polonya.

1. **M. Kiristi**, F. Bozduman, E. Teke, A. Gulec, A. Oksuz, L. Oksuz. "Rf Rotating Plasma Modified Tungsten Oxide and investigation of their electrochromic properties" IEEE Pulsed Power & Plasma Science Conference – PPPS 2013 ICOPS June 16-21, **2013** in San Francisco, CA USA.

2. **Melek Kiristi**, Erdoğan Teke, Ferhat Bozduman, Lutfi Oksuz, Ayşegül Uygun Oksuz, Ali Gulec, "W/Ti Thin Film With Tantalum Oxide Prepared by Reactive RF Magnetron Sputtering Deposition For All-Solid-State Electrochromic Device" 31st ICPIG, July 14-19, **2013**, Granada, Spain.

3. **Melek Kiristi**, Ferhat Bozduman, Erdogan Teke, Ali Gulec, Aysegul Uygun Oksuz and Lutfi Oksuz. "Synthesis of poly(3,4-ethylene dioxythiophene) PEDOT thin film by microwave plasma and its electrochromic properties" NanoTR-9, 24-28 June **2013**, Erzurum, Turkey.