



**T.C.  
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**TUNGSTEN TRİOKSİT İNCE FİLMLERDE LATERAL  
DİFÜZYON**

**Nihan ARAPOĞLU**

**Fizik Anabilim Dalı**

**Yüksek Enerji ve Plazma Fiziği Programı**

**Danışman**

**Prof.Dr. Sehan KARTAL**

**II. Danışman**

**Prof.Dr. İsmail KARAKURT**

**Haziran, 2016**

**İSTANBUL**

Bu çalışma 15/06/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı Yüksek Enerji ve Plazma Fiziğı programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

**Tez Jürisi:**



İmza

Prof.Dr. Sehbán KARTAL (Danışman)  
İstanbul Üniversitesi  
Fen Fakültesi



İmza

Prof.Dr. Deniz DEĞER ULUTAŐ  
İstanbul Üniversitesi  
Fen Fakültesi



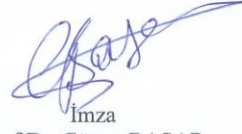
İmza

Prof.Dr. Yařar Gürkán ÇELEBİ  
İstanbul Üniversitesi  
Fen Fakültesi



İmza

Prof.Dr. Melih BOSTAN  
İstanbul Üniversitesi  
Fen Fakültesi



İmza

Prof.Dr. Günay BAŞAR  
İstanbul Teknik Üniversitesi  
Fen-Edebiyat Fakültesi

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocam Prof. Dr. Sehan KARTAL'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez aşamamda engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, desteğini ve yardımını hep üzerimde hissettiğim kıymetli hocam Prof. Dr. İsmail KARAKURT'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Desteğiyle bana moral veren, yardımlarımı esirgemeyen sayın Prof. Dr. Gediz AKDENİZ hocama teşekkür ederim.

Her türlü yardım ve desteklerinden dolayı Prof. Dr. Günay BAŞAR'a ve Uğur PARLATAN'a çok teşekkür ederim.

Yol arkadaşlarıma, en önemlisi de her koşulda desteğini esirgemeyen ailem'e teşekkürü borç bilirim.

Haziran, 2016

Nihan ARAPOĞLU

# İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ .....	vii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ .....	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY .....	xi
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. GENEL KISIMLAR .....</b>	<b>3</b>
2.1. WO <sub>3</sub> 'DE ELEKTROKROMİZM .....	3
2.2. KRİSTAL YAPILAR .....	4
2.2.1. WO <sub>3</sub> ve MWO <sub>3</sub> 'ün kristal yapısı .....	4
2.2.1.1. WO <sub>3</sub> , NaWO <sub>3</sub> ve LiWO <sub>3</sub> 'ün Kristal Yapısı .....	4
2.2.1.2. HWO <sub>3</sub> 'ün Kristal Yapısı .....	5
2.3. DİFÜZYON .....	6
2.3.1. Bir, İki, Üç Boyutta Difüzyon Denklemleri.....	6
2.4. RAMAN SPEKTROSKOPİSİ.....	9
2.4.1. Rayleigh ve Raman Saçılmaları .....	9
2.4.1.1. Stokes ve Anti-Stokes Saçılmaları .....	10
2.4.2. Literatürde Yalıtkan Fazda WO <sub>3</sub> için Yapılan Raman Ölçümleri .....	11
2.4.2.1. Literatürde Yalıtkan WO <sub>3</sub> İnce Filmin Raman Spektrumunun Gauss dağılımların Süperpozisyonu şeklinde ifadesi .....	13
2.5. OPTİK GEÇİRGENLİK.....	14
<b>3. MALZEME VE YÖNTEM .....</b>	<b>15</b>
3.1. NUMUNELER .....	15
3.1.1. Birinci Tip Numuneler .....	15
3.1.2. İkinci Tip Numuneler.....	15
3.2. WO <sub>3</sub> FİLMLERDE DİKEY VE LATERAL DİFÜZYON SÜREÇLERİ.....	17

3.2.1. WO <sub>3</sub> Filmlerde Dikey Difüzyon Süreci .....	17
3.2.2. WO <sub>3</sub> Filmlerde Lateral Difüzyon Süreci.....	18
3.3. WO <sub>3</sub> İNCE FİMLERDE RAMAN SPEKTRUM ÖLÇÜMLERİNDE İZLENEN YOL .....	21
3.4. WO <sub>3</sub> İNCE FİMLERDE OPTİK GEÇİRGENLİK ÖLÇÜMLERİNDE İZLENEN YOL .....	22
<b>4. BULGULAR .....</b>	<b>24</b>
4.1. BİRİNCİ TİP NUMUNELERDE YATAY DİFÜZYON KATSAYISININ ÖLÇÜLMESİ.....	24
4.1.1. Yığın WO <sub>3</sub> Filmler için İki Boyutta Yatay Difüzyon Ölçümleri .....	26
4.1.1.1. Yığın Filmlerde Yerel Yatay Difüzyon Ölçümleri .....	29
4.1.2. Çubuk Şeklinde WO <sub>3</sub> Filmler için Lateral (Yatay) Difüzyon Katsayısının Hesaplanması .....	32
4.2. İKİNCİ TİP NUMUNELER İÇİN YATAY DİFÜZYON KATSAYISININ HESAPLANMASI.....	35
4.3. TUNGSTEN TRİOKSİT İNCE FİMLER İÇİN RAMAN SPEKTRUM ANALİZLERİ.....	38
4.3.1. Yalıtkan WO <sub>3</sub> İnce Filmde Raman Spektrum Ölçümü.....	39
4.3.2. Lateral Difüzyona Uğrayarak İletken Faza Geçen WO <sub>3</sub> İnce Filmler için Raman Spektrum Ölçümleri.....	41
4.3.2.1. Lazer Şiddeti Değiştirilerek yapılan WO <sub>3</sub> 'ün Raman Ölçümleri.....	41
4.3.2.2. Lateral(yatay) Difüzyona Uğrayan WO <sub>3</sub> İnce Filmlerin Raman Spektrumu.....	44
4.4. TUNGSTEN TRİOKSİT İNCE FİMLERDE OPTİK GEÇİRGENLİK ÖLÇÜMLERİ .....	45
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>	<b>47</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>51</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>53</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa No

Şekil 2.1: WO <sub>3</sub> 'de elektrokromizmin şematik gösterimi.....	3
Şekil 2.2: (Li,Na)WO <sub>3</sub> 'ün kübik birim hücresi [1].....	4
Şekil 2.3: Kübik WO <sub>3</sub> 'ün birim hücresi [1].....	5
Şekil 2.4: Raman ve Rayleigh Saçılmaları.....	10
Şekil 2.5: Stokes ve anti-stokes saçılmaları.....	10
Şekil 2.6: (Karbon Tetraklorür) CCl <sub>4</sub> 'ün Raman Kayması [13].....	11
Şekil 2.7: Farklı altlık sıcaklıklarında kaplanmış yalıtkan WO <sub>3</sub> 'ün Raman Spektrumları [14].	12
Şekil 2.8: Yalıtkan WO <sub>3</sub> 'ün Raman spektrumunun Gauss dağılımların süperpozisyonu şeklinde gösterimi [14].	13
Şekil 2.9: Tek katmanlı filmlerden ışığın geçişi ve yansıması.....	14
Şekil 3.1: Birinci tip numunelerde çubuk şeklinde WO <sub>3</sub> yapılar ve yığın film (sol uçta). .....	16
Şekil 3.2: Kullanılan numunelerin şematik görüntüleri (a) Birinci tip numuneler, .....	16
Şekil 3.3: Tungsten trioksit ince filmlerde dikey (normal) difüzyon (a) dikey difüzyona uğramadan önceki durum. (b) dikey difüzyona uğradıktan sonraki durum. ....	18
Şekil 3.4: Tungsten trioksit ince filmlerde lateral difüzyonun 1.7 s içinde ulaştığı sınırlar (a) t=0'daki görüntü (b) t=1.7 s sonraki görüntü.....	19
Şekil 3.5: Yatay difüzyon sonrasında ikinci tip numuneler üzerindeki genleşme (a) film kurutulmadan önceki görüntü (b) film kurutulduktan sonraki görüntü. ....	20
Şekil 3.6: Yatay difüzyon sonrasında ikinci tip numunelerde WO <sub>3</sub> 'ün ayrılması.....	21
Şekil 3.7: Raman Ölçümlerinde kullanılan deney düzeneği.....	22
Şekil 3.8: WO <sub>3</sub> : Au : Cr : Cam (ikinci tip) numunelerin optik geçirgenliğini ölçmek için kullanılan deney düzeneği. ....	23
Şekil 4.1: Birinci tip numunelerde yığın WO <sub>3</sub> ve çubuk şeklinde WO <sub>3</sub> filmlerde difüzyonun başladığı noktalar (a) Yığın filmde seçilen noktalar (b) Yığın ve çubuk şeklinde film özelliği gösteren filmde seçilen noktalar. ....	25
Şekil 4.2: Birinci tip numunelerde yığın WO <sub>3</sub> filmde Nokta 1 etrafında yatay difüzyonun ilerlemesi (a) t=0'daki görüntü, (b) t=7 s'deki görüntü, (c) t=10 s'deki görüntü. ....	26

<b>Şekil 4.3:</b> Birinci tip numunelerde yığın WO <sub>3</sub> filmde Nokta 1'de başlayan yatay difüzyon için iki ayrı yönde yapılan mesafe ölçümleri.....	27
<b>Şekil 4.4:</b> A noktası etrafında yerel yatay difüzyonun ilerlemesi (a) t=0 da ki görüntü (b) t = 0.4 s'deki görüntü (c) t = 0.68 s'deki görüntü. ....	29
<b>Şekil 4.5:</b> B noktası etrafında yerel yatay difüzyonun ilerlemesi (a) t=0 da ki görüntü (b) t = 0.08 s'deki görüntü (c) t = 0.16 s'deki görüntü. ....	30
<b>Şekil 4.6:</b> C noktası etrafında yerel yatay difüzyonun ilerlemesi (a) t=0 da ki görüntü (b) t = 0.2 s'deki görüntü (c) t = 0.4 s'deki görüntü. ....	31
<b>Şekil 4.7:</b> Birinci tip numunelerde çubuk şeklinde WO <sub>3</sub> filmde Nokta 9 etrafında yatay difüzyonun ilerlemesi (a) t=0 anındaki görüntü (b) t=0.72 s'deki görüntü. ....	33
<b>Şekil 4.8:</b> Yatay difüzyona uğramış ikinci tip bir numunede seçilen noktalar. ....	35
<b>Şekil 4.9:</b> İkinci tip numunelerde Nokta 1 etrafında yatay difüzyonun ilerlemesi (a) t=0 daki görüntü (b) t=1 s'deki görüntü (c) t=2.5 s'deki görüntü.....	36
<b>Şekil 4.10:</b> İkinci tip numunelerde Nokta 1 etrafında meydana gelen yatay difüzyonda beş farklı yönde mesafe ölçümleri. ....	37
<b>Şekil 4.11:</b> Amorf WO <sub>3</sub> filmin Raman Spektrumu.....	39
<b>Şekil 4.12:</b> Yalıtkan WO <sub>3</sub> 'ün Raman Spektrumunun üç Gauss dağılımın süperpozisyonu şeklinde gösterimi.....	40
<b>Şekil 4.13:</b> Yalıtkan WO <sub>3</sub> 'ün Raman spektrumunun dört Gauss dağılımın süperpozisyonu şeklinde gösterimi.....	41
<b>Şekil 4.14:</b> Lazer gücünün değiştirilmesi ile iletken fazdaki WO <sub>3</sub> 'ün Raman spektrumu, (a)lazerin gücü 20 mW iken , (b) lazerin gücü 67 mW'ye yükseltildiğinde, (c) 67 mW'ye yükseltilen lazerin gücü tekrar 20 mW'ye düşürüldüğünde ölçülmüştür ve şiddet değerleri 1.5 ile çarpılmıştır. ....	42
<b>Şekil 4.15:</b> WO <sub>3</sub> 'ün Raman spektrumları [19]. ....	43
<b>Şekil 4.16:</b> Lazerin gücü 67 mW'ye yükseltildiğinde iletken fazdaki WO <sub>3</sub> 'ün Raman spektrumunun, Gauss dağılımların süperpozisyonu şeklinde gösterimi.....	43
<b>Şekil 4.17:</b> Lateral Difüzyona uğrayan WO <sub>3</sub> ince filmin Raman Spektrumu.....	44
<b>Şekil 4.18:</b> Lateral difüzyona uğrayan WO <sub>3</sub> ince filmin Raman spektrumunun Gauss dağılımların süperpozisyonu şeklinde gösterimi. ....	45
<b>Şekil 4.19:</b> 300-2000 nm arlığında yalıtkan (YWO <sub>3</sub> : Au :Cr : Cam) ve iletken (MWO <sub>3</sub> : Au :Cr : Cam) filmlerin yüzde optik geçirgenliği. ....	46
<b>Şekil 5.1:</b> İkinci tip numunelerde yalıtkan (YWO <sub>3</sub> ) ve iletken (MWO <sub>3</sub> ) faza ait Raman spektrumların karşılaştırılması.....	49

**Şekil 5.2:** Şekil 5.1’de gösterilen Raman spektrumunun yaklaşık  $500 \text{ cm}^{-1} \leq \bar{\nu} \leq 1150 \text{ cm}^{-1}$  aralığındaki bantların Gauss piklerinin süperpozisyonu şeklinde gösterilerek karşılaştırılması.....49



## TABLO LİSTESİ

### Sayfa No

<b>Tablo 2.1:</b> WO <sub>3</sub> ve MWO <sub>3</sub> 'de a örgü sabitinin değerleri. HWO <sub>3</sub> 'de a değeri minimum toplam enerji d <sub>OH</sub> =1.03 Å olduğundaki durumdur [1].....	5
<b>Tablo 2.2:</b> WO <sub>3</sub> 'ün Raman Bantları.....	13
<b>Tablo 4.1:</b> Birinci tip numunelerde yığın WO <sub>3</sub> filmde Nokta 1 etrafında ölçülen zaman ve mesafe değerleri.....	27
<b>Tablo 4.2:</b> Birinci tip numunelerde yığın WO <sub>3</sub> filmde 8 farklı nokta için zaman, mesafe ve difüzyon katsayısı değerleri.....	28
<b>Tablo 4.3:</b> Birinci tip numunelerde yığın WO <sub>3</sub> filmde A,B ve C noktalarında gözlenen yerel yatay difüzyon için mesafe ve difüzyon katsayısı değerleri.....	32
<b>Tablo 4.4:</b> Birinci tip numunelerde çubuk şeklinde WO <sub>3</sub> filmde Nokta 9 etrafında zaman ve mesafe değerleri.....	33
<b>Tablo 4.5:</b> Birinci tip numunelerde çubuk şeklinde WO <sub>3</sub> filmde 7 farklı nokta için zaman, mesafe ve difüzyon katsayısı değerleri.....	34
<b>Tablo 4.6:</b> İkinci tip numunelerde Nokta 1 etrafında ölçülen zaman ve difüzyon mesafesi değerleri.....	37
<b>Tablo 4.7:</b> İkinci tip numunelerde 6 farklı nokta etrafında meydana gelen yatay difüzyon için zaman, mesafe ve difüzyon katsayısı değerleri.....	38
<b>Tablo 5.1:</b> WO <sub>3</sub> ince filmde iki boyutta difüzyon katsayısı değerleri.....	48

## SİMGE VE KISALTIMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
cm	: Santimetre
$\mu m$	: Mikrometre
nm	: Nanometre
t	: Zaman
$\lambda$	: Dalga Boyu
%T	: Yüzde Geçirgenlik
$\bar{\nu}$	: Raman Kayması
I	: Şiddet

Kısaltmalar	Açıklama
UV	: Mor Ötesi (Ultraviolet)
NIR	: Yakın kızılötesi (Near Infrared)
Vis	: Görünür (Visible)
ITO	: İndium Kalay Oksit
D	: Difüzyon Katsayısı
TEM	: Geçirmeli Elektron Mikroskobu

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

#### TUNGSTEN TRIOKSİT İNCE FİMLERDE LATERAL DİFÜZYON

Nihan ARAPOĞLU

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman : Prof.Dr. Sehban KARTAL

II. Danışman : Prof.Dr. İsmail KARAKURT

Tungsten trioksit ( $WO_3$ ), elektrokromik özellik gösteren ve akıllı pencereler, elektrokromik göstergeler ve gaz sensörleri gibi uygulamaları nedeniyle hala güncel bir çalışma konusu olan bir malzemedir. Tungsten trioksitteki elektrokromizm bu malzemeye iyon (genellikle  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $K^+$  ve  $Na^+$ )/elektron ilave edilmesi ve çıkarılması işlemini ifade eder. Metal iyonlarının ( $M^+$ ) tungsten oksite ilave edilmeleri tungsten bronzunun ( $M_xWO_3$ ) oluşmasına yol açar. Amorf tungsten bronzu filmleri kızılötesini soğururken, yeteri kadar kristal yapıya sahip olanları kızılötesini yansıtır. Optiksel soğurulmanın sebebi  $W^{+5}$  iyonları çevresinde küçük polaronların oluşmasıdır. Malzemeye  $H^+$  iyonu ilave edildiğinde, iyonların filmin yüzeyine dik doğrultuda filmin içerisine girdiği, film içerisindeki oksijen atomlarının yakınına geldiği ve hidroksil grupları oluşturdukları düşünülmektedir. Bu (dikey) difüzyon sürecinde iyon difüzyon katsayısı, termal buharlaştırma yoluyla üretilen amorf filmler için, literatürde  $10^{-10}$  -  $10^{-7}$   $cm^2/s$  olarak ölçülmüştür. Bu çalışmada, 270 nm ve 400 nm kalınlıklarında amorf  $WO_3$  ince filmler içeren iki farklı tipte numunelerde  $H^+$  iyonu ilave edilmesi işlemine başladıktan birkaç saniye sonra filmdeki kusurlardan başlayıp filmin yüzeyine paralel yönde ilerleyen farklı bir difüzyon süreci incelenmiştir. Lateral (yatay) difüzyon olarak adlandırdığımız bu difüzyon süreci dikey difüzyona göre çok daha hızlı gerçekleşmektedir. Yaptığımız ölçümler bu lateral difüzyonun hızının daha ince filmlerde daha yüksek olduğunu göstermektedir.  $WO_3$  numuneler için lateral difüzyon

katsayıları ölçümleri, ham ve lateral difüzyona uğramış filmlerin Raman spektroskopileri ile optik geçirgenlikleri de ayrıca sunulmuştur.

Haziran 2016, 65 Sayfa.

**Anahtar kelimeler:** Lateral (Yatay) Difüzyon, Tungsten Trioksit İnce Film, Raman Spektroskopisi, Optik Geçirgenlik.



## **SUMMARY**

**M.Sc. THESIS**

**LATERAL DIFFUSION IN TUNGSTEN TRIOXIDE THIN FILMS**

**Nihan ARAPOĞLU**

**İstanbul University**

**Institute of Graduate Studies in Science and Engineering**

**Department of Physics**

**Supervisor : Prof. Dr. Sehban KARTAL**

**Co-Supervisor : Prof. Dr. İsmail KARAKURT**

Tungsten trioxide is a contemporary electrochromic material due to its applications in smart windows, electrochromic display devices and gas sensors. Electrochromism in  $\text{WO}_3$  involves ion (usually  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$  and  $\text{Na}^+$ )/electron intercalation and deintercalation processes. Intercalation of metal ions into tungsten oxide results in the formation of tungsten bronze ( $\text{M}_x\text{WO}_3$ ). Amorphous films of tungsten bronze absorb infrared light while those with sufficiently crystalline phase reflect it. The reason for optical absorption is the formation of small polarons around  $\text{W}^{+5}$  sites. When  $\text{H}^+$  ions are intercalated into the material, it is thought that the ions enter the film in the direction perpendicular to the film's surface, move near oxygen atoms and form hydroxyl groups. The ion diffusion constant, in this (vertical) diffusion process, is quoted, in literature, to be between  $10^{-10}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  and  $10^{-7}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  for the amorphous films prepared by thermal evaporation. In this study, we investigated a distinct diffusion process which originates from the defects in the films a few seconds after the  $\text{H}^+$  ion

intercalation begins and progresses parallel to the surface of the film. We made measurements using two different types samples containing 270 nm and 400 nm thick amorphous  $\text{WO}_3$  thin films. This process, which we call lateral diffusion, takes place much faster than the vertical diffusion. Our measurements show that the speed of this lateral diffusion is higher in thinner films. In addition, the Raman spectroscopy and optical transmission measurements of the virgin films and the films undergone lateral diffusion are also presented.

Jun 2016, 65 Pages.

**Keywords:** Lateral Diffusion, Tungsten Trioxide Thin Film, Raman Spektroskopi, Optical Transmission.

## 1. GİRİŞ

Tungsten trioksitin( $WO_3$ ) optik özellikleri yaklaşık iki yüzyıldır bilimsel merak konusu olmuştur ve  $WO_3$ 'ün 1973'te Deb tarafından elektrokromizm gösterdiği bulunduğundan sonra yaygın bir şekilde çalışılmıştır [1,2]. Optik özelliklerini dışardan uygulanan uyarıcılara karşı değiştiren malzemelere "chromogenic" malzemeler denir [3]. Bu malzemeler değişim ışık yoluyla gerçekleşiyorsa fotokromik malzemeler, sıcaklık yoluyla gerçekleşiyorsa termokromik malzemeler, eğer bir elektrik alan uygulanmasıyla gerçekleşiyorsa elektrokromik malzemeler olarak isimlendirilirler [3]. DC akım uygulanması, ultraviyole ışın, hidrojen atomu veya  $H_2$  gazı içeren bir katalizör ile temas halinde veya ısıtma ile  $WO_3$ 'ün optik özelliklerini değiştirmek mümkündür [1,4]. Yani bu filmler elektrokromik, termokromik, gazokromik ve fotokromik özellik gösterirler. Elektrik ve optik özelliklerini tersinebilir şekilde değiştirebilen  $WO_3$  ince filmler akıllı pencerelerde, otomobillerin dikiz aynalarında ve gaz sensörlerinde kullanılır [4-6]. Tungsten trioksit ince film şeffaf bir yalıtkandır [5,7].

Tungsten trioksitte meydana gelen elektrokromizm iyon ( $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $K^+$  ve  $Na^+$ ) ekleme ve çıkarma işlemini ifade eder [4-7]. Son 25 yılda iyon ekleyerek  $WO_3$ 'ün değiştirilmesi teknolojik olarak birçok özelliği belirgin hale getirmiştir [1,4]. Enerji verimine sahip binalar ile elektrokromizm teknolojisi arasındaki bağlantı son yıllar içinde artmıştır ve elektrokromizm "yeşil" teknolojinin anahtarı olarak tanımlanmaktadır [2]. Binaların enerji verimine sahip olması için elektrokromik malzemeler kullanılarak akıllı pencereler üretilmiştir [2].

Bu çalışmada  $WO_3$  ince filmlerdeki elektrokromizm,  $H^+$  iyonlarının eklenmesiyle incelenmiştir.  $H^+$  iyonlarının film yüzeyine dik doğrultuda difüz etmesiyle filmde uniform ve hızlı bir değişim meydana gelerek film mavileşir ve iletken hale gelir. Bu çalışmada iyon ekleme süreci devam ettirildiğinde film yüzeyine paralel ilerleyen yeni ve farklı olan yatay bir difüzyon süreci incelenmiş ve dikey difüzyona göre daha hızlı olan bu difüzyon için iki boyutta difüzyon katsayısı hesaplanmıştır. Ayrıca yatay

difüzyona uğramadan önce ve uğradıktan sonra  $WO_3$  ince filmlerin Raman spektrumu ve optik geçirgenlik ölçümleri yapılmıştır.



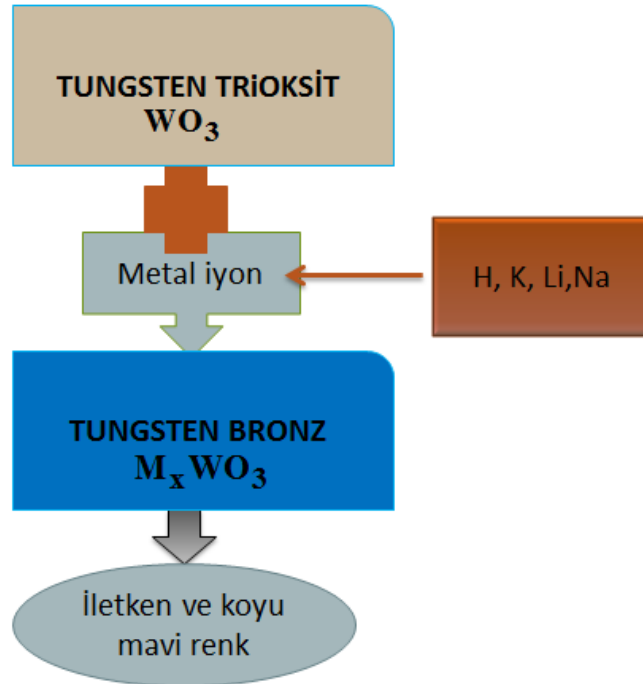
## 2. GENEL KISIMLAR

### 2.1. WO<sub>3</sub>'DE ELEKTROKROMİZM

Metal iyonlarının (M<sup>+</sup>) tungsten trioksit'e eklenmesi sonucunda tungsten bronz (M<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>), meydana gelir. Genellikle eklenen iyonlar H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> ve Na<sup>+</sup> dır. Tungsten trioksit ince film şeffaf bir yalıtkan olmasına karşın, tungsten bronz iletken ve koyu mavi renge sahiptir [5,7]. Denklem 2.1'de ifade edilen reaksiyon mekanizması Şekil 2.1'de şematik olarak gösterilmiştir [8]. WO<sub>3</sub>'de meydana gelen elektrokromizm tersine çevrilebilir yani eklenen iyonların filmde çıkarılması ile tungsten bronz tungsten trioksit'e dönüşür [8].



2.1



Şekil 2.1: WO<sub>3</sub>'de elektrokromizmin şematik gösterimi.

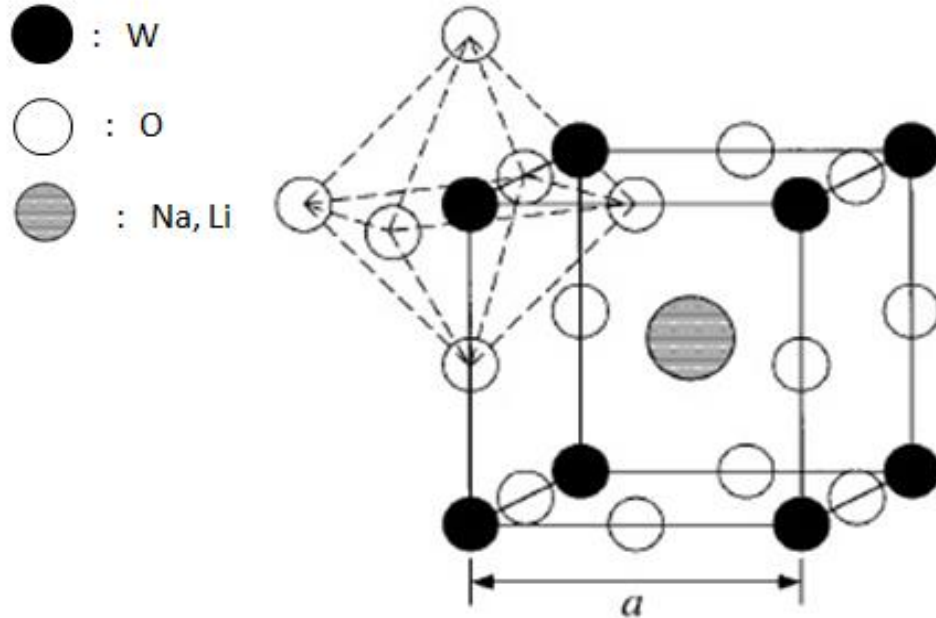
## 2.2. KRİSTAL YAPILAR

Atomların belirli geometrik düzen içerisinde üç boyutlu olarak dizilimleri sonucunda meydana getirdikleri yapıya kristal yapı adı verilmektedir. Kristal yapının tekrarlanan en küçük birimi ise birim hücredir. Belirli geometrik düzen içerisinde tekrarlanan yapısı olmayan yapılar ise amorf (şekilsiz) yapılar olarak adlandırılmaktadır.

### 2.2.1. $WO_3$ ve $MWO_3$ 'ün kristal yapısı

#### 2.2.1.1. $WO_3$ , $NaWO_3$ ve $LiWO_3$ 'ün Kristal Yapısı

$WO_3$  birçok kristal yapıda bulunabilmektedir [1,4]. En basit yapısı defect perovskite veya  $RO_3$  yapısı Şekil 2.2'de gösterilmiştir. Şekilde ayrıca  $WO_3$ 'e Li ve Na iyonları eklendiğinde, eklenen iyonların kristal yapıdaki konumları da görülmektedir [1].  $MWO_3$  perovskite yapıdadır. Beyaz daireler oksijen atomlarını, siyah daireler tungsten atomlarını, çizgili daire ise Na ya da Li atomlarını göstermektedir [1]. Şekil 2.2' de aynı zamanda eklenen Li ve Na iyonlarının perovskite yapının merkezine yerleştiği de görülmektedir [1].



Şekil 2.2:  $(Li,Na)WO_3$ 'ün kübik birim hücresi [1].

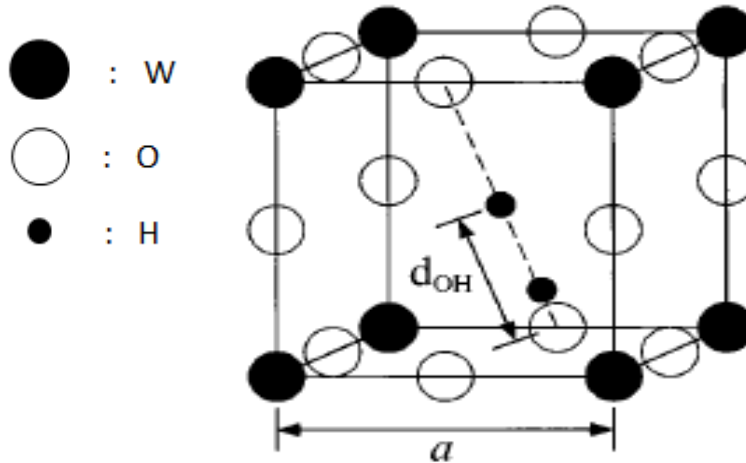
Tungsten trioksite H, Li, Na eklenmesi tamamen anlaşılmayan karmaşık bir yapısal değişime sebep olur.  $H_{0.5}WO_3$  ve  $x$ ' in  $0.1 < x < 0.4$  aralığı için  $Li_xWO_3$ , ayrıca  $x$ ' in  $0.3 < x < 1$  aralığında olduğu değerlerde  $Na_xWO_3$  kübik yapılar oluşturmaktadır [1].

**Tablo 2.1:**  $WO_3$  ve  $MWO_3$ 'de  $a$  örgü sabitinin değerleri.  $HWO_3$ 'de  $a$  değeri minimum toplam enerji  $d_{OH}=1.03 \text{ \AA}$  olduğundaki durumdur [1].

Meteryal	Örgü Sabiti $a$ (Å)	
	Teorik	Deneysel
$WO_3$	3.84	3.78
$LiWO_3$	3.88	3.71
$NaWO_3$	3.88	3.87
$HWO_3$	-	3.78

### 2.2.1.2. $HWO_3$ 'ün Kristal Yapısı

Şekil 2.3'de kübik  $HWO_3$ 'ün birim hücrelerini görmekteyiz, siyah daireler tungsten atomlarını, beyaz daireler oksijen atomlarını, küçük siyah daireler ise hidrojen atomlarını göstermektedir. Oksijen ve hidrojen arasındaki mesafe ise  $d_{OH}$  olarak ifade edilmiştir [1].



**Şekil 2.3:** Kübik  $WO_3$ 'ün birim hücresi [1].

Hidrojen, oksijen atomuna yakın olacak şekilde konumlanarak ve hidroksil grubu oluşturduğu düşünülmektedir. Toplam enerji O-H arasındaki mesafenin fonksiyonu olarak hesaplanmış ve bu teorik hesabın sonuçlarına dayanarak minimum toplam enerji  $d_{OH} = 1.03 \text{ \AA}$  olduğunda bulunmuştur [1].

### 2.3. DİFÜZYON

Difüzyon malzeme içindeki atomların buldukları konumdan başka bir konuma geçmesidir. Difüzyonda parçacıklar daha yüksek konsantrasyona sahip bölgeden daha düşük konsantrasyona sahip bölgeye doğru hareket ederler. Malzemelerin üretilmesinde ve özelliklerinin değiştirilmesinde difüzyon olayı oldukça önemlidir. Difüzyon farklı atomlar içeren malzemeler arasında meydana geldiği gibi saf katı malzemelerde de meydana gelebilir [9].

#### 2.3.1. Bir, İki, Üç Boyutta Difüzyon Denklemleri

Difüzyonla ilgili ilk çalışmalar Thomas Graham tarafından 1828-1833 yılları arasında gazların difüzyonu incelenerek yapılmıştır. Fakat 1855'e kadar difüzyonla ilgili kullanılabilir temel bir yasa bulunmamaktadır. Adolf Fick bu sorunu çözerek kendi ismiyle anılan yasayı formülleştirmiştir. Difüzyonla ilgili farklı yaklaşımlardan biri sudaki polen hareketlerini gözlemleyen David Brown'un ismiyle anılan Brown Hareketidir. Bu konuyla ilgili en büyük çalışmalar Albert Einstein tarafından yapılmıştır. Einstein bir boyutta difüzyon meydana gelirken parçacıkların yer değiştirmelerinin karelerinin ortalamasını (Denklem 2.9) belirlemiştir [10].

Difüzyon işlemindeki temel büyüklük olan difüzyon katsayısı  $D$ ,

$$\vec{F} = -D\vec{\nabla}C, \quad 2.2$$

şeklinde verilen birinci Fick yasası ile tanımlanır. Burada  $C$  ve  $\vec{F}$ , sırasıyla, difüzyona uğrayan parçacığın konsantrasyonu ve akısıdır (birim zamanda birim alandan geçen parçacık sayısı). Birinci Fick yasası parçacık konsantrasyonunun gradiyentinin sabit olduğu (zamanla değişmediği) sistemlerde geçerlidir. Ancak birçok gerçek sistemde parçacık konsantrasyonunun gradyenti zamanla değişir. Difüzyona uğrayan parçacıkların toplam sayısının korunduğunu ifade eden denklem,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{F}, \quad 2.3$$

kullanılarak

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot D \vec{\nabla} C = D \nabla^2 C \quad (\text{sabit } D), \quad 2.4$$

şeklinde ifade edilen ikinci Fick yasası elde edilir. Bir boyutta bu denklem

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{sabit } D), \quad 2.5$$

halini alır. İkinci Fick yasasını ifade eden diferansiyel denklemin  $n$  boyutta çözümü

$$C_n(r,t) = \frac{1}{\sqrt{(4\pi Dt)^n}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right), \quad 2.6$$

şeklinde ifade edilir ve aynı zamanda  $t=0$  'da  $r=0$  'da difüzyona başlayan bir parçacığın  $t$  zamanında  $r$  kadar uzakta bulunma olasılık yoğunluğu olarak da ifade edilir [10].

Parçacığın  $t$  anında yer değiştirmesinin bir boyutta olasılık yoğunluk fonksiyonu,

$$C_1(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad 2.7$$

olarak verilir. Yer değiştirmenin karesinin ortalaması

$$\langle x^2 \rangle = \int x^2 C_1(x,t) dx, \quad 2.8$$

denklemleri ile verilir. Olasılık yoğunluk fonksiyonu  $C_1(x,t)$  Denklem 2.8'de yerine yazıldığında bir boyutta difüzyon denklemleri

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt, \quad 2.9$$

şeklinde elde edilir.

İki boyutta olasılık yoğunluk fonksiyonu,

$$C_2(r,t) = \frac{1}{4\pi Dt} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right), \quad 2.10$$

olarak verilir. Bu  $C_2(r,t)$  olasılık yoğunluk fonksiyonu kullanılarak,

$$\langle r^2 \rangle = \int r^2 C_2(r,t) d\sigma = 2\pi \int_0^{\infty} r^3 C_2(r,t) dr, \quad 2.11$$

$$d\sigma = 2\pi r dr, \quad 2.12$$

denklemini çözüldüğünde iki boyutta difüzyon denklemini,

$$\langle r^2 \rangle = 4Dt, \quad 2.13$$

olarak elde edilir [11].

Üç boyutta olasılık yoğunluk fonksiyonu,

$$C_3(r,t) = \frac{1}{8\sqrt{\pi^3 D^3 t^3}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right), \quad 2.14$$

olarak verilir. Bu  $C_3(r,t)$  olasılık yoğunluk fonksiyonu kullanılarak,

$$\langle r^2 \rangle = \int r^2 C_3(r,t) dV = 4\pi \int_0^{\infty} r^4 C_3(r,t) dr, \quad 2.15$$

$$dV = 4\pi r^2 dr, \quad 2.16$$

denklemini çözüldüğünde üç boyutta difüzyon denklemini,

$$\langle r^2 \rangle = 6Dt, \quad 2.17$$

olarak elde edilir.

Denklem 2.9, Denklem 2.13 ve Denklem 2.17'de gösterilen bir iki ve üç boyutta difüzyon denklemlerine bakıldığında  $n$  boyut sayısı olmak üzere 2, 4 ve 6 olan çarpanların  $2n$  olarak yazıldığı görülmektedir, istenilen boyutta difüzyon denklemini bu çarpan değiştirilerek,

$$\langle r^2 \rangle = 2nDt, \quad 2.18$$

şeklinde yazılabilir [10].

## 2.4. RAMAN SPEKTROSKOPİSİ

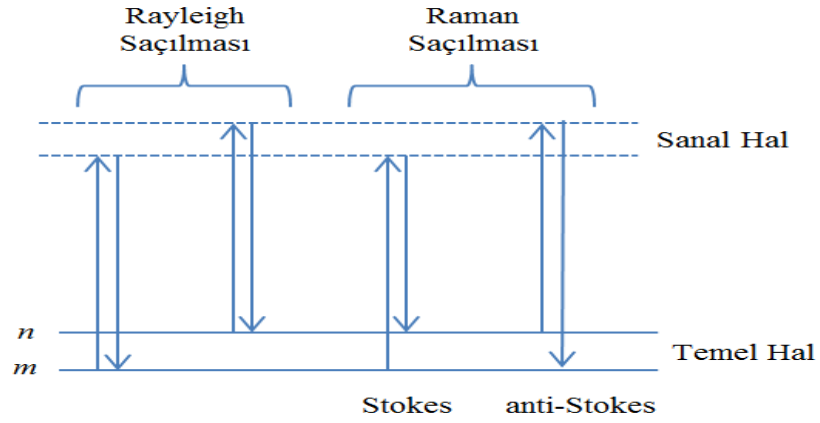
Işığın inelastik saçılması ilk olarak Smekal tarafından 1923'de öne sürülmüştür. Deneysel olarak ilk gözlem ise 1928'de Raman ve Krishnan tarafından yapılmıştır. Orijinal deneyde güneş ışığı teleskop kullanılarak örneğin üzerine düşürülmüş, örnekten saçılan radyasyonu toplamak için ise bir lens yerleştirilmiştir ve gelen ışınla saçılan ışın arasında frekans farkı olduğu gözlenmiştir, bu Raman spektroskopisinin basitçe temel yapısını oluşturmuştur [12].

Herhangi bir maddenin Raman spektrumu, maddeyi oluşturan atomların ya da moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında yapısal bilgiler vermektedir.

Raman spektroskopisinde gelen ve saçılan fotonlar arasındaki enerji farkına bakılır. Bu fark molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki fark kadardır. Gelen ışığın enerjisi maddeyi oluşturan moleküllerin temel seviye ile uyarılmış durum arasındaki enerji farkı kadarsa foton soğurular ve molekül uyarılmış durumdaki enerji seviyesine çıkar. Soğurulan enerji gelen ve saçılan ışıkta meydana gelen enerji değişiminin ölçülmesiyle bulunabilir. Raman spektroskopisinde gelen ışınla saçılan ışının arasındaki dalga boyu farklarına bakılır ve bu dalga boyu arasındaki fark ise Raman kayması olarak isimlendirilir [12].

### 2.4.1. Rayleigh ve Raman Saçılmaları

Molekülle etkileşen fotonun frekansında çok küçük bir değişim meydana gelecek şekilde saçılıyorsa bu saçılmaya elastik saçılma denir ve Rayleigh saçılması olarak adlandırılır. Eğer fotonla molekülün etkileşmesi sırasında fotondan moleküle veya molekülden fotona enerji aktarımı gerçekleştiriliyorsa yani gelen ve saçılan fotonların enerjileri farkı ise bu saçılmaya in-elastik saçılma denir ve Raman saçılması olarak isimlendirilir. Bu enerji farkı molekülün enerji düzeyleri arasındaki fark kadardır. Bu saçılma daha az gerçekleşir ve her  $10^6$ - $10^8$  saçılmadan biri Raman saçılmasıdır. Şekil 2.4'de Raman (Stokes ve anti-Stokes) ve Rayleigh saçılmaları görülmektedir,  $m$  temel enerji düzeyini (taban durumunu) ifade etmektedir [12].



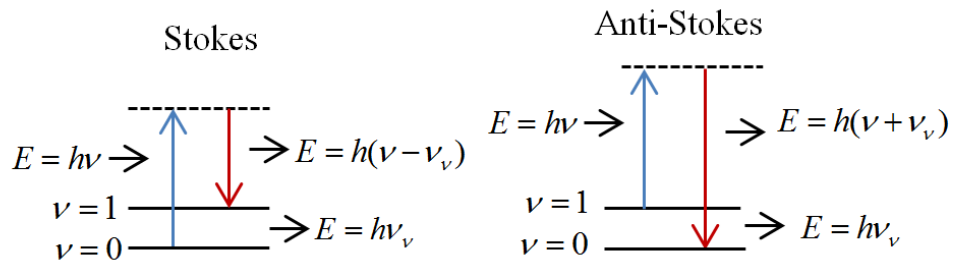
Şekil 2.4: Raman ve Rayleigh Saçılmaları.

#### 2.4.1.1. Stokes ve Anti-Stokes Saçılmaları

Raman saçılmasında gelen fotonun enerjisinin bir kısmı moleküle aktarılıyor ve molekül temel titreşim enerji düzeyinden daha yüksek enerjili bir titreşim seviyesine geri dönüyorsa bu saçılmaya Stokes saçılması denir. Bunun tersi olarak molekül başlangıç düzeyinden daha düşük enerjili bir düzeye, yani temel enerji düzeyine dönüyorsa bu saçılmaya anti-Stokes saçılması denir [12].  $E = h\nu_v$  enerjisi molekülün üst bir titreşim enerji seviyesi ile molekülün temel elektronik hali arasındaki enerji farkıdır.  $\nu_v = \nu_1 - \nu_0$ , şeklinde tanımlandığında  $E$ ,

$$E = h\nu_v = h\nu_1 - h\nu_0, \quad 2.19$$

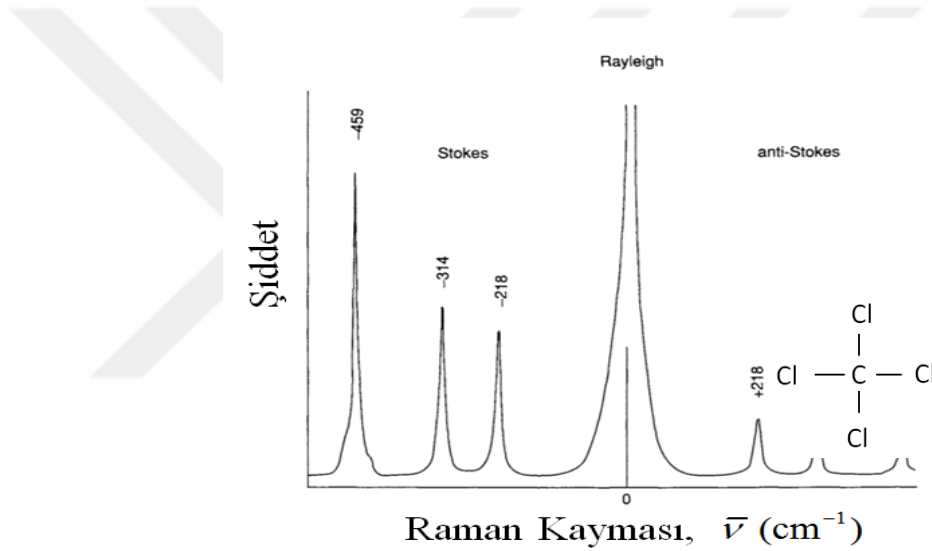
ile ifade edilir.



Şekil 2.5: Stokes ve anti-stokes saçılmaları.

Stokes saçılması meydana geldiğinde  $E = h\nu_v$  kadar enerjinin soğurulduğu, anti-Stokes saçılmasında ise bunun tersi olarak  $E = h\nu_v$  enerjisi salındığı Şekil 2.5’de şematik olarak gösterilmiştir.

Örnek olması amacıyla Şekil 2.6’ da karbon tetraklorür ( $\text{CCl}_4$ ) için Raman kayması spektrumu gösterilmiştir. Birinci uyarılmış durumdaki moleküllerin miktarı temel halde bulunan molekül miktarından daha az olduğundan Şekil 2.6 ’da görüldüğü gibi anti-Stoke ışın Stoke’lardan daha zayıftır [13].

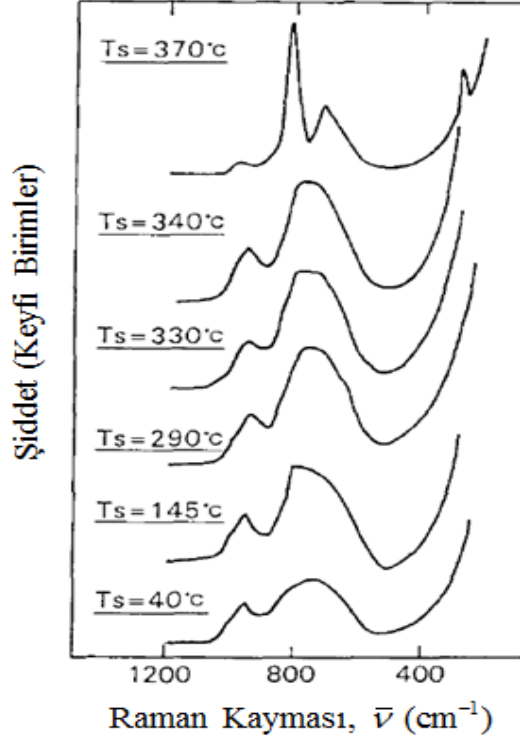


Şekil 2.6: (Karbon Tetraklorür)  $\text{CCl}_4$ ’ün Raman Kayması [13].

#### 2.4.2. Literatürde Yalıtkan Fazda $\text{WO}_3$ için Yapılan Raman Ölçümleri

Shigesato ve diğ. [14], tarafından yapılan  $\text{WO}_3$  filmlerin Raman spektrum ölçümlerinden elde ettikleri sonuçlar Şekil 2.7’de gösterilmiştir. Şekil 2.7’de farklı altlık sıcaklıklarında kaplanmış yalıtkan  $\text{WO}_3$ ’ün Raman spektrumları görülmektedir.  $960 \text{ cm}^{-1}$  de görünen bant  $\text{W=O}$  arasındaki germe moduna aittir,  $600\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$  arasındaki bantlar  $\text{W-O}$  arasındaki germe titreşimlerini göstermektedir. Şekil 2.7’de görülen  $340 \text{ }^\circ\text{C}$  ve daha düşük altlık sıcaklığında kaplanmış filmlerin Raman spektrumları amorf yapıya sahip olan  $\text{WO}_3$ ’e aitken,  $370 \text{ }^\circ\text{C}$  altlık sıcaklığında kaplanmış filmin Raman spektrumu kristal yapıya sahip olan  $\text{WO}_3$ ’e aittir. Şekil 2.7’de

görüldüğü gibi  $600-900 \text{ cm}^{-1}$  arasındaki amorf  $\text{WO}_3$ 'de gözlenen geniş bant kristal  $\text{WO}_3$ 'de  $719$  ve  $807 \text{ cm}^{-1}$  de iki belirgin bant olarak ayrılır.  $370 \text{ }^\circ\text{C}$  altlık sıcaklığında kaplanmış filmin Raman spektrumuna bakıldığında bu iki belirgin bantın varlığı kristal fazın var olduğu anlamına gelmektedir, altlık sıcaklığı  $340 \text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında kaplanan filmlerde bu iki titreşim modu birbirinden ayrılmaz [14].



**Şekil 2.7:** Farklı altlık sıcaklıklarında kaplanmış yalıtkan  $\text{WO}_3$ 'ün Raman Spektrumları [14].

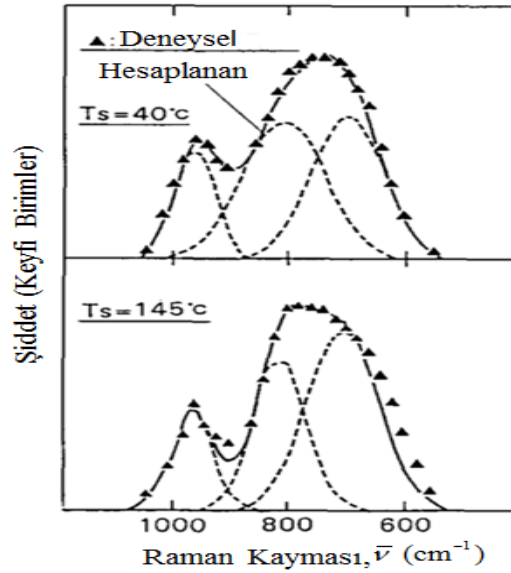
Se-Hee Lee ve diğ. [15], tarafından belirtildiği üzere,  $\text{WO}_3$  filmin Raman spektrum ölçümlerinde  $770 \text{ cm}^{-1}$  deki geniş bant  $\text{W}^{+6}\text{-O}$  bağı titreşiminden kaynaklanmaktadır. Kristal fazda bu geniş bant  $719$  ve  $807 \text{ cm}^{-1}$  olmak üzere iki ayrı banta ayrılmaktadır. Shigesato ve diğ. [14], tarafından  $\text{W}^{+6}=\text{O}$  germe moduna ait bant  $960 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenirken Se-Hee Lee ve diğ. [15], tarafından ise  $950 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldüğü belirtilmiştir. Ayrıca Se-Hee Lee ve diğ. [15],  $330 \text{ cm}^{-1}$ 'deki bantın  $\text{W}^{+5}\text{-O}$  ve  $220 \text{ cm}^{-1}$ 'deki bantın ise  $\text{W}^{+4}\text{-O}$  arasındaki bağı titreşimlerinden kaynaklandığını belirtmiştir. Görülen bantlar Tablo 2.2'de gösterilmiştir. Burada  $\nu$ , W ve O arasında meydana gelen germe titreşimlerini ifade etmektedir.

**Tablo 2.2:** WO<sub>3</sub>'ün Raman Bantları.

Raman Kayması, $\bar{\nu}$	Titreşim Modu
950 cm <sup>-1</sup>	W <sup>+6</sup> =O arasındaki germe titreşimleri, $\nu$
600-900 cm <sup>-1</sup> 807 cm <sup>-1</sup> (Kristal Faz) 719 cm <sup>-1</sup> (Kristal Faz)	W <sup>+6</sup> - O arasındaki germe titreşimleri, $\nu$
330 cm <sup>-1</sup>	W <sup>+5</sup> - O arasındaki titreşimler
220 cm <sup>-1</sup>	W <sup>+4</sup> - O arasındaki titreşimler

#### 2.4.2.1. Literatürde Yalıtkan WO<sub>3</sub> İnce Filmin Raman Spektrumunun Gauss dağılımların Süperpozisyonu şeklinde ifadesi

Shigesato ve diğ.[14], tarafından yapılan yalıtkan WO<sub>3</sub>'ün Raman spektrumunu Gauss dağılımların süperpozisyonu ile birlikte 2.8'de gösterilmiştir. Şekil 2.8'de görüldüğü gibi yaklaşık 600-900 cm<sup>-1</sup> arasında görülen geniş bant iki Gauss dağılımın süperpozisyonu şeklinde ifade edilmiştir. Ayrıca Şekil 2.8'e bakıldığında yaklaşık 550-1050 cm<sup>-1</sup> arasında WO<sub>3</sub> ince filmin Raman spektrumunun üç Gauss dağılımın süperpozisyonu olduğu görülmektedir.



**Şekil 2.8:** Yalıtkan WO<sub>3</sub>'ün Raman spektrumunun Gauss dağılımların süperpozisyonu şeklinde gösterimi [14].

Şekil 2.8’de gösterilen 40 °C altlık sıcaklığında kaplanan filmin Raman spektrumunun Gauss dağılımlarının süperpozisyonu şeklinde ifade edilmesi sonucunda 700 cm<sup>-1</sup>, 807 cm<sup>-1</sup> ve 960 cm<sup>-1</sup>’de bantlar gözlenmiştir [14].

## 2.5. OPTİK GEÇİRGENLİK

Homojen bir ortamda bulunan tek tabakalı bir film üzerine soldan gelen bir ışığın sağ ve sol ara yüzlerden ardışık olarak geçmesi ve yansması şematik olarak Şekil 2.9’da gösterilmiştir [16].

Optik geçirgenlik ölçümlerinde örnek üzerine Şekil 2.9’a benzer şekilde ışık düşürülerek örnekten geçen ışığın şiddetine bakılır. Optik geçirgenlik,

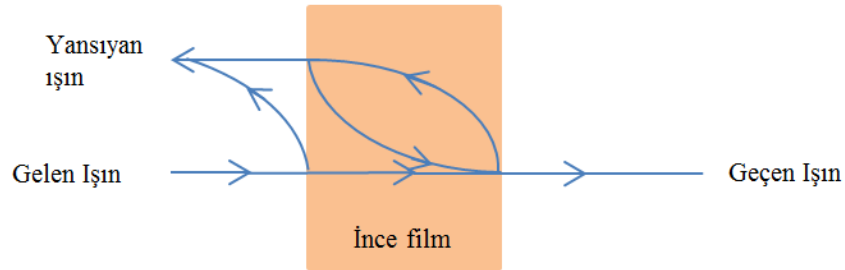
$$T = \frac{I}{I_0}, \quad 2.20$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $I_0$  , gelen ışığın şiddeti ve  $I$  ise örnekten geçen ışığın şiddetidir.

Yüzde optik geçirgenlik ise,

$$\%T = \frac{I}{I_0} \times 100, \quad 2.21$$

formülüyle tanımlanmaktadır.



**Şekil 2.9:** Tek katmanlı filmlerden ışığın geçişi ve yansması.

### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1. NUMUNELER

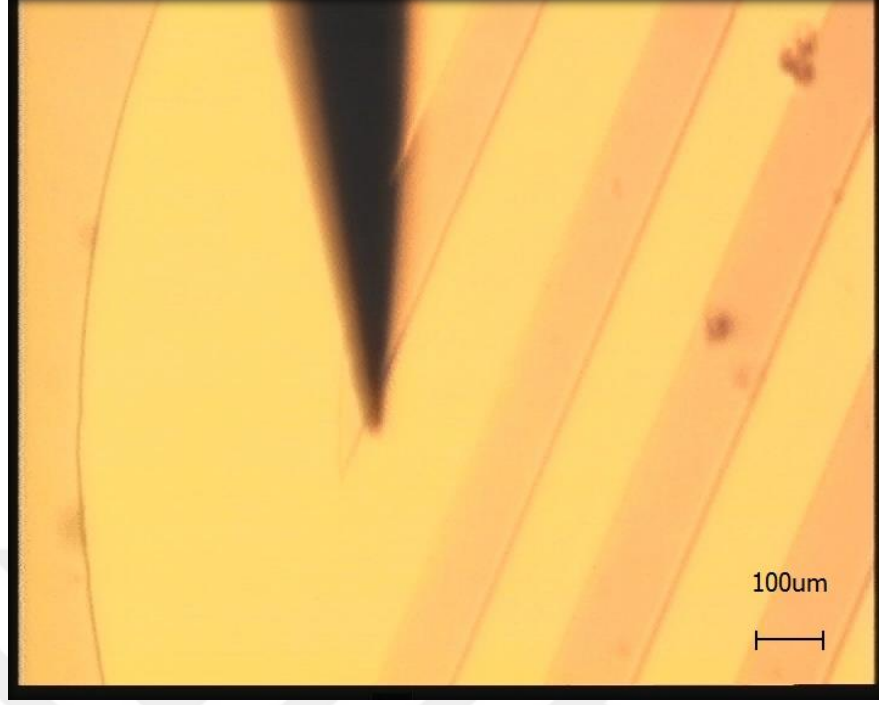
Ölçümlerde farklı kalınlıklarda  $WO_3$  ile kaplanan iki ayrı tipte ince film numuneleri kullanılmıştır. Kullanılan numuneler vakum buharlaştırma metoduyla hazırlanmıştır.  $WO_3$  ince film numuneleri hazırlanırken kullanılan cam altlık her iki numune için de aynıdır. İlk olarak bu numuneler üzerinde yatay difüzyon incelenmiş ve iki boyutta difüzyon denklemi kullanılarak yatay difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Daha sonra UV-Vis-NIR spektrometre kullanılarak lateral difüzyona uğramadan önce ve uğradıktan sonra ikinci tip numunelerin optik geçirgenlik ölçümleri yapılmış ve Raman spektrumları incelenmiştir.

##### 3.1.1. Birinci Tip Numuneler

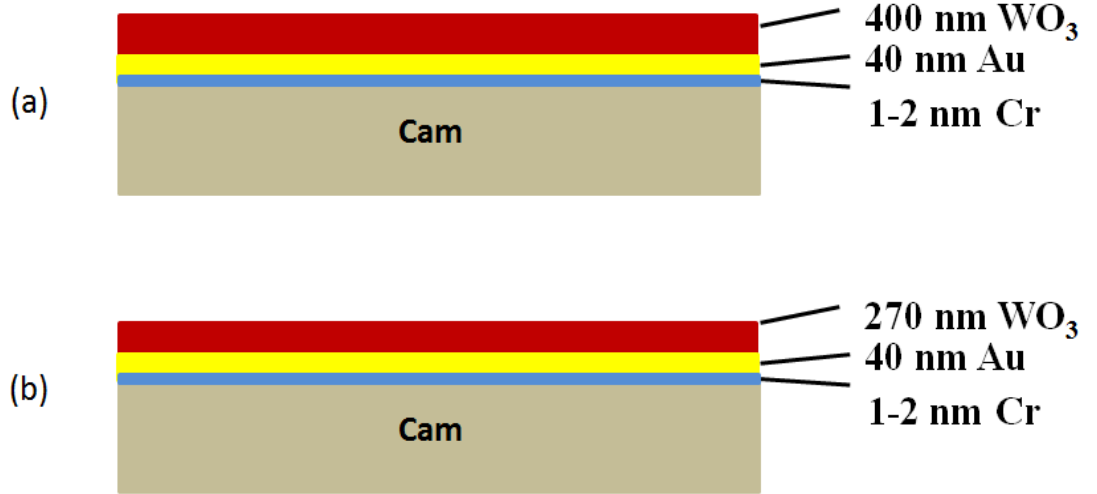
Bu numuneler cam altlık üzerine termal buharlaştırma metoduyla kaplanmış  $\sim 1-2$  nm Cr,  $\sim 40$  nm Au ve  $\sim 400$  nm  $WO_3$  ince filmlerden oluşur. Cr tabakası altının cam altlığa yapışması için kullanılmıştır. Birinci tip numunelerde aynı örnek üzerinde hem yığın hem de çubuk şeklinde film yapıları aynı anda elde edilmiştir. Çubuk şeklinde  $WO_3$  yapılar altlık üzerine  $100 \mu\text{m}$  genişliğinde yarıklar bulunan TEM gridleri yerleştirildikten sonra  $WO_3$ 'ün buharlaştırılması ile elde edilmiştir. Şekil 3.1'de birinci tip numune yapısına sahip çubuk ve yığın  $WO_3$  ince film yapılarının optik mikroskop altında çekilmiş fotoğrafı gösterilmektedir.

##### 3.1.2. İkinci Tip Numuneler

Burada numuneler cam altlık üzerine termal buharlaştırma metoduyla kaplanmış  $\sim 1-2$  nm Cr,  $\sim 40$  nm Au ve  $\sim 270$  nm  $WO_3$  ince filmlerden oluşur. Şekil 3.2'de birinci ve ikinci tip numunelerin şematik görüntüsü gösterilmektedir.



Şekil 3.1: Birinci tip numunelerde çubuk şeklinde  $WO_3$  yapılar ve yığın film (sol uçta).



Şekil 3.2: Kullanılan numunelerin şematik görüntüleri (a) Birinci tip numuneler, (b) İkinci tip numuneler.

### 3.2. WO<sub>3</sub> FİLMLERDE DİKEY VE LATERAL DİFÜZYON SÜREÇLERİ

Dikey ve lateral difüzyon süreçlerini incelemek için H<sup>+</sup> iyonu (proton) kaynağı olarak 0.1 M HCl çözeltisi kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltilerden alınıp film üzerine damlatılmıştır. İndiyum (In) ile kaplanmış tungsten uç damlatılan çözeltinin içerisinde filme dokundurulmuştur. İndiyum (In) ile kaplanmış tungsten uç filme dokundurulduktan hemen sonra film yüzeyine dik olarak gerçekleşen H<sup>+</sup> difüzyonu olarak bilinen dikey difüzyon gözlenmiş ve filmde hızlı ve uniform bir renk değişimi meydana gelmiştir. İndiyum (In) ile kaplanmış tungsten uç damlatılan HCl çözeltisine dokundurulduğunda In<sup>+</sup> ile Cl<sup>-</sup> reaksiyona girerek InCl<sup>+</sup> yi oluşturur. Reaksiyon mekanizması Denklem 3.1’de gösterilmektedir.



H<sup>+</sup> iyonları kontak potansiyelinin etkisiyle filme difüz etmekte ve WO<sub>3</sub>’deki oksijen atomlarının yakınlıklarına gelerek OH (hidroksil) grubu oluşturmaktadır. İyon ekleme süreci genellikle,

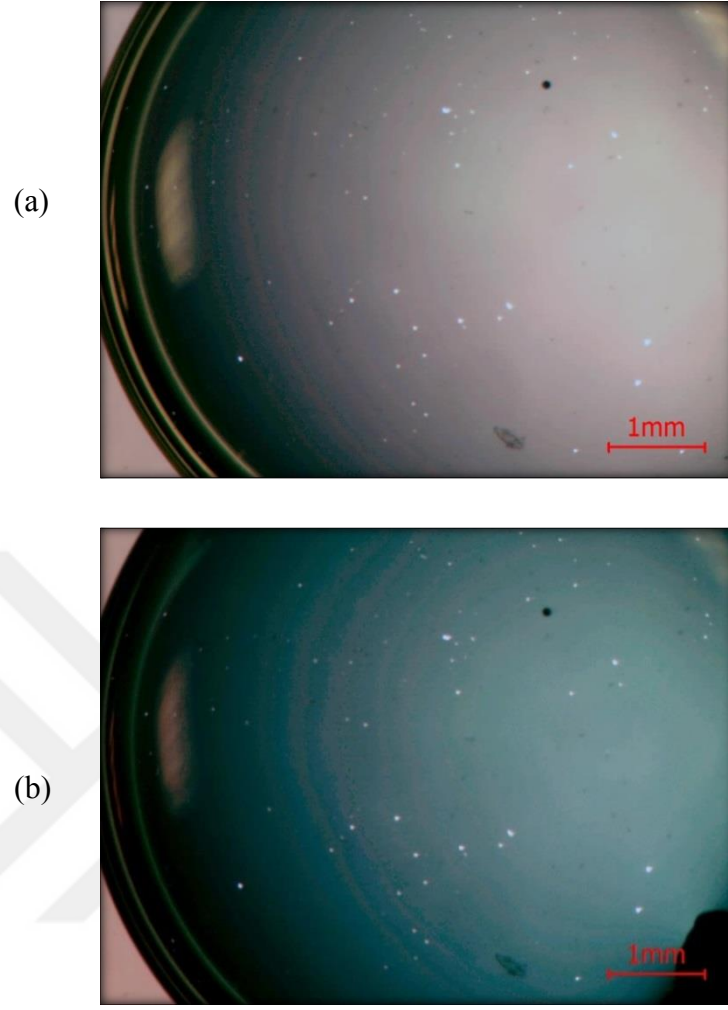


denklemleri ile ifade edilmektedir [4].

İndiyum (In) ile kaplanmış tungsten uç filme değdiği andan itibaren dikey difüzyonun başladığı görülmektedir. Bu difüzyona ek olarak indiyum ile kaplanmış tungsten uç film üzerinde tutulmaya devam ettirildiğinde lateral (yatay) difüzyon olarak isimlendirdiğimiz film yüzeyine paralel yeni ve farklı bir difüzyon süreci başlamaktadır. Bu yatay difüzyon, indiyum ile kaplanmış tungsten uç filme dokundurulduktan takriben 1-5 s sonra başlamaktadır.

#### 3.2.1. WO<sub>3</sub> Filmlerde Dikey Difüzyon Süreci

WO<sub>3</sub>’de meydana gelen dikey difüzyon elektrokromizm sürecini ifade etmektedir. Şekil 3.3’de ikinci tip numunelerin dikey difüzyona uğramadan önceki ve uğradıktan sonraki karşılaştırması görülmektedir. Dikey difüzyona uğrayan filmde renk değişimi meydana gelerek mavileşme olduğu gözlenmektedir. Bu difüzyon üniform olmakta ve hızlı gerçekleşmektedir. Dikey difüzyon, WO<sub>3</sub>’ün altında iletken (Au) bir tabaka olduğundan filmin çözelti içerisinde kalan kısmının tamamında aynı anda meydana gelmektedir.



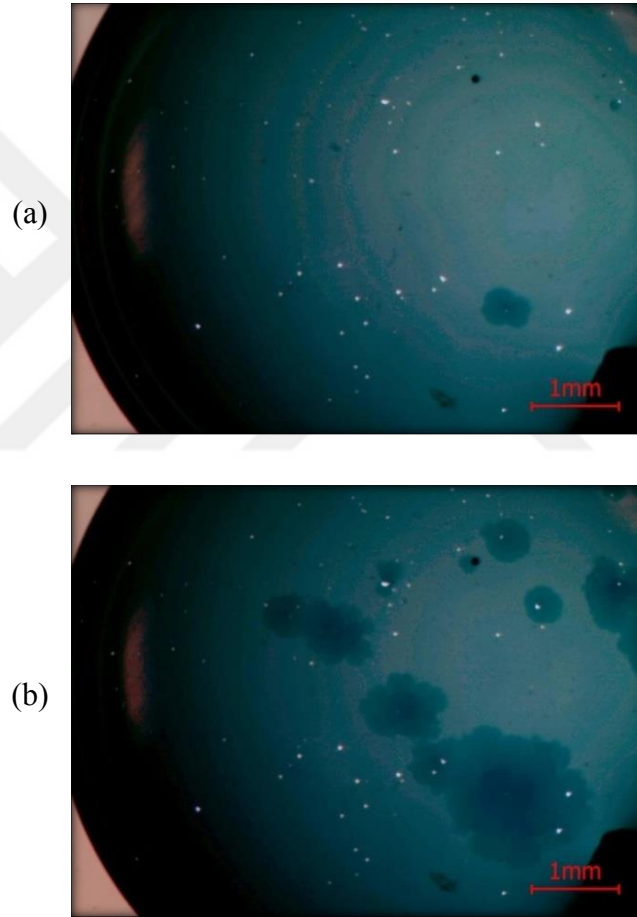
**Şekil 3.3:** Tungsten trioksit ince filmlerde dikey (normal) difüzyon (a) dikey difüzyona uğramadan önceki durum. (b) dikey difüzyona uğradıktan sonraki durum.

Buharlaştırma metoduyla üretilen  $WO_3$  filmler için  $H^+$  iyonu kullanılarak dikey difüzyon meydana geldiğinde,  $D$  difüzyon katsayısı  $10^{-10}$  -  $10^{-7}$   $cm^2/s$  aralığında değer almaktadır [4].  $H^+$  iyonlarının sol-jel metoduyla hazırlanan  $WO_3$  filme difüz etmesiyle bir boyutta difüzyon denklemi kullanılarak difüzyon katsayısı  $D \sim 7 \times 10^{-10}$   $cm^2/s$  olarak belirlenmiştir [5,17,18] .

### 3.2.2. $WO_3$ Filmlerde Lateral Difüzyon Süreci

Daha öncede belirtildiği gibi tungsten trioksit ince filmlerde iyon ekleme süreci devam ettirildiğinde dikey (normal) difüzyonun hemen ardından yeni ve farklı bir difüzyon süreci gözlemledik. Yatay difüzyon olarak adlandırdığımız bu süreç dikey difüzyona

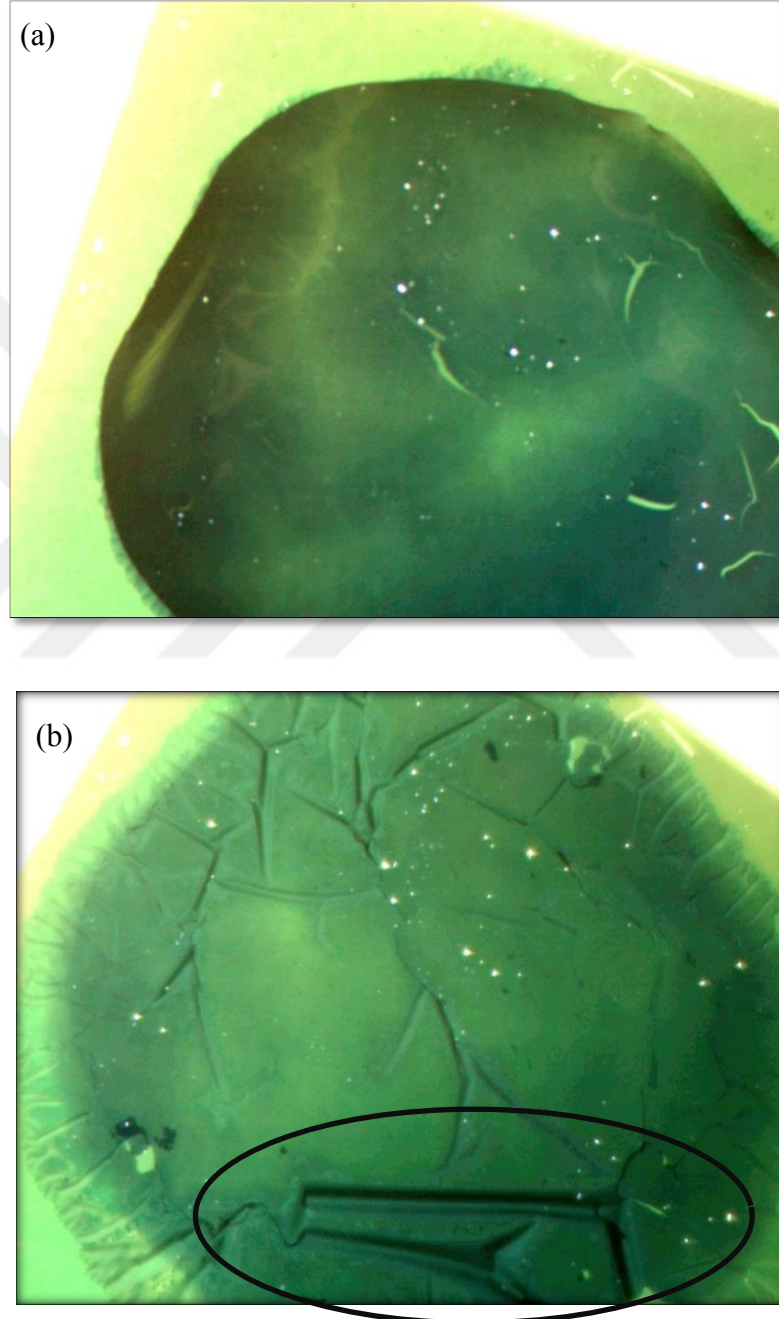
göre çok daha hızlıdır. Ayrıca dikey difüzyondan farklı olarak bu difüzyon film içerisindeki boşluklardan (kusurlardan) başlamaktadır. Şekil 3.4'e bakıldığında ikinci tip numunelerde  $WO_3$  filmdeki boşluklar (kusurlar) açıkça görülmektedir bu boşluklar film üretilirken altlık temizliğinin iyi yapılmadığından kaynaklanmaktadır. Ayrıca Şekil 3.4'de ikinci tip bir numunede  $WO_3$  ince film içerisinde başladıktan 1.7 s sonra lateral difüzyonun ulaştığı sınırlar gösterilmiştir.  $WO_3$  ince filmlerde (lateral) yatay difüzyon süreçleri incelenirken iki boyutta difüzyon denklemi kullanılmış ve iki boyutta difüzyon katsayıları hesaplanmıştır.



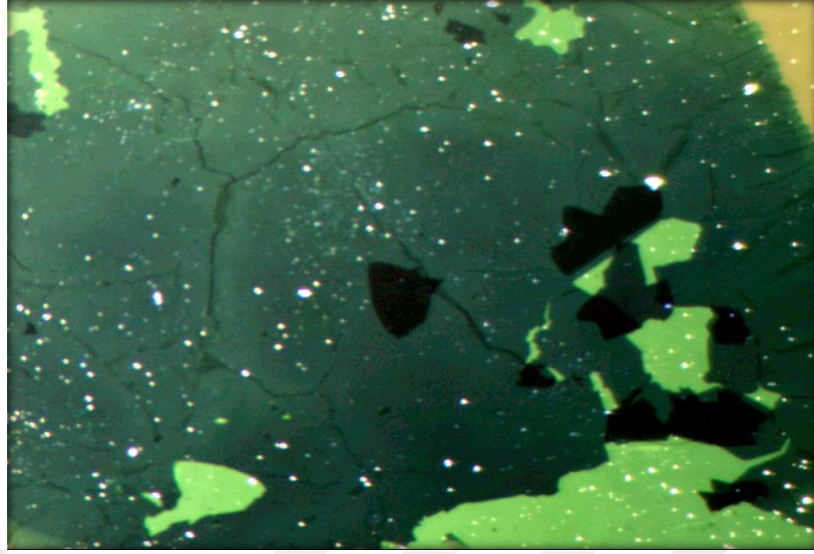
**Şekil 3.4:** Tungsten trioksit ince filmlerde lateral difüzyonun 1.7 s içinde ulaştığı sınırlar (a)  $t=0$ 'daki görüntü (b)  $t=1.7$  s sonraki görüntü.

Şekil 3.5'de ve Şekil 3.6'da ikinci tip numune yapısına sahip  $WO_3$  filmin yatay difüzyona uğradıktan sonra mikroskop altındaki fotoğrafları görülmektedir. Şekil 3.5 (b) ve Şekil 3.6'daki görüntüler film üzerindeki HCl çözeltisi küçük bir peçete yardımıyla alındıktan ve sıcak hava kullanılarak kurutulduktan sonra alınmıştır. Difüzyon esnasında filmde aynı zamanda bir genişleme de meydana gelmekte ve  $WO_3$  film

altlıktan ayrılmaktadır. Şekil 3.5(a)'da filmdeki genişleme açık bir şekilde görülmektedir. Şekil 3.5(b)'nin elips içine alınan kısmında yatay difüzyona uğrayan filmin genişlemesi neticesinde meydana gelen bükülme görülmektedir. Şekil 3.6'da ise  $WO_3$ 'ün altlık üzerinden ayrılması görülmektedir.



**Şekil 3.5:** Yatay difüzyon sonrasında kinci tip numuneler üzerindeki genişleme (a) film kurutulmadan önceki görüntü (b) film kurutulduktan sonraki görüntü.



**Şekil 3.6:** Yatay difüzyon sonrasında ikinci tip numunelerde WO<sub>3</sub>'ün ayrılması.

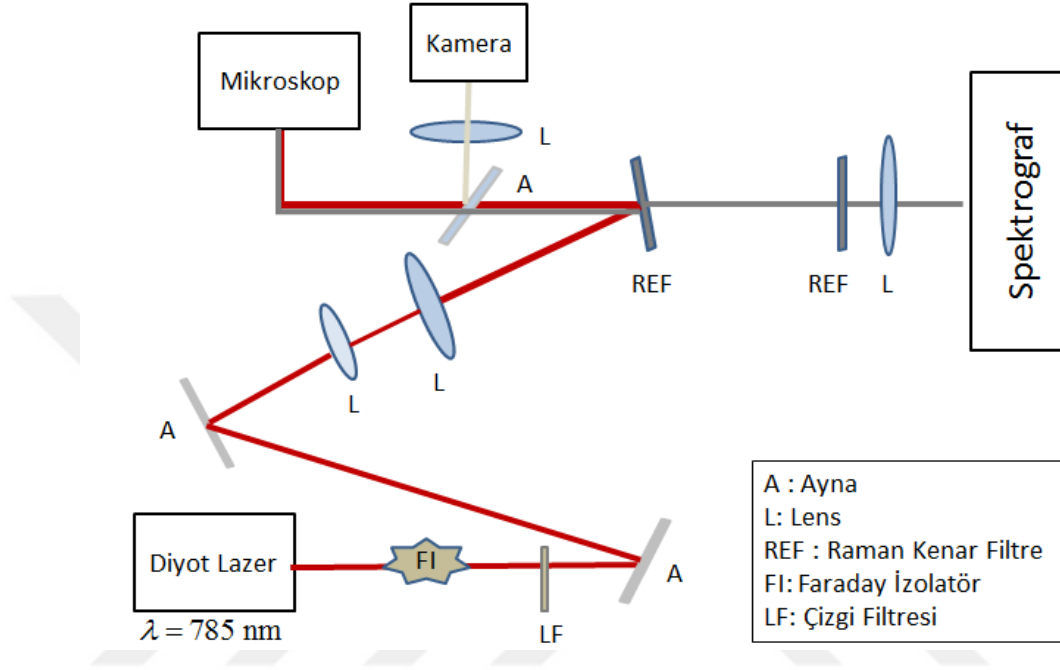
Birinci tip numune yapısına sahip yığın filmlerde yatay difüzyon meydana gelirken birkaç farklı bölgede yatay difüzyon sürecinden daha hızlı lokal difüzyon süreçleri de gözlemlenmiştir. Yerel yatay difüzyon olarak adlandırdığımız bu süreç için de yatay difüzyon katsayıları yine iki boyutta difüzyon denklemi kullanılarak hesaplanmıştır.

### 3.3. WO<sub>3</sub> İNCE FİMLERDE RAMAN SPEKTRUM ÖLÇÜMLERİNDE İZLENEN YOL

Raman spektrometre ve optik geçirgenlik ölçümleri yapılırken, filmde yatay difüzyon meydana geldikten hemen sonra, film üzerindeki HCl çözeltisi küçük bir peçete yardımıyla alınmış ve film sıcak hava kullanılarak kurutulmuştur. Yatay difüzyondan önce ve yatay difüzyona uğrayarak iletken faza geçen ikinci tip numunelerde Raman spektrumları alınmıştır. Ayrıca kullanılan lazerin şiddeti değiştirilmiş ve değişen lazer şiddetine karşı Raman spektrumları alınmıştır. Deneyde Raman uyarılması için bir diyot lazerden çıkan 785 nm dalga boyuna sahip ışın, lensler ve aynalar kullanılarak örnek üzerine düşürülmüş daha sonra örnekten saçılan ışınlar aynalar, Raman kenar filtreleri ve lensler yardımıyla toplanarak ölçülmüştür. Raman spektrumlarındaki Raman kayması,

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda_{\text{gelen ışın}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{saçılan ışın}}},$$

formülüyle hesaplanmaktadır. Raman kaymaları sıfırdan büyük olduğu için gelen ışının enerjisi saçılan ışından daha büyüktür, bu sebepten ölçülen saçılmalar Stokes saçılmalarıdır. Şekil 3.7’de Raman ölçümlerinin yapıldığı deney düzeneğinin şematik bir çizimi gösterilmektedir.



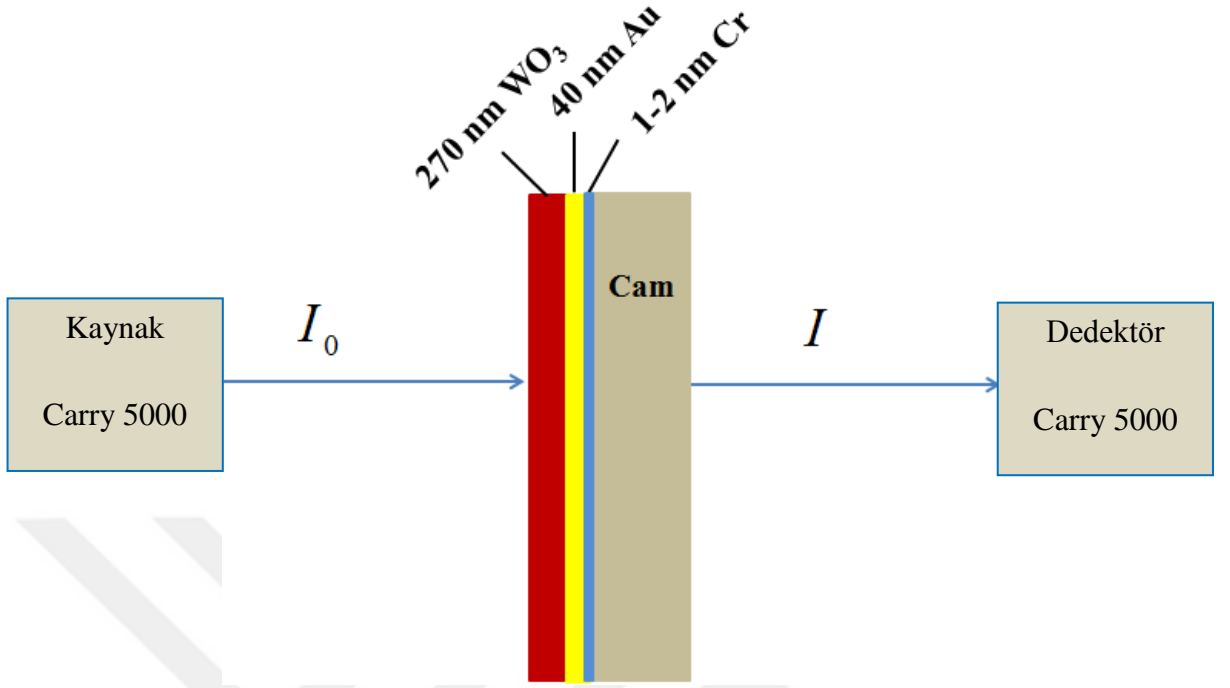
Şekil 3.7: Raman Ölçümlerinde kullanılan deney düzeneği.

### 3.4. WO<sub>3</sub> İNCE FİLMLERDE OPTİK GEÇİRGENLİK ÖLÇÜMLERİNDE İZLENEN YOL

Optik ölçümlerinde Carry 5000 UV-Vis-NIR Spektrometre kullanılmış ve 300-2000 nm dalga boyu aralığında ikinci tip numuneler için optik geçirgenlik ölçümleri yapılmıştır. İkinci tip numunelerin WO<sub>3</sub> film tabakası yalıtkan ve iletken (yatay difüzyondan sonra) olduğu durumlarda optik geçirgenliğin ölçülmesi için kullanılan düzeneğin şematik görüntüsü Şekil 3.8’de gösterilmiştir. Numunelerin yüzde optik geçirgenlikleri,

$$\%T = \frac{I}{I_0} \times 100, \quad 3.4$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $I_0$  spektrometreden gelen ışığın şiddetini,  $I$  ise WO<sub>3</sub> : Au : Cr : Cam numunelerden geçen ışığın şiddetini göstermektedir.



**Şekil 3.8:**  $WO_3$  : Au : Cr : Cam (ikinci tip) numunelerin optik geçirgenliğini ölçmek için kullanılan deney düzeneği.

## 4. BULGULAR

### 4.1. BİRİNCİ TİP NUMUNELERDE YATAY DİFÜZYON KATSAYISININ ÖLÇÜLMESİ

Yatay difüzyon katsayısı ölçümleri için difüzyon devam ederken optik mikroskop ile elde edilen fotoğraflar kullanılmıştır. Saniyede 25 fotoğraf frekanslarında optik mikroskopa bağlı bir kamera sistemi ile numunelerin görüntüleri alınmıştır. Alınan bu fotoğraflarla WO<sub>3</sub> filmlerde yatay difüzyon incelenmiştir. Zaman ölçümlerinde difüzyonun başladığı ve difüzyonun ilerlemesinin ölçüldüğü fotoğraf kareleri kıyaslanmıştır. Saniyede 25 fotoğraf frekansında görüntü alındığından alınan art arda iki fotoğraf arasında geçen süre 1/25 s'dir. Difüzyonun başladığı ve mesafe ölçümü yapılan fotoğraflar arasındaki görüntü sayısı hesaplanıp bu sayı 1/25 ile çarpılarak geçen zaman değerleri bulunmuştur. Mesafe ölçümlerinde ise yine numunelerin alınan bu görüntüleri kullanılmıştır. Şekil 4.1'de birinci tip numune yapısına sahip yığın ve çubuk şeklinde WO<sub>3</sub> yapılar için iki boyutta yatay difüzyon hesaplamalarında ölçüm yapılan noktalar görülmektedir. Yatay difüzyonun başladığı bu 15 nokta etrafında yatay difüzyonun ilerlemesine bakılmış, mesafe ve zaman ölçümleri alınmış ve bu 15 nokta etrafında meydana gelen difüzyon analiz edilerek iki boyutta difüzyon katsayısı hesaplanmıştır. Şekil 4.1'de gösterilen 1,2,3,4,5,6,7 ve 8. noktalar yığın film üzerinde iken diğer 9,10,11,12,13,14 ve 15. noktalar çubuk şeklinde WO<sub>3</sub> yapılar üzerindedir. Bu sebeple birinci tip numuneler iki farklı başlık altında toplanmıştır. İlk 8 nokta yığın filmlerde meydana gelen yatay difüzyonun analizi için kullanmış geriye kalan diğer 7 nokta ise çubuk şeklinde WO<sub>3</sub> yapılarda meydana gelen yatay difüzyonun analizinde kullanılmıştır. Ayrıca birinci tip numunelerde yığın ve çubuk şeklinde yapılarda ve ikinci tip numunelerde difüzyon katsayılarının standart sapmaları

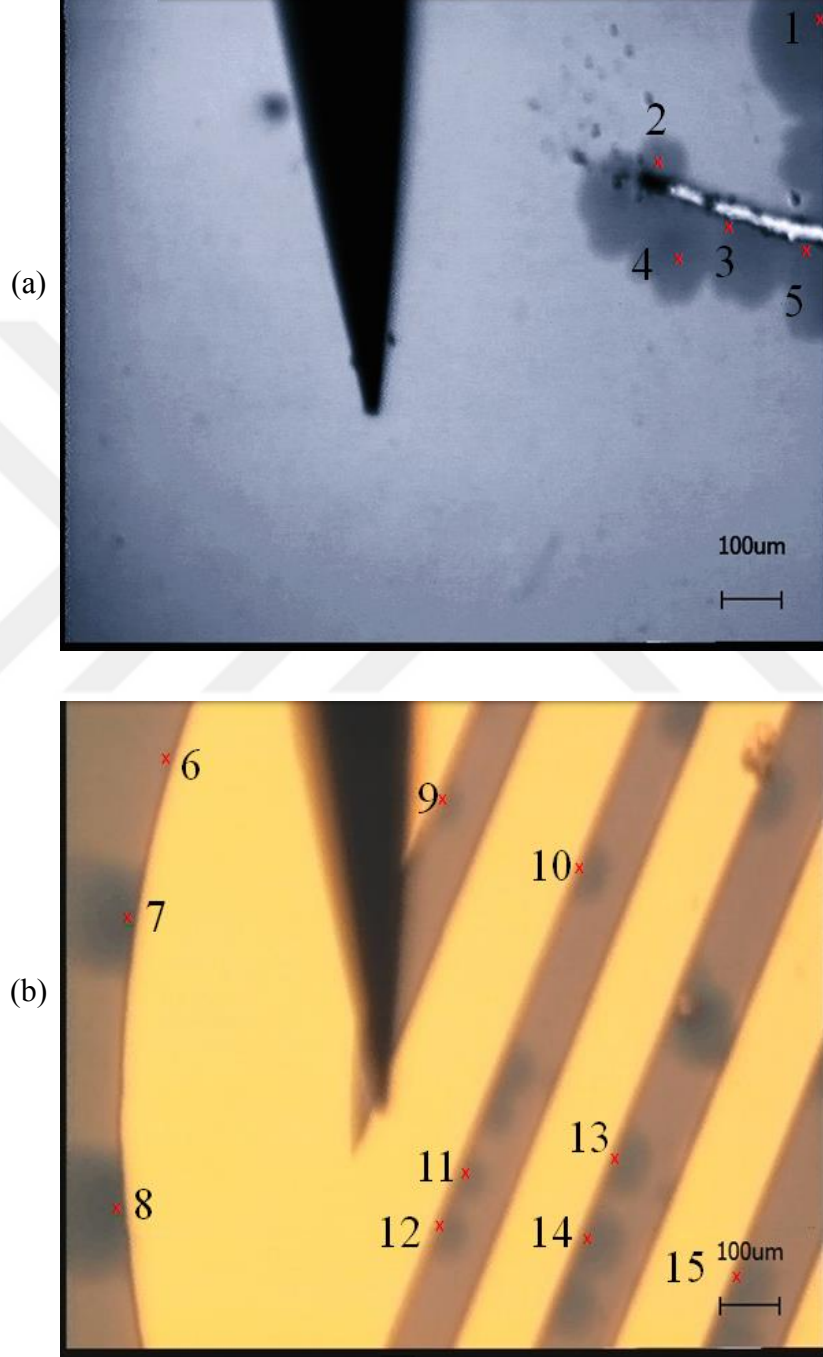
$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (D_i - \bar{D})^2}{n-1}}, \quad 4.1$$

formülüyle hesaplanmıştır. Difüzyon katsayıları

$$D = \bar{D} \pm \frac{s}{\sqrt{n}},$$

4.2

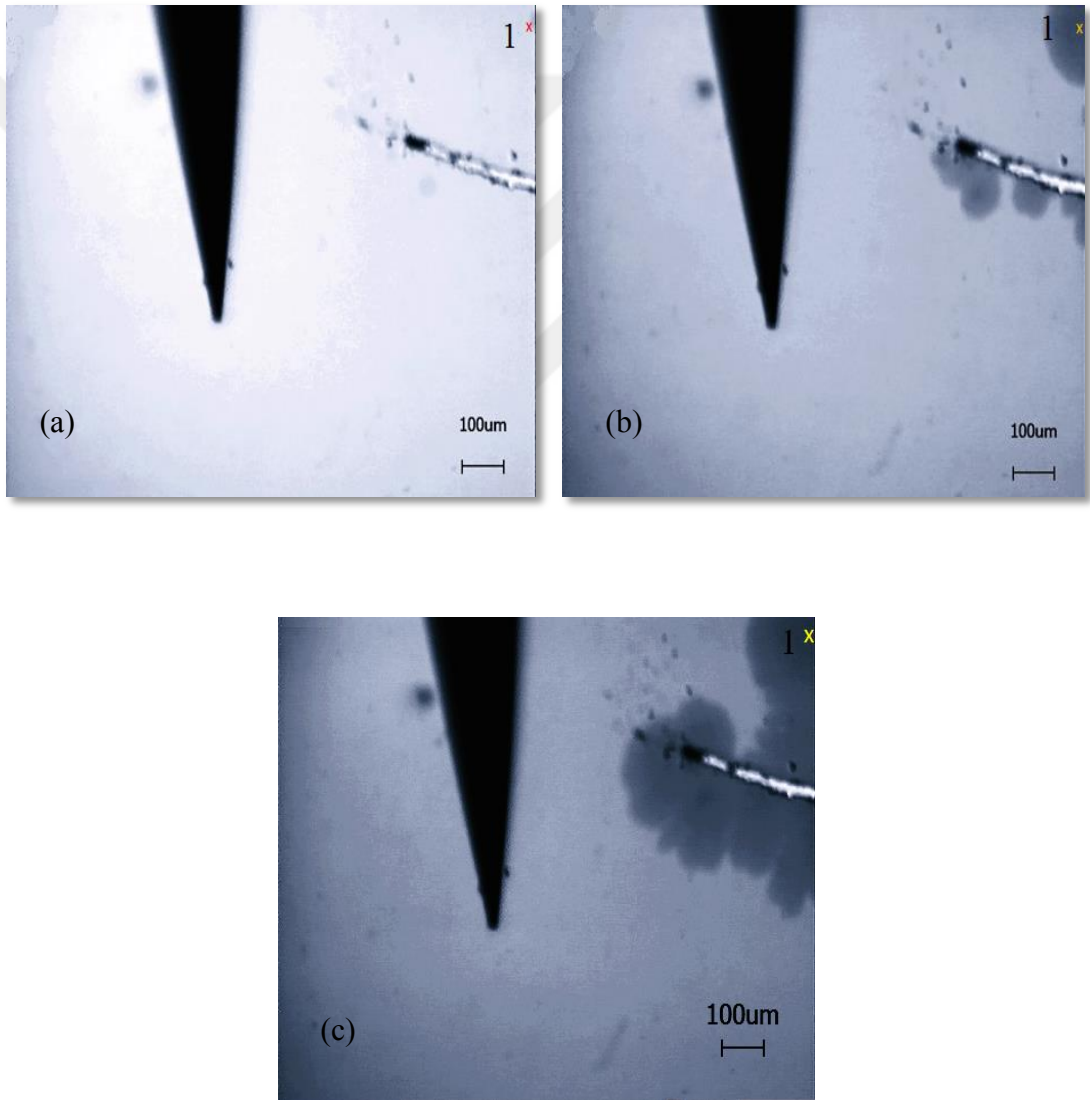
şeklinde gösterilmiştir.



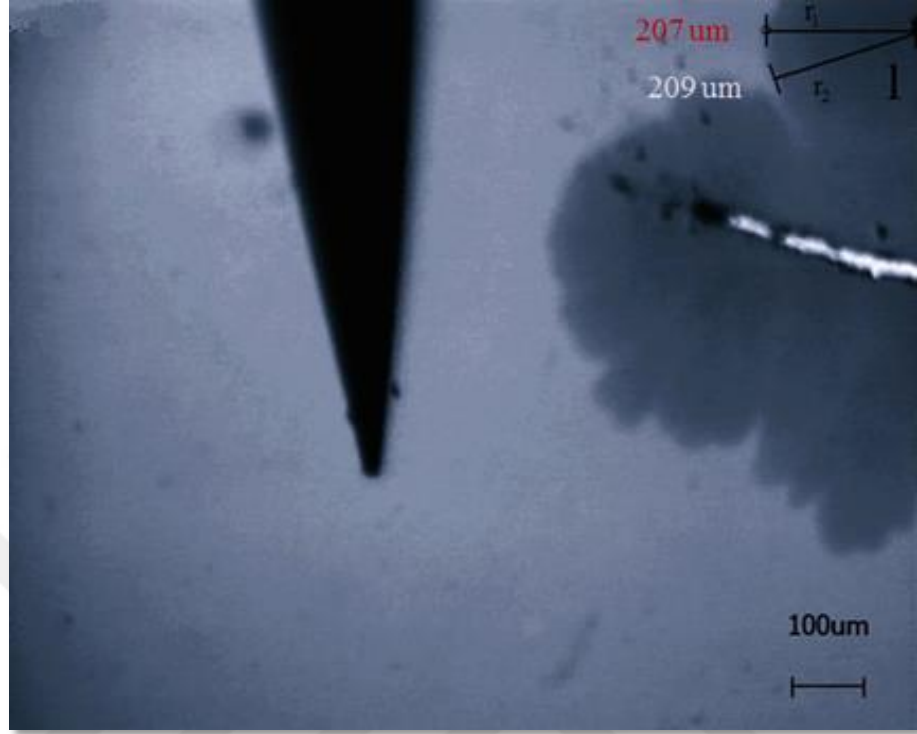
**Şekil 4.1:** Birinci tip numunelerde yığın WO<sub>3</sub> ve çubuk şeklinde WO<sub>3</sub> filmlerde difüzyonun başladığı noktalar (a) Yığın filmde seçilen noktalar (b) Yığın ve çubuk şeklinde film özelliği gösteren filmde seçilen noktalar.

#### 4.1.1. Yığılın WO<sub>3</sub> Filmler için İki Boyutta Yatay Difüzyon Ölçümleri

Yığılın WO<sub>3</sub> filmlerde meydana gelen yatay difüzyonun analizi için Şekil 4.1'de gösterilen 1,2,3,4,5,6,7 ve 8 noktalarında başlayan difüzyonlar referans alınmıştır. Yatay difüzyonun başladığı nokta baz alınarak, difüzyonun ince filmde ilerlemesine bakılmış ve bu ilerlemeye karşılık gelen mesafe ve zaman hesaplanmıştır. Şekil 4.2'de Nokta 1'de başlayan ve ilerleyen yatay difüzyon görülmektedir. Burada yatay difüzyon başladığı t=0 anından itibaren t=7 s ve t=10 s'de yatay difüzyonun ulaştığı sınırlar da görülmektedir.



**Şekil 4.2:** Birinci tip numunelerde yığılın WO<sub>3</sub> filmde Nokta 1 etrafında yatay difüzyonun ilerlemesi (a) t=0'daki görüntü, (b) t=7 s'deki görüntü, (c) t=10 s'deki görüntü.



**Şekil 4.3:** Birinci tip numunelerde yığın  $WO_3$  filmde Nokta 1’de başlayan yatay difüzyon için iki ayrı yönde yapılan mesafe ölçümleri.

$t=0$ ’da Nokta 1’de başlayan yatay difüzyonun  $t=11.72$  s’de ulaştığı sınırlar göz önüne alınarak yapılan difüzyon mesafesi ölçümleri Şekil 4.3’de gösterilmiştir.

**Tablo 4.1:** Birinci tip numunelerde yığın  $WO_3$  filmde Nokta 1 etrafında ölçülen zaman ve mesafe değerleri.

	$r_i$ (cm)	$r_i^2$ (cm <sup>2</sup> )	t(s)
$r_1$	$2.07 \times 10^{-2}$	$4.28 \times 10^{-4}$	11.72
$r_2$	$2.09 \times 10^{-2}$	$4.37 \times 10^{-4}$	11.72

Tablo 4.1’de Nokta 1’de başlayan ve ilerleyen yatay difüzyon için iki farklı yönde  $r_1$  ve  $r_2$  mesafeleri ile bu mesafelerin kareleri ve bu ilerlemeye karşılık gelen zaman ölçümleri görülmektedir. İki farklı yönde ölçülen  $r_1$  ve  $r_2$  değerlerinin karelerinin ortalaması,

$$\langle r^2 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 r_i^2 = \frac{((2.07 \times 10^{-2})^2 + (2.09 \times 10^{-2})^2)}{2} = 4.33 \times 10^{-4} \text{ cm}^2, \quad 4.3$$

olarak bulunur.

$\langle r^2 \rangle$  ve Tablo 4.1’de gösterilen zaman değeri,

$$\langle r^2 \rangle = 4Dt, \quad 4.4$$

ile verilen iki boyutta difüzyon denkleminde yerine yazıldığında Nokta 1’de başlayan difüzyon için difüzyon katsayısı

$$D = 0.92 \times 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}, \quad 4.5$$

olarak elde edilir.

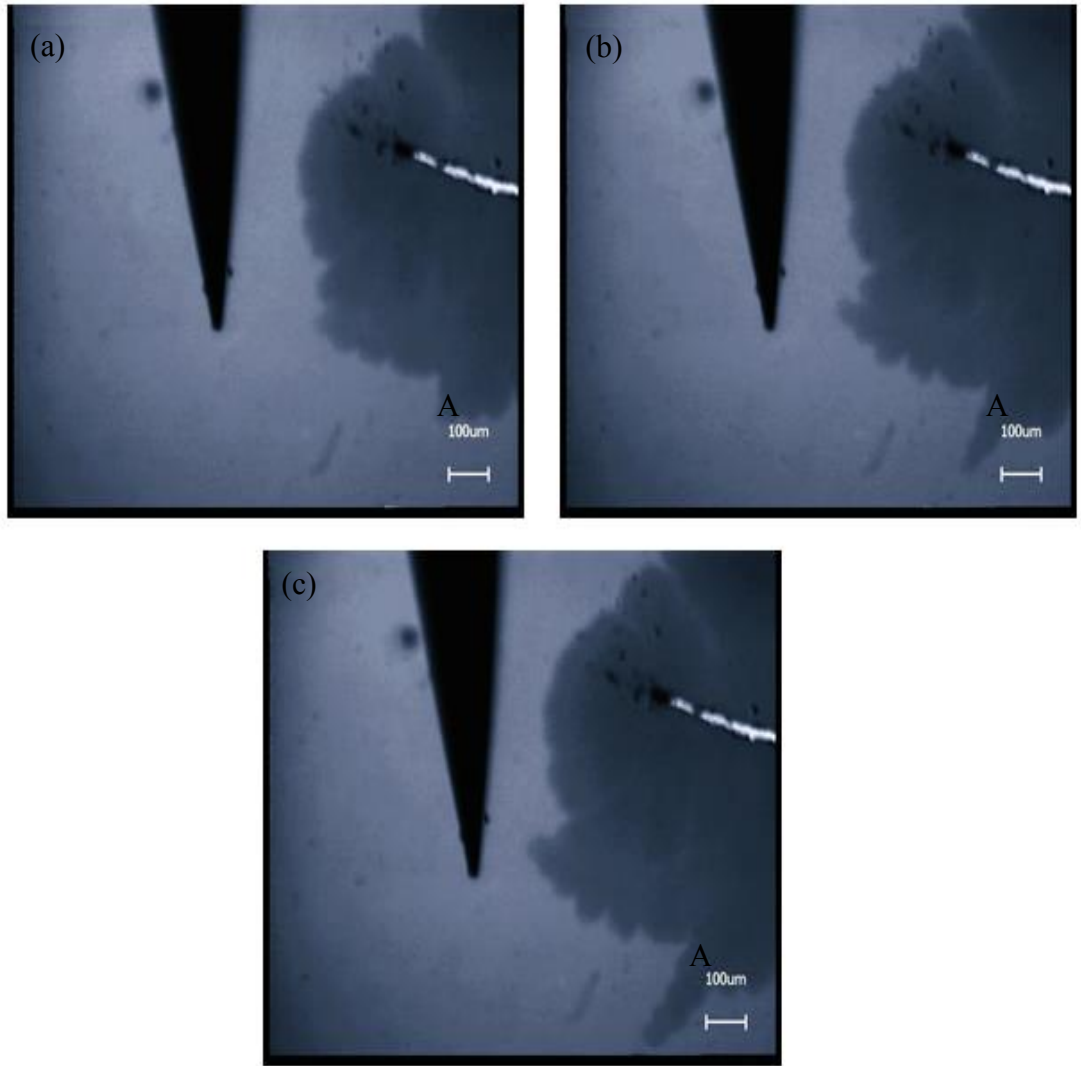
**Tablo 4.2:** Birinci tip numunelerde yığın  $\text{WO}_3$  filmde 8 farklı nokta için zaman, mesafe ve difüzyon katsayısı değerleri.

Ölçüm Noktaları	$r_1$ (cm) ( $\times 10^{-2}$ )	$r_2$ (cm) ( $\times 10^{-2}$ )	$r_3$ (cm) ( $\times 10^{-2}$ )	$\langle r^2 \rangle$ (cm <sup>2</sup> ) ( $\times 10^{-4}$ )	t(s)	D ( $\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ ) ( $\times 10^{-5}$ )
1	2.07	2.09	-	4.33	11.72	0.92
2	1.23	1.21	-	1.49	2.92	1.3
3	0.68	0.69	0.68	0.47	2.40	0.49
4	0.54	0.56	0.52	0.29	1.28	0.57
5	0.47	0.46	-	0.22	1.4	0.39
6	0.7	0.71	0.62	0.46	0.92	1.2
7	0.62	0.72	0.67	0.45	2.64	0.43
8	0.47	0.57	0.55	0.28	1.72	0.41

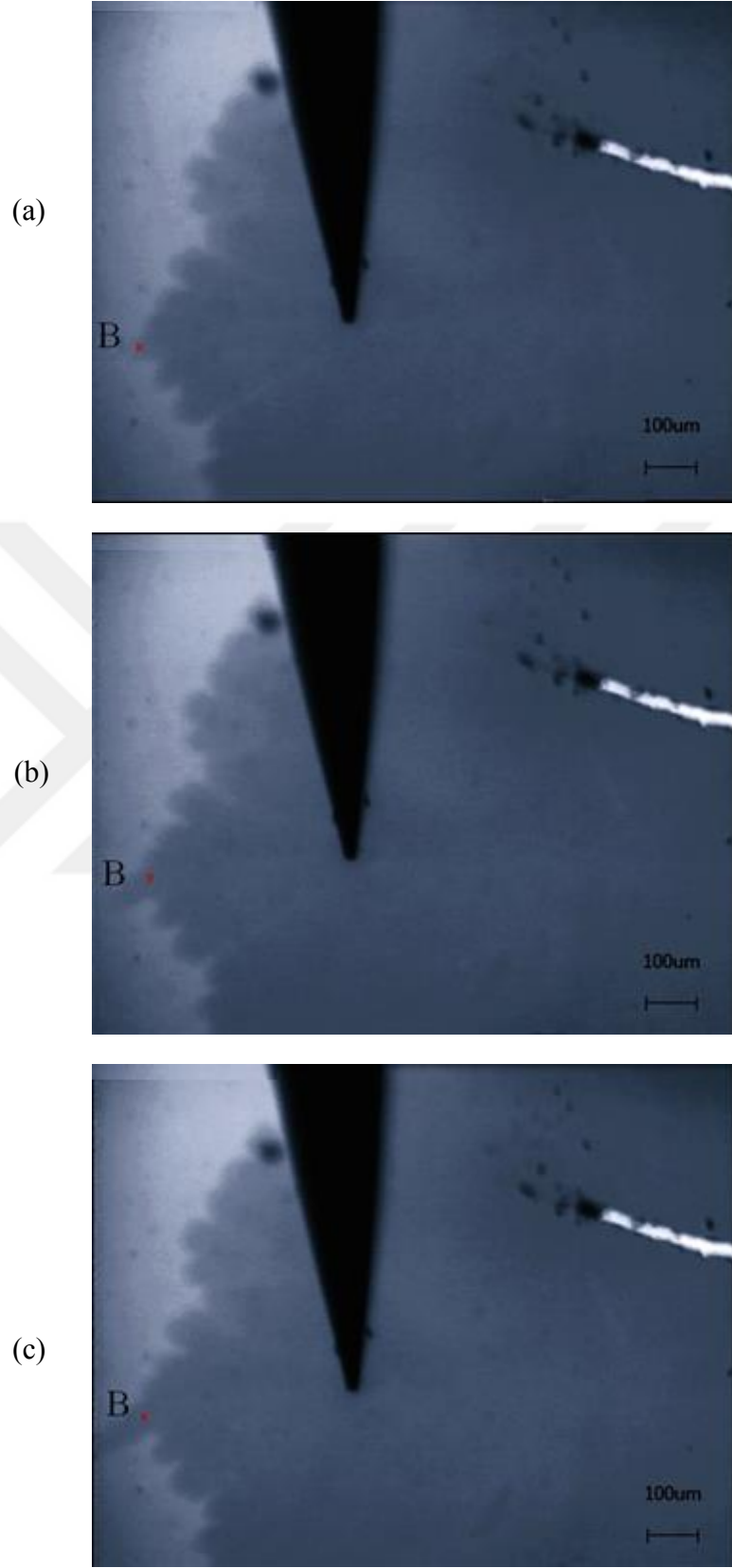
Benzer hesaplamalar diğer yedi nokta için de yapılmıştır. Yığın filmde bu sekiz noktada başlayan yatay difüzyonlar ile ilgili parametreler Tablo 4.2’de verilmiştir. Tüm noktalar için bulunan difüzyon katsayılarının ortalama ve standart hata hesapları yapılarak yığın filmler için difüzyon katsayısı  $D_{\text{Yığın}} = (7.1 \pm 1.3) \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  olarak bulunur.

#### 4.1.1.1. Yığın Filmlerde Yerel Yatay Difüzyon Ölçümleri

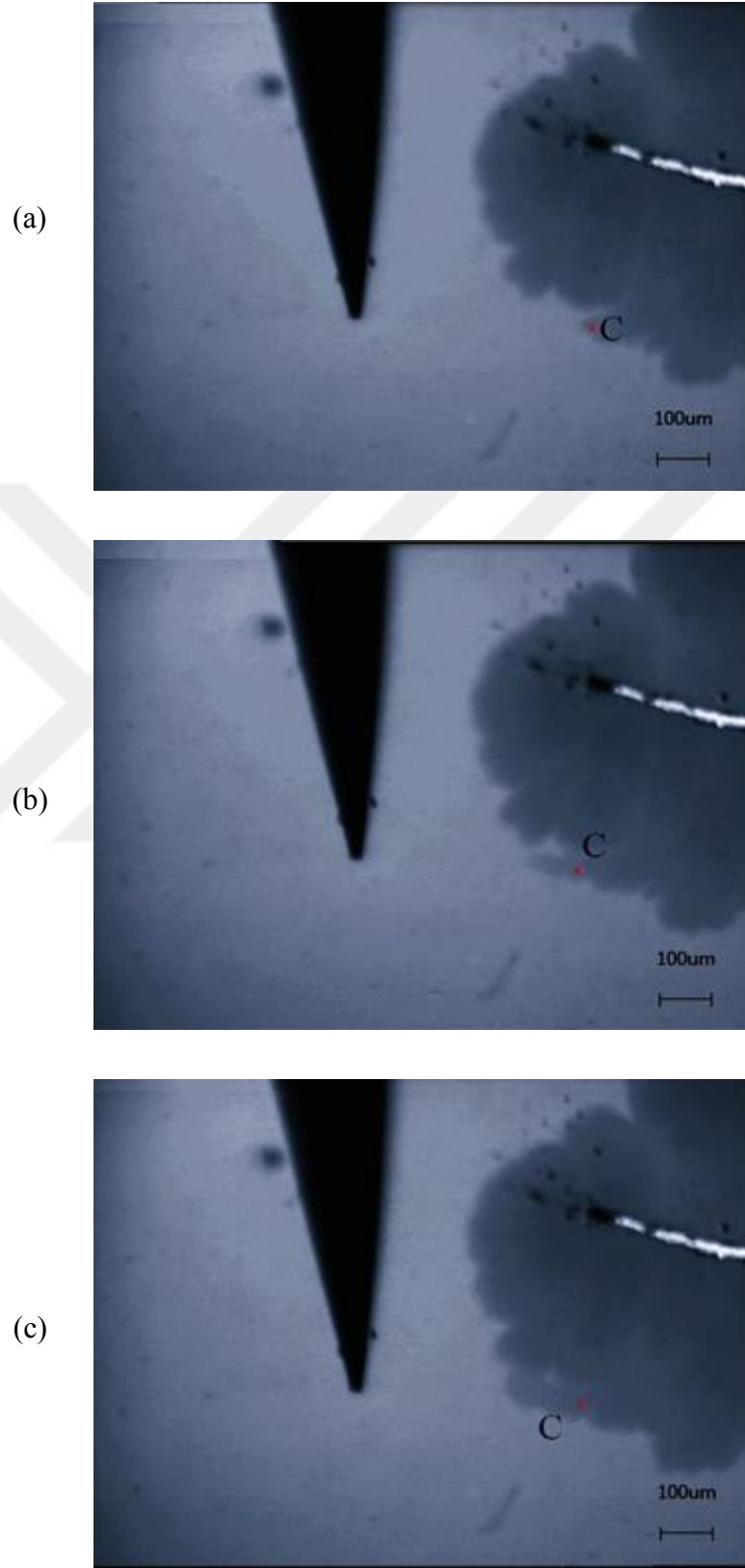
Birinci tip numunelerde yığın film üzerinde üç ayrı noktada, yığın filmde meydana gelen difüzyon süreçlerine göre daha hızlı bir difüzyon süreci de gözlenmiştir. Yerel yatay difüzyon olarak adlandırdığımız bu difüzyonun meydana geldiği noktalar ve difüzyonun ilerlemesi Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da gösterilmektedir. Şekil 4.4'de A noktasında başlayan yerel yatay difüzyonun  $t=0$  s,  $t=0.4$  s ve  $t=0.68$  saniyede ulaştığı sınırlar görülmektedir.



**Şekil 4.4:** A noktası etrafında yerel yatay difüzyonun ilerlemesi (a)  $t=0$  da ki görüntü (b)  $t = 0.4$  s'deki görüntü (c)  $t = 0.68$  s'deki görüntü.



**Şekil 4.5:** B noktası etrafında yerel yatay difüzyonun ilerlemesi (a)  $t=0$  da ki görüntü (b)  $t = 0.08$  s'deki görüntü (c)  $t = 0.16$  s'deki görüntü.



**Şekil 4.6:** C noktası etrafında yerel yatay difüzyonun ilerlemesi (a)  $t=0$  da ki görüntü (b)  $t = 0.2$  s'deki görüntü (c)  $t = 0.4$  s'deki görüntü.

Şekil 4.5’de B noktasında başlayan yerel yatay difüzyonun  $t=0$  s,  $t=0.08$  s ve  $t=0.16$  saniyede ulaştığı sınırlar görülmektedir. Şekil 4.6’da ise C noktasında başlayan yerel yatay difüzyonun  $t=0$  s,  $t=0.2$  s ve  $t=0.4$  saniyede ulaştığı sınırlar görülmektedir.

Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 da A, B ve C noktalarında başlayan yerel yatay difüzyon için zaman ve mesafe ölçümleri yığın filme benzer şekilde yapılmıştır. Bu üç noktada başlayan ve ilerleyen yerel yatay difüzyonlar ile ilgili parametreler Tablo 4.3’de verilmiştir.

**Tablo 4.3:** Birinci tip numunelerde yığın WO<sub>3</sub> filmde A,B ve C noktalarında gözlenen yerel yatay difüzyon için mesafe ve difüzyon katsayısı değerleri.

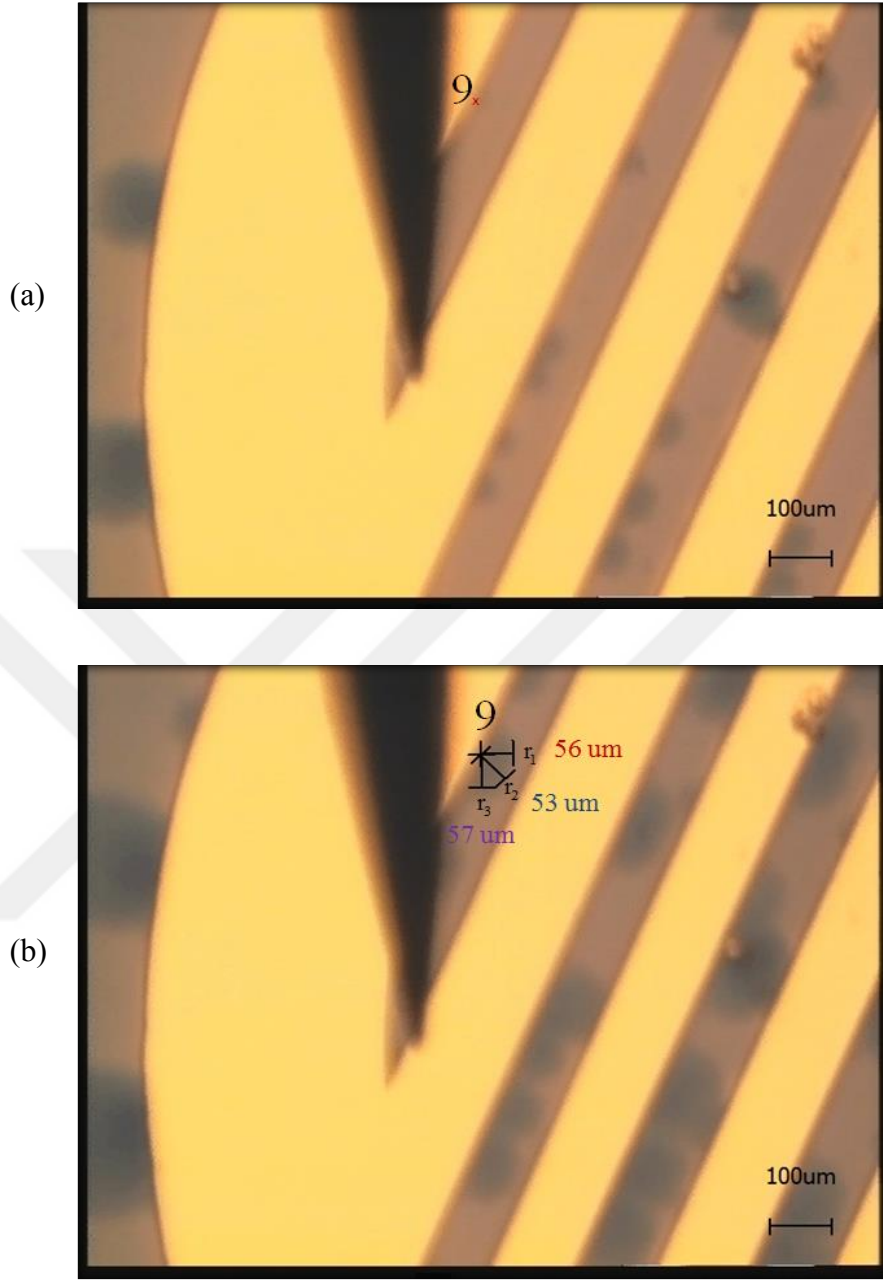
Ölçüm Noktaları	$r_1$ (cm) ( $\times 10^{-2}$ )	$\langle r^2 \rangle$ (cm <sup>2</sup> ) ( $\times 10^{-4}$ )	t(s)	D ( $\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ ) ( $\times 10^{-4}$ )
A	1.90	3.61	0.68	1.3
B	0.94	0.88	0.16	1.4
C	1.80	3.24	0.40	2.0

Yerel yatay difüzyon katsayılarının ortalama ve standart hata hesapları yapılarak yerel yatay difüzyon için difüzyon katsayısı  $D_{Yerel} = (1.6 \pm 0.22) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$  olarak bulunur.

#### 4.1.2. Çubuk Şeklinde WO<sub>3</sub> Filmler için Lateral (Yatay) Difüzyon Katsayısının Hesaplanması

WO<sub>3</sub> buharlaştırılması esnasında üzerinde 100  $\mu\text{m}$  genişliğinde yarıklar bulunan TEM elekleri (gridleri) altlık üzerinde maske olarak kullanılarak elde edilen çubuk şeklindeki WO<sub>3</sub> filmler için yatay difüzyon ölçümleri yine yığın filmlerdekine benzer şekilde yapılmıştır. Şekil 4.1’de gösterilen 9,10,11,12,13,14 ve 15. noktalar için yatay difüzyonun başladığı andan itibaren ilerlemesine bakılmış ve bu ilerlemeye karşılık gelen zaman hesaplanmıştır

Şekil 4.7’de yatay difüzyonun 1 s içinde ilerlemesi görülmektedir. Şekil 4.7(a)’da Nokta 9’da  $t=0$  anında başlayan difüzyon görülürken, bu noktada başlayan difüzyonun 0.72 s içinde ulaştığı sınırlar için Şekil 4.7(b)’de gösterildiği gibi 3 farklı yönde mesafe ölçümleri yapılmıştır.



**Şekil 4.7:** Birinci tip numunelerde çubuk şeklinde  $WO_3$  filmde Nokta 9 etrafında yatay difüzyonun ilerlemesi (a)  $t=0$  anındaki görüntü (b)  $t=0.72$  s'deki görüntü.

**Tablo 4.4:** Birinci tip numunelerde çubuk şeklinde  $WO_3$  filmde Nokta 9 etrafında zaman ve mesafe değerleri.

	$r_i$ (cm)	$r_i^2$ ( $cm^2$ )	t(s)
$r_1$	$5.6 \times 10^{-3}$	$3.1 \times 10^{-5}$	0.72
$r_2$	$5.3 \times 10^{-3}$	$2.8 \times 10^{-5}$	0.72
$r_3$	$5.7 \times 10^{-3}$	$3.3 \times 10^{-5}$	0.72

Tablo 4.4’de Nokta 9’da başlayan ve ilerleyen yatay difüzyon için üç farklı yönde  $r_1$ ,  $r_2$  ve  $r_3$  mesafeleri ile bu mesafelerin kareleri ve bu ilerlemeye karşılık gelen zaman ölçümleri görülmektedir. Üç farklı yönde ölçülen  $r_1$ ,  $r_2$  ve  $r_3$  değerlerinin karelerinin ortalaması,

$$\langle r^2 \rangle = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 r_i^2 = \frac{(5.6 \times 10^{-3})^2 + (5.3 \times 10^{-3})^2 + (5.7 \times 10^{-3})^2}{3} = 3.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2, \quad 4.6$$

olarak bulunur.

Buna göre Nokta 9’da başlayan difüzyon için yatay difüzyon katsayısı

$$D = 1.1 \times 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}, \quad 4.7$$

olarak elde edilir.

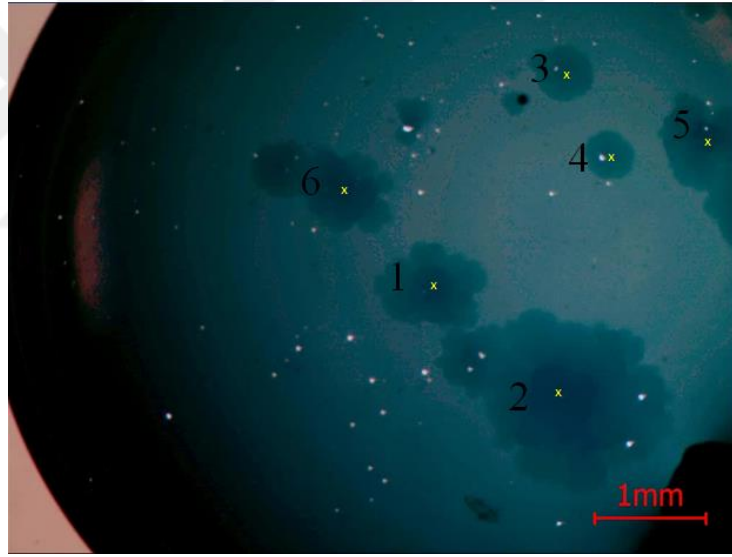
Benzer hesaplamalar diğer 6 nokta için de yapılmıştır. Bu 7 farklı noktada başlayan difüzyonlar ile ilgili parametreler Tablo 4.5’de verilmiştir. Tablo 4.5’de gösterilen D difüzyon parametreleri için ortalama ve standart hata hesapları yapılarak çubuk şeklinde  $\text{WO}_3$  yapılar için yatay difüzyon katsayısı  $D_{\text{Çubuk}} = (8.5 \pm 0.56) \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  olarak bulunur.

**Tablo 4.5:** Birinci tip numunelerde çubuk şeklinde  $\text{WO}_3$  filmde 7 farklı nokta için zaman, mesafe ve difüzyon katsayısı değerleri.

Öçüm Noktaları	$r_1$ (cm) ( $\times 10^{-3}$ )	$r_2$ (cm) ( $\times 10^{-3}$ )	$r_3$ (cm) ( $\times 10^{-3}$ )	$\langle r^2 \rangle$ (cm <sup>2</sup> ) ( $\times 10^{-5}$ )	t(s)	D ( $\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ ) ( $\times 10^{-5}$ )
9	5.6	5.3	5.7	3.1	0.72	1.1
10	6.0	5.0	4.9	2.8	0.84	0.84
11	4.3	4.7	4.9	2.2	0.80	0.67
12	5.0	5.0	4.9	2.5	0.84	0.73
13	5.4	5.6	5.7	3.1	0.76	1.0
14	5.4	6.1	6.1	3.5	1.04	0.83
15	4.5	5.6	-	2.6	0.80	0.81

#### 4.2. İKİNCİ TİP NUMUNELER İÇİN YATAY DİFÜZYON KATSAYISININ HESAPLANMASI

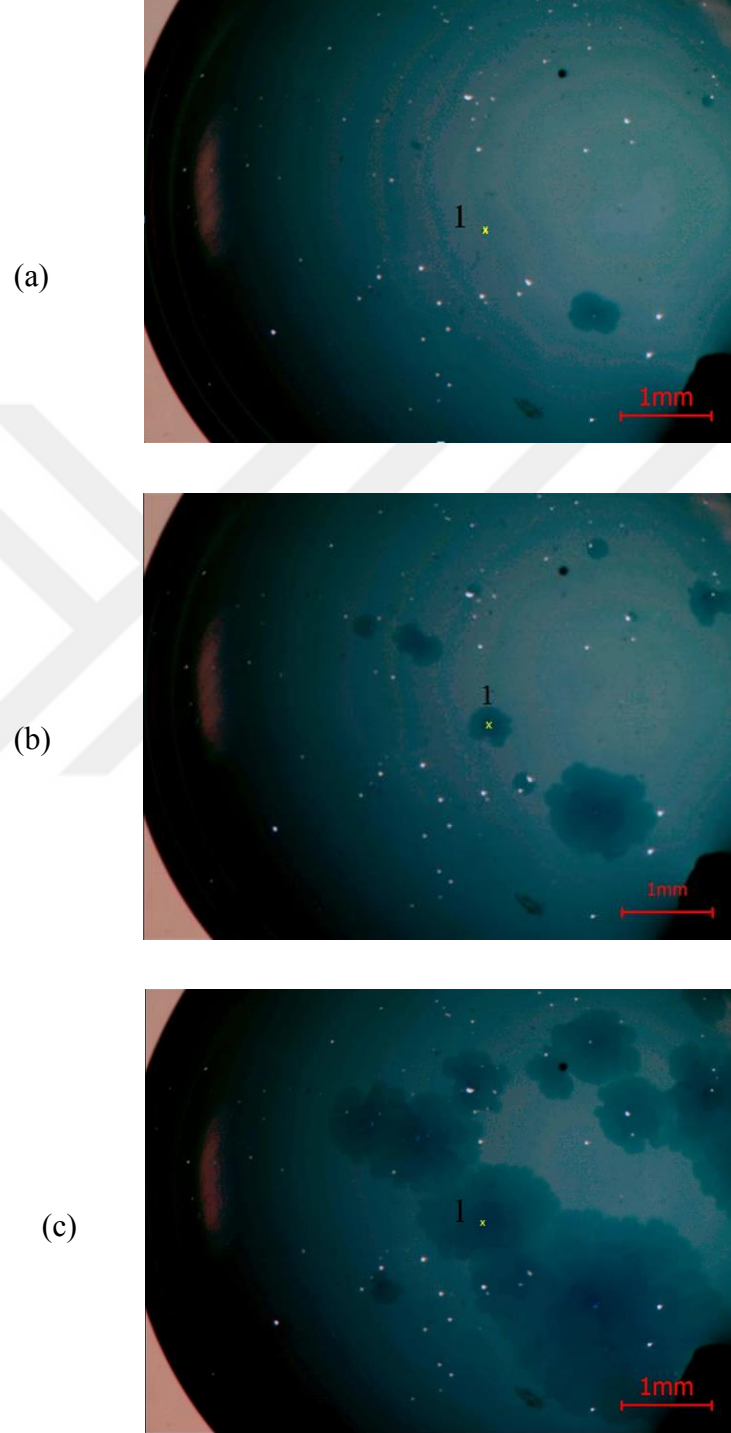
İkinci tip numunelerde, birinci tip numuneler için yapılan ölçümlere benzer bir süreç izlenmiştir. Burada da yine ölçümler için optik mikroskop ile görüntülenen fotoğraflar kullanılmıştır. Saniyede 10 fotoğraf frekanslarında optik mikroskopa bağlı bir kamera sistemi ile numunelerin görüntüleri alınmıştır. Alınan bu fotoğraflarla  $WO_3$  filmlerde yatay difüzyon incelenmiştir. Zaman ölçümlerinde difüzyonun başladığı ve difüzyonun ilerlemesinin ölçüldüğü fotoğraflar kıyaslanmıştır. Saniyede 10 fotoğraf frekansında görüntü alındığından alınan art arda iki fotoğraf arasında geçen süre 1/10 s'dir. Difüzyonun başladığı ve mesafe ölçümü yapılan fotoğraflar arasındaki görüntü sayısı hesaplanıp bu sayı 1/10 ile çarpılarak zaman değerleri bulunmuştur. Mesafe ölçümlerinde ise yine numunelerin alınan bu görüntüleri kullanılmıştır.



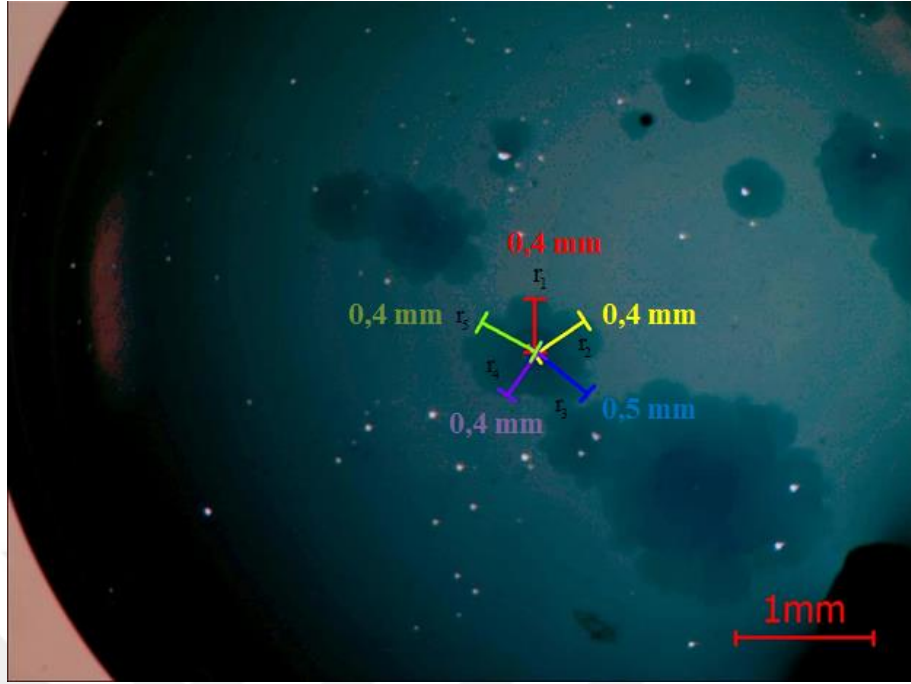
**Şekil 4.8:** Yatay difüzyona uğramış ikinci tip bir numunede seçilen noktalar.

İkinci tip numune yapısına sahip filmlerin mikroskop altında alınan fotoğrafları üzerinde Şekil 4.8'de gösterilen 6 nokta seçilmiştir. Birinci tip numunelerde yapılan ölçümlere benzer olarak yine seçilen bu noktalar için difüzyonun başladığı andan itibaren ilerlemesine bakılmıştır. Bu işlem uygulanırken yine difüzyonun başladığı nokta baz alınarak, difüzyonun ince filmde ilerlemesi ölçülmüştür. Bu ilerlemeye karşılık gelen zaman hesaplanmıştır. Şekil 4.9'da seçilen Nokta 1 etrafında yatay difüzyonun  $t=1$  s ve  $t=2.5$  s'de ulaştığı sınırlar gösterilmektedir. Nokta 1'de  $t=0$ 'da

başlayan yatay difüzyonun  $t=1.7$  s'de ulaştığı sınırlarda, 5 farklı yön için yapılan mesafe ölçümleri ise Şekil 4.10'da gösterilmektedir.



**Şekil 4.9:** İkinci tip numunelerde Nokta 1 etrafında yatay difüzyonun ilerlemesi (a)  $t=0$  daki görüntü (b)  $t=1$  s'deki görüntü (c)  $t=2.5$  s'deki görüntü.



**Şekil 4.10:** İkinci tip numunelerde Nokta 1 etrafında meydana gelen yatay difüzyonda beş farklı yönde mesafe ölçümleri.

**Tablo 4.6:** İkinci tip numunelerde Nokta 1 etrafında ölçülen zaman ve difüzyon mesafesi değerleri.

	$r_i$ (cm)	$r_i^2$ (cm <sup>2</sup> )	t(s)
$r_1$	$3.75 \times 10^{-2}$	$1.41 \times 10^{-3}$	1.7
$r_2$	$4.11 \times 10^{-2}$	$1.69 \times 10^{-3}$	1.7
$r_3$	$4.99 \times 10^{-2}$	$2.49 \times 10^{-3}$	1.7
$r_4$	$3.92 \times 10^{-2}$	$1.54 \times 10^{-3}$	1.7
$r_5$	$4.48 \times 10^{-2}$	$2.01 \times 10^{-3}$	1.7

Tablo 4.6’da Nokta 1’de başlayan ve ilerleyen yatay difüzyon için beş farklı yönde ölçülen  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_3$ ,  $r_4$  ve  $r_5$  mesafeleri ile bu mesafelerin kareleri ve bu ilerlemeye karşılık gelen zaman ölçümleri görülmektedir. Beş farklı yönde ölçülen bu mesafe değerlerinin karelerinin ortalaması,

$$\langle r^2 \rangle = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 r_i^2 = \frac{1}{5} (1.41 + 1.69 + 2.49 + 1.54 + 2.01) \times 10^{-3} \text{ cm}^2 = 1.83 \times 10^{-3} \text{ cm}^2, 4.8$$

olarak bulunur.

$\langle r^2 \rangle$  ve Tablo 4.6'da gösterilen zaman değeri

$$\langle r^2 \rangle = 4Dt, \quad 4.9$$

denkleminde yerine yazıldığında Nokta 1'de başlayan difüzyon için difüzyon katsayısı

$$D = 2.7 \times 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}, \quad 4.10$$

olarak bulunur.

Benzer hesaplamalar diğer 5 nokta için de yapılmıştır. Bu 6 farklı noktada başlayan difüzyonlar ile ilgili parametreler Tablo 4.7'de verilmiştir. Tablo 4.7'de gösterilen D difüzyon parametreleri için ortalama ve standart hata hesapları yapılarak ikinci tip numuneler için yatay difüzyon katsayısı  $D_{2.Tip\_Numune} = (2.4 \pm 0.30) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$  olarak bulunur.

**Tablo 4.7:** İkinci tip numunelerde 6 farklı nokta etrafında meydana gelen yatay difüzyon için zaman, mesafe ve difüzyon katsayısı değerleri.

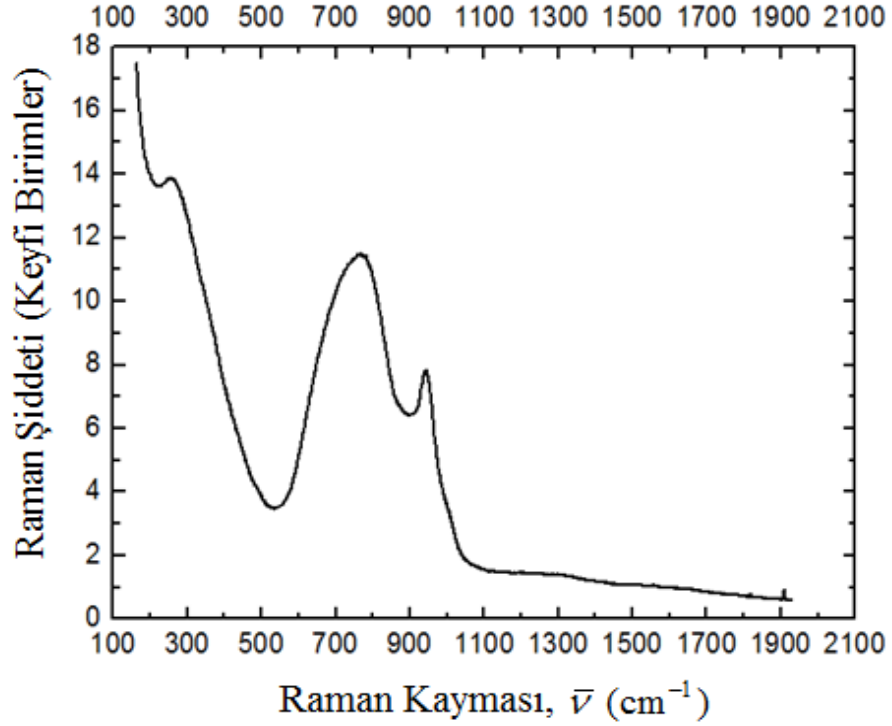
Ölçüm Noktaları	$r_1$ (cm) ( $\times 10^{-2}$ )	$r_2$ (cm) ( $\times 10^{-2}$ )	$r_3$ (cm) ( $\times 10^{-2}$ )	$r_4$ (cm) ( $\times 10^{-2}$ )	$r_5$ (cm) ( $\times 10^{-2}$ )	$\langle r^2 \rangle$ (cm <sup>2</sup> ) ( $\times 10^{-3}$ )	t(s)	D ( $\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ ) ( $\times 10^{-4}$ )
1	3.75	4.11	4.99	3.92	4.48	1.83	1.7	2.7
2	5.42	5.83	6.92	5.08	6.40	3.56	2.4	3.7
3	3.04	3.29	3.58	3.12	3.74	1.13	1.7	1.7
4	3.07	3.42	3.03	3.22	3.41	1.05	1.3	2.0
5	2.57	3.48	4.44	2.90	2.97	1.11	1.5	1.9
6	3.97	3.43	3.73	4.81	5.04	1.80	2.0	2.2

### 4.3. TUNGSTEN TRİOKSİT İNCE FİLMLE İÇİN RAMAN SPEKTRUM ANALİZLERİ

Lateral (yatay) difüzyona uğramadan önce ve uğradıktan sonra ikinci tip WO<sub>3</sub> numunesi için her iki durumda da Raman spektrum ölçümleri alınmıştır. Ayrıca kullanılan lazerin şiddeti değiştirilmiş ve değişen lazer şiddetine karşı Raman spektrum ölçümleri alınmıştır.

#### 4.3.1. Yalıtkan WO<sub>3</sub> İnce Filmde Raman Spektrum Ölçümü

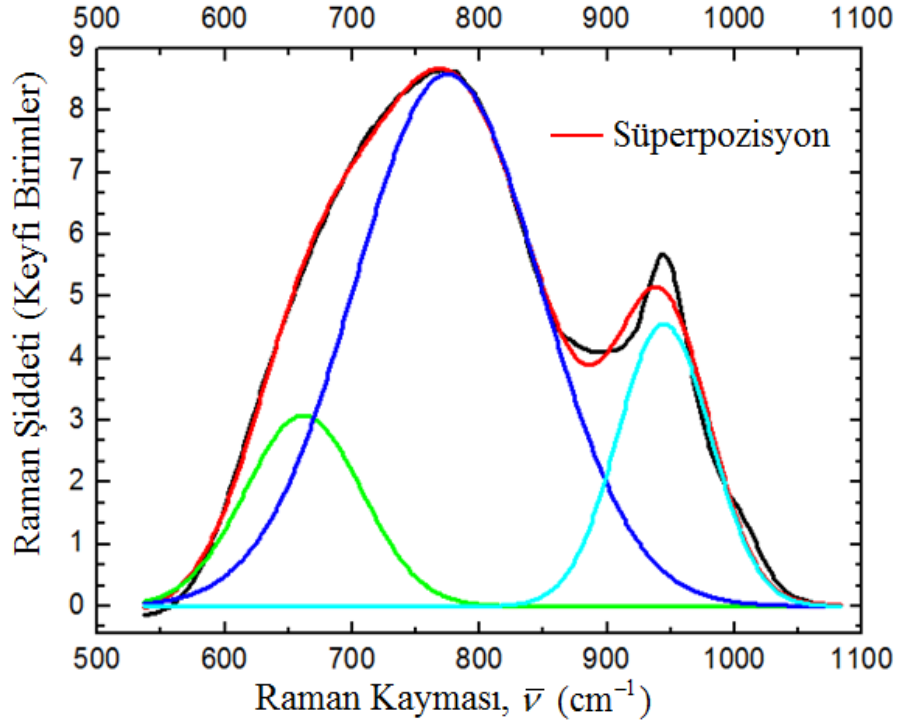
İkinci tip numune yapısına sahip yalıtkan WO<sub>3</sub> film için Raman spektroskopisi analizleri yapılmıştır. WO<sub>3</sub> filmin ölçülen Raman spektrumu Şekil 4.11’de gösterilmektedir. Bu grafik Şekil 2.7’de gösterilen farklı altlık sıcaklıklarda kaplanmış yalıtkan WO<sub>3</sub>’ün Raman spektrumu [14], ile uyumludur.



Şekil 4.11: Amorf WO<sub>3</sub> filmin Raman Spektrumu.

Şekil 4.11’ de gösterilen amorf WO<sub>3</sub>’ün Raman spektrumuna ön işlemler uygulanmıştır. Raman spektrumunda floresans ve Rayleigh saçılmalarından kaynaklanan arka plan olarak adlandırılan katkıyı en aza indirmek için taban düzeltmesi uygulanmıştır. Raman bantlarının dalga sayısına karşılık gelmeyen bölgelere minimum sayıda nokta yerleştirilmesi ve bu noktalardan geçen eğriye fit edilmesi ile bir taban eğrisi elde edilmiştir. Raman spektrumdan taban eğrisi çıkartılarak tabanı düzeltilmiş Raman spektrumu elde edilir. Ön işlem uygulanmış WO<sub>3</sub>’ün Raman spektrumunun yaklaşık 550-1100 cm<sup>-1</sup> aralığındaki bölgesine bant bileşen analizi uygulanmıştır. Şekil 4.12’ de yaklaşık 550-1100 cm<sup>-1</sup> aralığındaki Raman spektrumu üç Gauss dağılımının süperpozisyonu olarak gösterilmektedir. Şekil 2.8’de gösterilen 40 °C altlık

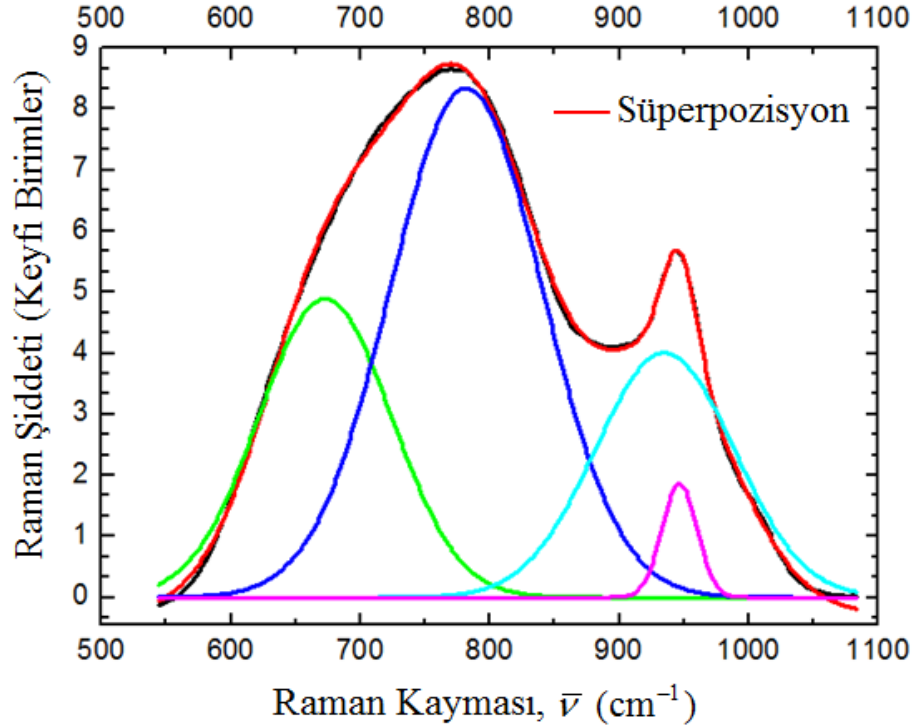
sıcaklığında kaplanan filmin Raman spektrumunun, Gauss dağılımlarının süperpozisyonu şeklinde ifade edilmesi sonucunda  $700 \text{ cm}^{-1}$ ,  $807 \text{ cm}^{-1}$  ve  $960 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen titreşim bantları, Şekil 4.12'de görüldüğü gibi  $661.9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $774.9 \text{ cm}^{-1}$  ve  $944.8 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenmiştir.



**Şekil 4.12:** Yalıtkan WO<sub>3</sub>'ün Raman Spektrumunun üç Gauss dağılımın süperpozisyonu şeklinde gösterimi.

Üç Gauss bantın süperpozisyonu ile elde edilen uyum eğrisinin deneysel veri ile tam olarak örtüşmediği görülmektedir. Bu nedenle dört Gauss bantın süperpozisyonu olan bir başka uyum eğrisi denenmiştir. Ön işlem uygulanmış WO<sub>3</sub>'ün Raman spektrumunun yaklaşık 550- 1100  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki bölgesine bant bileşen analizi uygulanmış ve bu aralık dört Gauss dağılımın süperpozisyonu olarak gösterilmiştir. Elde edilen grafik Şekil 4.13'de gösterilmektedir. Burada bantlar  $672.9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $781.9 \text{ cm}^{-1}$  ve  $946.7 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenmiştir. Elde edilen bu değerler Şekil 2.8'de gösterilen 40 °C altlık sıcaklığında kaplanan filmin Raman spektrumunun, Gauss dağılımlarının süperpozisyonu şeklinde ifade edilmesi sonucunda gözlenen  $700 \text{ cm}^{-1}$ ,  $807 \text{ cm}^{-1}$  ve  $960 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen değerlere daha yakındır. Açık mavi renkle çizilmiş dağılım, Raman

saçılmalarından farklı arka plan ışımalarına (floresans ve Rayleigh) karşılık gelen Gauss dağılımlarıdır. Taban eğrisi ile atamadığımız bu katkılar  $946.7 \text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan Raman bantını desteklemek için konulmuştur.



**Şekil 4.13:** Yalıtkan  $\text{WO}_3$ 'ün Raman spektrumunun dört Gauss dağılımın süperpozisyonu şeklinde gösterimi.

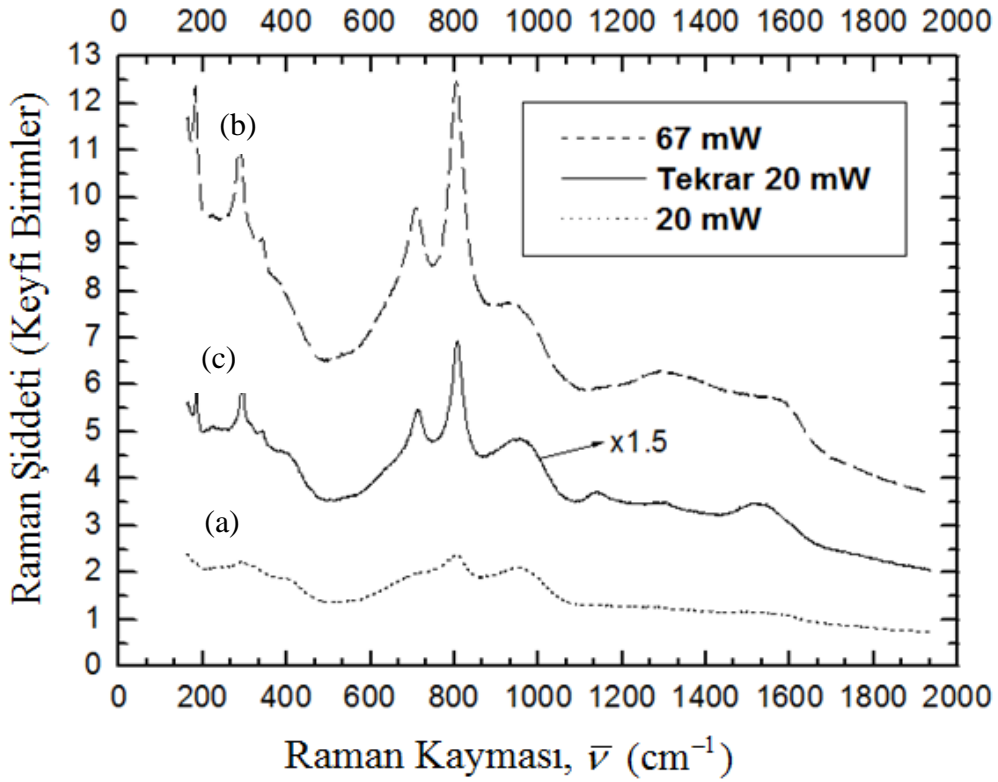
#### 4.3.2. Lateral Difüzyona Uğrayarak İletken Faza Geçen $\text{WO}_3$ İnce Fimler için Raman Spektrum Ölçümleri

Fimler lateral(yatay) difüzyona uğradıktan sonra filmde meydana gelen yapısal değişimleri anlayabilmek için iki farklı ölçüm yapılmıştır. Bunlardan birincisinde ikinci tip numune yapısına sahip örnek için değişen lazer gücüne karşı Raman spektrum ölçümleri alınmıştır. İkinci ölçümde ise lateral difüzyona uğrayan filmde, filmin altlık üzerinden ayrılması sonucunda ayrılan  $\text{WO}_3$  film, altlıktan alınarak bir camın üzerine konmuş ve ölçüm yapılmıştır.

##### 4.3.2.1. Lazer Şiddeti Değiştirilerek yapılan $\text{WO}_3$ 'ün Raman Ölçümleri

Şekil 4.14'de lazer gücünün değiştirilmesi ile  $\text{WO}_3$ 'ün Raman spektrumunda meydana gelen değişim görülmektedir. Kullanılan lazerin gücü 20 mW alınan Raman spektrumu

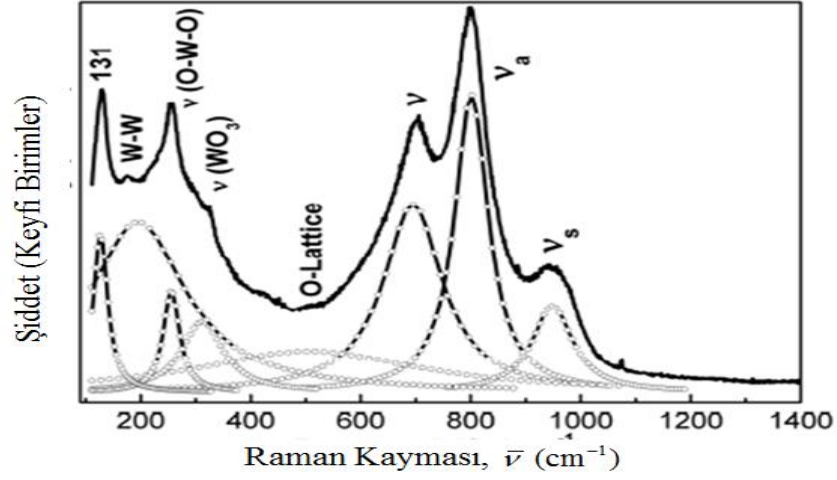
noktalı grafik olarak gösterilmiştir. Güç değeri 67 mW'ye yükseltildiğinde ölçüm tekrar edilmiş ve kesikli çizgi ile gösterilen grafik elde edilmiştir. Işık kaynağının gücü tekrar düşürülüp 20 mW'ye getirildiğinde tekrar bir ölçüm alınmış ve siyah çizgi ile gösterilen spektrum elde edilmiştir. Işık şiddetinin artmasıyla film ısınmış ve Şekil 4.14'de görüldüğü gibi bantlar daha belirgin hale gelmiştir. 600-900  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki bantlar filmin ısınması ile daha belirgin iki ayrı bant olarak gözlenmektedir. Bu ölçümler Şekil 2.7'de gösterilen, Shigesato ve diğ [14], tarafından kristalize olmuş filmler için elde edilen spektrumla örtüşmektedir. Bu nedenle yüksek güçte lazer ışığının filmin sıcaklığını artırarak tavlmasına ve kristalize olmasına yol açtığını söylemek mümkündür.



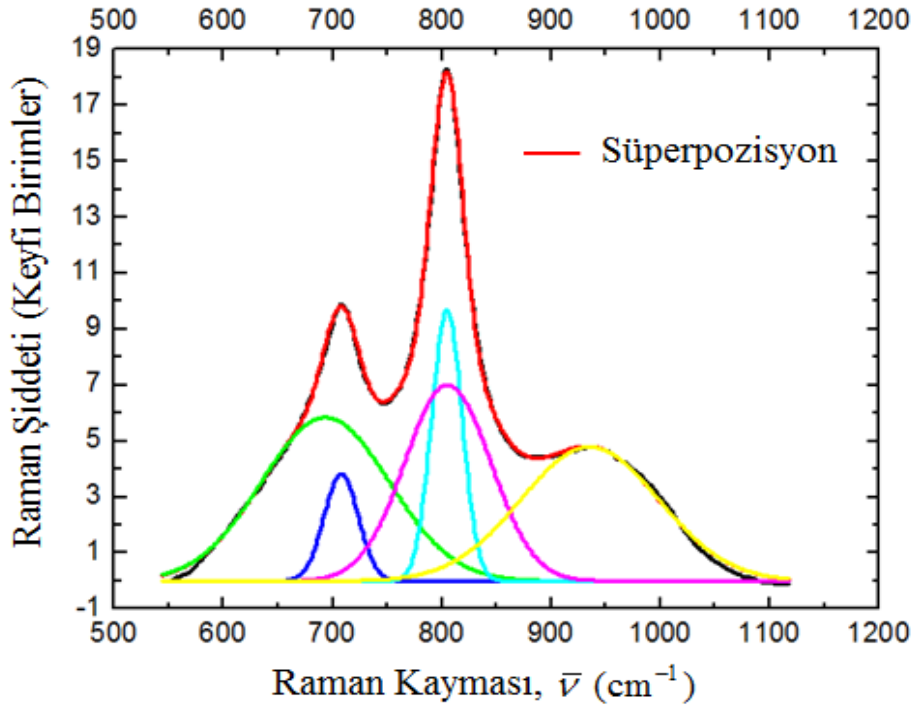
**Şekil 4.14:** Lazer gücünün değiştirilmesi ile iletken fazdaki  $\text{WO}_3$ 'ün Raman spektrumu, (a)lazerin gücü 20 mW iken , (b) lazerin gücü 67 mW'ye yükseltildiğinde, (c) 67 mW'ye yükseltilen lazerin gücü tekrar 20 mW'ye düşürüldüğünde ölçülmüştür ve şiddet değerleri 1.5 ile çarpılmıştır.

Şekil 4.15'de Díaz-Reyes ve diğ.[19], tarafından elde edilmiş kristal  $\text{WO}_3$ 'ün Raman spektrumu görülmektedir. Bu Raman spektrumunda 949  $\text{cm}^{-1}$ , 809  $\text{cm}^{-1}$  ve 695  $\text{cm}^{-1}$ 'de bantlar gözlenmiştir. 809  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant tipik olarak kristal  $\text{WO}_3$ 'e ait banttır [19].

Lazerin gücü 67 mW'ye yükseltildiğinde iletken fazdaki  $\text{WO}_3$ 'ün Raman spektrumunun yaklaşık  $550\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$  aralığı için Gauss dağılımların süperpozisyonu Şekil 4.16'da görülmektedir.



Şekil 4.15:  $\text{WO}_3$ 'ün Raman spektrumları [19].

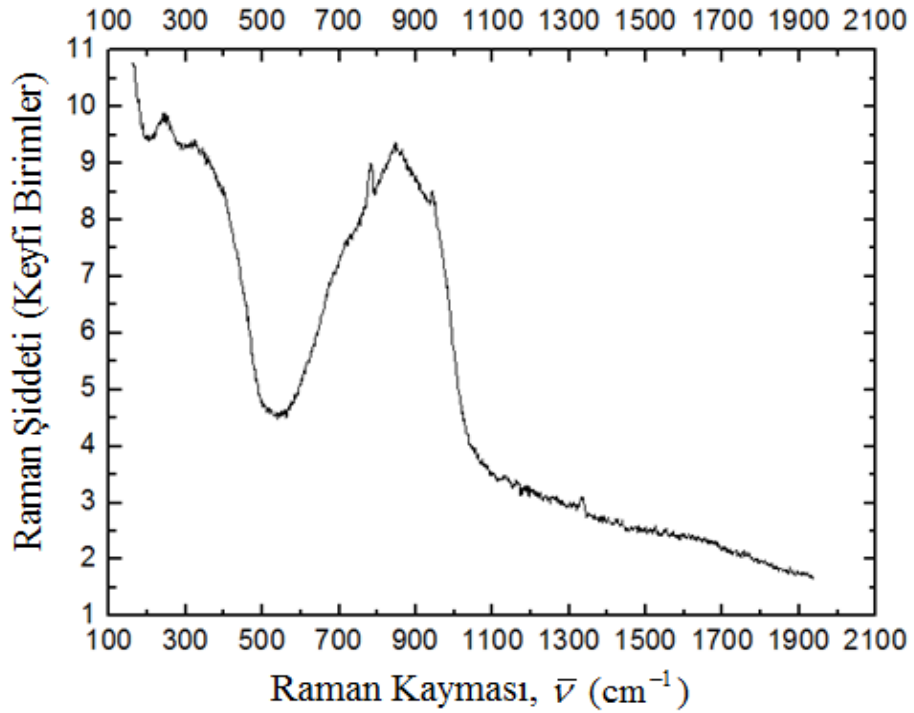


Şekil 4.16: Lazerin gücü 67 mW'ye yükseltildiğinde iletken fazdaki  $\text{WO}_3$ 'ün Raman spektrumunun, Gauss dağılımların süperpozisyonu şeklinde gösterimi.

Şekil 4.16'da  $707.6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $804.6 \text{ cm}^{-1}$  ve  $935.7 \text{ cm}^{-1}$ 'de bantlar gözlenmiştir. Şekil 4.16'da mor ve yeşil olarak çizilmiş dağılımlar Raman saçılmalarından farklı arka plan ışımalarına karşılık gelen (floresans ve Rayleigh) Gauss dağılımlarıdır. Gözlelediğimiz bu üç bant literatürdeki değerlere çok yakındır ve  $804.6 \text{ cm}^{-1}$  gözlenen bant filmin kristalize olduğunu açıkça göstermektedir.

#### 4.3.2.2. Lateral(yatay) Difüzyona Uğrayan $\text{WO}_3$ İnce Filmlerin Raman Spektrumu

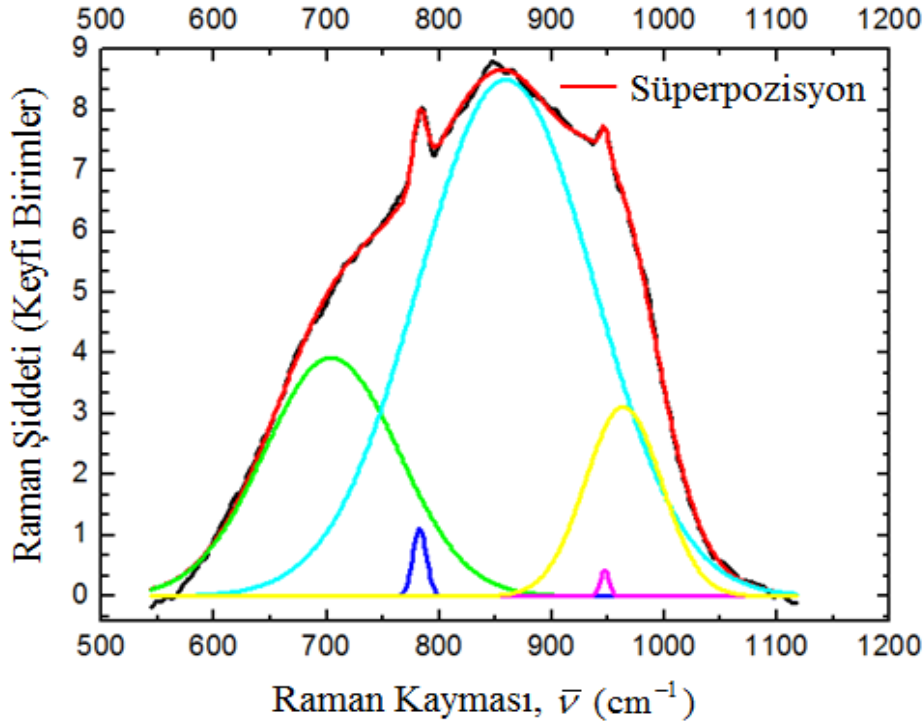
Lateral difüzyona uğrayan filmde,  $\text{WO}_3$  filmin altlık üzerinden ayrılması sonucunda  $\text{WO}_3$  film, Au : Cr : Cam altlıktan alınarak bir camın üzerine konulmuş ve Raman spektrumu alınmıştır. Bu ölçüm yapılırken lazerin gücü  $7.8 \text{ mW}$ 'ye kadar düşürülerek filmin tavlansız olarak kristalize olmasına engel olunmuştur. Elde edilen spektrum Şekil 4.17'de gösterilmektedir.



Şekil 4.17: Lateral Difüzyona uğrayan  $\text{WO}_3$  ince filmin Raman Spektrumu.

Raman saçılması dışında bir taban çizgisi oluşturulup grafikten çıkarılmıştır daha sonra yaklaşık  $550\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$  aralığı Gauss dağılımların süperpozisyonu olarak Şekil 4.18'de görülmektedir. Şekil 4.18'de 4 farklı bant gözlenmiştir, sarıyla çizilen Gauss dağılımı ise, yine floresans ve Rayleigh saçılmalarından kaynaklanmaktadır ve Raman bantı

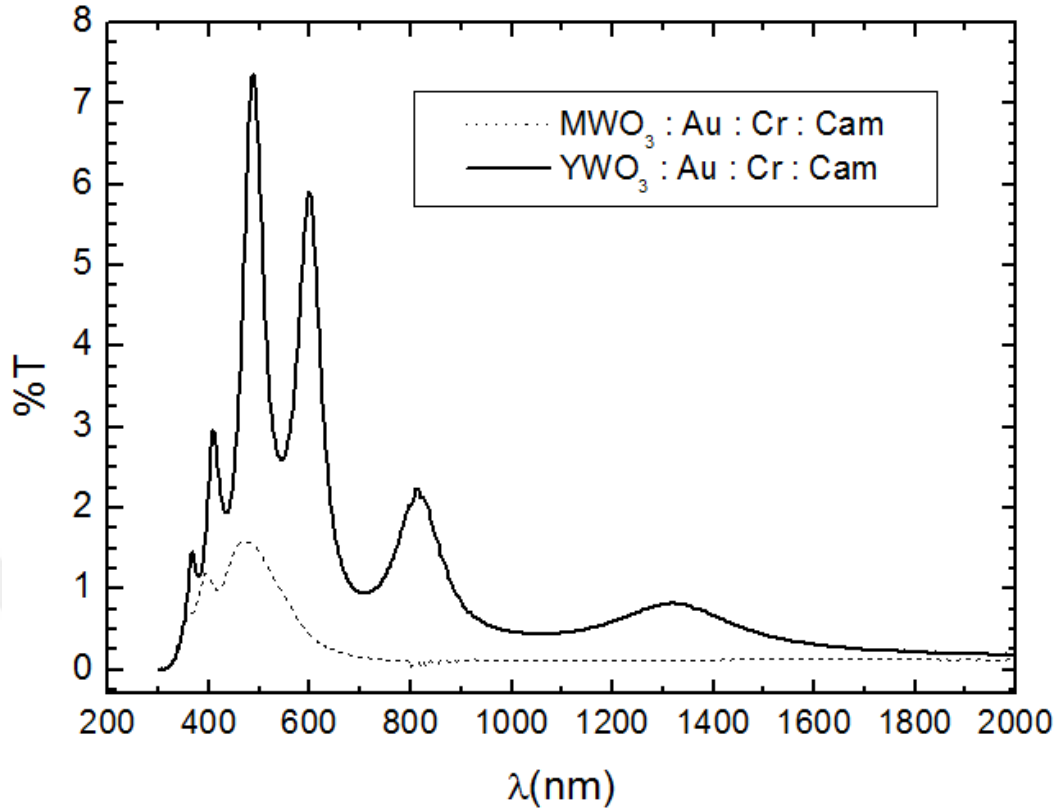
değildir. Şekil 2.8’de gösterilen 40 °C altlık sıcaklığında kaplanan filmin Raman spektrumunun, Gauss dağılımlarının süperpozisyonu şeklinde ifade edilmesi sonucunda gözlenen 700  $\text{cm}^{-1}$ , 807  $\text{cm}^{-1}$  ve 960  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlenen bantlar, Şekil 4.18’deki grafikte sırasıyla 704.3  $\text{cm}^{-1}$ , 782.7  $\text{cm}^{-1}$  ve 947  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlenmiştir. 859.5  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlemlenen bant ise literatürde olmayan ilk kez bu örneklerde gözlenen yeni ve farklı bir banttır. 600-900  $\text{cm}^{-1}$ ’deki bantların  $\text{W}^{+6}$ -O arasındaki germe titreşimlerini gösterdiği Tablo 2.2’de gösterilmiştir. Bu sebeple 859.5  $\text{cm}^{-1}$ ’de  $\text{W}^{+6}$ -O arasındaki germe titreşimlerini gösteren yeni bir bant olduğu söylenebilir.



**Şekil 4.18:** Lateral difüzyona uğrayan  $\text{WO}_3$  ince filmin Raman spektrumunun Gauss dağılımlarının süperpozisyonu şeklinde gösterimi.

#### 4.4. TUNGSTEN TRİOKSİT İNCE FİLMLERDE OPTİK GEÇİRGENLİK ÖLÇÜMLERİ

Cary 5000 UV-Vis-NIR spektrometre kullanılarak ikinci tip numunelerin,  $\text{WO}_3$  yalıtkan fazda iken ve  $\text{WO}_3$  içerisinde yatay difüzyon tamamlandıktan sonra optik geçirgenlikleri ölçülmüştür.



**Şekil 4.19:** 300-2000 nm aralığında yalıtkan (YWO<sub>3</sub>: Au: Cr: Cam) ve iletken (MWO<sub>3</sub>: Au: Cr: Cam) filmlerin yüzde optik geçirgenliği.

Şekil 4.19’da 300-2000 nm arasında yalıtkan ve lateral difüzyona uğrayarak iletken faza geçen WO<sub>3</sub>: Au: Cr: Cam filmlerin yüzde optik geçirgenliğinde meydana gelen değişim görülmektedir. Lateral difüzyona uğrayarak iletken faza geçen ikinci tip numunelerin 300-2000 nm dalga boyu aralığında yüzde optik geçirgenliği azalmıştır. Yüzde optik geçirgenlikteki bu azalma literatür ile uyumluluk göstermektedir. Bu azalma en fazla 750 nm - 880 nm dalga boyu aralığında meydana gelmektedir. Bu bölgede yaklaşık 10 ile 70 kat arasında bir azalma gözlenmiştir. Ayrıca pik konumlarına bakıldığında YWO<sub>3</sub>: Au: Cr: Cam filmde 368 nm’de gözlenen pik MWO<sub>3</sub>: Au: Cr: Cam filmde 392 nm’de gözlenmiştir. Burada yaklaşık 16 nm kadar pik konumunda kayma meydana gelmiştir. YWO<sub>3</sub>: Au: Cr: Cam filmde 408 nm ve 488 nm’de gözlenen pikler ise MWO<sub>3</sub>: Au: Cr: Cam filmde 470 nm’de daha geniş bir pik olarak gözlenmiştir. Yalıtkan fazda gözlenen diğer pikler ise iletken fazda gözlenmemiştir.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada iki farklı kalınlıkta  $WO_3$  filmler içeren numunelerde,  $H^+$  iyonu eklenmesi ile ortaya çıkan,  $WO_3$  film yüzeyine paralel yönde ilerleyen ve yatay difüzyon olarak adlandırdığımız süreç incelenmiştir. Birinci tip numune yapısına sahip filmlerde daha uniform bir Au tabakası mevcutken ikinci tip numune yapısına sahip filmlerde ise daha fazla boşluk mevcuttur. Her iki tip numune için de lateral (yatay) difüzyon katsayısı hesaplanmış, ayrıca lateral difüzyona uğramadan önce ve uğradıktan sonra ikinci tip numune yapısında  $WO_3$  filmler için Raman spektroskopisi ve yüzde optik geçirgenlik ölçümleri yapılmıştır. Lateral difüzyon sürecini tetiklemek için  $H^+$  kaynağı olarak 0.1 M HCl çözeltisi kullanılmış ve bu çözeltiden alınıp film üzerine damlatılmıştır. İndiyum (In) ile kaplanmış tungsten uç damlatılan çözeltinin içerisinde filme dokundurulmuştur. Lateral (yatay) difüzyon, indiyum ile kaplanmış tungsten uç filme dokundurulduktan yaklaşık 1-5 s sonra başlamıştır. Dikey difüzyon,  $WO_3$  filmin HCl çözelti içerisinde kalan kısmının tamamında aynı anda meydana gelmektedir. Lateral difüzyonun ise filmdeki boşluklardan (kusurlardan) başladığı gözlenmiştir.

Optik mikroskopa bağlı bir kamera sistemi ile numunelerin lateral difüzyona uğrarken görüntüleri alınmış ve bunlar lateral difüzyon ölçümlerinde kullanılmıştır. Zaman ve difüzyon mesafesi değerleri ölçülerek lateral difüzyona uğrayan iki farklı tipte numuneler için difüzyon katsayısı hesaplanmıştır. Tablo 5.1’de yatay difüzyona uğrayan  $WO_3$  ince filmlerde hesaplanan difüzyon katsayıları gösterilmektedir. Tablo 5.1’de gösterilen iki boyutta yatay difüzyon katsayısı değerlerine bakarak bu difüzyon sürecinin, difüzyon katsayısı,  $D=10^{-10}$ - $10^{-7}$   $cm^2/s$  mertebesinde olan dikey difüzyon sürecine göre daha hızlı gerçekleştiği ve birinci tip numunelerde difüzyon katsayısının,  $D \sim 10^{-6}$   $cm^2/s$  mertebesinde ve ikinci tip numuneler için  $D \sim 10^{-4}$   $cm^2/s$  olduğu görülmektedir. Difüzyon katsayıları karşılaştırıldığında daha ince  $WO_3$  ile kaplanan ikinci tip numunelerde meydana gelen lateral difüzyon sürecinin birinci tip numunelerde meydana gelen lateral difüzyona göre daha hızlı gerçekleştiği, yani kalınlığı daha az olan  $WO_3$  filmlerde yatay difüzyonun daha hızlı olduğu görülmektedir.

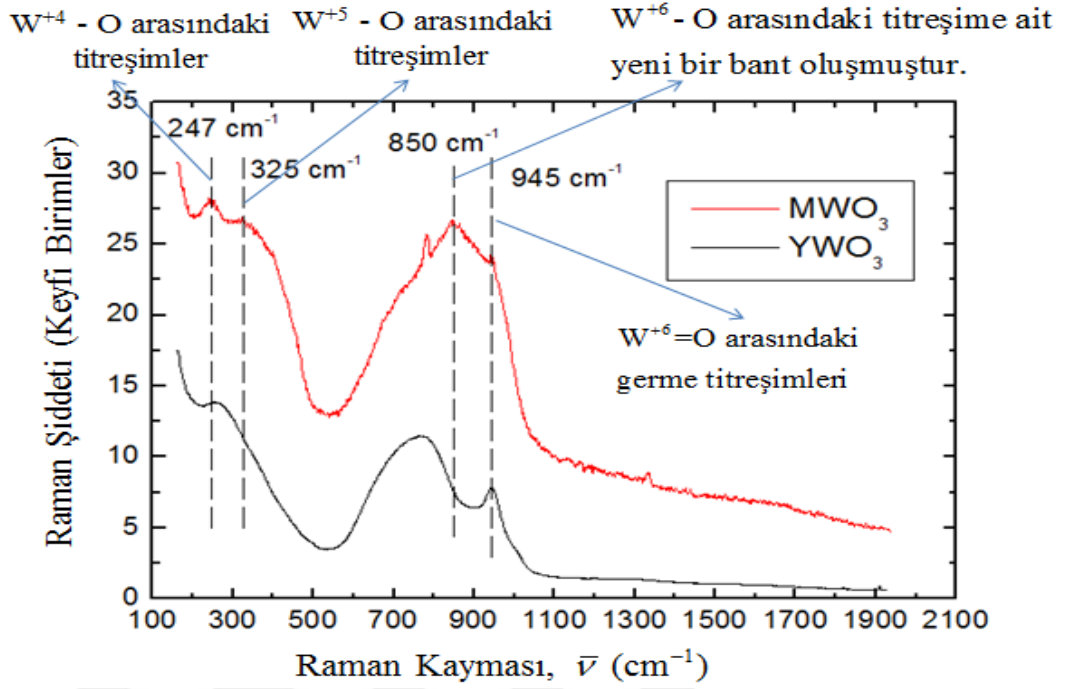
$H^+$  difüzyonu ile kıyaslandığında  $10^3$ - $10^4$  kez daha hızlı olması nedeniyle yatay difüzyona uğrayan parçacıkların protondan çok daha küçük olan elektronlar olabileceği söylenebilir.

Ayrıca yine iki boyutta difüzyon katsayılarına bakıldığında yığın  $WO_3$ 'de meydana gelen yerel yatay difüzyon, birinci tip numunelerde meydana gelen yatay difüzyona göre daha hızlı gerçekleşmektedir. Bunun sebebi, parçacıkların film içerisinde bazı yerel difüzyon yolları bulmasından kaynaklanıyor olabilir.

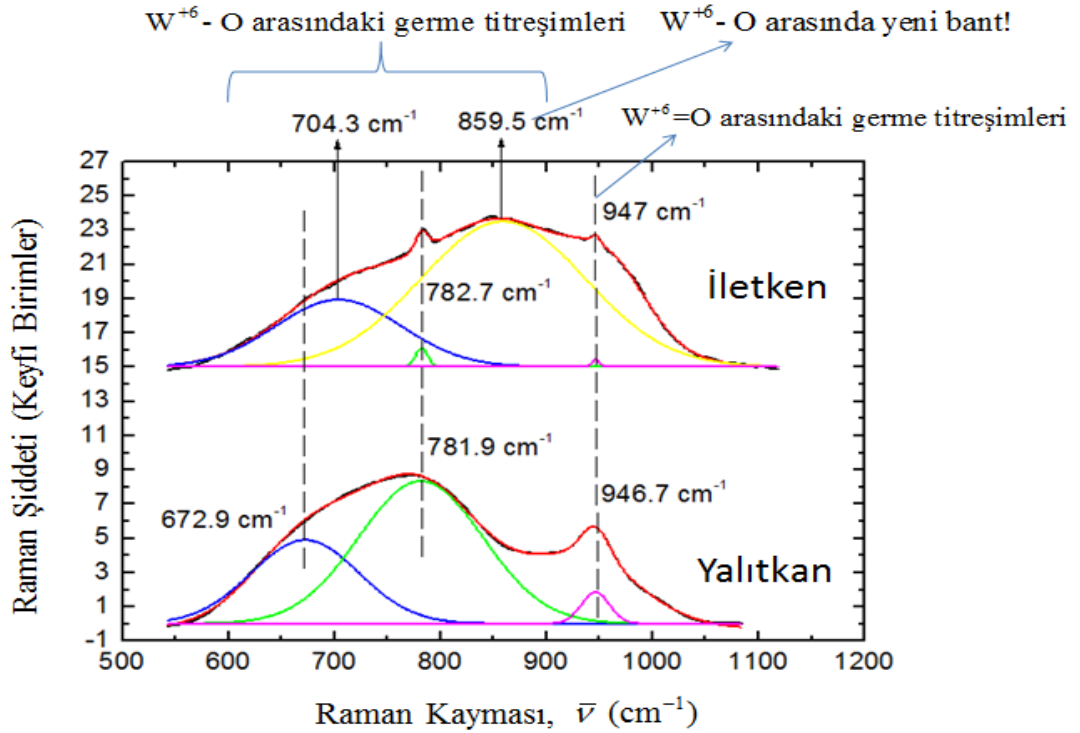
**Tablo 5.1:**  $WO_3$  ince filmde iki boyutta difüzyon katsayısı değerleri.

NUMUNELER	NUMUNE TİPİ	DİFÜZYON TİPİ	DİFÜZYON KATSAYISI ( $cm^2/s$ )
Birinci Tip	Yığın $WO_3$	Lateral (Yatay)	$(7.1 \pm 1.3) \times 10^{-6}$
Birinci Tip	Yığın $WO_3$	Yerel Yatay	$(1.6 \pm 0.22) \times 10^{-4}$
Birinci Tip	Çubuk Şeklinde $WO_3$	Lateral (Yatay)	$(8.5 \pm 0.56) \times 10^{-6}$
İkinci Tip	Yığın $WO_3$	Lateral (Yatay)	$(2.4 \pm 0.30) \times 10^{-4}$

Raman spektrometre ölçümlerinde lateral difüzyona uğramadan önce ve uğradıktan sonra diyot lazerden çıkan 785 nm dalga boyuna sahip ışın ikinci tip numune yapısına sahip  $WO_3$  filmler üzerine düşürülmüş ve örnekten saçılan ışınlar ölçülmüştür. Amorf  $WO_3$  filmin Raman spektrum ölçümleri literatürde yapılan çalışmalara benzerlik göstermiştir. Amorf  $WO_3$ 'ün Raman spektrumunda  $600$ - $900$   $cm^{-1}$  aralığında görülen geniş bant, lazer şiddetinin artırılmasıyla  $707.6$   $cm^{-1}$  ve  $804.6$   $cm^{-1}$ 'de görülen iki belirgin bant olarak ayrılarak filmin kristalize olmasına sebep olmuştur. Bu sebepten yüksek lazer ışığının filmin sıcaklığını artırarak tavlanmasına ve kristalize olmasına sebep olduğunu söylemek mümkündür. Yalıtkan  $WO_3$  ile lateral difüzyona uğrayarak iletken faza geçen ikinci tip numune yapısına sahip filmlerin Raman spektroskopisi ölçümlerinin karşılaştırılması Şekil 5.1'de gösterilmektedir. Ayrıca yalıtkan ve iletken fazdaki ikinci tip numunelerin Raman spektrumunun, Gauss dağılımlarının süperpozisyonları şeklinde gösterilmesi sonucunda elde edilen grafiklerin karşılaştırılması Şekil 5.2'de gösterilmektedir.



Şekil 5.1: İkinci tip numunelerde yalıtkan (YWO<sub>3</sub>) ve iletken (MWO<sub>3</sub>) faza ait Raman spektrumlarının karşılaştırılması.



Şekil 5.2: Şekil 5.1'de gösterilen Raman spektrumunun yaklaşık  $500 \text{ cm}^{-1} \leq \bar{\nu} \leq 1150 \text{ cm}^{-1}$  aralığındaki bantların Gauss piklerinin süperpozisyonu şeklinde gösterilerek karşılaştırılması.

Şekil 5.2’de yalıtkan faz için, Raman spektrumun dört Gauss dağılımın süperpozisyonu şeklinde gösterildiği Şekil 4.13 kullanılmıştır. Raman saçılmalarından farklı, arka plan ışımalara karşılık gelen (floresans ve Rayleigh) Gauss dağılımları Şekil 5.2’de gösterilmemiştir.  $325\text{ cm}^{-1}$ ’de  $\text{W}^{+5}$ -O arasındaki titreşimlere ait yeni bir bant ve  $859.5\text{ cm}^{-1}$ ’de  $\text{W}^{+6}$ -O arasındaki germe titreşimlerine ait olan yeni bir bant oluşmuştur.

Son olarak, yatay difüzyona uğramadan önce ve uğradıktan sonra ikinci tip numune yapısına sahip  $\text{WO}_3$  filmlerde 300-2000 nm dalga boyu aralığında yüzde optik geçirgenlik ölçümleri yapılmıştır. Lateral difüzyona uğrayan  $\text{WO}_3$  filmlerin yüzde optik geçirgenliğinin azaldığı görülmüştür. Yatay difüzyona uğramış  $\text{WO}_3$  filmlerin çok daha koyu mavi renge sahip olmalarından dolayı bu filmlerin NIR soğurmasının da arttığı söylenebilir.  $\text{WO}_3$ ’te dikey difüzyon tersinir bir süreçtir ve bundan dolayı teknolojide birçok alanda, özellikle de akıllı pencere ve sensör uygulamalarında kullanılmaktadır. Ancak, gözlemlediğimiz yatay difüzyona uğrayan filmler için süreç tersinir değildir ve filmin altlıktan ayrılması ile neticelenmektedir. Yaptığımız çalışmaların bu lateral difüzyonun anlaşılmasına yönelik katkılar sağlayacağını umuyoruz.

**KAYNAKLAR**

- [1]. Hjelm, A., Granqvist, C., Wills, J., 1996, Electronic structure and optical properties of  $\text{WO}_3$ ,  $\text{LiWO}_3$ ,  $\text{NaWO}_3$  and  $\text{HWO}_3$ , *Physical Review B*, 54 (4), 2436–2445.
- [2]. Granqvist, C.G., 2012, Oxide electrochromics: An introduction to devices and materials, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 99, 1–13.
- [3]. Avendano, E., Berggren, L., Niklasson, G.A., Granqvist, C.G., Azens, A., 2006, Electrochromic materials and devices: Brief survey and new data on optical absorption in tungsten oxide and nickel oxide films, *Thin Solid Films*, 496, 30–36.
- [4]. Granqvist, C.G., 1995, *Handbook of inorganic electrochromic materials*, Elsevier, The Netherlands, ISBN: 0-444-89930-8.
- [5]. Karakurt, I., Bonebarg, J., Leiderer, P., 2006, Electrochromic switching of  $\text{WO}_3$  nanostructures and thin films, *Applied Physics A*, 83, 1–3.
- [6]. Berggren, L., Azens, A., Niklasson, G.A., 2001, Polaron absorption in amorphous tungsten oxide films, *Journal of Applied Physics*, 90 (4), 1860–1863.
- [7]. Granqvist, C.G., 2000, Electrochromic tungsten oxide: Review of progress 1993-1998, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 60, 201–262.
- [8]. Subrahmanyam, A., Karuppasamy, A., 2007, Optical and electrochromic properties of oxygen sputtered tungsten oxide ( $\text{WO}_3$ ) thin films, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91, 266–274.
- [9]. Uzun, H., Fındık, F., Salman, S., 2003, *Malzeme biliminin temelleri*, Değişim yayınları, Türkiye, ISBN: 975-8289-62-4, 127-131.
- [10]. Berghout, S., 2013, *The Einstein Smoluchowski equation in the one dimensional exclusion process*, Master thesis, Utrecht University, 5-8.
- [11]. Almeida, P.F.F, Vaz, W.L., 1995, *Lateral diffusion in membranes*, Handbook of biological physics, In: Liwsky, R. (ed.), Sackmann, E. (ed.), Chapter 6, Elsevier, 305–350.
- [12]. Smith, E., Dent, G., 2005, *Modern Raman spectroscopy — A practical approach*, John Wiley & Sons, England, ISBN: 0-471-49668-5, 2-6.
- [13]. Ferraro, J.R., Nakamoto, K., Brown, C.W., 2003, *Introductory Raman Spectroscopy*, Elsevier, ISBN: 978-0-12-254105-6, 1-18.

- [14]. Shigesato, Y., Murayama, A., Kamimori, T., Matsuhira, K., 1988, Characterization of evaporated amorphous  $\text{WO}_3$  films by Raman and FTIR spectroscopies, *Applied Surface Science*, 33/34, 804–811.
- [15]. Lee, S., Cheong, H.M., Tracy, C.E., Mascarenhas, A., David, K., Deb, S.K., 1999, Raman spectroscopic studies of electrochromic a- $\text{WO}_3$  thin films, *Electrochimica Acta*, 44, 3111-3115.
- [16]. King, S.W., Milosevic, M., 2012, A method to extract absorption coefficient of thin films from transmission spectra of the films on thick substrates, *Journal of Applied Physics*, 111, 1-9.
- [17]. Seman, M., Wolden, C.A., 2004, Characterization of ion diffusion and transient electrochromic performance in PECVD grown tungsten oxide thin films, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 82, 517–530.
- [18]. Wang, J., Bell, J.M., Skryabin, I.L., 1999, Kinetics of charge injection in sol — gel deposited  $\text{WO}_3$ , *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 56, 465-475.
- [19]. Diaz-Reyes, J., Dorantes-Garcia, V., 2008, Obtaining of films of tungsten trioxide ( $\text{WO}_3$ ) by resistive heating of a tungsten filament, *Superficies y Vacio*, 21 (2), 12–17.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Nihan Arapoğlu
Uyruđu	T.C
Dođum tarihi, Yeri	24.07.1983
Telefon	0507 6161117
E-mail	nihan_arapoglu@hotmail.com

### Eđitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Yüksek Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/ Fizik Anabilim Dalı /Yüksek Enerji ve Plazma Fiziği	2016
Lisans	İ.Ü. Fen Fakóltesi/Fizik Bölümü	2011
Lise	Sabri Çalıřkan Lisesi	2000

### Makaleler / Bildiriler

<p>Arapoglu, N., Damgaci, S., Karakurt, I., 15-19 Eylül 2014, Lateral Diffusion in Tungsten Trioxide Thin Films, Sözlü Sunum, <i>Science and Application of Thin Films Conferences</i>, SATF2014, İzmir, TÜRKİYE.</p>
---