

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TERMOKROMİK ÖZELLİK GÖSTEREN VANADYUM OKSİT ESASLI İNCE
FİLM KAPLAMALARIN SOL - JEL YÖNTEMİ İLE HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Melis Can ÖZDEMİR

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

AĞUSTOS 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TERMOKROMİK ÖZELLİK GÖSTEREN VANADYUM OKSİT ESASLI İNCE
FİLM KAPLAMALARIN SOL - JEL YÖNTEMİ İLE HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Melis Can ÖZDEMİR
(521121020)**

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Süheyla AYDIN
Eş Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Ali Erçin ERSUNDU**

AĞUSTOS 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 521121020 numaralı Yüksek LisansÖğrencisi **Melis Can ÖZDEMİR**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**TERMOKROMİK ÖZELLİK GÖSTEREN VANADYUM OKSİT ESASLI İNCE FİLM KAPLAMALARIN SOL - JEL YÖNTEMİ İLE HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Süheyla AYDIN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Eş Danışman : **Yrd. Doç. Dr. Ali Erçin ERSUNDU**
Nişantaşı Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Mustafa Lütfi ÖVEÇOĞLU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Suat YILMAZ
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **5 Mayıs 2014**
Savunma Tarihi : **25 Ağustos 2014**

Aileme,

ÖNSÖZ

Çalışmalarım süresince gerek bilimsel konularda gerekse diğer konularda benden ilgisini, sevgisini ve desteğini esirgemeyen, tecrübeleri ve bakış açısı ile yolumu aydınlatıp, hayatımın geri kalanında her anlamda örnek alacağım, öğrencisi olmaktan dolayı kendimi şanslı hissettiğim ve her daim gurur duyacağım çok değerli ve saygıdeğer hocam Prof. Dr. Süheyla AYDIN'a,

Çalışma grubuna ilk katıldığım günden itibaren karakteri, yönlendirmeleri, disiplini ve bilgi birikimine saygı duyduğum, tüm bu özellikleri ile yanımda olan, her konuda beni sabırla dinleyen ve desteğini hiç esirgemeyen sevgili abim ve saygıdeğer hocam Yrd. Doç. Dr. Ali Erçin ERSUNDU'ya,

Yüksek lisansım süresince çalışmalarım da beni sabırla dinleyen, her konuda gerek yapıcı gerekse yüreklendirici yaklaşımı ile yardımlarını esirgemeyen, bilgi birikimi ve bu birikimi büyük bir özveriyle aktarma çabası ile yolumu aydınlatan, tanımaktan çok mutlu olduğum çok değerli ve sevgili Dr. Miray ÇELİKBİLEK'e,

Yalnızca bilimsel çalışmalarım konusunda değil günlük hayatımda da, bana, kendisi ile fikir alışverişinde bulunabileceğim, danışabileceğim bir ortam yaratan, tecrübeleri ve bilgisi ile yardımlarını hiç esirgemeyen, ilgi ile yaklaşan, çok değerli ve sevgili çalışma arkadaşım Yük. Met. Müh Duygu GÜLDİREN'e,

Beraber yüksek lisans sürecini paylaştığım, bu süreçte tanımaktan dolayı kendimi şanslı hissettiğim, her konuyu rahatça konuşabildiğim, hayatımın geri kalanında da yanımda olmasından mutluluk duyacağım, bana sağladığı manevi desteği paha biçilemez olan çok değerli ve sevgili arkadaşım İpek ERDEM'e,

Varlığı ile kendimde her konuyu başarabilecek gücü bulmamı sağlayan, sevgili Erdem YANIK'a.

Bugünlere gelmemde bana en büyük emeği veren ve desteği sağlayan, şefkatini sevgisini, güvenini hiç eksik etmeyen çok değerli annem Nilüfer YAHŞI'ye,

113M145 no'lu proje kapsamında sağladıkları maddi destekten ötürü TUBİTAK'a,

Sağladıkları maddi destekten ötürü, çalışma konum kapsamında bünyesinde bulunduğum, Dr. Miray ÇELİKBİLEK kuruculuğundaki Akıllı Cam Araştırma Geliştirme Müh. San. Tic. Ltd. Şti.'ne,

Teşekkürü bir borç bilirim.

Ağustos 2014

Melis Can ÖZDEMİR
(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEORİK BİLGİLER.....	5
2.1 Termokromizm	5
2.2 Vanadyum Oksitler ve Özellikleri.....	6
2.3 İnce Film Kaplama Yöntemleri	10
2.4 Sol-Jel Kaplama Yöntemi	10
2.4.1 Daldırarak kaplama yöntemi	16
2.4.2 Döndürerek kaplama yöntemi	17
2.5 Termokromik Özellik Gösteren Vanadyum Dioksit İnce Filmler.....	19
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	25
3.1 Altlıkların Hazırlanması	25
3.2 Sol Hazırlanması	25
3.2.1 SiO ₂ sol hazırlanması	26
3.2.2 Vanadyum oksit esaslı sol hazırlanması	26
3.3 Daldırarak Kaplama Yöntemi İle Filmlerin Kaplanması	29
3.4 Isıl İşlem	30
3.5 Numunelerin Karakterizasyonu.....	33
3.5.1 Numunelerin ısı karakterizasyonu	33
3.5.2 Numunelerin optik karakterizasyonu	34
3.5.3 Numunelerin faz karakterizasyonu	34
4. DENEYSEL SONUÇLAR.....	35
4.1 SiO ₂ İnce Film Kaplanan Numuneler.....	35
4.2 Vanadyum Triisopropoksit Başlangıç Malzemesi ile Hazırlanan Numuneler	36
4.2.1 SOL-1 numunesinin ısı karakterizasyonu	36
4.2.2 SOL-1 ince film numunelerinin optik karakterizasyonu.....	37
4.2.3 SOL-1 ince film numunelerinin faz karakterizasyonu	49
4.2.4 SOL-1 toz numunelerinin faz karakterizasyonu	51
4.3 Vanadyum Oksi Asetilasetonat Başlangıç Malzemesi ile Hazırlanan	
Numuneler	53
4.3.1 SOL-2 numunesinin ısı karakterizasyonu	53
4.3.2 SOL-2 ince film numunelerinin optik karakterizasyonu.....	54
4.3.3 SOL-2 ince film numunelerinin faz karakterizasyonu	65
4.3.4 SOL-2 toz numunelerinin faz karakterizasyonu	67

4.4 Vanadyum Oksi Asetilasetonat Başlangıç Malzemesi ve Polivinilpirolidon ile Hazırlanan Numuneler.....	69
4.4.1 SOL-3 numunesinin ısı karakterizasyonu	69
4.4.2 SOL-3 ince film numunelerinin optik karakterizasyonu	69
4.4.3 SOL-3 ince film numunelerinin faz karakterizasyonu	79
4.4.4 SOL-3 toz numunelerinin faz karakterizasyonu.....	81
4.5 Vanadyum Pentaoksit Başlangıç Malzemesi ve Oksalik Asit ile Hazırlanan Numune	82
4.5.1 SOL-4 numunesinin ısı karakterizasyonu	83
4.6 Vanadyum Pentaoksit Başlangıç Malzemesi ve Hidrojen Peroksit ile Hazırlanan Numune.....	84
4.6.1 SOL-5 numunesinin ısı karakterizasyonu	84
5. SONUÇLAR VE İRDELEMELER.....	85
5.1 İnce Film Numunelerinin Isıl İşlem Öncesi ve Sonrası Geçirgenlik Değerleri	85
5.2 İnce Film Numunelerinin Yakın Kızılötesi Optik Davranışlarının İrdelenmesi	86
5.3 İnce Film Numunelerinin Faz Karakterizasyon Sonuçlarının İrdelenmesi	87
5.4 Toz Numunelerin Faz Karakterizasyon Sonuçlarının İrdelenmesi.....	89
6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	93
KAYNAKLAR.....	97
ÖZGEÇMİŞ	101

KISALTMALAR

T_t	: Metal-Yarı İletken Dönüşüm Sıcaklığı
MST	: Metal-Yarı İletken Dönüşümü
TG-DTA	: Termogravimetrik-Diferansiyel Termal Analiz
EDS	: Enerji Dispersif X-Işınları Spektrometresi
XRD	: X-Işınları Difraksiyonu
ICDD	: The International Centre for Diffraction Data
SOL-1	: Vanadyum triisopropoksit başlangıç malzemesi kullanılan çözelti
SOL-2	: VO(acac) ₂ başlangıç malzemesi kullanılan çözelti
SOL-3	: VO(acac) ₂ başlangıç malzemesi+PVP kullanılan çözelti
SOL-4	: V ₂ O ₅ başlangıç malzemesi + oksalik asit başlangıç malzemesi kullanılan çözelti
SOL-5	: V ₂ O ₅ başlangıç malzemesi + H ₂ O ₂ başlangıç malzemesi kullanılan çözelti

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Farklı vanadyum oksit fazlarının metal-yarı iletken dönüşüm sıcaklıkları.....	7
Çizelge 2.2: Sol-jel yönteminin avantaj ve dezavantajları.	14
Çizelge 2.3: Daldırarak kaplama yönteminin avantaj ve dezavantajları.	17
Çizelge 2.4: Döndürerek kaplama yönteminin avantaj ve dezavantajları.	18
Çizelge 2.5: Termokromik pencerelerin ideal optik performansları.	19
Çizelge 3.1: Hazırlanan numune tipleri.	30
Çizelge 3.2: Vanadyum triisopropoksit başlangıç malzemesi ile hazırlanan numunelere uygulanan ısıtma işlem parametreleri.	31
Çizelge 3.3: Vanadyum oksit asetonat başlangıç malzemesi ile hazırlanan numunelere uygulanan ısıtma işlem parametreleri.	32
Çizelge 3.4: Vanadyum oksit asetonat başlangıç malzemesi ve Polivinilpirolidon ile hazırlanan numunelere uygulanan ısıtma işlem parametreleri.	33
Çizelge 5.1: Sıcaklık etkisi ile yakın kızıl ötesi bölgede optik özellik değişimi gösteren numuneler.	87

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Vanadyum-oksijen sisteminin faz diyagramı.	7
Şekil 2.2: Vanadyum dioksitin şematik bant diyagramı.	9
Şekil 2.3: a) İletken Rutil VO ₂ yapısı ($T > T_t$), b) yarı iletken monoklinik VO ₂ yapısı ($T < T_t$).	9
Şekil 2.4: Sol-jel kaplama yönteminin şematik gösterimi.	11
Şekil 2.5: Daldırarak kaplama yönteminin proses adımları: a) daldırma, b) ıslak katman oluşumu, c) solvent evaporasyonu.	16
Şekil 2.6: Döndürerek kaplama yönteminin proses adımları: a) biriktirme, b) spin up aşaması, c) spin off aşama 1, d) spin off aşama 2, e) evaporasyon	18
Şekil 3.1: SiO ₂ esaslı çözelti.	26
Şekil 3.2: Vanadyum tri isopropoksit başlangıç malzemesi ile hazırlanan çözelti.	27
Şekil 3.3: Vanadyum oksii asetilasetonat başlangıç malzemesi ile hazırlanan çözeltiler.	27
Şekil 3.4: Vanadyum pentaoksit başlangıç malzemesi ve oksalik asit ile hazırlanan çözelti; a) çözeltinin ilk hali, b) 120°C, 24 saat karıştırıldıktan sonra.	28
Şekil 3.5: Vanadyum pentaoksit başlangıç malzemesi ve H ₂ O ₂ ile hazırlanan çözelti.	28
Şekil 3.6: Daldırarak kaplama işlemi.	29
Şekil 4.1: Corning® 2947 cam altlık malzemesinin UV-Vis spektrofotometrik analizi sonucu elde edilen geçirgenlik değerleri.	35
Şekil 4.2: SiO ₂ kaplama hızına bağlı geçirgenlik değerleri.	36
Şekil 4.3: SOL-1 TG-DTA sonucu.	37
Şekil 4.4: SOL-1 ısıtıl işlem öncesi farklı katmanlı ince film numunelerinin UV-Vis analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimleri.	38
Şekil 4.5: SOL-1 ısıtıl işlem öncesi UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	38
Şekil 4.6: SOL-1S ısıtıl işlem öncesi UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	39
Şekil 4.7: SOL-1 ince film numuneleri.	40
Şekil 4.8: SOL1-500-1sa.-H ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	40
Şekil 4.9: SOL1-S-500-1sa.-H ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	41
Şekil 4.10: SOL1 -500-1sa.-N ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	41
Şekil 4.11: SOL1-S -500-1sa.-N ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	42
Şekil 4.12: SOL1-500-2sa.-H ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	43
Şekil 4.13: SOL1-S-500-2sa.-H ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	43

Şekil 4.14: SOL1-500-2sa.-N ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	44
Şekil 4.15: SOL1-S-500-2sa.-N ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	44
Şekil 4.16: SOL1 -550-1sa.-H ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	45
Şekil 4.17: SOL1-S-550-1sa.-H ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	45
Şekil 4.18: SOL1-550-1sa.-N ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	46
Şekil 4.19: SOL1-S-550-1sa.-N ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	46
Şekil 4.20: SOL1-550-2sa.-H ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	47
Şekil 4.21: SOL1-S-550-2sa.-H ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	47
Şekil 4.22: SOL1-550-2sa.-N ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	48
Şekil 4.23: SOL1-S-550-2sa.-N ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	48
Şekil 4.24: SOL1-500-2sa.-H ₂ numunesinin ince film XRD sonucu.	49
Şekil 4.25: SOL1-500-2sa.-N ₂ numunesinin ince film XRD sonucu.	50
Şekil 4.26: SOL1-550-2sa.-H ₂ numunesinin ince film XRD sonucu.	50
Şekil 4.27: SOL1-550-2sa.-N ₂ numunesinin ince film XRD sonucu.	51
Şekil 4.28: SOL1-T-500H numunesinin XRD sonucu.	51
Şekil 4.29: SOL1-T-500N numunesinin XRD sonucu.	52
Şekil 4.30: SOL1-T-550H numunesinin XRD sonucu.	52
Şekil 4.31: SOL1-T-550N numunesinin XRD sonucu.	53
Şekil 4.32: SOL-2 TG-DTA sonucu.	54
Şekil 4.33: SOL-2 ısıtıl işlem öncesi farklı katmanlı ince film numunelerin UV-Vis analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimleri.	55
Şekil 4.34: SOL-2 ısıtıl işlem öncesi UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	55
Şekil 4.35: SOL-2S ısıtıl işlem öncesi UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	56
Şekil 4.36: SOL-2 ince film numuneleri.	57
Şekil 4.37: SOL2-500-1sa.-H ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	57
Şekil 4.38: SOL2-S-500-1sa.-H ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	58
Şekil 4.39: SOL2 -500-1sa.-N ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	58
Şekil 4.40: SOL2-S -500-1sa.-N ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	59
Şekil 4.41: SOL2-500-2sa.-H ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	59
Şekil 4.42: SOL2-S-500-2sa.-H ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	60
Şekil 4.43: SOL2-500-2sa.-N ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	60

Şekil 4.44: SOL2-S-500-2sa.-N ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	61
Şekil 4.45: SOL2 -550-1sa.-H ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.....	61
Şekil 4.46: SOL2-S-550-1sa.-H ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	62
Şekil 4.47: SOL2-550-1sa.-N ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.....	63
Şekil 4.48: SOL2-S-550-1sa.-N ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	63
Şekil 4.49: SOL2-550-2sa.-H ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.....	64
Şekil 4.50: SOL2-S-550-2sa.-H ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	64
Şekil 4.51: SOL2-550-2sa.-N ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.....	65
Şekil 4.52: SOL2-S-550-2sa.-N ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	65
Şekil 4.53: SOL2-550-2sa.-H ₂ numunesinin ince film XRD sonucu.	66
Şekil 4.54: SOL2-550-2sa.-N ₂ numunesinin ince film XRD sonucu.	66
Şekil 4.55: SOL2-T-500H numunesinin XRD sonucu.	67
Şekil 4.56: SOL2-T-500N numunesinin XRD sonucu.	67
Şekil 4.57: SOL2-T-550H numunesinin XRD sonucu.	68
Şekil 4.58: SOL2-T-550N numunesinin XRD sonucu.	68
Şekil 4.59: SOL-3 TG-DTA sonucu.	69
Şekil 4.60: SOL-3 ısıtma işlem öncesi farklı katmanlı ince film numunelerin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimleri.	70
Şekil 4.61: SOL-3 Isıtma işlem öncesi UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	70
Şekil 4.62: SOL-3S Isıtma işlem öncesi UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	71
Şekil 4.63: SOL-3 ince film numuneleri.....	71
Şekil 4.64: SOL3-500-1sa.-H ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.....	72
Şekil 4.65: SOL3-S-500-1sa.-H ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	72
Şekil 4.66: SOL3 -500-1sa.-N ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.....	73
Şekil 4.67: SOL3-S -500-1sa.-N ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	73
Şekil 4.68: SOL3-500-2sa.-H ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.....	74
Şekil 4.69: SOL3-S-500-2sa.-H ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	74
Şekil 4.70: SOL3-500-2sa.-N ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.....	75
Şekil 4.71: SOL3-S-500-2sa.-N ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	75
Şekil 4.72: SOL3-550-1sa.-H ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.....	76

Şekil 4.73: SOL3-S-550-1sa.-H ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	76
Şekil 4.74: SOL3-550-1sa.-N ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	77
Şekil 4.75: SOL3-S-550-1sa.-N ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	77
Şekil 4.76: SOL3-550-2sa.-H ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	78
Şekil 4.77: SOL3-S-550-2sa.-H ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	78
Şekil 4.78: SOL3-550-2sa.-N ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	79
Şekil 4.79: SOL3-S-550-2sa.-N ₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.	79
Şekil 4.80: SOL3-500-2sa.-H ₂ numunesinin ince film XRD sonucu.	80
Şekil 4.81: SOL3-550-2sa.-H ₂ numunesinin ince film XRD sonucu.	80
Şekil 4.82: SOL3-550-2sa.-N ₂ numunesinin ince film XRD sonucu.	80
Şekil 4.83: SOL3-T-500H numunesinin XRD sonucu.	81
Şekil 4.84: SOL3-T-500N numunesinin XRD sonucu.	81
Şekil 4.85: SOL3-T-550H numunesinin XRD sonucu.	82
Şekil 4.86: SOL3-T-550N numunesinin XRD sonucu.	82
Şekil 4.87: SOL-4 ince film numuneleri.	83
Şekil 4.88: SOL-4 TG-DTA sonucu.	83
Şekil 4.89: SOL-5 TG-DTA sonucu.	84
Şekil 4.90: SOL-5 ince film numuneleri.	84
Şekil 5.1: Isıl işlem öncesi ince film numunelerin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimleri.	85
Şekil 5.2: Farklı koşullarda ikişer saat ısıtılma sonrası ince film numunelerin UV-Vis spektrofotometrik analizleri sonucu geçirgenlik değişimleri (a ve c: Ar/H ₂ -%5 atmosferi, b ve d: N ₂ atmosferi).	86
Şekil 5.3: SOL-1 ince film XRD sonuçları.	88
Şekil 5.4: SOL-2 ince film XRD sonuçları.	88
Şekil 5.5: SOL-3 ince film XRD sonuçları.	89
Şekil 5.6: SOL-1 toz numunesi XRD sonuçları.	90
Şekil 5.7: SOL-2 toz numunesi XRD sonuçları.	91
Şekil 5.8: SOL-3 toz numunesi XRD sonuçları.	92

TERMOKROMİK ÖZELLİK GÖSTEREN VANADYUM OKSİT ESASLI İNCE FİLM KAPLAMALARIN SOL - JEL YÖNTEMİ İLE HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Dünyada tüketilen enerjinin önemli bir kısmı bina pencerelerinden kaybedilmektedir. Global düz cam pazarı günümüzde bu konu üzerinde yoğun çalışmalar yapmakta ve enerji tasarrufu sağlayan akıllı camlara yönelmektedir. Akıllı camlar, dinamik ve statik olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Statik akıllı camlar düşük emisivite (Low-E) kaplamalı camlar olarak adlandırılır. Low-E camlar çeşitli saydam metal oksit kaplamalar ile ısı kontrolü sağlayabilen camlardır. Dinamik akıllı camlar ise çevre koşullarına göre optik özelliklerini değiştirebilen camlar olup; elektrokromik ve termokromik camlar olarak iki ana başlıkta sınıflandırılabilir. Elektrokromik camlar elektrik akımı değişimi ile optik özelliklerini değiştirerek ışık kontrolü sağlarken, termokromik camlar sıcaklık değişimi ile optik özelliklerinde değişim göstererek ısı ve ışık kontrolü sağlar. Vanadyum dioksit (VO_2), yarı iletken (monoklinik) yapıdan metal (tetragonal) yapıya dönüştüğü 68°C kritik termokromik dönüşüm sıcaklığı ile enerji tasarruflu pencerelerde kullanıma potansiyeli en yüksek olan inorganik esaslı termokromik malzemedir. Termokromik özellik gösteren VO_2 , kritik dönüşüm sıcaklığı üzerinde yakın kızıl ötesi ışın geçirgenliğini düşürmekte, görünür bölge geçirgenlik değerlerini ise büyük ölçüde korumaktadır. VO_2 ince film eldesi için farklı oksidasyon derecelerindeki vanadyum oksit başlangıç malzemeleri kullanılabilir. Başlangıç malzemeleri ile farklı formülasyonlarda hazırlanan malzemelerin cam yüzeyine kaplanması kimyasal buhar biriktirme (CVD), püskürtme (sputtering), lazer biriktirme, fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve sol-jel gibi yöntemler ile gerçekleştirilmektedir. Daha sonra hedeflenen oksidasyon seviyesine ulaşmak için ise değişen sıcaklıklarda, atmosferlerde ve sürelerde ısıtım işlemi uygulanmaktadır. Sol-jel kaplama yönteminin diğer kaplama yöntemlerine göre avantajları, görünür bölgede yüksek geçirgenliğe sahip numunelerin elde edilebilmesi, ucuz olması, büyük ölçek ve seri üretime uyarlanmasının kolay olmasıdır.

Bu tez çalışmasında, sol-jel yöntemi kullanılarak hazırlanan vanadyum oksit esaslı çözeltiler daldırarak kaplama yöntemi ile ince film halinde soda-kireç camlar üzerine kaplanmıştır. Hazırlanan çözeltiler farklı vanadyum oksit esaslı başlangıç malzemeleri (vanadyum pentaoksit, vanadyum triisopropoksit, vanadyum oksit asetilasetonat) ve formülasyonlar kullanılarak elde edilmiştir. Literatürde belirtildiği gibi cam altlıklardan ince film tabakasına olası sodyum atağını önlemek amacıyla seçilen bazı numunelere daldırarak kaplama yöntemi kullanılarak SiO_2 ara katman kaplanmıştır. Daha sonra vanadyum oksit esaslı çözeltiler, ara katmanlı ve ara katmansız olarak hazırlanan soda-kireç camlarına, daldırarak kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Bu tez çalışması kapsamında, ara katmanlı ve ara katmansız olarak üretilen vanadyum oksit esaslı ince film kaplı camlara farklı gaz atmosferleri altında (N_2 ve hacimce %5 hidrojen içeren argon-hidrojen karışımı, Ar/H_2 -%5), farklı sıcaklıklarda (500°C ve 550°C) ve farklı sürelerde (1 saat ve 2 saat) ısıtım işlemi

uygulanmıştır. Uygulanan ısıt işlemler ile vanadyum oksit esaslı bileşiklerden, termokromik özellik gösteren, +4 değerlikli VO₂ fazını elde etmek amaçlanmıştır. Ayrıca hazırlanan vanadyum oksit esaslı çözeltiler, 24 saat 80 °C’de kurutularak toz formda numuneler elde edilmiştir. Toz numuneler 2 saatlik sürelerde, 500 ve 550 °C’de, N₂ ve Ar/H₂(%5) atmosferleri altında ısıt işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen numunelerin ısıt özelliklerinin tespiti ve ısıt işlem sıcaklığının öngörülmesi amacıyla TG-DTA analizleri gerçekleştirilmiştir. İnce film ve toz halde elde edilen numunelerin faz analizleri için ince film ve toz XRD yöntemleri kullanılmıştır. İnce film kaplı numunelerin termokromik özelliklerin incelenmesi amacı ile özel olarak tasarlanmış dahili sıcaklık kontrol ünitesi UV-Vis spektrofotometre analizleri ile numunelerin geçirgenlik değerleri tespit edilmiştir.

Literatürde termokromik özellik gösteren VO₂ esaslı ince film kaplamalı camlar hakkında çok sayıda çalışma olmasına rağmen; bu çalışmalar genel olarak tek bir başlangıç malzemesinden yola çıkarak VO₂ esaslı termokromik ince film eldesine yöneliktir. Bu tez çalışmasında farklı başlangıç malzemeleri kullanarak, farklı formülasyonlar ve ısıt işlem parametrelerinin VO₂ ince film eldesine ve numunelerin termokromik özelliklerine etkisinin incelenmesi hedeflenmiştir.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF VANADIUM OXIDE - BASED THERMOCHROMIC THIN FILMS PRODUCED BY SOL-GEL METHOD

SUMMARY

A considerable amount of energy is used for heating and cooling systems in buildings, while a large portion of this energy is lost through windows. In recent years there has been a lot of attention and research on energy efficient smart glasses which is now a requirement for today's growing glass market. There is a wide range of smart glasses such as Low-E coatings, micro blinds, dielectric/metal/dielectric (D/M/D) films and switchable reflective devices like electrochromic, gasochromic, liquid crystal glazing and thermochromic windows. Smart glasses can be separated into two groups as dynamic and static smart glasses and static smart glasses are prepared by applying low emissivity (Low-E) coatings. Low-E transparent oxide coatings provide energy savings by means of heat insulation. On the other hand, dynamic smart glasses have the ability to adjust their optical properties in accordance with the environmental conditions. Thermochromic and electrochromic glasses are the two main classes of dynamic smart glasses. Electrochromic glasses change their optical properties with electric current difference and they provide light control. Thermochromic glasses on the other hand change their optical properties with changing temperature and provide control of both light and heat. Owing to their low cost preparation, simple structure, no wiring necessity and good ability to visible transmission, thermochromic thin film coated glasses showing spectrally selective properties have emerged as an innovative solution to the energy inefficiency problem in buildings and they become today's cutting-edge products in smart windows. Vanadium dioxide (VO_2) shows a semiconductor (monoclinic) to metal (rutile) transition at 68 °C which is defined as the critical thermochromic transition temperature. Due to its lower thermochromic transition temperature VO_2 has a huge potential to be commercially used in smart windows. Above this critical temperature, thermochromic VO_2 represents near infrared transmittance decrease and does not show a significant change of transmittance in visible the range. Therefore, VO_2 is a good candidate for optical switching devices, caution sensors, optoelectronic applications and smart windows. For obtaining VO_2 thin films, different vanadium precursors with different oxidation states can be used. These thin films synthesized with different precursors and formulations can be produced by chemical vapor deposition (CVD), physical vapor deposition (PVD), laser deposition, sputtering and sol-gel methods. Following the coating process an annealing process is applied at variable temperature, time and gas atmospheres. Sol-gel process has some advantages such as, cost effectiveness, high visible transmittance, ease of production and suitability for large scale production compared to other coating methods. Sol-gel process is based on hydrolysis and condensation of the precursors. Generally, it comprises a molecular precursor such as metal alkoxides, metal oxides, an acidic catalyst and a solvent.

In this dissertation work vanadium oxide-based solutions were prepared with different precursors and formulations. Five valence precursors, vanadium pentoxide (Alfa Aesar, 99.9% purity) and vanadium triisopropoxide (Alfa Aesar, 96% purity); four valence precursor, vanadium oxyacetylacetone (Alfa Aesar) were used for the synthesis of sols. On the other hand a polymer (polyvinylpyrrolidone (PVP)(MW: 1300000, Sigma Aldrich)) was added to the solution prepared with vanadium oxyacetylacetone precursor to facilitate the film formation and reduction process. Totally five different solutions were prepared: First solution (SOL-1) with the vanadium triisopropoxide precursor, second solution (SOL-2) with the vanadium oxyacetylacetone precursor, third solution (SOL-3) with the vanadium oxyacetylacetone precursor and PVP, fourth solution (SOL-4) with the vanadium pentoxide precursor and oxalic acid catalyst, fifth solution (SOL-5) with the vanadium pentoxide precursor and hydrogen peroxide catalyst. Solutions were coated on soda-lime glass slides (Corning® 2947) by dip coating method. As mentioned in the literature, to prevent possible alkali attack, some selected glass slides were coated with SiO₂ interlayer by dip coating method and dried at 80 °C for 20 minutes in an oven. Interlayer solution was prepared using tetraethyl orthosilicate (TEOS) (Sigma Aldrich) precursor. SiO₂ coated slides were annealed at 500 °C for 1 hour to obtain better crystallization and surface adhesion. Afterwards, glass slides with and without interlayer were coated with vanadium solutions and dried at 80 °C for 20 minutes in an oven. Coating and drying steps were repeated 4 times for each sample. Vanadium oxide-based thin film coated glasses with and without interlayer were annealed under different gas atmospheres (N₂ and 5% volume fraction of H₂ in Ar-H₂ mixture, Ar/H₂-5%), different temperatures (500 °C and 550 °C) and different durations (1 hour and 2 hours). Annealing processes were applied to obtain thermochromic four valence VO₂ phase from vanadium oxide-based compositions. To obtain powder samples, each vanadium oxide-based solution dried at 80 °C for 24 hours in an oven. Powder samples were annealed under N₂ and Ar/H₂-5% atmospheres at 500 °C and 550 °C for 2 hours. In the experimental studies, 48 thin film samples and 17 powder samples were investigated.

Thermal characterizations of the samples were realized using thermogravimetric differential thermal analysis method (TG-DTA) to predict and confirm the reduction temperatures which were also confirmed with the literature. Phase characterizations of the thin film and powder samples were carried out by thin film and powder X-ray diffraction (XRD) analysis. For the investigation of thermochromic properties, a custom made in-situ temperature controlled UV-Vis spectrophotometer was used. Transmittance of each thin film sample was measured at 25 °C and 100 °C in the 360-1100 nm wavelength range.

It was detected that before the annealing process there is no difference in the transmittance values of the samples. However, after annealing all thin film coated samples show transmittance decrease in the studied wavelength range. Samples which include PVP showed more pronounced transmittance decrease compared to other samples. Alkali attack was observed in SOL-1 coated thin film samples. Some thin film samples coated with SOL-1 with interlayer showed a significant transmittance decrease above 1000 nm wavelength at 100 °C compared to room temperature, which is an indication of the thermochromic change. Samples coated with SOL-2 showed a similar thermochromic transmittance decrease at all annealing conditions except for 500° C- 1 hr. - N₂ condition. This transmittance decrease was also observed for SOL-3 coated thin film samples annealed under 550° C for 2 hrs.

under Ar/H₂-5%. From the XRD analysis it was found that the VO₂ monoclinic phase crystallizes at $2\theta = 28^\circ$ for powder samples and at $2\theta = 44^\circ$ peak for thin film samples (ICDD card number: 03-065-2358). This difference between powder and thin films may be caused by different orientation. When annealing temperature increased the peak intensities were also increased as expected. Pure monoclinic VO₂ phase was observed in SOL-2 powder samples. SOL-1 powder samples annealed under Ar/H₂-5% atmosphere, represent a monoclinic VO₂ phase with V₂O₅ impurities. This result confirms the literature knowledge, which mentions five valence precursors need a reductive atmosphere for their reduction to four valence VO₂. SOL-3 powder samples have amorphous character, which may be caused due to their polymer content. SOL-2 (Vanadium oxyacetylacetone precursor based) coated thin film samples showed featured results, when the results evaluated in terms of purity of VO₂ phase in powder form samples, no observation of alkali attack on thin film layers, thermochromic properties and improvable visible transmittance of thin films. When annealing conditions were evaluated and thermochromic properties of the thin filmcoated glasses were investigated, it was concluded that annealing temperatures at 500 °C and 550 °C for 1 hour gave the best results.

Although there exist numerous studies in the literature on vanadium oxide-based thin film coated thermochromic glasses, most of these work have been focused on the preparation of thermochromic thin films using solely one type of precursors. However, in this dissertation work, effect of different precursors, formulations and annealing parameters on the formation of VO₂ based thin films and their thermochromic properties were examined.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Dünya’da tüketilen enerjinin yaklaşık 1/3’ünün bina dış cephelerinden kaybedildiği ve bu enerji kaybının yarısından fazlasının pencerelerden kaybedilen ısıdan kaynaklandığı bilinmektedir. Bu nedenle, günümüz büyüyen düz cam pazarı rotasını enerji tasarrufuna yönelik ışık ve ısı kontrolü sağlayabilecek camların arayışına yöneltmiş ve akıllı camlar olarak tabir edilen katma değeri yüksek ürünlerin üretimi konusunda araştırmalarına hız vermiştir. Akıllı camlar, statik ve dinamik olmak üzere başlıca iki ana gruba ayrılabilir. Low-E camlar olarak pazarda yer alan ve ısı kontrolü sağlayan statik akıllı camlar, saydam metal oksit kaplamaların düz cam yüzeyine uygulanması ile elde edilir. Dinamik akıllı camlar ise, dış uyaranlar ile optik özelliklerinde otomatik olarak anlık değişimler gösteren camlar olup; çeşitli organik-inorganik malzemelerin düz cam yüzeyine ince film olarak kaplanması ile elde edilir. Dinamik akıllı camlar, elektrokromik ve termokromik camlar olmak üzere iki temel başlıkta incelenebilir. Elektrokromik camlar, değişen bir elektrik akımı etkisi ile optik özelliklerini değiştirerek ışık kontrolü sağlamaktadır. Termokromizm, en genel anlamda bir malzemede sıcaklık değişimi ile görülen optik özellik değişimi olup; termokromik camlar bu özellikleri ile sağladıkları ısı ve ışık kontrolü sayesinde enerji tasarrufu sağlayan cam pazarında dikkat çekmektedir. Termokromik camlar, ek bir güç kaynağına gereksinim duymamaları, binalarda iç ortamda kullanılan halı ve kumaşların renklerinin solmasına sebep olan mor ötesi (UV) ışın geçirgenliklerinin olmaması, dış ortam koşullarına göre optik özelliklerini otomatik olarak değiştirebilmeleri gibi avantajları ile son yıllarda akıllı cam pazarında ön plana çıkan, ticarileşmesi üzerine yoğun çalışmalar yapılan malzemelerdir.

Vanadyum dioksit (VO_2), monoklinik (yarı iletken) fazdan tetragonal (metal) faza geçtiği dönüşüm sıcaklığı olan 68 °C kritik termokromik dönüşüm sıcaklığı ile enerji verimliliği sağlayan pencerelerde kullanılma potansiyeli en yüksek olan inorganik esaslı termokromik malzemedir. Morin’in (1959), VO_2 ’nin termokromik davranışına neden olan metal-yarı iletken dönüşümünü keşfinden bugüne, VO_2 pek çok

araştırmacının ilgisini çekmiştir. Bunun sebebi, VO_2 'nin 68 °C olan metal-yarı iletken dönüşüm sıcaklığının diğer vanadyum oksit fazlarına göre daha düşük, oda sıcaklığına daha yakın ve dolayısıyla mimari uygulamalar için daha elverişli olmasıdır. VO_2 'nin 68 °C olan dönüşüm sıcaklığının mimari uygulamalarda etkin kullanımı için oda sıcaklığı değerlerine düşürülmesi gerekmektedir. Bu amaçla çeşitli metal iyon katkıları kullanılmaktadır. Katkı seçiminde, metal iyonunun elektron taşıma yoğunluğu, büyüklüğü ve yükü önemli rol oynar. Atomik yarıçapı V^{+4} 'ten daha büyük olan veya kafes yapısında V^{+5} hataları yaratabilen katkıları dönüşüm sıcaklığını düşürmektedir. Literatürde bu amaçla en yaygın kullanılan katkıları; niyobyum, molibden ve tungsten metal iyonlarıdır.

Pek çok farklı oksidasyon derecesine sahip olan vanadyumun, yaygın oksidasyon aşamaları V^{+2} den V^{+5} 'e kadar değişiklik gösterir. +2 değerlikli VO, NaCl kristal yapısına, +3 değerlikli V_2O_3 (vanadyum trioksit) korindon kristal yapısına, +4 değerlikli VO_2 (vanadyum dioksit) ise rutil kristal yapısına sahiptir. Bunun dışında, vanadyumun karışık oksidasyon derecesine sahip olduğu durumlar da mevcuttur. Vanadyumun farklı oksidasyon dereceleri haricinde, VO_2 'nin de farklı polimorfları bulunmaktadır. VO_2 yaklaşık 68 °C'de tersinir birincil polimorfik dönüşüm göstermektedir. Bu sıcaklığın altında VO_2 dar bir bant aralığına (≈ 0.6 eV) ve monoklinik yapıya sahiptir. Monoklinik VO_2 (Mfazı) yarı iletken özellik göstermektedir. Dönüşüm sıcaklığının üzerinde ise d bantları Fermi enerjisi seviyesinde üstüste gelir ve bant aralığı elimine olur. Aynı zamanda M fazı rutil yapıda basit tetragonal simetriye dönüşür. Rutil VO_2 (R fazı) metalik özellik göstermektedir ve VO_2 'nin en kararlı polimorfudur. VO_2 'nin R ve M fazları dışında iki farklı polimorfu daha bulunmaktadır. VO_2 (A) ve VO_2 (B) olarak bilinen bu fazlar yarı kararlıdır. VO_2 (A) tetragonal yapıya sahip iken; VO_2 (B), V_6O_{13} yapısına çok benzer bir monoklinik yapıya sahiptir. A ve B fazlarından R fazına dönüşüm tersinir değildir.

VO_2 ince film eldesi için çeşitli vanadyum oksit başlangıç malzemeleri kullanılarak farklı formülasyonlarda hazırlanan malzemelerin cam yüzeyine kimyasal buhar biriktirme (CVD), püskürtme (sputtering), lazer biriktirme, fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve sol-jel gibi yöntemler ile kaplanması ve daha sonra hedeflenen oksidasyon seviyesine ulaşmak için farklı sıcaklıklarda, atmosferlerde ve sürelerde ısıtılma işlemi tabii tutulması gerekmektedir. Sol-jel kaplama yöntemi, fiziksel ve kimyasal

buharlaştırma yöntemleriyle karşılaştırıldığında hem ucuz hem de üretim boyutlarına ve seri üretime uyartılması daha kolay bir yöntemdir.

Farklı oksidasyon derecelerine sahip olan vanadyum oksitlerden yola çıkarak termokromik özellik gösteren monoklinik VO₂ fazının eldesi zorlu bir süreçtir. Literatürde bu konu ile ilgili çok sayıda çalışma bulunmasına karşın; ticarileşebilecek bir ürün için optimum termokromik dönüşüm sıcaklığına ve optik özelliklere sahip vanadyum dioksit ince filmlerin elde edildiği bir çalışma bulunmamaktadır. Literatürde, başlangıç malzemesi, formülasyonlarda ve ısıtma işlem koşulları gibi süreç parametrelerinin aynı anda VO₂ ince film eldesine etkileri tam olarak aydınlatılamamış bir konudur. Bu tez çalışmasında, görünür bölgede yüksek geçirgenliğe sahip, yüksek sıcaklıkta gelen kızıl ötesi ışığı yansıtır düşük sıcaklıkta geçirerek güneş enerjisini verimli kullanmayı sağlayacak, termokromik VO₂ ince film kaplamalı camların sol-jel yöntemi ile elde edilmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda, +5 ve +4 değerlikli olmak üzere farklı vanadyum oksit esaslı başlangıç malzemeleri kullanılarak çeşitli formülasyonlarda hazırlanan soler daldırarak kaplama yöntemi ile SiO₂ kaplı ve kapsız cam altlıklar üzerine kaplanmıştır. İnce film numune eldesinin yanı sıra, hazırlanan soler daha detaylı faz karakterizasyonu yapmak amacıyla toz formuna da getirilmiştir. Farklı ısıtma işlem süre ve sıcaklıkları uygulanarak numune hazırlama süreci tamamlanmıştır. Hazırlanan numunelerin ısıtma, faz ve optik karakterizasyonu yapılmıştır. Değişen başlangıç malzemesi, formülasyon ve ısıtma işlem parametrelerinin termokromik özelliğe etkisinin incelenmesi gerçekleştirilmiştir.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1 Termokromizm

Termokromizm, ısıtıldığında ya da soğutulduğunda malzemenin optik özelliklerinde meydana gelen tersinir ya da tersinir olmayan değişimdir. Saf bir maddenin termokromik dönüşüm sıcaklığı, bileşiğin bir katı matris içinde dağıtılması veya diğer maddelerle karıştırılmasıyla büyük ölçüde değiştirilebilir. Termokromik malzemeler sıcaklıkla uyarılmış kimyasal reaksiyon, atomların yönelmesi veya faz değişimi ile renk değiştirir. Renkteki değişim belirli bir sıcaklıkta meydana gelir ise termokromik dönüşüm süresiz bir dönüşümdür [1,2,3].

Termokromizmin ilk sistematik incelenmesi 1871 yılında Houston tarafından yapılmıştır. Houston, bünzen alevinde bakır şeritler üzerinde katıları ısıtarak denemeler yapmış ve tamamen tersinir renk değişimi veren maddeleri incelemiştir. Bu denemelerin sonucunda kırmızı bakır ferro siyanür, antimon sülfür, demir oksit, civa sülfür, kurşun kromat, kurşun oksit ve potasyum dikromat siyaha, turuncu arsenik sülfür, civa oksit, kurşun iyodür kırmızıya, sarı civa sülfat, baryum kromat ve kalay sülfür turuncuya dönüşmüştür [2].

Termokromik özellik gösteren başlıca malzemeler; genellikle geçiş metallerini içeren inorganik bileşikler (VO_2 , WO_3 , TiO_2 , vb.), kobalt, bakır ve kalay karışımları ile birlikte AgI , Ag_2Hg_4 , HgI , HgI_2 , $SrTiO_3$; kovalent bağların kırılması ile moleküler değişimler gerçekleştiren polimerler, spiropiranlar, politiyofen, polisilan, polidiasetilen; beyaz boya olarak adlandırılan polimerler ve sarmal yapı adım uzunluğu değişimi ile termokromizm gösteren kiral nematik sıvı kristallerdir [4,5].

Termokromik malzemeler, genel olarak akıllı tekstil uygulamaları, kullanım süresi kısıtlı gıda ambalajları, veri depolama aygıtları, sıcaklığa duyarlı, renk hassasiyeti olan cihazlar, opto-elektronik uygulamalargibi ileri teknoloji uygulamalarda ve mimari uygulamalarda akıllı sırlama olarak kullanım alanı bulmaktadır. Günümüzde araştırmaların yoğunlaştığı bir konu olan enerji tasarrufu açısından bu malzemelerin mimari uygulamalarda kullanım potansiyeli dikkati çekmekte ve enerjinin büyük bir

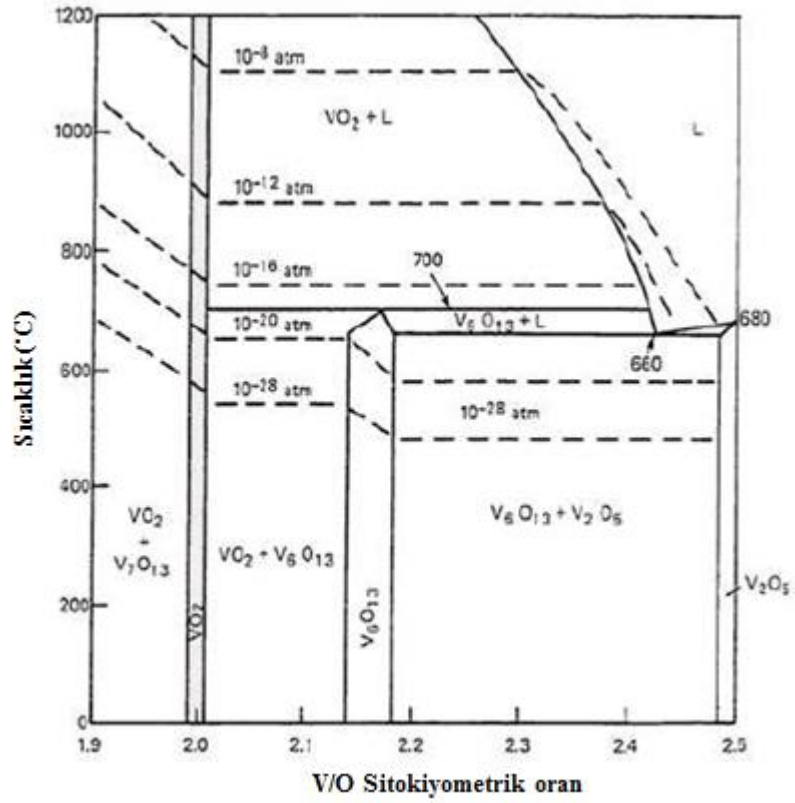
kısının kaybedildiği bina pencere camları bu anlamda ticari potansiyeli olan bir alan olarak görülmektedir [6, 7].

Camlarda termokromizm bulk olarak veya ince film kaplama yolu ile elde edilmektedir. Bulk camlarda yapılan çalışmalar daha sınırlı olmakla beraber incelemeler fosfat camlar, Bi_2O_3 katkılı camlar, yüksek oranda PbO ve TeO_2 içeren camlar ve tungsten oksit katkılı alkali oksit camlar üzerinedir [8].

Mimari uygulamalar için enerji tasarrufu sağlayan akıllı pencerelerde pratik kullanım potansiyeli oldukça yüksek ve son yıllarda termokromizm mekanizması yoğun şekilde araştırılan en yaygın malzeme, vanadyum dioksit ince film kaplamalardır. Bu tez çalışmasının konusu kapsamında vanadyum oksit esaslı ince filmlerin termokromik davranışları incelenecektir.

2.2 Vanadyum Oksitler ve Özellikleri

Vanadyum, atom numarası 23 olan bir geçiş metalidir. Atomik kütlesi 50,9414 g/mol olup ergime noktası 1910°C 'dir. Vanadyum metalinin beş izotopu bulunmaktadır. Dördüncü periyot, 5B grubu, d-blok elementi olan vanadyum, $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$ elektronik konfigürasyonuna sahip bir metaldir. Valans elektronlarının en dış iki kabukta da bulunabilmesinden dolayı geçiş metali olarak sınıflandırılır ve bu sebeple birden fazla oksit bulunur. Yüzeyindeki koruyucu oksit tabaka, bu metali korozyona karşı oldukça dirençli yapar. Yaygın oksidasyon aşamaları V^{+2} den V^{+5} e kadar değişiklik gösterir. +2 değerlikli VO , NaCl kristal yapısına, +3 değerlikli V_2O_3 (vanadyum trioksit) korindon kristal yapısına, +4 değerlikli VO_2 (vanadyum dioksit) ise rutil kristal yapısına sahiptir. Bunun dışında karışık oksidasyon aşamalarında bulunduğu durumlar da mevcuttur. Örneğin VO_2 ile V_2O_3 fazları arasında V^{+4} ve V^{+3} oksidasyon değerliklerinin her ikisine de sahip V_8O_{15} , V_7O_{13} , V_6O_{11} fazlarına rastlanabilir. Bu fazlar; magneli faz ($\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$) olarak bilinirler. Bunun dışında VO_2 ile V_2O_5 (vanadyum pentoksit) arasında da hem V^{+4} hem de V^{+5} oksidasyon değerliklerinde V_6O_{13} , V_4O_9 , V_3O_7 fazlarına rastlanabilir (Şekil 2.1). Vanadyumun tüm oksitleri farklı renk ve metal-yarı iletken dönüşüm sıcaklığı (T_t) göstermektedir. Bu sıcaklık literatürde kritik sıcaklık veya termokromik dönüşüm sıcaklığı olarak da belirtilmektedir (Çizelge 2.1) [6, 9-14].



Şekil 2.1: Vanadyum-oksijen sisteminin faz diyagramı [10].

Çizelge 2.1: Farklı vanadyum oksit fazlarının metal-yarı iletken dönüşüm sıcaklıkları [10].

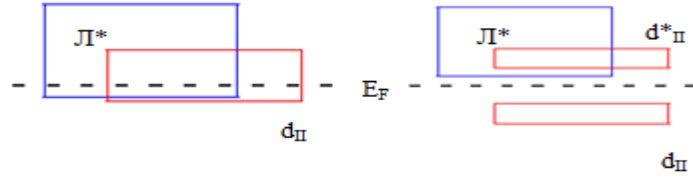
OKSİT FAZ		$T_t(^{\circ}\text{C})$
MAGNELİ FAZLAR	V_2O_3	-118
	V_3O_5	157
	V_4O_7	-35
	V_5O_9	-138
	V_6O_{11}	-103
	V_7O_{13}	---
	V_8O_{15}	-205
	V_9O_{17}	-194
	VO_2	68
	V_6O_{13}	-123
	V_2O_5	257

Çizelge 2.1.'de de görüldüğü üzere vanadyumun oksitleri içerisinde uygulanabilirliği açısından T_t ' si oda sıcaklığına en yakın olan +4 değerlikli VO_2 fazıdır. VO_2 çok dar

bir bileşim aralığında gözlemlenmekte olup, bu fazın saf olarak eldesi zordur [10,11].

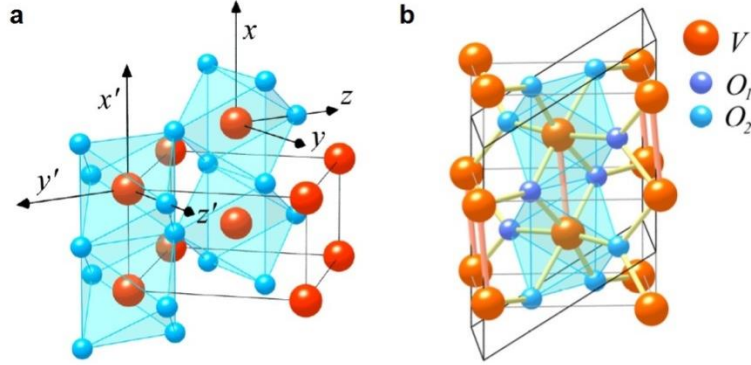
Vanadyumun kısmen dolu d-bandı vanadyum oksitleri ve vanadyum oksit temelli malzemeleri çeşitli uygulamalarda kullanılabilir kılar [14]. Boer ve Verwey (1937) geçiş metal oksitlerinin yalıtkan davranış gösterdiklerini belirtmişlerdir. Ancak elektron itme kuvvetlerinin ihmali sebebi ile kısmen dolu 3d bantları, basit bant teorisinin yetersiz olduğunu doğrulamaktadır. Peierls (1937) elektron-elektron dağılımlarına dikkati çekmiş ve düşük sıcaklıklarda elektronların kendi uygun pozisyonlarında bulunduğu ve elektronlar arasındaki güçlü elektriksel itme davranışının yalıtkanlığın doğasında olduğunu belirtmiştir. Wigner 1938 de serbest elektron gazın iletken olmayan durumda kristalize olması gerektiğini ortaya koymuş ve Mott (1949) bunu doğrulayarak aynı iyondaki ters spindeki iki 3d elektronunun kolombik itme hareketleri ile elektronların belirli bölge içinde lokalize olduklarını belirtmiştir. Metalik ve iletken duruma dönüşümü sağlayacak elektron hareketleri potansiyel bariyerinin aşılması için termal uyarılma gereklidir. Metal-yarı iletken dönüşümünün teorisi günümüzde halen tartışmalıdır. Düşük sıcaklıktaki fazda yarı iletken davranışın, yalıtkan enerji bandının sebep olduğu Peierls distorsiyonundan mı ve ya elektron lokalizasyonu ve itme kuvvetleriyle oluşan Mott dönüşümünden mi kaynaklandığı henüz açıklığa kavuşmamış bir konudur [7,11,16,17].

Morin'in (1959), VO₂ metal-yarı iletken dönüşümünü (MST) keşfinden bugüne bu konu pek çok araştırmacının ilgisini çekmiştir [16,18, 19]. VO₂ yaklaşık 68°C'de (T_t) tersinir birincil polimorfik dönüşüm göstermektedir. Bu T_t 'nin altında VO₂ dar bir bant aralığına (≈ 0.6 eV) ve monoklinik yapıya sahiptir. Monoklinik VO₂ (M fazı) yarı iletken özellik göstermektedir. T_t 'nin üzerinde ise d bantları Fermi enerji seviyesinde üstüste gelir ve bant aralığı elimine olur (Şekil 2.2). Aynı zamanda M fazı rutil yapıda basit tetragonal simetriye dönüşür (Şekil 2.3). Rutil VO₂ (R fazı) metalik özellik göstermektedir ve VO₂'nin en kararlı polimorfudur.



Şekil 2.2: Vanadyum dioksitin şematik bant diyagramı [20].

VO₂'nin R ve M fazları dışında iki farklı polimorfu daha bulunmaktadır; VO₂ (A) ve VO₂(B) olarak bilinen bu fazlar yarı kararlıdır. VO₂ (A) tetragonal yapıya sahip iken VO₂(B), V₆O₁₃ yapısına çok benzer bir monoklinik yapıya sahiptir. A ve B fazlarından R fazına dönüşüm tersinir değildir [19-22]. VO₂, bir fazdan diğerine dönüşümde termokromik histeresis döngü davranışı göstermektedir. Malzemenin bazı kısımları faz dönüşümünü gerçekleştirmişken bazı kısımları eski yapıda kalır ve bu tipik birincil faz dönüşümüdür. Histeresis'in genişliği gibi özellikleri VO₂'nin termokromik performansı açısından kritik önem taşımaktadır. Eğer döngü çok geniş olursa malzemenin bir fazdan diğerine dönüşümü çok uzun sürmekte bu da termokromik enerji tasarruflu kaplama performansını etkilemektedir [23].



Şekil 2.3:a) İletken Rutil VO₂ yapısı ($T > T_t$) (Kırmızı renk V^{+4} iyonları, mavi O^{-2} iyonlarını temsil etmektedir), b) yarı iletken monoklinik VO₂ yapısı ($T < T_t$) [11,20].

Bu yapısal dönüşüm elektriksel iletkenlik, yakın kızılötesi bölgede optik geçirgenlik ve yansıma derecesinde önemli değişiklikler olmasına sebep olur. Tüm bu özellikler VO₂'yi optik değişim gösteren veya sıcaklık hassasiyetli cihazlar, veri toplama ortamları, güdümlü füze/mermi testleri için yakın kızılötesi optik modülatörler, bina enerji tasarrufu amaçlı kullanılan akıllı pencere uygulamaları gibi yeni nesil ileri teknolojik uygulamalar için önemli bir aday yapmaktadır. Fakat özellikle akıllı pencere uygulamaları için 68°C olan T_t 'nin oda sıcaklığına daha yakın değerlere düşürülmesi gerekmektedir. Bu amaçla çeşitli metal iyon katkıları kullanılır. Katkı

seçiminde metal iyonunun elektron taşıma yoğunluğu, büyüklüğü, yükü önemli rol oynar. Atomik yarıçapı V^{+4} ,ten daha büyük olan veya kafes yapısında V^{+5} hataları yaratabilen katkılar dönüşüm sıcaklığını düşürmektedir. Literatürde bu amaçla kullanılan en yaygın katkılara örnek olarak niyobyum, molibden, tungsten metal iyonları verilebilir [11,20-22,24,25].

2.3 İnce Film Kaplama Yöntemleri

Vanadyum oksit ince film kaplamak için uygulanabilecek pek çok yöntem mevcuttur. Bunlar genel olarak; kimyasal buhar biriktirme (CVD), püskürtme (sputtering), lazer biriktirme, fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve sol-jel yöntemleridir. Sol-jel yöntemi fiziksel ve kimyasal buharlaştırma yöntemleriyle karşılaştırıldığında hem daha ucuzdur hem de büyük ölçek ve seri üretime uyarlanması daha kolaydır. Örneğin PVD tekniğinde vakum veya uygun basınç ortamı gereklidir ve bu ekipmanlar pahalıdır. CVD tekniğinde ise yüksek sıcaklıkta çalışılır ve bu durum enerji tüketimini artırır. Ayrıca CVD tekniğinde elde edilen son ürün buzlu bir görünüme sahip olduğundan optik uygulamalar için önem arz eden geçirgenlik düşmektedir. Sol-jel yönteminin teknolojik olarak en önemli yanı jelleşmeden önce akışkan sol'un daldırma ve döndürme gibi az ekipman gerektiren yaygın ve ucuz yöntemler ile film hazırlamaya uygun olmasıdır. Bunun yanında sol-jel yönteminin diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında bir avantajı da kaplanan filmin gözenek hacmi, gözenek boyutu ve yüzey alanı gibi özelliklerinin tamamen kontrol edilebilmesidir [11,26,27].

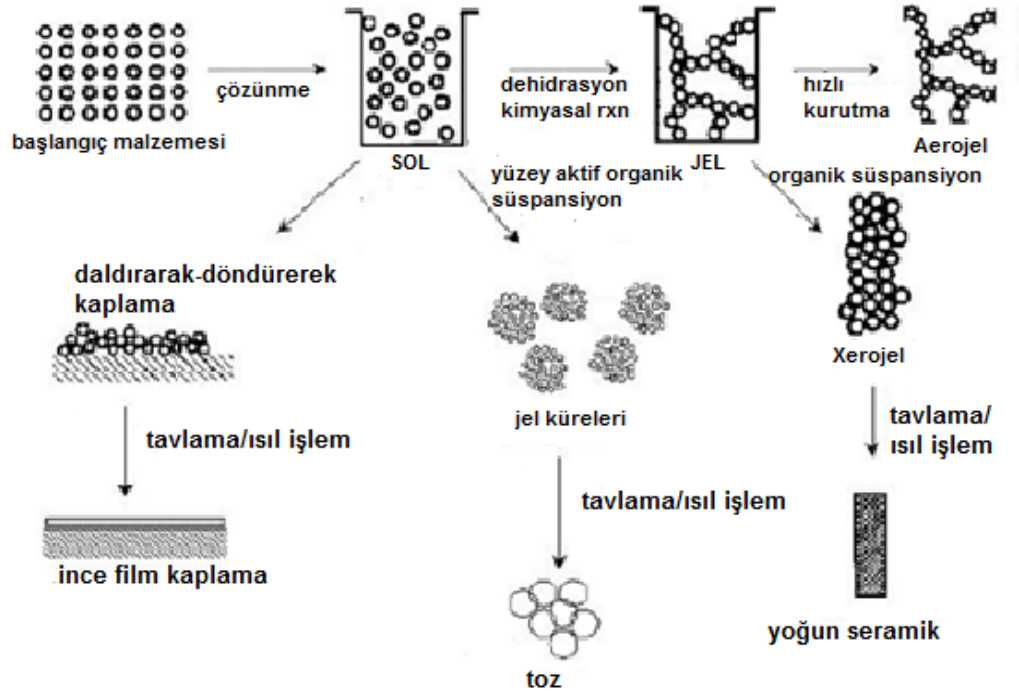
2.4 Sol-Jel Kaplama Yöntemi

Sol-jel prosesi, bir sıvı faz içinde bulunan katı taneciklerden oluşan kolloidal süspansiyonların (sol) ve sonrasında sürekli bir sıvı faz içerisinde üç boyutlu katı inorganik ağ yapılarının (jel) oluşmasını içerir. Sol, katı taneciklerin sıvı içerisindeki kararlı bir süspansiyonudur. Sol-jel tekniğinde, genellikle metal alkoksit, su ve alkol içeren bir çözelti (sol) hazırlanır, bu sol jelleştirilir ve çözücüler uzaklaştırılır. Sıvı içerisinde asılı kalan katı tanecikleri sol'ü oluşturur. Kolloid denilen bu tanecikler 1-1000 nm boyutlarındadır ve yerçekimi kuvvetinden çok daha büyük olan moleküller arası Van Der Waals kuvvetleri ile elektriksel itme kuvvetlerisebebiyle dibe çökmezler. Jel ise molekülün çözelti içerisinde genişleyerek makro boyuta ulaşmış

halidir. Katı ve sıvı faz arasında, devamlılığı olan bir ara fazdır. Sol-jel yöntemi, kelime anlamıyla solüsyon-jelleşme kelimelerinin kısaltılışı olarak kullanılmaktadır. İlk olarak 1840'larda keşfedilmiştir. 1930'lardan itibaren ise yaygın olarak çalışılmaya başlanmıştır [12, 27, 28].

Sol-jel yönteminde kullanılan üç temel bileşen vardır. Bunlar: Başlangıç malzemesi, çözücü ve katalizördür.

Sol veya jeldeki M katyonunu içeren kimyasal reaktan, kimyasal başlangıç malzemesi olarak adlandırılır. Başlangıç malzemelerinin kimyasal dönüşümleri oldukça karmaşıktır. Sol-jel yönteminde başlangıç malzemesi (precursor), film oluşumu için çok önemli bir rol oynadığından kararlı ve düşük zehirlilik seviyesine sahip bir başlangıç malzemesi seçimi çok önemlidir. Bu yöntem ile, film hazırlama parametreleri değiştirilerek VO_2 , V_2O_5 , V_2O_3 gibi farklı vanadyum oksit formları elde edilebilir.



Şekil 2.4:Sol-jel kaplama yönteminin şematik gösterimi [27,28].

Başlangıç malzemelerinin iki ana grubu vardır:

- Metalik tuzlar
- Alkoksitler

Metalik tuzları genel formülü şöyledir:



Burada M metal, X anyonik grup, m ve n ise stokiyometrik katsayılarıdır. Metalik tuzları sulu çözeltilerde kullanmak ucuz fakat reaksiyon kontrolü zor bir sol üretim metodudur. Alkoksitler için genel formül ise şu şekilde gösterilir:



Formülde n alkol grubunun M katyonu ile kombinasyonu gösterilmiştir. İçerdikleri yüksek elektronegatif OR grubundan dolayı, metal alkoksitlerin reaksiyona katılımları oldukça yüksektir. Metal alkoksitin bünyesindeki alkil grupları değiştirilerek fiziksel özelliklerde farklılıklar sağlanır. İki başlangıç malzemesi grubunun da çözelti kimyası birbirinden farklı olduğu için su ya da organik çözücünün sol-jel işleminde çözücü olarak seçimi kullanılan başlangıç malzemesine bağlıdır.

Sol-jel yönteminde çözücü olarak su, alkol ve alkil halojenürler kullanılır. Su, genellikle sol-jel yöntemi ile sentezlenen seramiklerde ve bazı oksitlerde kullanılmaktadır. Bunun yanında alkol genellikle metal alkoksitleri çözmek için kullanılır. Bir alkil (R) molekülüne hidroksit (OH) grubu bağlanmasıyla oluşturulurlar ve R-OH olarak gösterilirler. Çözücü olarak kullanılacak alkol, alkoksitin özelliğine göre seçilir. Alkol polar moleküllerdir. Diğer yandan alkil halojenürler, alkil gruplarına halojen bağlanmasıyla elde edilir ve R-X şeklinde gösterirler. Burada R alkil grubunu, X ise halojenleri temsil etmektedir. Onlar da aynı alkol gibi polar moleküllerdir. Fakat yoğunlukları halojen büyüklüklerine göre farklılıklar gösterir. Halojen büyüdükçe yoğunluk artar. Alkil halojenürler, alkol ve hidrojen halojenürlerin reaksiyonu ile hazırlanırlar [12,29].

Sol-jel yönteminde kullanılan üçüncü bileşen olan katalizörler reaksiyonu hızlandırmak için karışıma katılırlar. Reaksiyonun sadece hızını artırır, reaksiyona girmeden aynen çıkarlar. Asit ve baz katalizörler olmak üzere iki çeşitleri vardır.

Sol-jel prosesinin temeli, metal alkoksit çözeltileri veya metal tozları gibi başlangıç malzemelerinin belirli oranlarda çözücü ve katalizörlerle birleştirilerek bir sol meydana getirilmesi, bu solün belirli sıcaklıklarda karıştırılmasıyla içerisinde birbirini takip eden birçok kimyasal reaksiyon gerçekleşmesi, reaksiyonlar sonucu taneciklerin sahip olduğu yüzey yüklerinin elektro-kimyasal etkileşimi yardımıyla bir ağ meydana gelmesi ve bu ağın büyüyen sistem içerisindeki tüm noktalara

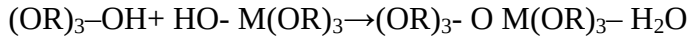
ulaşarak jel oluşturmasıdır. Sol-jel prosesi çeşitli adımlardan oluşmaktadır. Çözelti hazırlama bu adımlardan ilkidir. Bu adımda çeşitli başlangıç malzemelerin uygun çözücülerle karıştırılarak gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda homojen bir çözelti hazırlanır. Çözelti hazırlanmasından sonraki sol-jel adımları:

- Hidroliz Reaksiyonu

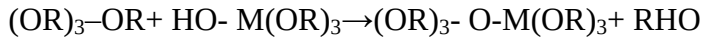
$M(OR)_4 + H_2O \rightarrow HO-M(OR)_3 + ROH$ şeklinde yazılabilir. Bu reaksiyon su ve katalizör miktarına bağlı olarak tüm OR gruplarının OH grubuna dönüşmesine devam edebilir. Hidroliz hızını etkileyen faktörler: su miktarı, katalizör tipi, çözücü derişimi ve sıcaklıktır.

- Yoğunlaşma Reaksiyonu

Hidrolize uğrayan iki grup oksijen köprüsü ile bağlanır;



iki gruptan birisi hidrolize uğramamış ise;



şeklinde gerçekleşir.

Böylece reaksiyonun ürünleri hidrolize uğramış olurlar. Ürünler tekrar yoğunlaşma reaksiyonuna girerler.

- Polimerizasyon

Yoğunlaştırma ile büyük moleküller elde edilebilir. Molekül zincir uzunluğunun artması ile sonuçlanan bu aşama polimerizasyon adını alır.

Sol-jel yönteminde polimerizasyon üç kademede oluşur:

- ✓ Monomerlerin polimerizasyonu sonucu taneciklerin meydana gelmesi
- ✓ Bu taneciklerin büyümeleri
- ✓ Taneciklerin bir zincir içerisinde bağlanması ve sonra sıvı içerisinde ağ yapısı oluşturarak kalınlaşıp jelleşmesi

Polimerizasyon adımlarında etkili olan faktörler: pH, sıcaklık, reaksiyon süresi, konsantrasyon, katalizör ve miktarı, yaşlandırma sıcaklığı ve yaşlandırma süresidir.

- Jelleşme

Sol-jel yönteminin en son adımı olarak polimerlerin kümeleşerek yoğunlaşması sonucu jel öbeklerinin büyümesine jelleşme denir. Jeller zayıf veya kuvvetli bağlardan oluşan, mikron boyutunda birbirlerine bağlı olan, gözeneklere sahip, viskoelastik maddelerdir [27,28].

Çizelge 2.2:Sol- jel yönteminin avantaj ve dezavantajları [12,27].

AVANTAJLAR	DEZAVANTAJLAR
Yöntemin kimyasal yönünün kontrol edilebilir olması	Kullanılan başlangıç malzemelerinin pahalı olması
Hammaddelere kıyasla daha iyi homojenlik sağlanması	Uygulamada malzeme kaybının fazlalığı
Mikronun altında toz boyutları elde edilebilmesi	Sağlığa zararlı kimyasalların kullanılması
Hazırlanan filmlerin saf olması	Yapıda kalıntı karbon yer alabilmesi
Enerji tasarrufu sağlanması- Düşük sıcaklıklarda işlem yapılabilmesi	Yapıda kalıntı hidroksil yer alabilmesi
Yeni özellikler ve malzemeler elde etmenin mümkün olması	İşlem süresinin uzun olması
İnce filmler gibi özel mamüllerin üretimine müsait olması	Solün yaşılanıyor olması
Hava kirliliğini minimize etmesi	
Prosesin basit olması	
Geniş yüzeylere uygulanabilmesi	
Hazırlanan ortamla etkileşim olmaması	
Metal katkılarının olanağı vermesi	

Sol-jel ile ince film kaplama üretimi için pek çok yöntem kullanılmaktadır.

Bunlardan en önemlileri:

- Daldırarak Kaplama Yöntemi (Dip Coating)
- Döndürerek Kaplama Yöntemi (Spin Coating)
- Püskürtme Kaplama Yöntemi (Spray Coating)
- Akış Kaplama Yöntemi (Flow Coating)
- Laminer Kaplama Yöntemi (Laminar Coating)

- Merdaneli Kaplama Yöntemi (Roll Coating)
- Baskı Kaplama Yöntemi (Printing)

Genelde cam üzerine sol-jel kaplama yöntemlerinden birini kullanarak elde edilen kaplamaların optik kalitesi yüksektir [13].

Sol-jel prosesinde kullanılan başlıca yöntemlerin uygulanışını sırası ile özetlersek:

Püskürtme kaplama yönteminde, çözeltinin basınçlı olarak nozülünden püskürtülmesiyle atomizasyona benzer şekilde ince damlacıklar üretilir. Baskı uygulama tekniğinde, belirli bir dokuya sahip ipekten yapılmış altlık tabakasına çözeltinin emdirilmesinin ardından malzeme yüzeyine uygulanan baskı ile kaplama gerçekleştirilir. Bir diğer kaplama yöntemi olan akış kaplamada, kaplanacak parça askıda tutularak kaplama çözeltisi üzerinde dökülür. Laminer kaplama yönteminde, boru şeklindeki dağıtım ünitesi altlık malzemesi yüzeyinin altında fiziksel temas olmadan hareket ettirilerek yüzeye kaplama gerçekleştirilir [12].

Merdane kaplama yönteminde ise sürekli dönen bir yada birden fazla sayıdaki merdane kullanılarak sürekli hareketli bir taşıyıcı yada ağ üzerinde ince sıvı film kaplama işlemi yapılır. Daldırarak kaplama ve döndürerek kaplama yöntemleri, en yaygın kullanılan sol-jel kaplama teknikleridir. Sol-jel yönteminin ilk ticari uygulamaları film ve kaplamalar olmuştur. Daldırma ve döndürme yöntemleri ile oluşturulan ince filmlerde hem çok az malzeme kullanılır, hem de çatlaksız filmler hızlı bir şekilde elde edilebilir. Sol-jel yöntemi genel olarak, aşınmaya dayanıklı kaplamalar, optik amaçlı kaplamalar, gözenekli kaplamalar, fiber optikler, elektronik ve manyetik malzemelerin üretiminde tercih edilir [12].

Sol-jel kaplamaların çeşitli fonksiyonları vardır. Bunlardan en önemlileri, görünür ışık dalga boyunda geçirgen oksitlerin optik özelliklerinden ileri gelir. Sol-jel yöntemiyle elde edilen kaplamalar verilen dalga boyunda ışınları geçirebilir, absorbe edebilir veya yansıtabilir. Kaplamaların fonksiyonlarını altlıklarına göre sınıflandırırsak; cam altlık için kimyasal kararlılık, alkali direnci, mekanik mukavemet, renklendirme - optik özellik modifikasyonu ve elektriksel iletkenlik; metal altlık için korozyon direnci, oksidasyon direnci ve yalıtım, plastik altlık için ise yüzey koruma ve yansıtma kontrolü fonksiyonları eklemek amacı ile yapılan kaplamalar ön plana çıkar [12].

Bu tez çalışmasında daldırarak kaplama ve döndürerek kaplama yöntemleri kullanıldığından, 2.4.1 ve 2.4.2 bölümlerinde bu yöntemlerden ayrıntılı olarak bahsedilecektir.

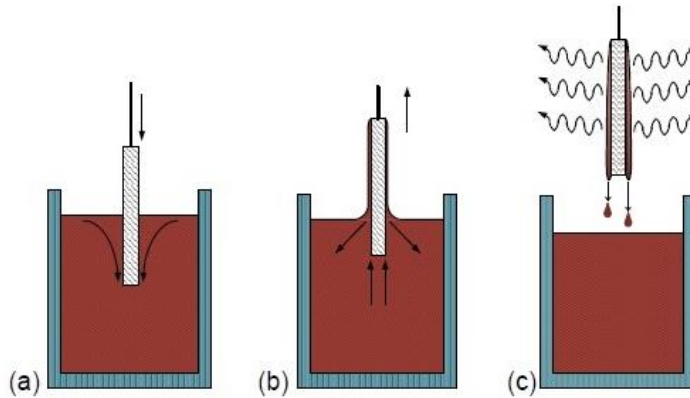
2.4.1 Daldırarak kaplama yöntemi

Daldırma metodu, kaplanacak yüzeyin sıcaklık ve atmosfer koşullarının kontrol edilebildiği bir ortamda, sıvı içine daldırılıp aynı hızla geri çekilmesi işlemidir.

Film oluşumunda etkili olan kuvvetler:

- Yukarı doğru hareket eden altlık ile sol arasındaki sürtünme kuvveti
- Yerçekimi kuvveti
- Solün altlığa tutunmasıyla oluşan yüzey gerilimi kuvveti
- Altlığa yapışan sıvının sınır tabakasının eylemsizlik kuvveti
- Ayırma ve birleştirme basıncı ($1\mu\text{m}$ 'den ince filmler için önemlidir)
- Yüzey gerilim profili

Kaplanan yüzey altlık olarak adlandırılır. Düz panel, silindir veya kompleks geometrik şekillerde olabilir. Altlık olarak cam, silisyum vb. malzemeler kullanılabilir. Düz ve homojen bir kaplama elde edebilmek için hız kontrolü önemlidir ve titreşim çok düşük olmalıdır. Film kalınlığı daldırma hızına, çözeltinin içeriğine ve sıvının viskozitesine bağlıdır. Daldırma hızı arttıkça film kalınlığı artar [30].



Şekil 2.5: Daldırarak kaplama yönteminin proses adımları: a) daldırma, b) ıslak katman oluşumu, c) solvent evaporasyonu [30].

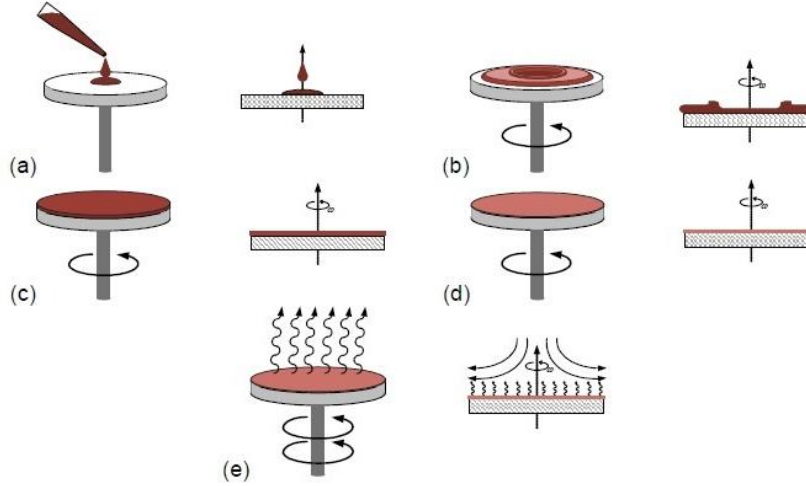
Çizelge 2.3:Daldırarak kaplama yönteminin avantaj ve dezavantajları [12,30,31].

AVANTAJLAR	DEZAVANTAJLAR
Her şekilde ve boyutta numunenin kaplanması mümkündür.	Büyük altlıklar için çok fazla çözelti gerekmesi
Düzgün yüzey elde edilir ve kalınlık kontrol edilebilir.	Altlığın her iki tarafından kaplanması dolayısıyla tek taraflı kaplama istendiğinde maskeleme gerektirmesi
Katkı miktarını minimum düzeyde tutmak kolaydır. Maliyeti ucuzdur.	Çok katmanlı sistemler için köşelerin kontaminasyonu dolayısıyla çok iyi bir yöntem olmaması
Çözücü veya çözelti özelliklerine çok duyarlı değildir.	
Fazla miktarda numune aynı anda kaplanabilir.	
Kontrollü atmosferde çalışılabilir.	
Çok katmanlı kaplamalar yapmak mümkündür.	
Kontaminasyon minimum seviyede tutulabilir.	

2.4.2 Döndürerek kaplama yöntemi

Kaplamanın ilk aşamasında, yüzeye bir miktar sıvı dökülür. İkinci aşama olan döndürmede ise, sıvı merkezkaç kuvveti nedeni ile yüzeyin dışına doğru akar. Döndürerek kaplama cihazı dönmeye başladığında (spin up) çözelti tüm altlıkyüzeyini kaplar, dönmeyi bitirme aşamalarında (spin off) en yüksek dönme hızına ulaşılır ve çözelti incelererek kaplama halini alır. Döndürme sonunda, yüzeyde herhangi bir sıvı fazlalığı kalmaz. En önemli aşama olan buharlaşma adımıyla film son halini alır. Bu yöntemin bir avantajı, yüzeyde oluşan filmin düzgün bir şekilde dağılmasıdır. Bundan dolayı film kalınlığı, yüzey boyunca homojendir. Kalınlığın homojen olmasında, altlık üzerindeki sıvının radyal bir şekilde dışa doğru akmasına neden olan merkezkaç kuvveti ve buna zıt yönde etkiyen sürtünme kuvveti etkindir.

Film kalınlığı, solün vizkozitesi ve döndürme hızına bağlıdır. Film dönerken etki eden merkezkaç kuvvetinin yanında yer çekimi kuvveti çok küçük olduğundan ihmal edilebilir. Yani, filmin incelmesinde sadece merkezkaç kuvvetinin olduğu söylenebilir. Döndürme hızı arttıkça film kalınlığı azalır [26,30].



Şekil 2.6:Döndürerek kaplama yönteminin proses adımları: a) biriktirme, b) spin up aşaması, c) spin off aşama 1, d) spin off aşama 2, e) evaporasyon [26]

Çizelge 2.4:Döndürerek kaplama yönteminin avantaj ve dezavantajları [12,28,31].

AVANTAJLAR	DEZAVANTAJLAR
Vakumda buharlaştırma ve sıçratarak kaplama cihazlarına göre cihazları çok daha ucuzdur.	Sadece simetrik taşıyıcılar için verimli bir yöntemdir.
Büyük altlıklar bile az bir miktar sol ile kaplanabilir.	Temiz tutulması kolay değildir.
Sol kaybı az olur.	Ancak düz numuneler kaplamak için kullanılabilir.
Çok hızlı bir tekniktir, zamandan kazanç sağlar.	Büyük taşıyıcıları homojen kaplaması zordur.
Çok katmanlı uygulamalar için idealdir.	Çözücünün hızlı buharlaşması durumunda homojen kaplamalar elde edilemez, geç buharlaşan çözücü ise malzemeyi çözmeyebilir.
Ticari ekipmanlarının bütün türlerini edinmek mümkündür.	

2.5 Termokromik Özellik Gösteren Vanadyum Dioksit İnce Filmler

VO₂, vanadyum oksit bileşikleri içerisinde diğer vanadyum oksit formlarına nazaran gösterdiği düşük sıcaklıklardaki (68 °C) tersinir metal-yarı iletken faz dönüşümü sayesinde, ince film kaplama olarak kullanılabilir. Bölüm 2.3’ te açıklandığı gibi çeşitli ince film kaplama yöntemleri vardır ve maliyet, uygulama kolaylığı ve görünür bölgedeki geçirgenlik gibi özellikler sebebi ile sol-jel yöntemi bu çalışmada tercih edilmiştir. VO₂’nin saf olarak eldesi kolay değildir. Yapılan çalışmalarda genel olarak vanadyumun +4 veya +5 değerlikli oksit seviyelerindeki başlangıç malzemeleri kullanılmakta ve ardından ek bir ısıtma işlemi ile redüksiyonu veya mevcut değerliğini koruması sağlanmaktadır. Oluşan VO₂ filmlerin özellikle enerji tasarruflu akıllı pencere uygulamalarında kullanılabilirliği için görünür bölge geçirgenliklerinin değişmemesi beklenmektedir [Çizelge 2.5] [6,11, 21, 23, 25, 32].

Çizelge 2.5: Termokromik pencerelerin ideal optik performansları [6].

Faz	Monoklinik ($T < T_t$)		Rutil ($T > T_t$)	
Dalgaboyu	Görünür Bölge (%)	Yakın Kızılötesi Bölge (%)	Görünür Bölge (%)	Yakın Kızılötesi Bölge (%)
Geçirgenlik (T)	60-65	80	60-65	15
Yansıtma (R)	17	12	17	77

Guzman 2000 yılında, sol-jel prosesinin en genel bakış ile moleküler başlangıç malzemelerinin hidrolizi ve kondensasyonu olduğunu belirtmiş ve başlangıç malzemesi olarak metal alkoksitlerin kullanıldığını bahsetmiştir. Sıvı çözeltide hidrolize olmuş metal iyonları sol-jel dönüşümünü sağlamaktadır. Vanadyum dioksit ince filmler, vanadyum tetrabütoksit gibi +4 değerlikli vanadyum alkoksit başlangıç malzemelerinden elde edilebileceği gibi, vanadyum pentoksit, vanadyum oxo

isopropoksit gibi +5 değerlikli vanadyum başlangıç malzemelerinden de elde edilebilmekte ancak +4 değerlikli başlangıç malzemeleri için N_2 atmosferinde $600^\circ C$ civarında ısıtma işlemi yeterli iken; +5 değerlikli sistemlerde redüktif atmosfere (vakum, CO/CO_2 , H_2 , Noxal 3 (Ar/H_2 -%5)) ihtiyaç duyulmaktadır. VO_2 film özellikleri, mikroyapı ve kristallenme özelliklerine bağlıdır. Isıl işlem sıcaklığı, kontrol atmosferi ve metal başlangıç malzemeleri gibi deneysel parametrelerle kontrol edilebilir. Dönüşüm sıcaklığı katkılanmış VO_2 ince filmleri ile geliştirilebilir. Böylece dönüşüm sıcaklığı, histeresis döngü, ışık bloklama özellikleri modifiye edilebilir [33].

Zhao L. ve diğ. yaptıkları çalışmada vanadyum çözeltisi hazırlamak için başlangıç malzemesi olarak +5 değerlikli V_2O_5 (vanadyum pentaoksit) ve katalizör olarak $H_2C_2O_4$ (oksalik asit) kullanmışlardır. Etanol çözücüsü ile hazırladıkları mavi renkli çözeltiyi döndürerek kaplama yöntemi ile soda-kireç camı üzerine kaplamışlar, ardından $400-550^\circ C$ arasında değişen sıcaklıklarda, $5^\circ C/dk$ ısıtma hızı ile azot (N_2) atmosferinde ısıtma işlemi tabi tutmuşlardır. Çalışmada XRD analizleri sonucunda elde edilen 15° 'den 38° 'ye kadar uzayan geniş amorf pikin cam yüzeylere ait olduğu düşünülmektedir. $2\theta=27,86^\circ$ ve $55,65^\circ$ monoklinik VO_2 fazına ait olabilecek (011) ve (220) düzlemleri gözlenmektedir. (011) piki, (220) pikinden daha baskındır. Bunun sebebini filmin tercih ettiği yönlenmeye bağlamışlardır. Isıl işlem sıcaklığı arttıkça (011) pik şiddeti artmaktadır. 450 , 500 ve $550^\circ C$ sıcaklıklarda film numuneleri 18° de ek bir zayıf pik vermektedir ve pik şiddeti artan ısıtma sıcaklığı ile artmaktadır. Bu pikin, NaV_4O_7 yapısına ait olduğu belirtilmiştir. Bununla beraber $550^\circ C$ de ısıtma işlemi gören numunede NaV_6O_{15} yapısına ait olduğu düşünülen iki pik daha gözlemlenmiştir. Çalışmada sodyum (Na) piklerinin, artan ısıtma sıcaklığı ile cam yüzeyden film tabakaya Na^+ iyonu difüzyonu nedeniyle oluştuğu belirtilmiştir. SEM analizi ile filmlerin yüzey morfolojisi incelenmiştir. Çalışmada elde edilen filmler sarımsı/kahverengimsi renge sahiptir ve bu rengin monoklinik/rutil VO_2 fazın karakteristik rengi olduğu belirtilmiştir [19]. Kemalisarvestani ve diğ.' de çalışmalarında saf VO_2 kristallerinin ve filmlerinin karakteristik renginin sarımsı/kahverengimsi olduğunu belirtmişlerdir [6]. Zhou ve diğ.'nin çalışmasının devamında ısıtma işlem sıcaklığı arttıkça Na^+ difüzyonunun yarattığı etkiden kaynaklı olduğu düşünülen, renkte açılma gözlemlenmiştir. Düşük sıcaklıkta ısıtma işlemi yapılan numuneler homojen ve tanecikli yapı göstermiştir.

Sıcaklık arttıkça Na^+ iyonlarının da etkisi ile düzensiz prizmalar görülmüştür. Tüm filmler yüksek görünür bölge geçirgenliği göstermiştir. Ortaya çıkan Na^+ yapılarının VO_2 filmlerdeki görünür bölge geçirgenliğini arttırdığı tahmin edilmiştir. Tungsten katkılandırma kritik termokromik dönüşüm sıcaklığını 62°C 'den 37°C 'ye düşürmüş ve aynı zamanda histeresis döngüyü daraltmıştır [19].

Wang ve diğ., çalışmalarında V_2O_5 başlangıç malzemesi kullanmış, katalizör olarak H_2O_2 tercih etmişlerdir. Kullandıkları yöntemin tek aşamalı ısıtma işlemi gerektirdiğini ve sol hazırlamanın kolaylığını vurgulamışlardır. 0°C 'de ve oda sıcaklığında karıştırma ile elde ettikleri iki tip koyu kırmızı çözeltiye atomik olarak % 0,56 oranında tungsten katkılandırma yapmışlardır. Çözeltileri döndürerek kaplama yöntemi ile kuvarz camüzerine kaplamışlardır. Isıtma işlemi 750°C sıcaklıkta $1^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ile vakum ortamında gerçekleştirmiş ve bronz renkte filmler elde etmişlerdir. DTA ile ısıtma karakterizasyon, SEM ile yüzey morfolojisi, XRD ile faz yapısı ve son olarak UV-Vis-NIR spektrofotometre ile 250-2500 nm arasındaki geçirgenlik ve 2500 nm' de ısıtma ve soğutma ile histeresis döngü incelenmiştir. Çalışma sonucunda; her iki yöntemle hazırlanan numunelerde karakteristik T_t olan 68°C 'den düşük, $62,5^\circ\text{C}$ yarı iletken-metal dönüşüm sıcaklığı gözlemlenmiştir. XRD sonuçlarında VO_2 fazının elde edildiği belirtilmiştir. Oda sıcaklığında hazırlanan numunelerde daha keskin faz dönüşümü gözlemlenmiştir. Son olarak tungsten katkılandırma keskin optik kontrast sağlamış ve dönüşüm sıcaklığını düşürmüştür. Bu çalışmada sistemde ısıtma işlemi kolaylığı ön plana çıkarılmış, literatürde belirtildiği gibi ek olarak redüksiyon atmosferine veya kolay alev alabilen H_2 gazına gerek kalmadığından bahsedilmiştir. Ancak 750°C gibi yüksek ısıtma işlem sıcaklığı yöntemin akıllı pencere uygulamaları için kullanımına engeldir [34].

Hanlon ve diğ. V_2O_5 başlangıç malzemesini bir krovede eritip, oda sıcaklığında distile suya dökme yöntemi ile çözelti elde etmişlerdir. Karıştırma ve evaporasyon işlemleri sonrasında ağırlıkça %1 oranında V_2O_5 içeren çözeltiye molibden katkılandırma yapılmıştır. Molibden kaynağı olarak; ammonium molybdate tetrahydrate kullanılmıştır. Çözelti, cam altlıklar üzerine daldırarak kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Isıtma işlemi 500°C 'de CO/CO_2 (%50/%50) atmosferi altında vakum fırınında gerçekleştirilmiştir. Farklı katkı oranlarında (% at. 0,5-7 arasında) yarı iletken-metal dönüşüm sıcaklığı, histeresis döngü davranışı ve geçirgenlik yansıma özellikleri incelenmiştir. Atomik olarak % 7 molibden içeren numunelerde dönüşüm

sıcaklığı 24 °C'ye kadar düşürülmüştür. Katkı oranı arttıkça histeresis döngüde daralma, yarı iletken-metal dönüşüm sıcaklığında azalma gözlemlenmiştir. Katkılandırılmış filmlerde, metalik yapıda yansıma değerleri katkılandırılmamışlara göre daha yüksektir ve katkı miktarı ile beraber yarı iletken yapıdaki yansıma değerlerinde de artış gözlemlenmektedir. Metal-yarı iletken dönüşüm sıcaklığında yansıma değerleri arasındaki fark katkı oranı ile azalmıştır [35].

Liu Y. ve diğ., çalışmalarında başlangıç malzemesi olarak +4 değerlikli vanadyum oksit asetilasetonat ($\text{VO}(\text{acac})_2$) kullanmışlardır. Tungsten kaynağı olarak tungsten klorür ve film oluşumu için polivinilpirolidon (PVP) kullanmışlardır. Filmler döndürerek kaplama yöntemi ile kuvarz cam yüzeylere 3-5 kat olarak kaplanmış, +4 değerlikli vanadyumun +5 değerlikli hale dönmesini engellemek amaçlı N_2 atmosferi altında 500 °C de 5-30 dk arası değişen sürelerde ısıtım işlemi yapılmıştır. Numunelerin kalınlıkları ve morfolojileri taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile, kristal yapıları X-ışınları Difraksiyonu (XRD) ile, termokromik değişim parametreleri ısıtıcı ünitesi UV spektrofotometre ile incelenmiştir. Termal histerik döngüleri 2000 nm de film geçirgenliklerinin ölçümü ile elde edilmiştir. Raman spektrofotometre analizleri ile faz yapısının simetrikliği ve enerji dispersif X-Işınlı spektrometresi (EDX) ile tungsten yüzdeleri belirlenmiştir. XRD sonuçlarında VO_2 M fazı piki (011) gözlemlenmiştir. Tungsten katkılı filmlerde katkısızlara göre 2500 nm dalga boyunda, 30 °C ve 90 °C arasında yakın kızılötesi geçirgenlikte belirgin değişiklikler olmuştur. Tungsten katkılı filmlerde sıcaklık değişimi ile ortaya çıkan geçirgenlik farkı %68-71 seviyelerinde iken, katkısız numunelerde %42-47' dir. Histeresis döngü ve yüzey morfolojisi incelendiğinde tungsten katkılandırmasının VO_2 kristalizasyonunu ve termokromik performans kalitesini arttırdığı gözlemlenmiştir [36].

Kang ve diğ., çalışmalarında PVP' nin ve polietilen glikol (PEG) polimerik malzemelerin VO_2 ince film oluşumuna etkilerini incelemiş, PVP nin olumlu sonuç verdiğini sadece film oluşumunu iyileştirmekle kalmayıp, bozunma sıcaklığı çözeltinin kristalizasyon sıcaklığına denk düştüğü için açığa çıkardığı redüktif gazlar ile M/R fazı VO_2 oluşumuna katkı sağladığı da belirtmişlerdir [37]. Mei ve diğ.' de başlangıç malzemesi olarak +4 değerlikli vanadyum oksit asetilasetonat ($\text{VO}(\text{acac})_2$) kullanmışlardır. Çözeltileri tungsten ve krom ile katkılandırmışlardır. Döndürerek kaplama yöntemi ile silikon altlık üzerine kaplama yapmışlardır. İlk olarak

550°C'nin üzerinde N₂ atmosferi altında 30 dk., ardından 600°C'de 5 dk. N₂ atmosferi altında ısıtıl işlem yapmışlardır. İki aşamalı ısıtıl işlem ile VO₂ film kristalizasyonunu arttırdıklarını, XRD sonuçlarında saf olarak VO₂ kristali elde ettiklerini belirtmişlerdir [38]. Zhang ve arkadaşları da aynı başlangıç malzemesi ile elde ettikleri çözeltileri kuvarz cam üzerine döndürerek kaplama tekniği ile kaplamışlar, N₂ atmosferinde 440-600 °C'de ısıtıl işleme tabi tutmuşlar ve XRD sonuçlarına göre saf M fazı VO₂ kristali elde ettiklerini belirtmişlerdir. 20 ve 90 °C'de incelenen yakın kızılötesi optik dönüşümleri (geçirgenlik farkları) açısından yüksek kalitede termokromik VO₂ film elde edilmiştir [21].

Beteille ve Livage 1998 yılında yaptıkları çalışmada hazırladıkları vanadyum alkoksit çözeltilisine 2 saat 500 °C'de Ar/H₂ (%5) atmosferi altında ısıtıl işlem uygulayarak VO₂ ince film elde etmişlerdir. Çalışmada tungsten (W⁺⁶), niyobyum (Nb⁺⁵), titanyum (Ti⁺⁴), krom (Cr⁺³) ve alüminyum (Al⁺³) metal iyon katkıları kullanılmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen filmlerde yarı kararlı VO₂ polimorfları bulunmuştur. Yarı iletken-metal dönüşüm sıcaklığını sadece yüksek değerlikli metal iyonlarının düşürdüğünü belirtmişlerdir. Düşük değerlikli metal iyonları (Al⁺³, Cr⁺³) dönüşüm sıcaklığını arttırmıştır. Ti⁺⁴ ise dönüşüm sıcaklığını ilk önce düşürmüş sonra arttırmıştır. Katkılar içerisinde dönüşüm sıcaklığını en fazla düşüren tungsten olmuştur. %2 tungsten katkısı ile 40 °C' nin altında dönüşüm sıcaklıkları elde edildiği belirtilmiştir. Çalışmada ayrıca hazırlanan alkoksit çözeltilerinin önce hava ortamında ısıtılarak V₂O₅ fazına daha sonra 12 saat 550 °C'de Ar/H₂ (%5) atmosferi altında ısıtıl işlem uygulayarak VO₂ fazına redüksiyonu yapılmış ve direk üretilen filmlere göre histeresis döngü keskinliği ve düzeninin arttığı gözlemlenmiştir [24,25].

Genel olarak literatür çalışmaları değerlendirildiğinde farklı başlangıç malzemelerine uygulanan farklı ısıtıl işlem koşulları ve metal iyonu katkıları ile termokromik VO₂ ince filmler elde edilmeye çalışılmaktadır. Bu mevcut çalışmalara rağmen henüz ticarileşebilen bir VO₂ ince film kaplamalı akıllı cam ürünü olmamakla beraber günümüzde de bu konu ile ilgili; çözelti formülasyonu, kaplama prosesi-film kalınlığı kontrolü, ısıtıl işlem ve katkılandırma parametreleri üzerine çalışmalar yoğun olarak sürmektedir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasında, farklı vanadyum oksit esaslı başlangıç malzemeleri kullanılarak çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler toz haline getirilip ısı karakterizasyon gerçekleştirilmiştir. Yine toz haline getirilen çözeltilere farklı atmosferlerde, farklı süre ve sıcaklıklarda ısı işlem uygulanmış ve faz karakterizasyonu yapılmıştır. Eş zamanlı olarak çözeltiler cam üzerine sol-jel yöntemi ile ince film halinde kaplanmıştır. Elde edilen kaplamalara farklı atmosferlerde, farklı süre ve sıcaklıklarda ısı işlem uygulanmıştır. İnce filmlere optik karakterizasyon ve faz karakterizasyonu yapılmıştır.

3.1 Altlıkların Hazırlanması

Cam üzeri ince film kaplamalarda seçilen altlık türü önemli bir unsurdur. Seçilen altlık türü işlem yapılacak sıcaklığa dayanıklı olmalı, filmin yüzeye etkin biçimde tutunmasını sağlamalıdır. Altlığın yüzeyi pürüzsüz ve temiz olmalıdır.

Uygulama alanı daha çok pencere camlarına yönelik olduğu için bu çalışmada 7,5 cm x 2,5cm x 0,1 cm boyutlarında Corning® 2947 soda-kireç camı kullanılmıştır. Bu camların yüzeyleri pürüzsüzdür. Bununla beraber 360-1100 nm dalga boyu aralığındaki geçirgenlik spektrumları düzgün ve optik karakterizasyon için oldukça uygundur.

Altlıklar elmas uçlu cam kesme aleti ile dörde bölünmüş ve her bir kaplama için yaklaşık 3,75 cm x 1,25 cm x 0,1 cm boyutunda altlık numuneleri kullanılmıştır.

Altlıklar, ultrasonik banyoda sırasıyla 10' ar dakika aseton, etanol, methanol ve saf su içerisinde tutularak temizlenmiştir. Ardından hava akımında kurutulmuşlardır.

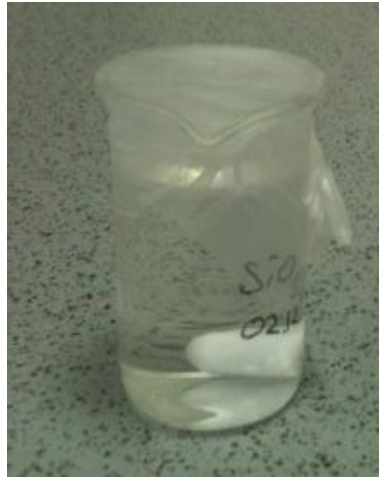
3.2 Sol Hazırlanması

Isıl işlem esnasında, altlık malzeme olan soda-kireç camından vanadyum oksit kaplama tabakasına alkali (Na^+) atağını önlemek amaçlı, cam yüzeylere ara katman olarak SiO_2 (silisyum dioksit) ince film kaplanmıştır. Tüm vanadyum oksit esaslı

başlangıç malzemeleri SiO_2 ara katmanı olan cam altlıklar ile yüzeyine herhangi bir kaplama yapılmamış cam altlıklar üzerine kaplanmış ve karakterize edilmek üzere hazırlanmıştır.

3.2.1 SiO_2 sol hazırlanması

Çözeltide tetraethyl orthosilicate (TEOS), etanol, hidroklorik asit (HCl) ve distile su, sırası ile molce %1:4:0,3:4 oranında kullanılmıştır. Başlangıç malzemesi olarak TEOS (Sigma Aldrich), katalizör olarak HCl kullanılmıştır. İlk olarak etanol ve TEOS manyetik karıştırıcıda 30 dk karıştırılmıştır. Ardından çözeltiye su ve HCl eklenmiş ve 1,5 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılarak sol elde edilmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1: SiO_2 esaslı çözelti.

3.2.2 Vanadyum oksit esaslı sol hazırlanması

Çalışmada üç farklı vanadyum oksit esaslı başlangıç malzemesinden yola çıkılarak beş farklı formülasyonda çözelti hazırlanmıştır. Başlangıç malzemeleri: Vanadyum triisopropoksit (%96 saflıkta, Alfa Aesar), vanadyum pentaoksit (V_2O_5) (%99,9min saflıkta, Alfa Aesar) ve vanadyum oksit asetilasetonat ($\text{VO}(\text{acac})_2$) (Alfa Aesar) kullanılmıştır.

İlk çözelti, 1ml vanadyum triisopropoksit başlangıç malzemesinin, 0,01 ml nitrik asit (HNO_3), 30 ml izopropil alkol içerisinde çözülmesi ile elde edilmiştir. Çözelti oda sıcaklığında 2,5 saat karıştırıldıktan sonra kaplanmak üzere hazır hale gelmiştir. Berrak yeşil bir çözelti elde edilmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2: Vanadyum tri isopropoksit başlangıç malzemesi ile hazırlanan çözelti.

İkinci çözeltide, vanadyum oksit asetilasetonat başlangıç malzemesi kullanılmıştır. Bu çözelti aynı yöntem ile fakat iki farklı formülasyonda hazırlanmıştır (Şekil 3.3):

İlk formülasyon için 1,325 g $\text{VO}(\text{acac})_2$ tozu, 50 ml metanol içerisinde çözülmüş, çözelti hacmi 40 ml'ye düşene kadar manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Böylece 0,125 M çözelti elde edilmiştir. Elde edilen bu çözelti beher ağzı kapatılarak 18 saat oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edilmiş ve bir hafta oda koşullarında yaşlandırıldıktan sonra kaplanmak üzere hazır hale gelmiştir. Kahverengi-kırmızı renkte bir çözelti elde edilmiştir.

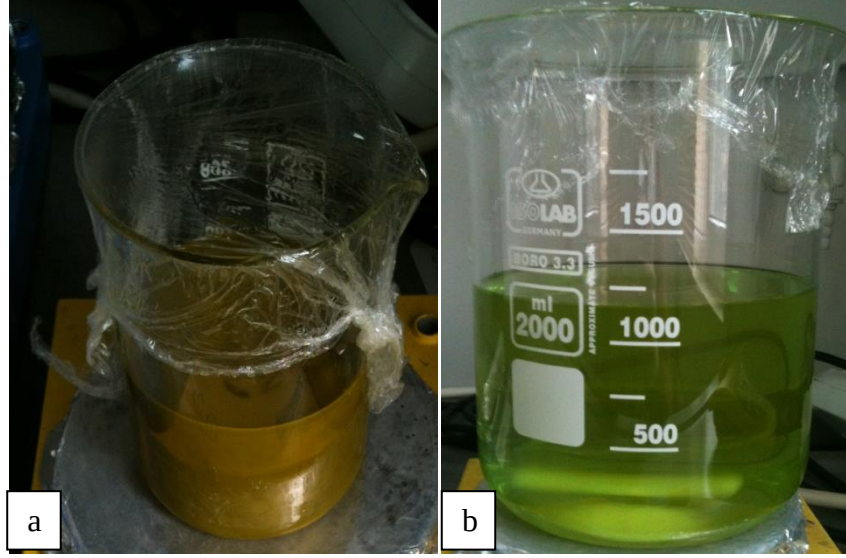
İkinci formülasyon için aynı yöntem uygulanmış çözelti 40 ml hacme ulaştığında ağırlıkça %2 oranında PVP (MW: 1300000, Sigma Aldrich) eklenmiş ve 18 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra bir hafta oda koşullarında yaşlandırıldıktan sonra kaplanılmak üzere hazır hale gelmiştir. Kahverengi-kırmızı renkte bir çözelti elde edilmiştir.



Şekil 3.3: Vanadyum oksit asetilasetonat başlangıç malzemesi ile hazırlanan çözeltiler.

Üçüncü çözelti için vanadyum pentaoksit başlangıç malzemesi kullanılmıştır. Bu başlangıç malzemesi ile iki farklı formülasyonda çözelti hazırlanmıştır:

İlk formülasyon için molce 1/3 oranında V_2O_5 ve oksalik asit dihidrat (Merck) kullanılmış $120^\circ C$ ' de etanol içerisinde çözülmüştür. Çözelti 24 saat karıştırılmıştır. Mavi-yeşil renkte berrak bir çözelti elde edilmiştir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4: Vanadyum pentaoksit başlangıç malzemesi ve oksalik asit ile hazırlanan çözelti; a) çözeltinin ilk hali, b) $120^\circ C$, 24 saat karıştırıldıktan sonra.

İkinci formülasyon: V_2O_5 toz malzeme (0,3 g), 30 ml. hidrojen peroksit (H_2O_2 -%30 saflıkta) içerisinde çözülmüştür. Reaksiyon çok hızlı gerçekleşmekte olup ekzotermik özellik göstermekte ve dibe çökeltme yapmaktadır. Çözelti hacmi sabit kalacak şekilde H_2O_2 eklemesi yapılarak çökeltme engellenmiş ve şeffaf sarı-turuncu bir çözelti elde edilmiştir. Çözelti koyu kırmızı renk alana kadar oda sıcaklığında yaşılandırılmıştır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5: Vanadyum pentaoksit başlangıç malzemesi ve H_2O_2 ile hazırlanan çözelti.

İnce film kaplama işleminden sonra kalan çözeltiler 80 °C etüvde 24 saat bekletilerek toz haline getirilmiştir.

3.3 Daldırarak Kaplama Yöntemi İle Filmlerin Kaplanması

Hazırlanan çözeltiler altlık yüzeylerine tek yönlü olarak kaplanmıştır. Temizlenen soda-kireç cam altlıkların tek yüzeyi bant yardımı ile maskelenerek daldırarak kaplama prosesi için hazırlanmışlardır. Tüm kaplamalar Teknosem TDC-10 daldırarak kaplama cihazında yapılmıştır. SiO₂ ara katman; 45mm/dk, 60mm/dk, 100mm/dk, 150mm/dk ve 250mm/dk kaplama hızları ile kaplanmış ve geçirgenlik değerleri incelenerek 100 mm/dk hızda çalışılmaya karar verilmiştir. 100mm/dk hızla kaplanan SiO₂ ara katmanlı numuneler 80°C etüvde 10 dk kurutulduktan sonra film tutunmasını arttırmak, kristalin bir yapı elde etmek amacı ile Protherm PLF 20/7 model kül fırınında 500°C’de 1 saat ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur.

Vanadyum oksit esaslı ince film kaplamalar da 100mm/dk hız ile altlık yüzeylerine uygulanmıştır (Şekil 3.6). Çözeltiler, yüzeyinde herhangi bir kaplama bulunmayan cam altlıklar üzerine katman sayısının geçirgenliğe etkisini incelemek amaçlı 1,2,3 ve 4 katman olarak kaplanmış ve çalışmalara 4 katmanlı kaplamalar üzerinden devam edilmesine karar verilmiştir. Tüm kaplamalar SiO₂ ara katman olan ve olmayan altlıklar üzerine uygulanmıştır. Her kat kaplamadan sonra 80°C etüvde 10 dk. kurutma işlemi yapılmasının ardından bir üst katmanın kaplama sürecine geçilmiştir.



Şekil 3.6:Daldırarak kaplama işlemi.

Çizelge 3.1: Hazırlanan numune tipleri.

Numune No.	SiO ₂ Ara Katman	Numune Formu	Başlangıç Malzemeleri	Kısaltmalar
1	YOK	Toz ve İnce Film	Vanadyumtriisopropoksit	SOL-1
2			VO(acac) ₂	SOL-2
3			VO(acac) ₂ +PVP	SOL-3
4		Toz	V ₂ O ₅ +Oksalik asit	SOL-4
5		Toz ve İnce Film	V ₂ O ₅ +H ₂ O ₂	SOL-5
5	VAR	İnce Film	Vanadyumtriisopropoksit	SOL-1S
6			VO(acac) ₂	SOL-2S
7			VO(acac) ₂ +PVP	SOL-3S

.

3.4 Isıl İşlem

Isıl işlem tüp fırın (Heraeus marka) içerisinde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan gazlar; N₂ (Linde marka %99,99 yüksek saflıkta) ve Ar/H₂ (%5 hacimce-Linde marka, Varigon5)'dir. Tüp fırın içerisine seramik kayıkçık içerisinde yerleştirilen numunelere ısıtıl işlem yapılmıştır. Farklı başlangıç malzemesi ile üretilen toz numunelere 500 °C ve 550 °C sıcaklıklarda, ayrı ayrı N₂ ve Ar/H₂ atmosferleri altında, 2'şer saatlik ısıtıl işlem uygulanmıştır. İnce film kaplı tüm numuneler de 500 °C ve 550 °C sıcaklıklarda, ayrı ayrı N₂ ve Ar/H₂ atmosferleri altında, 1'er ve 2'şer saatlik ısıtıl işleme tabi tutulmuştur. Uygulanan ısıtıl işlemler Çizelge 3.2, 3.3 ve 3.4' te ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

Çizelge 3.2: Vanadyum triisopropoksit başlangıç malzemesi ile hazırlanan numunelere uygulanan ısıtılma parametreleri.

Numune Adı	Isıl İşlem Sıcaklığı (°C)	Isıl İşlem Atmosferi	Isıl İşlem Süresi (saat)	Numune Formu	Kısaltmalar
SOL-1	500	Ar/H ₂ (%5)	1	İnce Film	SOL1-500-1sa.-H ₂
			2		SOL1-500-2sa.-H ₂
			2	Toz	SOL1-T-500H
		N ₂	1	İnce Film	SOL1-500-1sa.-N ₂
			2		SOL1-500-2sa.-N ₂
			2	Toz	SOL1-T-500N
	550	Ar/H ₂ (%5)	1	İnce Film	SOL1-550-1sa.-H ₂
			2		SOL1-550-2sa.-H ₂
			2	Toz	SOL1-T-550H
		N ₂	1	İnce Film	SOL1-550-1sa.-N ₂
			2		SOL1-550-2sa.-N ₂
			2	Toz	SOL1-T-550N
SOL-1S	500	Ar/H ₂ (%5)	1	İnce Film	SOL1-S-500-1sa.-H ₂
			2		SOL1-S-500-2sa.-H ₂
		N ₂	1	İnce Film	SOL1-S-500-1sa.-N ₂
			2		SOL1-S-500-2sa.-N ₂
	550	Ar/H ₂ (%5)	1	İnce Film	SOL1-S-550-1sa.-H ₂
			2		SOL1-S-550-2sa.-H ₂
		N ₂	1	İnce Film	SOL1-S-550-1sa.-N ₂
			2		SOL1-S-550-2sa.-N ₂

Çizelge 3.3: Vanadyum oksit asetilasetonat başlangıç malzemesi ile hazırlanan numunelere uygulanan ısıtım işlem parametreleri.

Numune Adı	Isıtım İşlem Sıcaklığı (°C)	Isıtım İşlem Atmosferi	Isıtım İşlem Süresi (saat)	Numune Formu	Kısaltmalar
SOL-2	500	Ar/H ₂ (%5)	1	İnce Film	SOL2-500-1sa.-H ₂
			2		SOL2-500-2sa.-H ₂
			2	Toz	SOL2-T-500H
		N ₂	1	İnce Film	SOL2-500-1sa.-N ₂
			2		SOL2-500-2sa.-N ₂
			2	Toz	SOL2-T-500N
	550	Ar/H ₂ (%5)	1	İnce Film	SOL2-550-1sa.-H ₂
			2		SOL2-550-2sa.-H ₂
			2	Toz	SOL2-T-550H
		N ₂	1	İnce Film	SOL2-550-1sa.-N ₂
			2		SOL2-550-2sa.-N ₂
			2	Toz	SOL2-T-550N
SOL-2S	500	Ar/H ₂ (%5)	1	İnce Film	SOL2-S-500-1sa.-H ₂
			2		SOL2-S-500-2sa.-H ₂
		N ₂	1	İnce Film	SOL2-S-500-1sa.-N ₂
			2		SOL2-S-500-2sa.-N ₂
	550	Ar/H ₂ (%5)	1	İnce Film	SOL2-S-550-1sa.-H ₂
			2		SOL2-S-550-2sa.-H ₂
		N ₂	1	İnce Film	SOL2-S-550-1sa.-N ₂
			2		SOL2-S-550-2sa.-N ₂

Çizelge 3.4: Vanadyum oksii asetilasetonat başlangıç malzemesi ve polivinilpirolidon ile hazırlanan numunelere uygulanan ısıı işlem parametreleri.

Numune Adı	Isıl İşlem Sıcaklığı (°C)	Isıl İşlem Atmosferi	Isıl İşlem Süresi (saat)	Numune Formu	Kısaltmalar
SOL-3	500	Ar/H ₂ (%5)	1	İnce Film	SOL3-500-1sa.-H ₂
			2		SOL3-500-2sa.-H ₂
			2	Toz	SOL3-T-500H
		N ₂	1	İnce Film	SOL3-500-1sa.-N ₂
			2		SOL3-500-2sa.-N ₂
			2	Toz	SOL3-T-500N
	550	Ar/H ₂ (%5)	1	İnce Film	SOL3-550-1sa.-H ₂
			2		SOL3-550-2sa.-H ₂
			2	Toz	SOL3-T-550H
		N ₂	1	İnce Film	SOL3-550-1sa.-N ₂
			2		SOL3-550-2sa.-N ₂
			2	Toz	SOL3-T-550N
SOL-3S	500	Ar/H ₂ (%5)	1	İnce Film	SOL3-S-500-1sa.-H ₂
			2		SOL3-S-500-2sa.-H ₂
		N ₂	1	İnce Film	SOL3-S-500-1sa.-N ₂
			2		SOL3-S-500-2sa.-N ₂
	550	Ar/H ₂ (%5)	1	İnce Film	SOL3-S-550-1sa.-H ₂
			2		SOL3-S-550-2sa.-H ₂
		N ₂	1	İnce Film	SOL3-S-550-1sa.-N ₂
			2		SOL3-S-550-2sa.-N ₂

3.5 Numunelerin Karakterizasyonu

3.5.1 Numunelerin ısıı karakterizasyonu

Toz haline getirilen çözeltilerin ısıı davranışlarının incelenmesi amacıyla termogravimetrik diferansiyel termal analiz (TG-DTA) tekniğı kullanılmıştır. 25±1 mg'lık numunelere, platin krozeler içerisinde, PerkinElmer™ Diamond marka

TG/DTA cihazı ile ısı analizler yapılmıştır. Hazırlanan numuneler 150 ml/dk hızdaki Argon atmosferi altında 10K/dakika ısıtma hızıyla analize tabi tutulmuştur. Analiz sırasında referans olarak boş platin pota kullanılmıştır.

3.5.2 Numunelerin optik karakterizasyonu

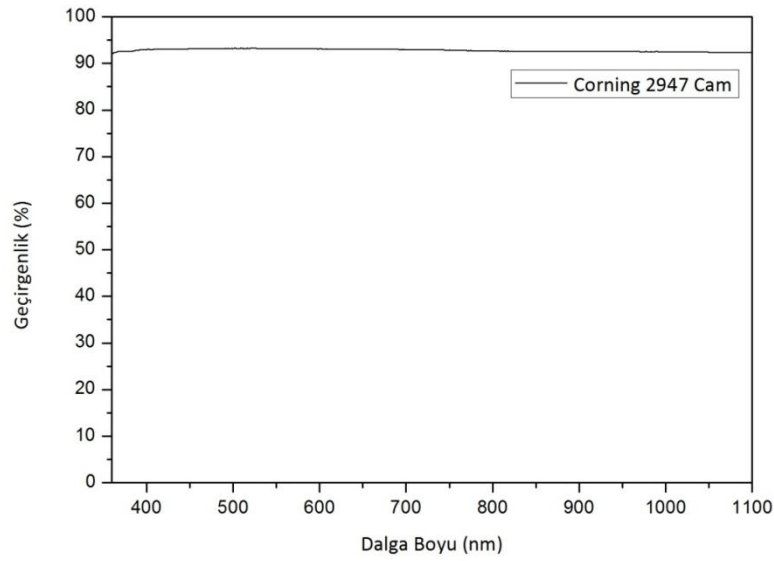
Bu çalışmada, 190-1100 nm dalga boyu aralığında ölçüm yapabilen, ayarlanabilir spektral bant genişliğine sahip, dahili ısıtma üniteli PG T80+ Model UV-Vis spektrofotometresi kullanılmıştır. İnce film kaplı numunelerin 25°C ve 100° C’de geçirgenlik değerleri incelenerek termokromik özellik gösterip göstermedikleri belirlenmiştir.

3.5.3 Numunelerin faz karakterizasyonu

Üretilenince film ve toz numunelere X-ışınları difraksiyonu (XRD) yöntemi ile faz analizi yapılmıştır. İnce film numunelerin XRD çalışmaları, Rigaku marka ince film ataçmanlı XRD cihazı ile Cu-K α radyasyonu kullanılarak, 40kV ve 30mA ayarlarında, $2\theta=10^{\circ}$ - 80° aralığında, $0,02^{\circ}$ adım aralığı ile gerçekleştirilmiştir. Toz numunelerin XRD çalışmaları PANanalytical/Philips X’pert MRD XRD cihazı ile Cu-K α radyasyonu kullanılarak, 40kV ve 40mA ayarlarında, $2\theta=10^{\circ}$ - 80° aralığında, $0,0260^{\circ}$ adım aralığı ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan incelemeler sonucu elde edilen kristal fazlar; pik pozisyonları ve şiddetlerine göre, ICDD (The International Centre for Diffraction Data) veri dosyaları ile karşılaştırılarak belirlenmiştir.

4. DENEYSEL SONUÇLAR

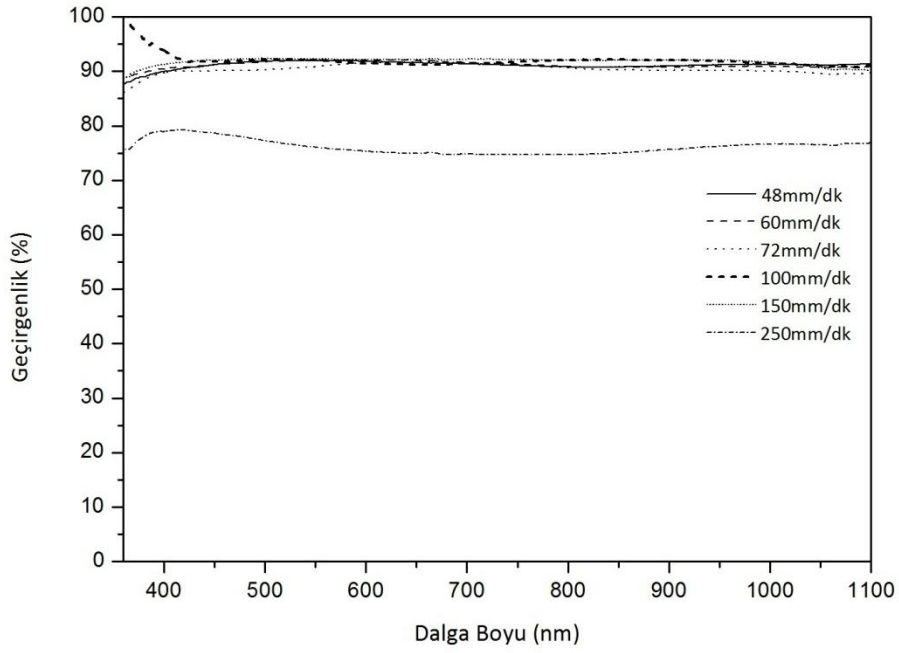
Kaplama işlemleri için kullanılan altlık malzemesi olan Corning®2947 soda-kireç camının UV-Vis analizi sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1:Corning® 2947 cam altlık malzemesinin UV-Vis spektrofotometrik analizi sonucu elde edilen geçirgenlik değerleri.

4.1 SiO₂ İnce Film Kaplanan Numuneler

Cam altlıklardan ince film katmanına olası sodyum atağını önlemek amacıyla yapılacak SiO₂ katmanının daldırarak kaplama yöntemi ile kaplama hızını belirlemek için UV-Vis spektrofotometrede 360-1100 nm dalga boyu aralığında geçirgenlik değerleri ölçülmüştür. Şekil 4.2’de kaplama hızına bağlı geçirgenlik değerleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



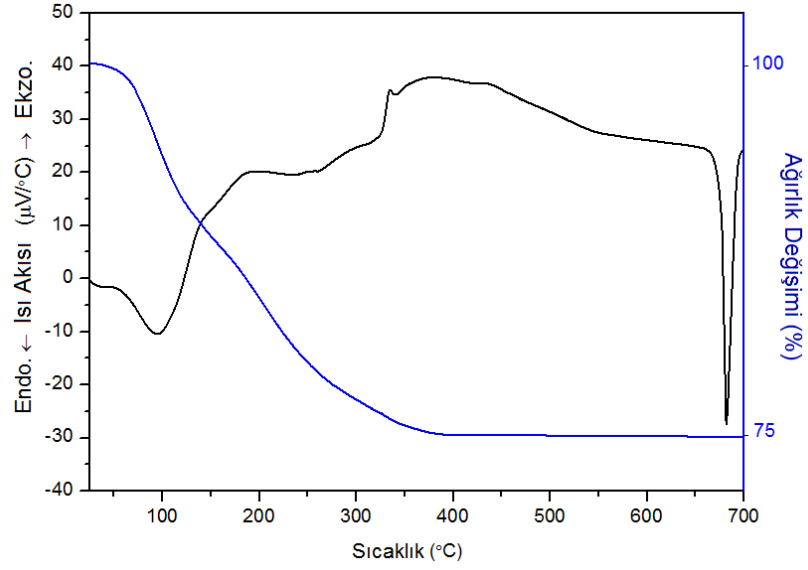
Şekil 4.2: SiO₂ kaplama hızına bağlı geçirgenlik değerleri.

Geçirgenlik değerlerinin, 250mm/dk kaplama hızı dışında farklı kaplama hızlarına bağlı olarak önemli bir değişim göstermediği gözönüne alınarak çalışma koşullarını kolaylaştırmak adına vanadyum oksit kaplamalar için belirlenen 100mm/dk kaplama hızı, SiO₂ kaplama içinde aynı tutulmuştur.

4.2 Vanadyum Triisopropoksit Başlangıç Malzemesi ile Hazırlanan Numuneler

4.2.1 SOL-1 numunesinin ısı karakterizasyonu

Toz haline getirilmiş ve herhangi bir ısı işlem görmemiş numuneye farklı sıcaklıklarda uygulanacak ısı işlemler öncesinde, numunenin ısı karakterizasyonu amacıyla TG-DTA analizi gerçekleştirilmiştir. Numune 10K/dk ısıtma hızı ile 700°C ye kadar ısıtılmıştır (Şekil 4.3).

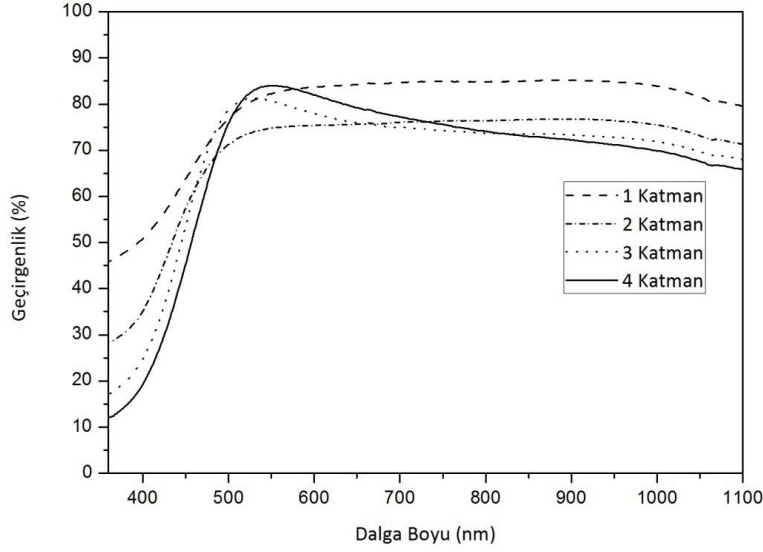


Şekil 4.3:SOL-1 TG-DTA sonucu.

Vanadyum triisopropoksit başlangıç malzemesi ile hazırlanan çözeltinin (SOL-1) ısı analizi sonucu pik sıcaklıkları 335 °C ve 436 °C olan iki ekzotermik reaksiyon gözlemlenmiştir. Reaksiyonlara ait onset sıcaklıkları tespit edilememiştir. Çözeltide bulunan alkolün yaklaşık 100 °C’de uzaklaştığı termogramda gözlemlenen endotermik reaksiyondan anlaşılmaktadır. 682 °C sıcaklıkta ise ergime reaksiyonuna ait endotermik pik gözlemlenmiştir. Ağırlık kaybının 400 °C’de tamamlanması ve ekzotermik pik sıcaklıklarından en yüksek olanın 436 °C’de gözlemlenmesi sebebi ile bu numunelere uygulanacak ısı işlem sıcaklığının 436 °C’den daha yüksek bir sıcaklık olarak seçilmesi gerektiği belirlenmiştir.

4.2.2 SOL-1 ince film numunelerinin optik karakterizasyonu

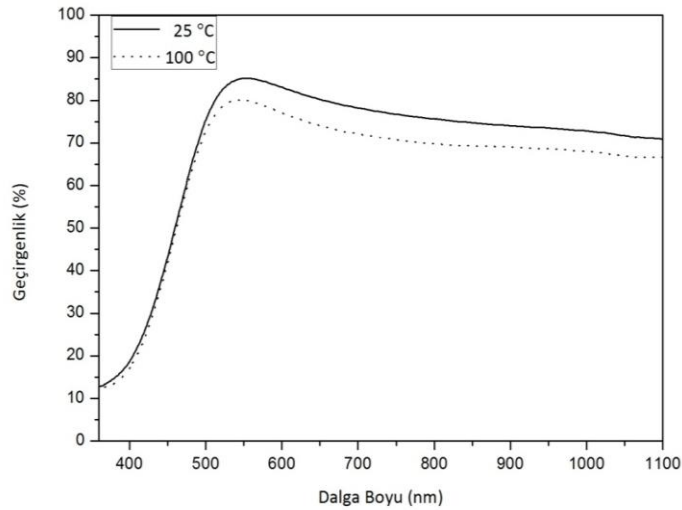
SOL-1 numunelerinin termokromik özelliklerinin ince film kaplamada gözlemlenebilirliğini arttırmak amacı ile çok katmanlı kaplama yapılmasına karar verilmiştir. Bu sebeple katman kalınlığının görünür bölge geçirgenliğine etkisi UV-Vis spektrofotometresi ile analiz edilmiş ve Şekil 4.4’te farklı katmanlı ince film numunelerin geçirgenlik değişimleri karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.



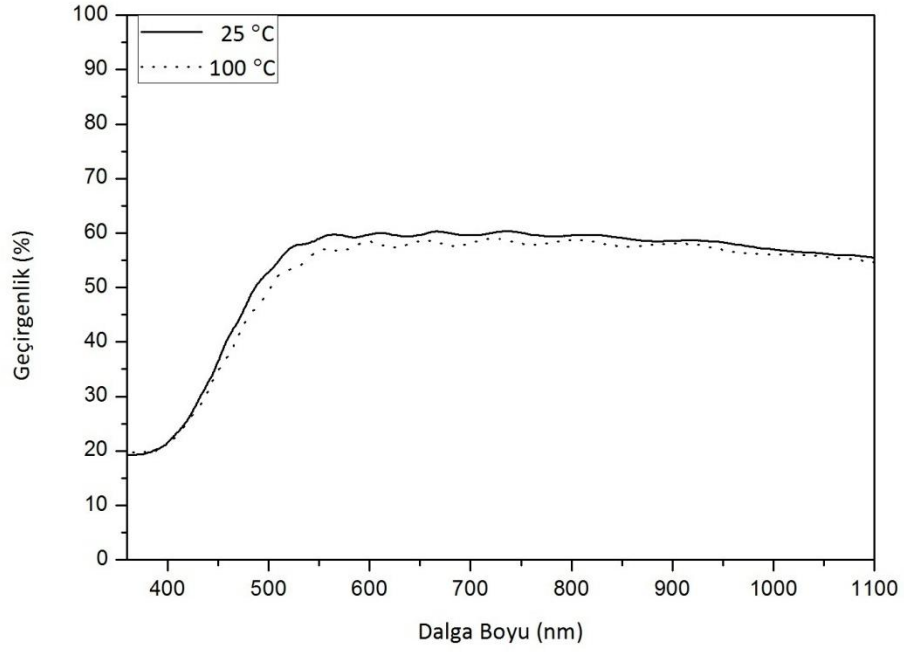
Şekil 4.4:SOL-1 ısıtıl işlem öncesi farklı katmanlı ince film numunelerinin UV-Vis analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimleri.

Katman sayısının geçirgenlik değerlerini çok büyük ölçüde azaltmadığı ve çok katmanlı kaplamalar ile daha etkin termokromik etki sağlanabileceği göz önünde bulundurularak tüm numunelerde 4 katman kaplama çalışılması planlanmıştır.

İnce film numunelere ısıtıl işlem uygulamadan önceki numunelerin sıcaklık etkisi ile geçirgenlik davranışlarını belirlemek amacıyla spektrofotometrik analizler gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, SiO₂ ara katman içeren ve içermeyen numunelere, 25 °C ve 100 °C’ de analizler yapılmıştır (Şekil 4.5, Şekil 4.6).



Şekil 4.5:SOL-1 ısıtıl işlem öncesi UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.

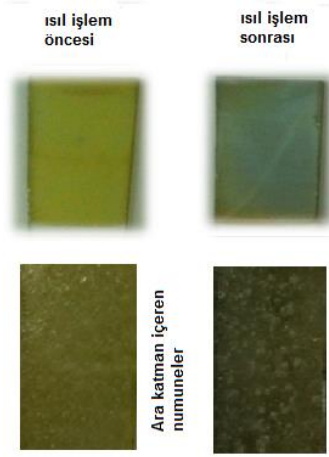


Şekil 4.6:SOL-1S ısıt işlem öncesi UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.

Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’da görüldüğü üzere SiO₂ ara katman içeren numunelerin geçirgenlik değerlerinin, ara katman içermeyen numunelere göre daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bunun dışında sıcaklık 25°C’den 100 °C’ye çıkarıldığında tüm numunelerin geçirgenliğinin düştüğü gözlemlenmiş ancak karakteristik geçirgenlik eğrilerinde önemli bir değişim olmadığı belirlenmiştir.

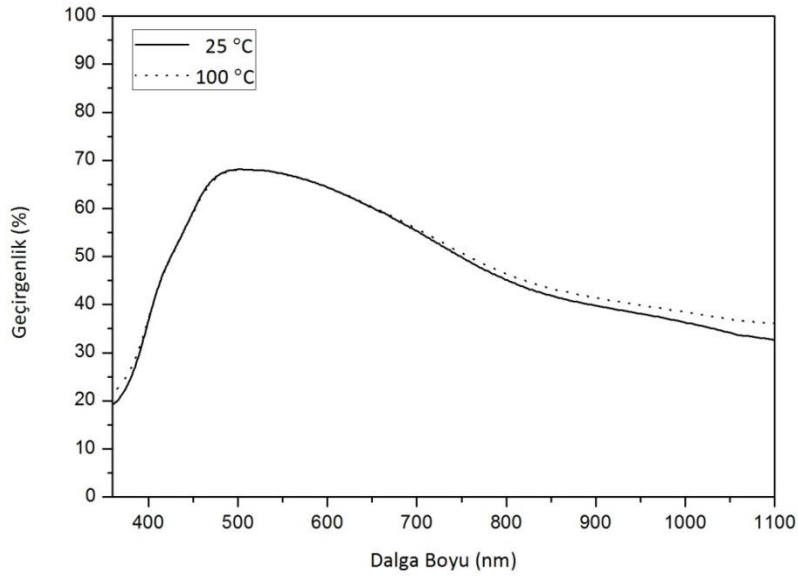
VO₂ fazı elde etmek amacı ile numunelere farklı sıcaklık ve sürelerde ısıt işlem uygulanmış ve ince film numunelerin spektrofotometrik analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler hem ara katmanlı hem de ara katmansız numunelere yapılmıştır. Bu sayede VO₂ fazının sıcaklık etkisi ile yakın kızıl ötesi bölgede geçirgenlik değerlerinde beklenen düşüşün numunelerde gözlenip gözlenmediği incelenmiştir.

Isıt işlem öncesi ve sonrası, ara katman içeren ve içermeyen SOL-1 ince film numuneleri Şekil 4.7’de görülmektedir.

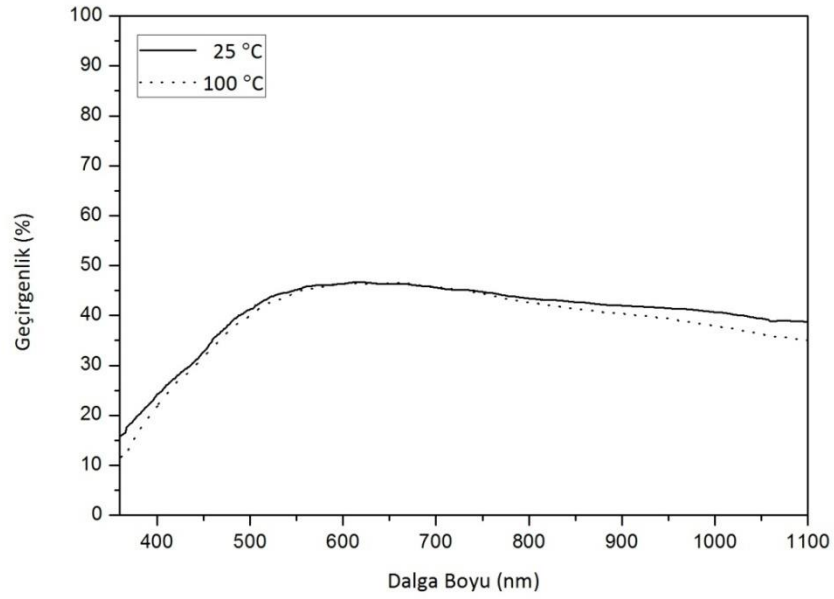


Şekil 4.7:SOL-1 ince film numuneleri.

500 °C’de, 1 saat, Ar/H₂ (%5) atmosferinde ısıl işleme tabi tutulan numunelerin sıcaklığa ve dalga boyuna bağlı geçirgenlik değerleri Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da verilmiştir.



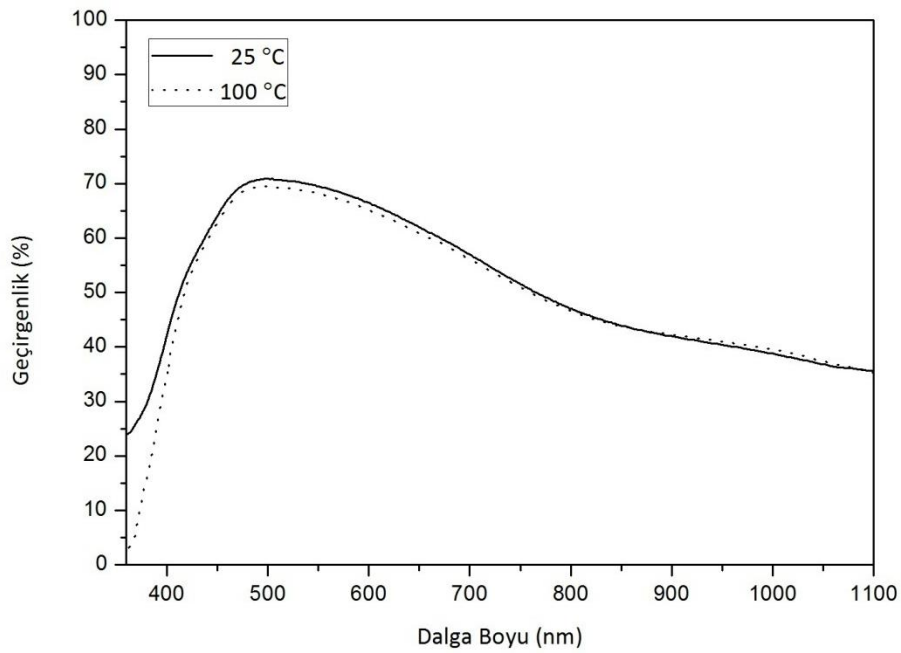
Şekil 4.8:SOL1-500-1sa.-H₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.



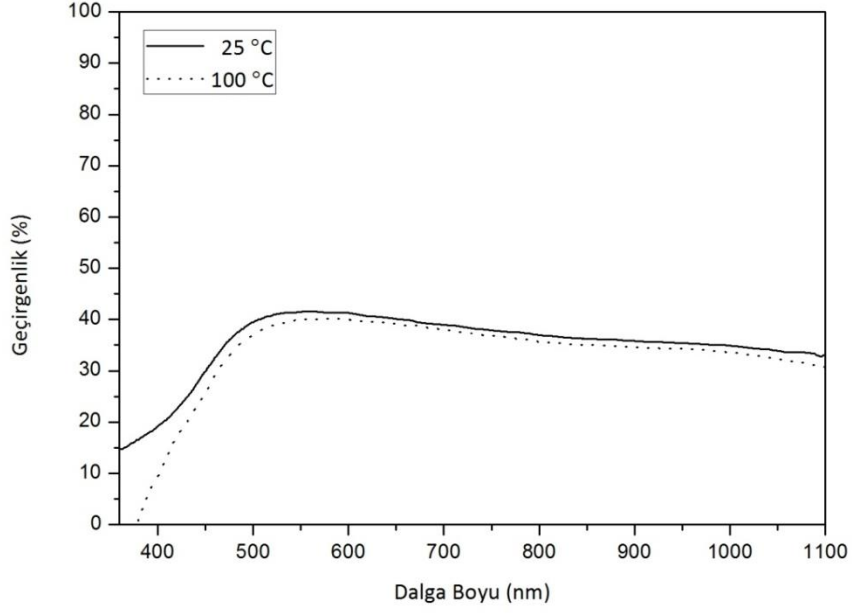
Şekil 4.9:SOL1-S-500-1sa.-H₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.

500 °C’ de 1 saat Ar/H₂ (%5) atmosferi altında gerçekleştirilen ısıt işleme sonucunda ara katman içeren numunede sıcaklık 25 ° C’den 100° C’ye çıkarıldığında 750-1100 nm dalga boyu arasında geçirgenlikte belirgin bir düşüşün olduğu gözlemlenmiştir.

500 °C’de, 1 saat, N₂ atmosferinde ısıt işleme tabi tutulan numunelerin sıcaklığa ve dalga boyuna bağlı geçirgenlik değerleri Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de verilmiştir.



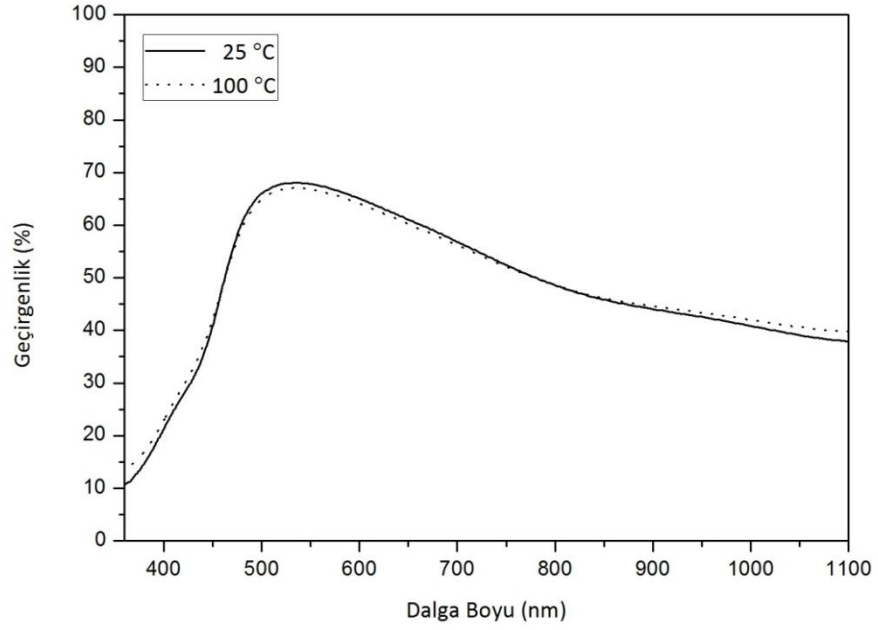
Şekil 4.10:SOL1 -500-1sa.-N₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.



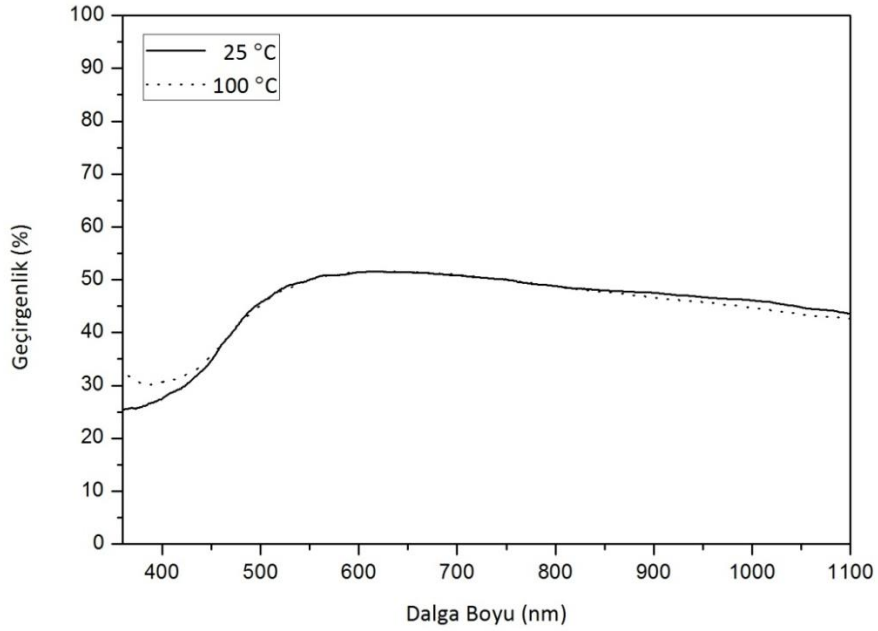
Şekil 4.11:SOL1-S -500-1sa.-N₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.

500 °C’ de, 1 saat, N₂ atmosferi altında gerçekleştirilen ısıtma işlemi sonucunda her iki numunede de sıcaklık etkisi ile optik özelliklerde önemli bir değişim gözlemlenmemiştir.

500 °C’de, 2 saat, Ar/H₂ (%5) atmosferinde ısıtma işlemine tabi tutulan numunelerin sıcaklığa ve dalga boyuna bağlı geçirgenlik değerleri Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’te verilmiştir.



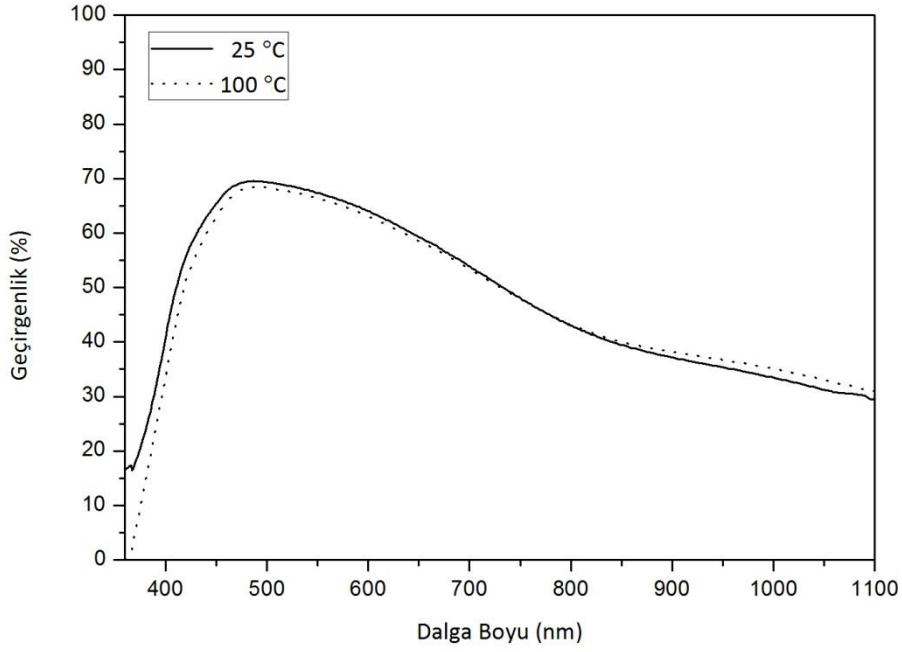
Şekil 4.12:SOL1-500-2sa.-H₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.



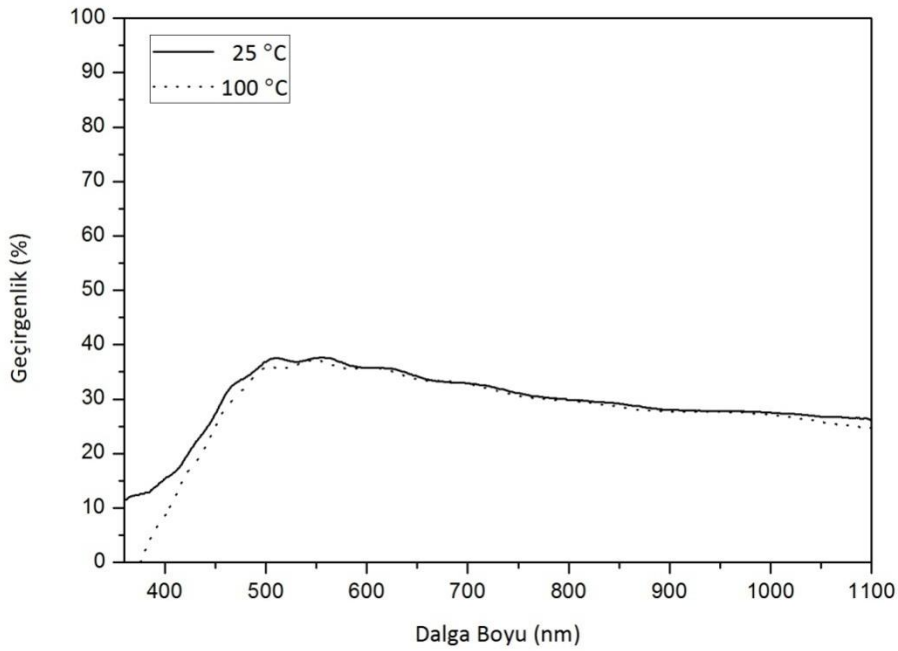
Şekil 4.13:SOL1-S-500-2sa.-H₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.

500 °C’ de, 2 saat, Ar/H₂ (%5) atmosferi altında gerçekleştirilen ısıt işleme sonucunda numunelerde sıcaklık etkisi ile optik özelliklerde kayda değer bir değişim gözlemlenmemiştir.

500 °C’ de, 2 saat, N₂ atmosferinde ısıt işleme tabi tutulan numunelerin sıcaklığa ve dalga boyuna bağlı geçirgenlik değerleri Şekil 4.14 ve Şekil 4.15’te verilmiştir.



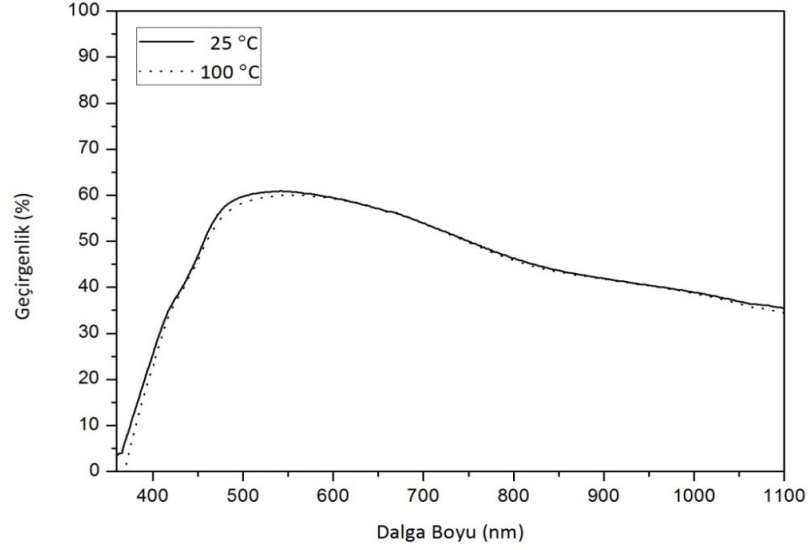
Şekil 4.14: SOL1-500-2sa.-N₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.



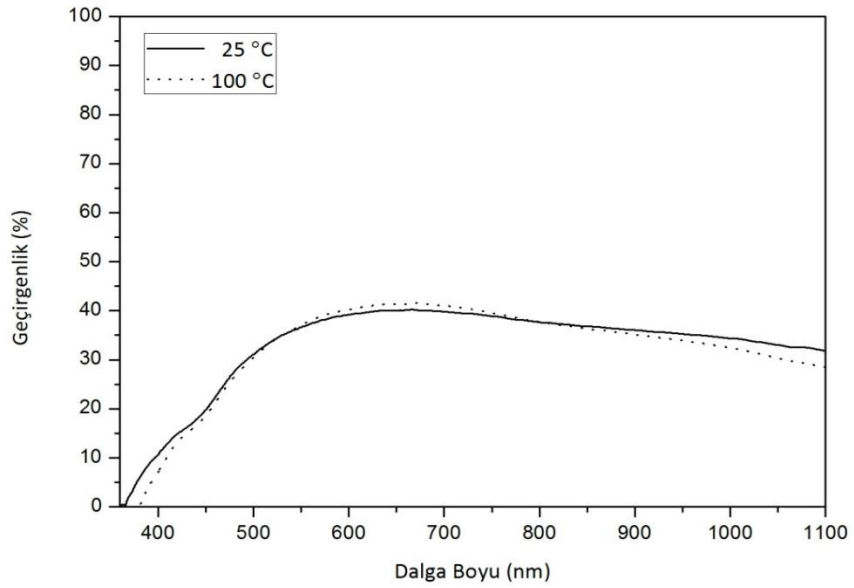
Şekil 4.15: SOL1-S-500-2sa.-N₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.

500 °C' de 2 saat N₂ atmosferi altında gerçekleştirilen ısıtma işlemi sonucunda numunelerde sıcaklık etkisi ile optik özelliklerde belirgin bir değişim gözlemlenmemiştir.

550 °C’de, 1 saat, Ar/H₂ (%5) atmosferinde ısıtılma tabi tutulan numunelerin sıcaklığa ve dalga boyuna bağlı geçirgenlik değeri Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’de verilmiştir.



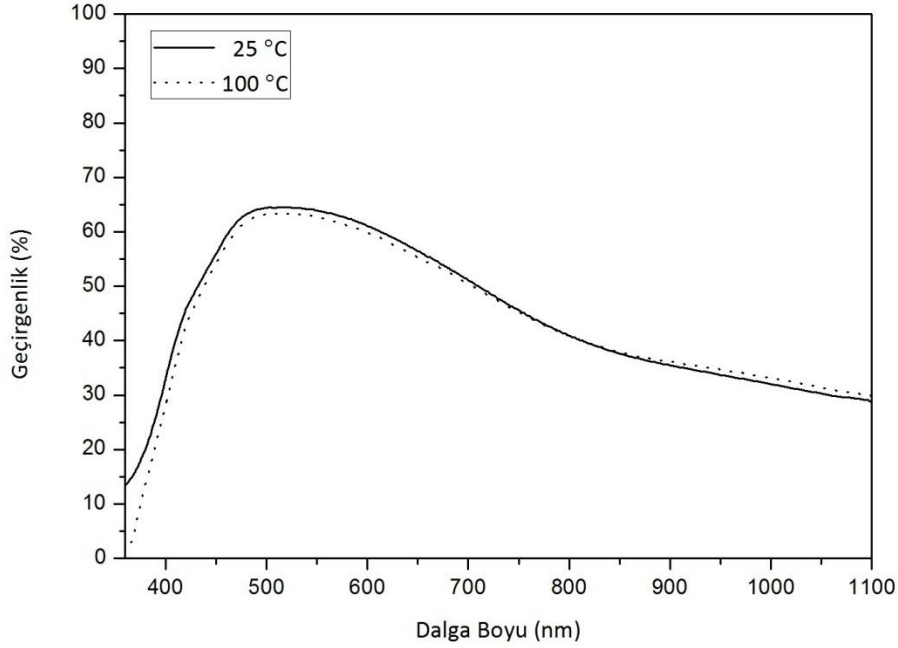
Şekil 4.16: SOL1-550-1sa.-H₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.



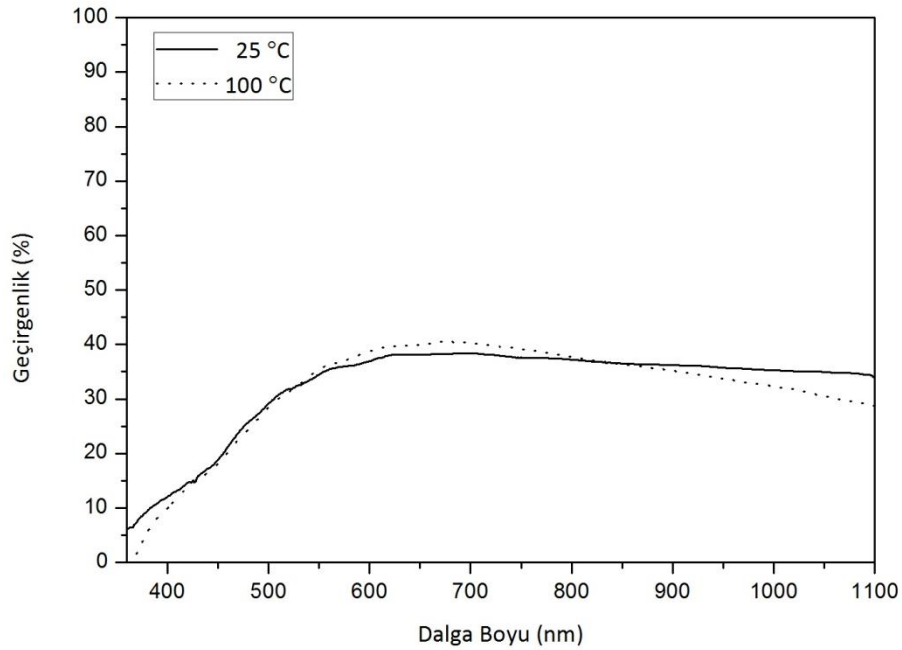
Şekil 4.17: SOL1-S-550-1sa.-H₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.

550 °C’ de, 1 saat, Ar/H₂ (%5) atmosferi altında gerçekleştirilen ısıtılma işlemi sonucunda ara katman içeren numunede, sıcaklık 25 ° C’den 100° C’ye çıkarıldığında 800-1100 nm dalga boyu arasında geçirgenlikte kayda değer bir düşüşün olduğu gözlemlenmiştir.

550 °C’de, 1 saat, N₂ atmosferinde ısıtılma tabi tutulan numunelerin sıcaklığa ve dalga boyuna bağılı geçirgenlik değeri Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da verilmiştir.



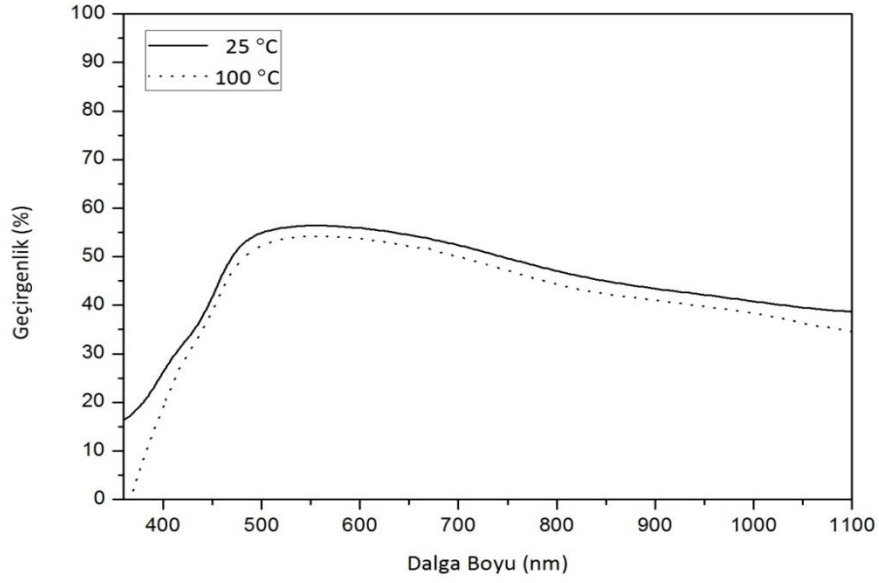
Şekil 4.18:SOL1-550-1sa.-N₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değeri.



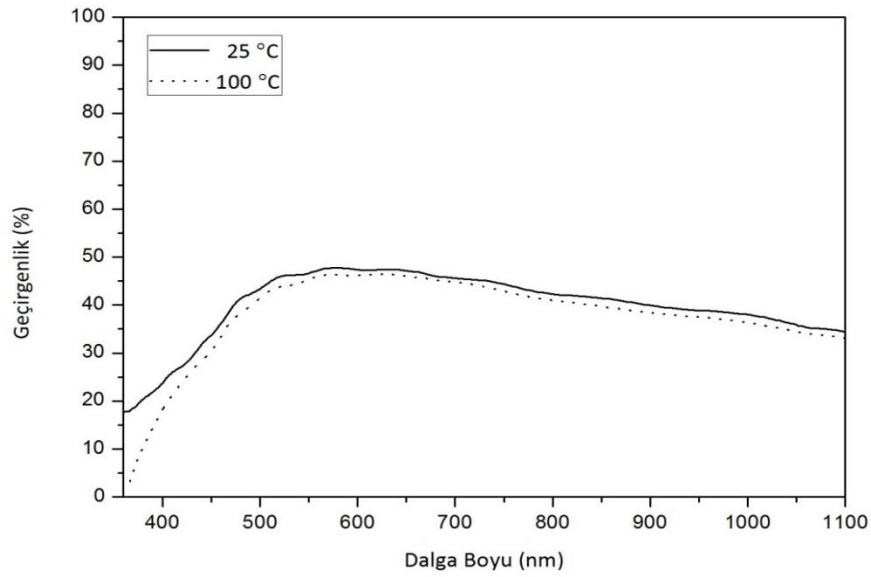
Şekil 4.19:SOL1-S-550-1sa.-N₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değeri.

550 °C’de, 1 saat, N₂ atmosferi altında ısıtılma sonucunda, ara katman içeren numunede, sıcaklık 25 °C’den 100° C’ye çıkarıldığında 800-1100 nm dalga boyu arasında geçirgenlikte önemli bir düşüşün olduğu gözlemlenmiştir.

550 °C’de, 2 saat, Ar/H₂ (%5) atmosferinde ısıtılma tabi tutulan numunelerin sıcaklığa ve dalga boyuna bağlı geçirgenlik değerleri Şekil 4.20 ve Şekil 4.21’de verilmiştir.



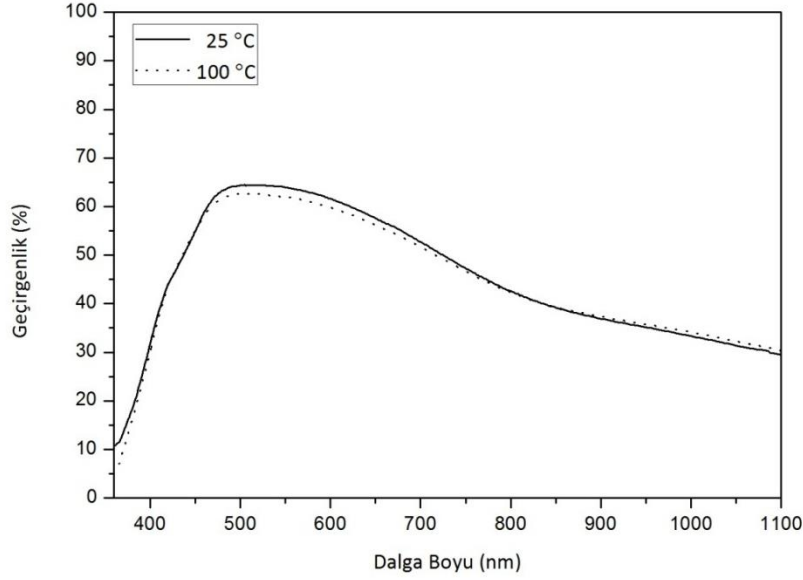
Şekil 4.20:SOL1-550-2sa.-H₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.



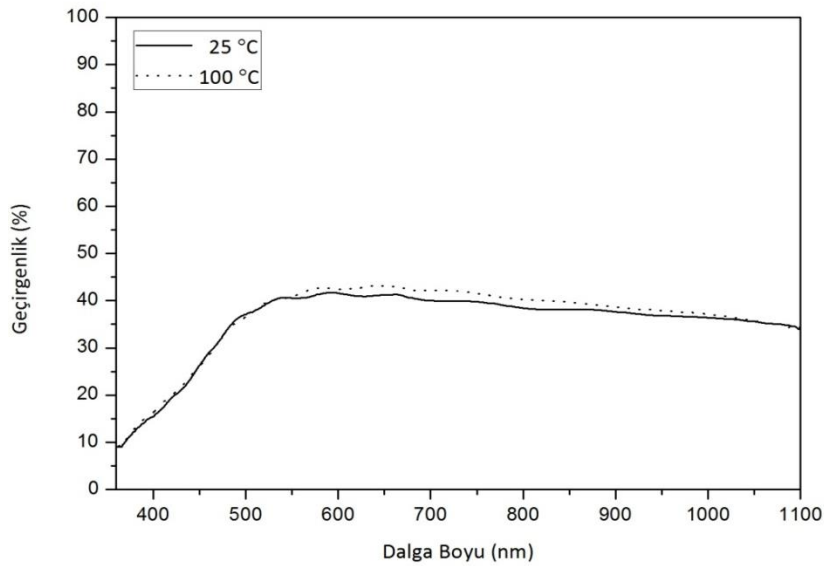
Şekil 4.21:SOL1-S-550-2sa.-H₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.

550 °C’ de, 2 saat, Ar/H₂ (%5) atmosferi altında gerçekleştirilen ısıt işleminde sıcaklık artışı ile tüm dalga boylarında geçirgenlikte düşüş gözlemlenmekle beraber, numunelerde sıcaklık etkisi ile optik özelliklerde karakteristik bir değişim gözlemlenmemiştir.

550 °C’de, 2 saat, N₂ atmosferinde ısıt işleme tabi tutulan numunelerin sıcaklığa ve dalga boyuna bağlı geçirgenlik değerleri Şekil 4.22 ve Şekil 4.23’te verilmiştir.



Şekil 4.22:SOL1-550-2sa.-N₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.



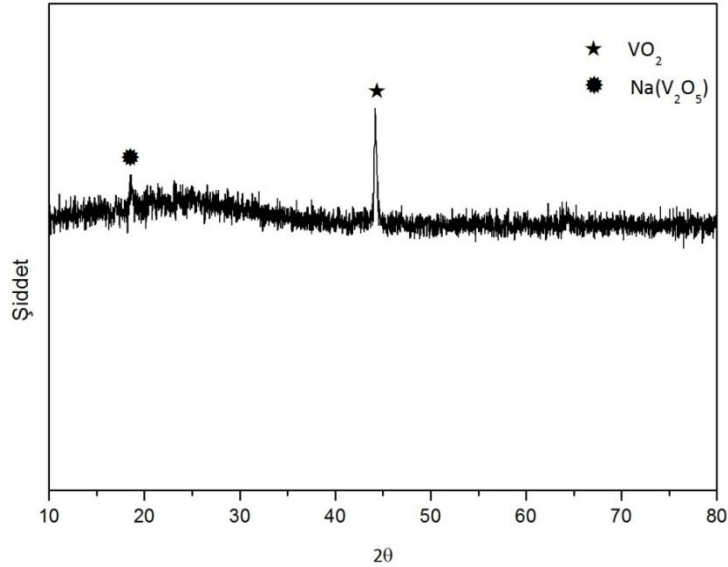
Şekil 4.23:SOL1-S-550-2sa.-N₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.

550 °C’de, 2 saat, N₂ atmosferi altında gerçekleştirilen ısıt işlem sonucunda numunelerde sıcaklık etkisi ile optik özelliklerde karakteristik bir değişim gözlemlenmemiştir.

4.2.3 SOL-1 ince film numunelerinin faz karakterizasyonu

Isıt işlem uygulanan ince film kaplı numunelerden seçilen bazı numunelere faz analizi yapılmıştır. Bu numuneler: 500 °C sıcaklıkta-Ar/H₂ (%5) atmosferi altında, 500 °C sıcaklıkta-N₂ atmosferi altında, 550 °C sıcaklıkta-Ar/H₂ (%5) atmosferi altında ve 550 °C sıcaklıkta-N₂ atmosferi altında, her biri 2’şer saat ısıt işlem görmüş numunelerdir.

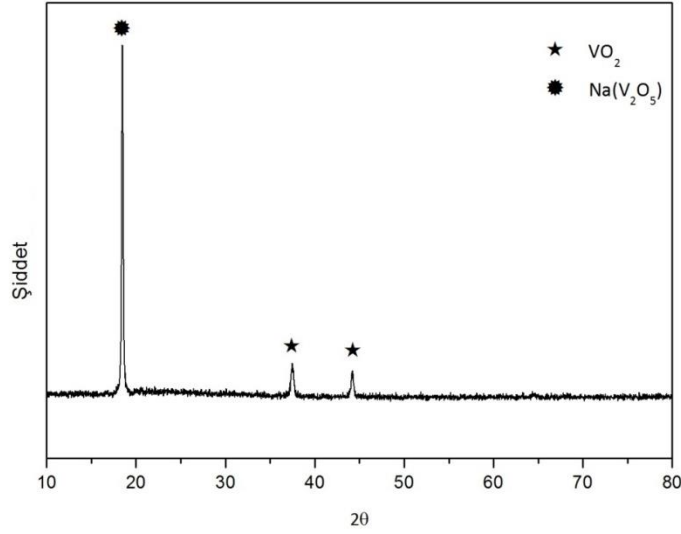
500 °C sıcaklıkta, Ar/H₂ (%5) atmosferi altında 2 saat ısıt işlem uygulanan numunenin ince film XRD analizi Şekil 4.24’te verilmiştir.



Şekil 4.24:SOL1-500-2sa.-H₂ numunesinin ince film XRD sonucu.

Numunede 2θ, 18 ve 44°’lerde iki pik gözlemlenmiştir. 18°’deki pikin sodyum divanadat (Na(V₂O₅)) fazına (ICDD kart no: 01-089-8040) ait olduğu belirlenmiştir. 44°’deki pikin ise vanadyum dioksit (VO₂) fazına ait olduğu (ICDD kart no: 03-065-2358) tespit edilmiştir.

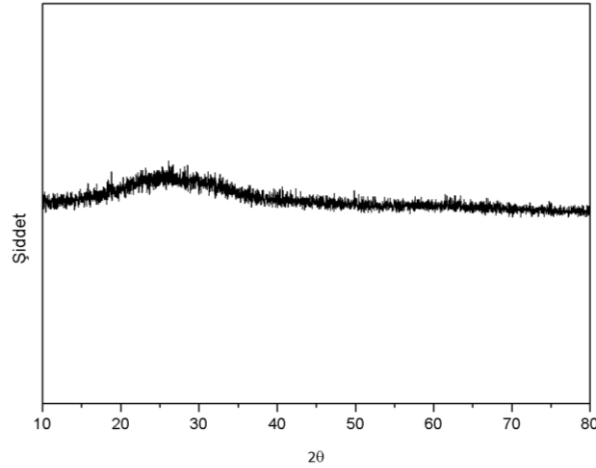
500 °C sıcaklıkta, N₂ atmosferi altında 2 saat ısıt işlem görmüş numunenin ince film XRD analizi Şekil 4.25’te verilmiştir.



Şekil 4.25:SOL1-500-2sa.-N₂ numunesinin ince film XRD sonucu.

Numunede 20, 18 , 37 ve 44°'lerde üç pik gözlemlenmiştir. 18°'deki pikin sodyum divanadat ($\text{Na}(\text{V}_2\text{O}_5)$) fazına (ICDD kart no: 01-089-8040) ait olduğu, 37° ve 44°'deki piklerin vanadyum dioksit (VO_2) fazına ait olduğu (ICDD kart no: 03-065-2358) belirlenmiştir.

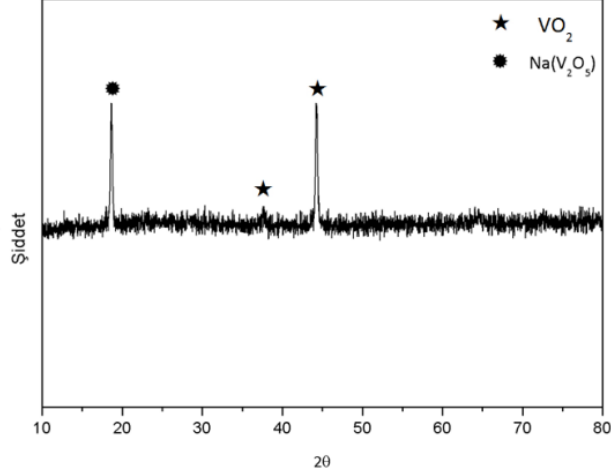
550 °C sıcaklıkta, Ar/H₂ (%5) atmosferi altında 2 saat ısıtılma işlemi görmüş numunenin ince film XRD analizi Şekil 4.26'da verilmiştir.



Şekil 4.26:SOL1-550-2sa.-H₂ numunesinin ince film XRD sonucu.

Numunede herhangi bir kristalizasyon gözlemlenmemiş olup, numune amorf yapıda olduğu belirlenmiştir.

550 °C sıcaklıkta, N₂ atmosferi altında 2 saat ısıtılma işlemi görmüş numunenin ince film XRD analizi Şekil 4.27'de verilmiştir.

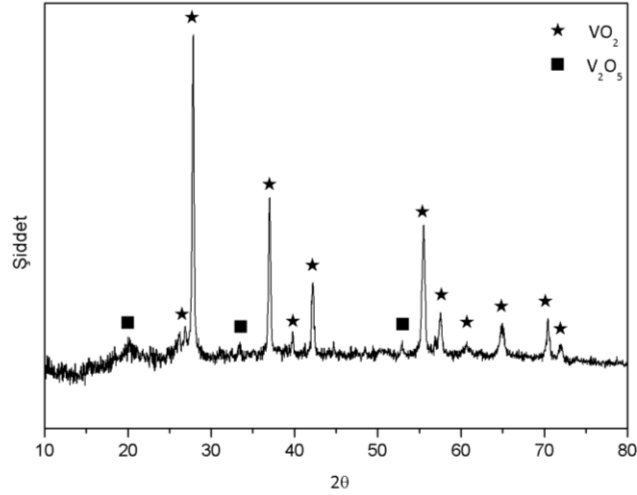


Şekil 4.27:SOL1-550-2sa.-N₂ numunesinin ince film XRD sonucu.

Numunede 2θ, 18 , 37 ve 44°'lerde üç pik gözlemlenmiştir. 18°'deki pikin sodyum divanadat ($Na(V_2O_5)$) fazına (ICDD kart no: 01-089-8040) ait olduğu belirlenmiştir. 37° ve 44°' deki piklerin vanadyum dioksit (VO_2) fazına ait olduğu (ICDD kart no: 03-065-2358) tespit edilmiştir.

4.2.4 SOL-1 toz numunelerinin faz karakterizasyonu

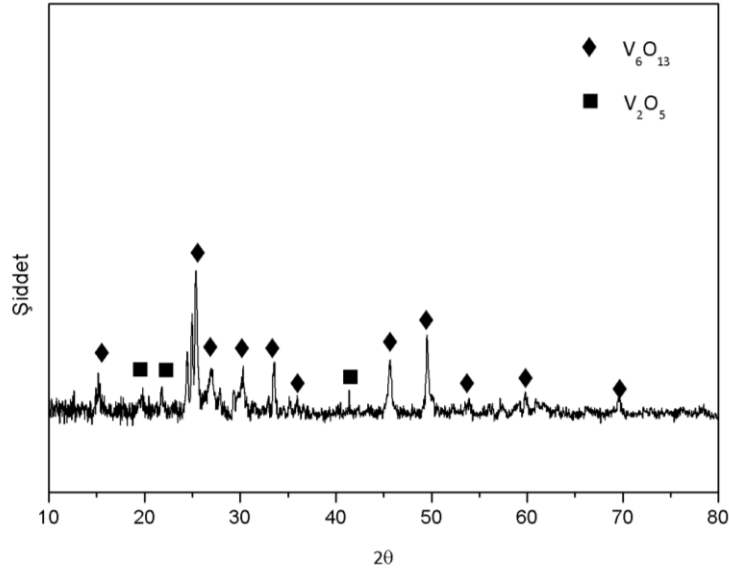
500 °C' de, 2 saat, Ar/H₂ (%5) atmosferi altında ısıtılma tabi tutulan toz numunenin XRD analiz sonuçları Şekil 4.28' de verilmiştir.



Şekil 4.28:SOL1-T-500H numunesinin XRD sonucu.

Numunede monoklinik VO_2 fazı görülmüş (ICDD kart no: 03-065-2358) ve amorf arka planda V_2O_5 fazına ait bazı pikler de tespit edilmiştir (ICDD kart no: 01-077-0598).

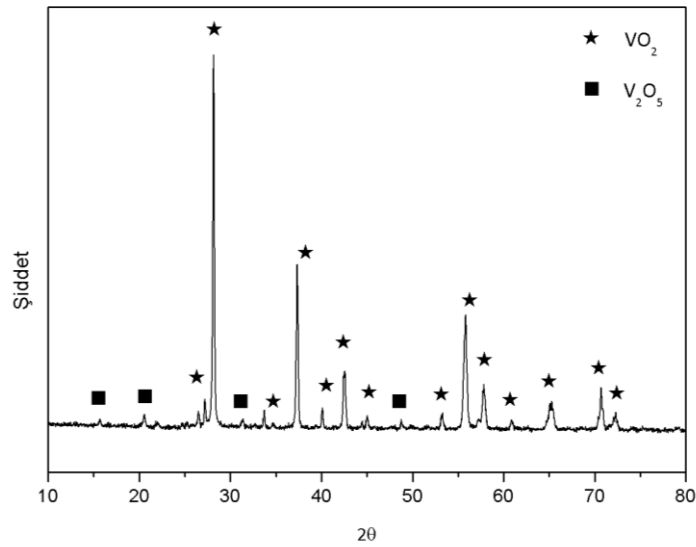
500 °C’de, 2 saat, N₂ atmosferi altında ısıtılma tabi tutulan toz numunenin XRD analiz sonuçları Şekil 4.29’da verilmiştir.



Şekil 4.29:SOL1-T-500N numunesinin XRD sonucu.

Numunede vanadyum oksit (V₆O₁₃) fazına ait pikler görülmüştür (ICDD kart no: 00-027-1318). Bunun yanında V₂O₅ fazına ait pikler de tespit edilmiştir (ICDD kart no: 01-077-2418).

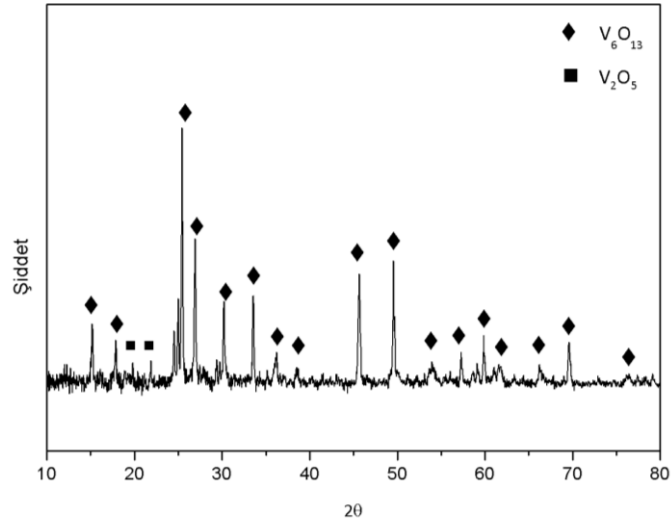
550 °C’de, 2 saat Ar/H₂ (%5) atmosferi altında ısıtılma tabi tutulan toz numunenin XRD analiz sonuçları Şekil 4.30’da verilmiştir.



Şekil 4.30:SOL1-T-550H numunesinin XRD sonucu.

Numunede monoklinik VO_2 fazı görülmüştür (ICDD kart no: 03-065-2358). Bunun yanında amorf arka planda V_2O_5 fazına ait pikler de tespit edilmiştir (ICDD kart no: 01-077-0598).

500 °C’de, 2 saat, N_2 atmosferi altında ısıtılma tabi tutulan toz numunenin XRD analiz sonuçları Şekil 4.31’de verilmiştir.



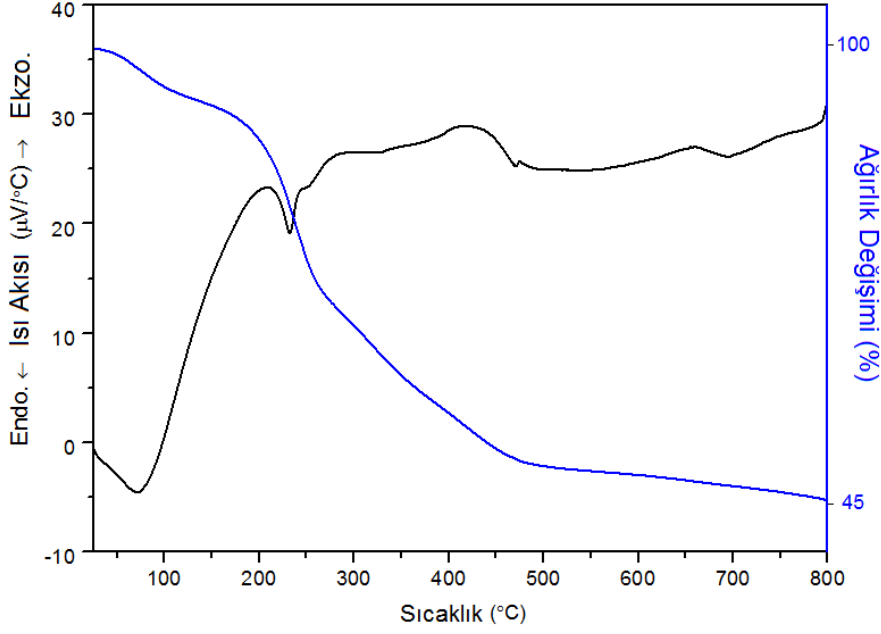
Şekil 4.31:SOL1-T-550N numunesinin XRD sonucu.

Numunede vanadyum oksit (V_6O_{13}) fazına ait pikler görülmüştür (ICDD kart no: 00-027-1318). Bunun yanında V_2O_5 fazına ait pikler de tespit edilmiştir (ICDD kart no: 01-077-2418).

4.3 Vanadyum Oksi Asetilasetonat Başlangıç Malzemesi ile Hazırlanan Numuneler

4.3.1 SOL-2 numunesinin ısı karakterizasyonu

Toz formuna getirilen numuneye farklı sıcaklıklarda uygulanacak ısıtılma işlemi öncesinde, numunenin ısı karakterizasyonu TG-DTA analizi ile gerçekleştirilmiştir. Numune 10K/dk ısıtılma hızı ile 800 °C’ye kadar ısıtılmıştır (Şekil 4.32).

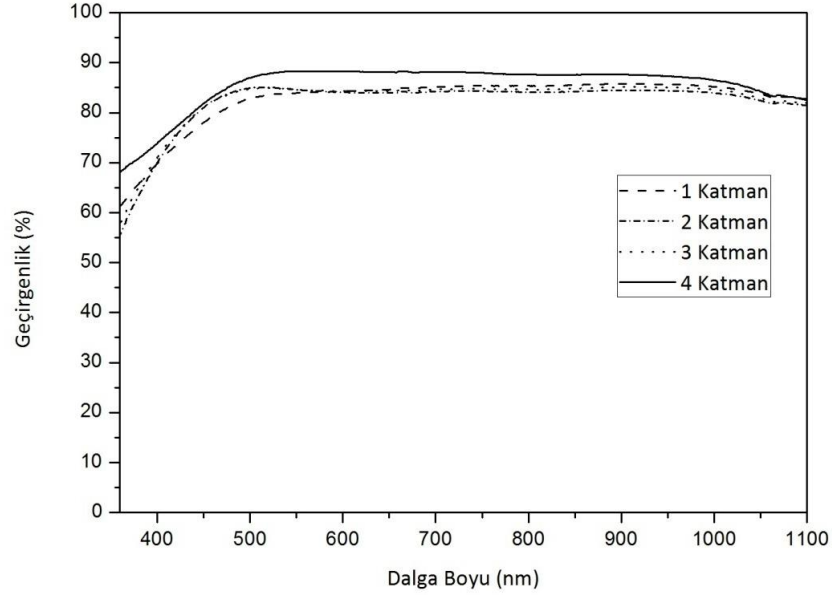


Şekil 4.32:SOL-2 TG-DTA sonucu.

Isıl analizi gerçekleştirilen vanadyum oksit asetilasetonat başlangıç malzemesi ile hazırlanan çözeltiye (SOL-2) ait, pik sıcaklıkları 474 °C ve 658 °C olan iki ekzotermik reaksiyon gözlemlenmiştir. Termogramda endotermik reaksiyondan görüldüğü üzere çözeltide bulunan alkol yaklaşık 100 °C’de uzaklaşmaktadır. Ağırlık kaybının yaklaşık 490 °C’den itibaren neredeyse tamamlanmış olması, 474 °C’de bir ekzotermik pik gözlemlenmesi sebebiyle bu numuneler için 500 °C ve üzeri bir sıcaklığın ısıtma işlem sıcaklığı olarak belirlenmesine karar verilmiştir.

4.3.2 SOL-2 ince film numunelerinin optik karakterizasyonu

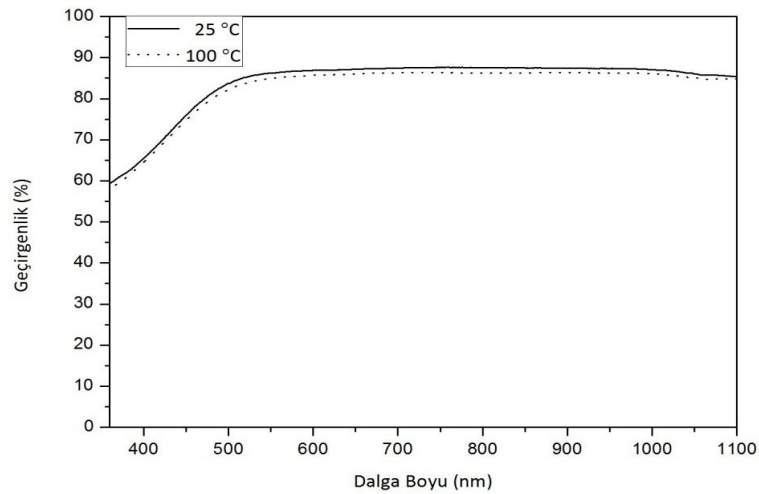
İnce film kaplamada termokromik özellik etkisinin gözlemlenebilirliğini arttırmak amacı ile numunelere çok katmanlı kaplama yapılmasına karar verilmiştir. Bu sebeple SOL-2 numunesinin katman kalınlığının görünür bölge geçirgenliğine etkisi UV-Vis spektrofotometrik analiz ile incelenmiş ve Şekil 4.33’te farklı katmanlı ince film numunelerin geçirgenlik değerleri karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.



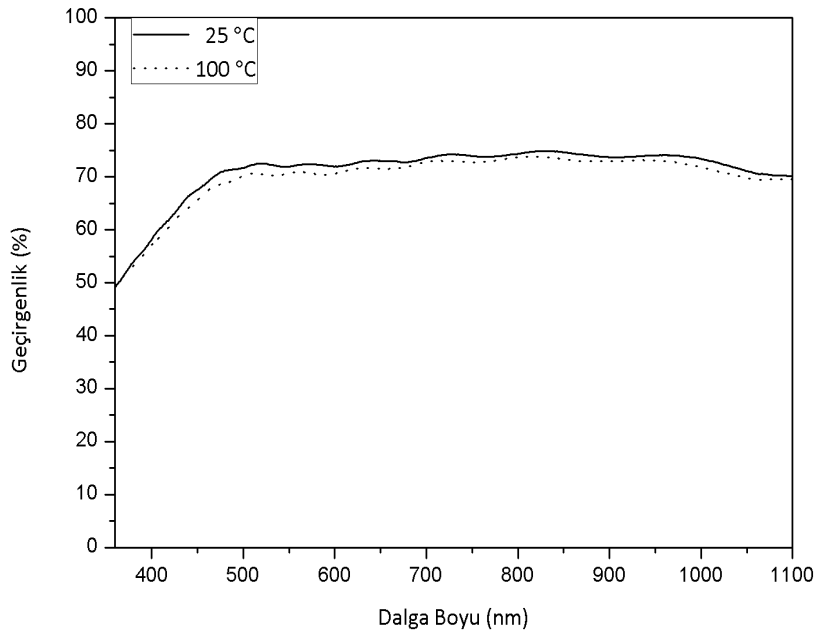
Şekil 4.33:SOL-2 ısıt işlem öncesi farklı katmanlı ince film numunelerin UV-Vis analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimleri.

Katman sayısının artması, geçirgenlik değerlerinde önemli ölçüde bir düşüşe yol açmamıştır. Bu sebeple ve termokromik etkinin daha etkin biçimde gözlemlenebilmesi amacı ile tüm numunelerde 4 katman kaplama çalışması planlanmıştır.

Isıl işlem öncesi sıcaklık etkisi ile geçirgenlik davranışlarını belirlemek amacı ile ince film kaplı numunelere UV-Vis spektrofotometrik analizi yapılmış, SiO₂ ara katman içeren ve içermeyen numunelerin, 25 °C ve 100 °C’de geçirgenlik değerleri ölçülmüştür (Şekil 4.34, Şekil 4.35).



Şekil 4.34:SOL-2 ısıt işlem öncesi UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.

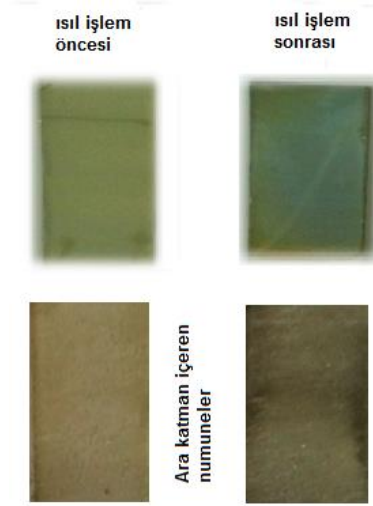


Şekil 4.35:SOL-2S ısıtılma işlem öncesi UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.

SiO₂ ara katman içeren numunelerin geçirgenlik değerlerinin, ara katman içermeyen numunelere göre daha düşük olduğu, Şekil 4.33 ve Şekil 4.34'te görülmektedir. Sıcaklık, 25 °C'den 100 °C'ye çıkarıldığında numunelerin geçirgenlik değerlerinde düşüş gözlemlenmiş ancak analizin yapıldığı dalga boyu aralığındaki karakteristik geçirgenlik eğrilerinde önemli bir değişim olmadığı belirlenmiştir.

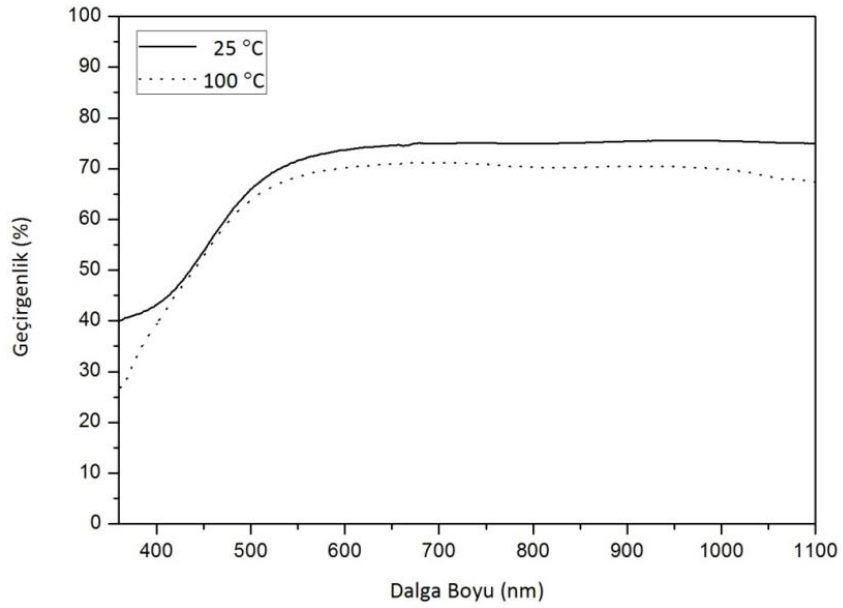
Isıl işlem görmüş VO(acac)₂ başlangıç malzemesi ile üretilen ince film numunelerin spektrofotometrik analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler hem ara katmanlı hem de ara katmansız numunelere uygulanmıştır. Böylece, VO₂ fazında sıcaklık etkisi ile yakın kızıl ötesi bölgede geçirgenlik değerlerinde beklenen düşüşün, numunelerde gözlenip gözlenmediği incelenmiştir.

Bununla beraber Şekil 4.36'da ısıtılma işlem öncesi ve sonrası SOL-2 numuneleri görülmektedir.

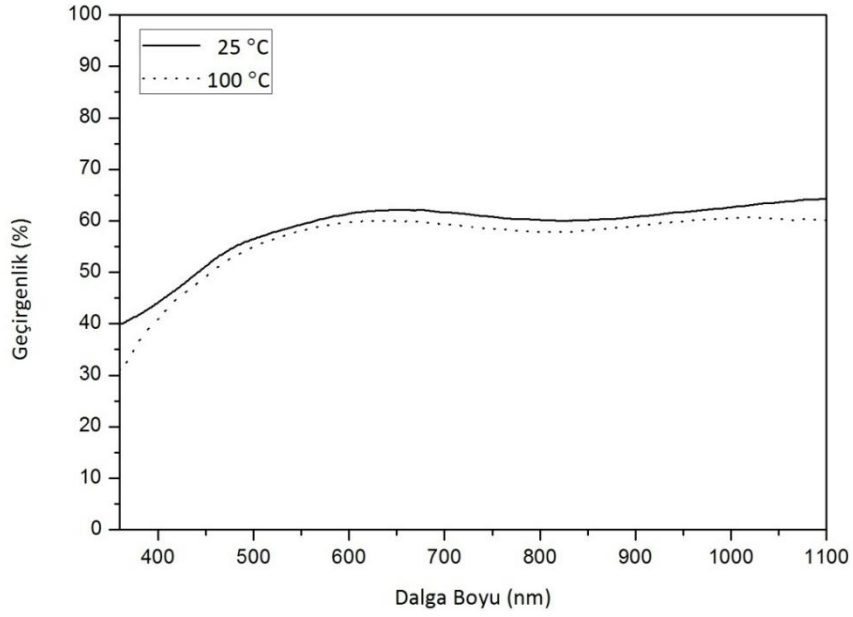


Şekil 4.36:SOL-2 ince film numuneleri.

Şekil 4.37 ve Şekil 4.38’de, 500 °C’de, 1 saat süre ile, Ar/H₂ (%5) atmosferi altında ısıtılma tabi tutulan numunelerin sıcaklığa ve dalga boyuna bağlı geçirgenlik değerleri verilmiştir.



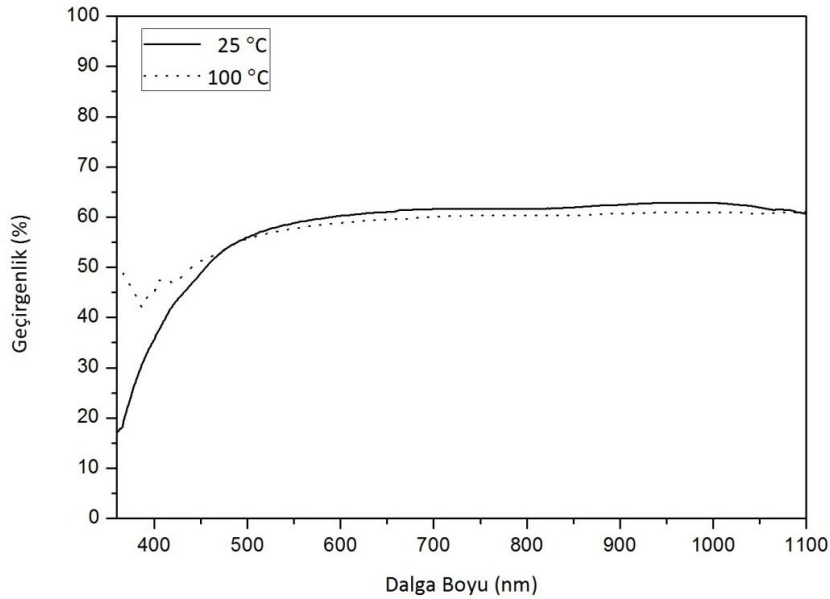
Şekil 4.37:SOL2-500-1sa.-H₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.



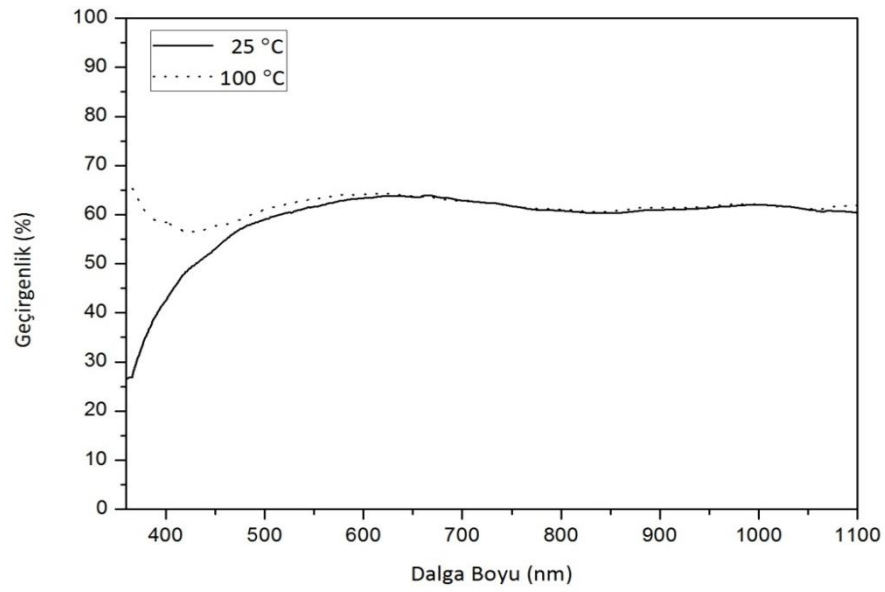
Şekil 4.38:SOL2-S-500-1sa.-H₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.

500 °C’de, 1 saat süre ile Ar/H₂ (%5) atmosferi altında gerçekleştirilen ısıtım işlem sonucunda SOL-2 numunelerinin her ikisinde de, sıcaklık 25 °C’den 100 °C’ye çıkarıldığında 1000-1100 nm dalga boyu arasında geçirgenlikte düşüş olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.39 ve Şekil 4.40’da, 500 °C’de, 1 saat, N₂ atmosferi altında ısıtım işlem gören numunelerin sıcaklığa ve dalga boyuna bağlı geçirgenlik değerleri verilmiştir.



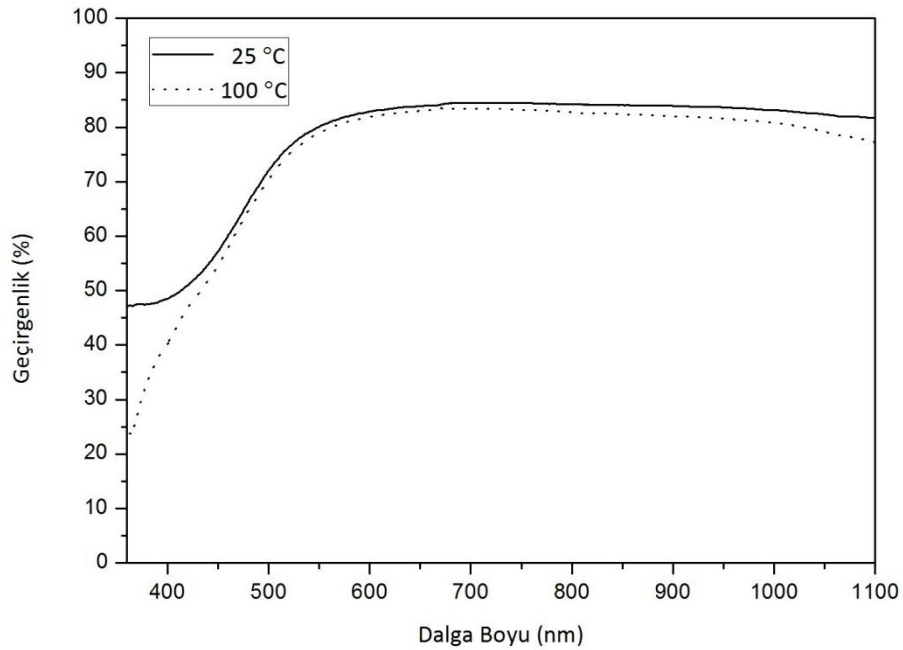
Şekil 4.39:SOL2 -500-1sa.-N₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.



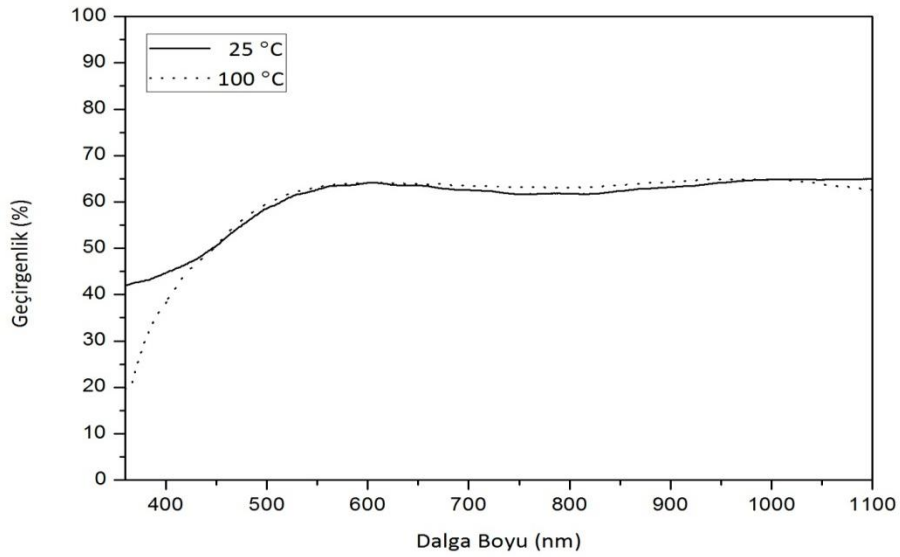
Şekil 4.40:SOL2-S -500-1sa.-N₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.

Gerçekleştirilen ısıtıl işlem sonucunda SOL-2 numunelerinin her ikisinde de yakın kızıl ötesi bölgede sıcaklık etkisi ile optik özelliklerde değişim gözlemlenmemiştir.

500 °C’de, 2 saat süre ile, Ar/H₂ (%5) atmosferi altında ısıtıl işlem gören numunelerin sıcaklığa ve dalga boyuna bağlı geçirgenlik değerleri Şekil 4.41 ve Şekil 4.42’de verilmiştir.



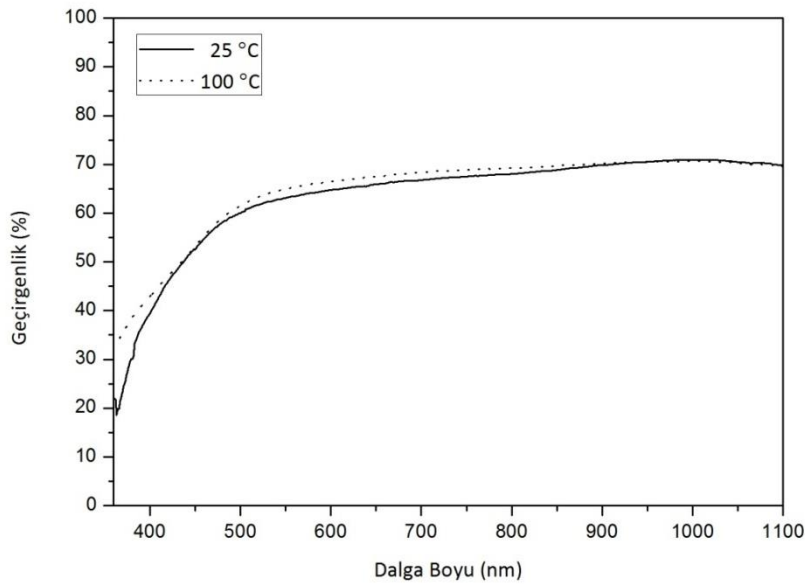
Şekil 4.41:SOL2-500-2sa.-H₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.



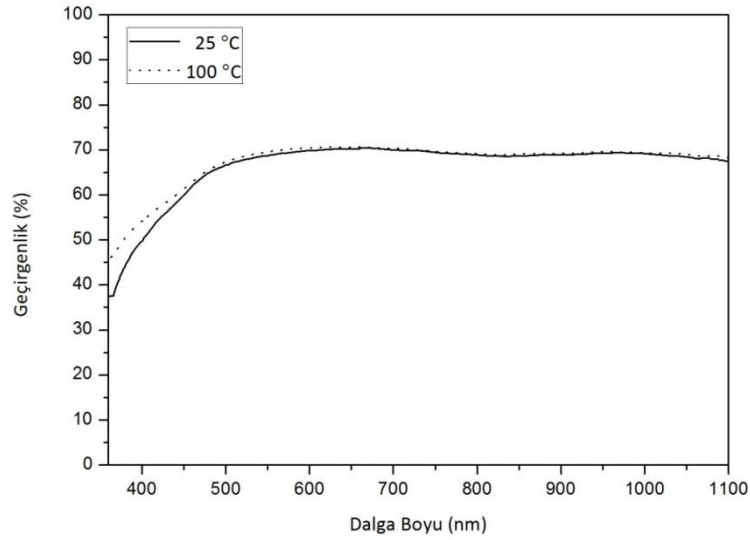
Şekil 4.42:SOL2-S-500-2sa.-H₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.

500 °C’de, 2 saat, Ar/H₂ (%5) atmosferi altında gerçekleştirilen ısıtıl işlem sonucunda SOL-2 numunelerinin her ikisinde de, sıcaklık 25 °C’ den 100 °C’ye çıkarıldığında 1000-1100 nm dalga boyu aralığında geçirgenlik değerlerinde az oranda olmakla beraber bir düşüşün olduğu gözlemlenmiştir.

Şekil 4.43 ve Şekil 4.44’te, 500 °C’de, 2 saat, N₂ atmosferinde ısıtıl işleme tabi tutulan numunelerin sıcaklığa ve dalga boyuna bağlı geçirgenlik değerleri verilmiştir.



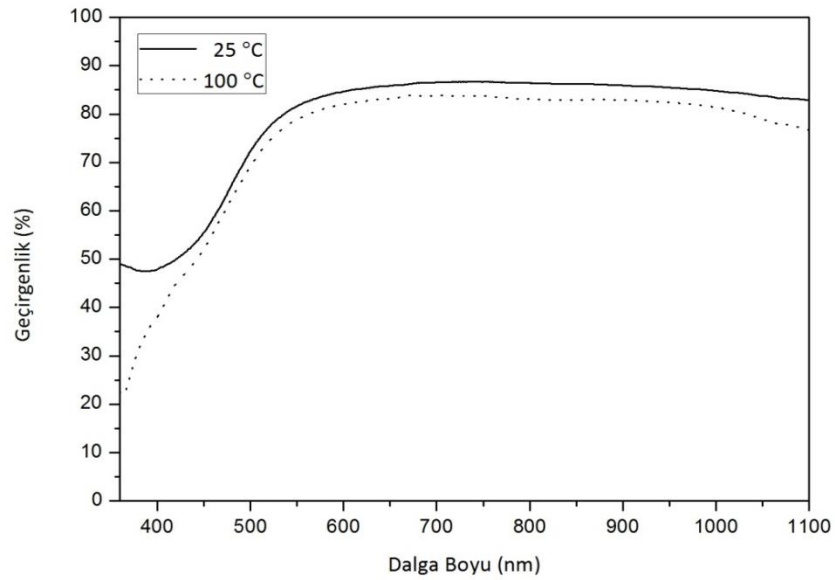
Şekil 4.43:SOL2-500-2sa.-N₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.



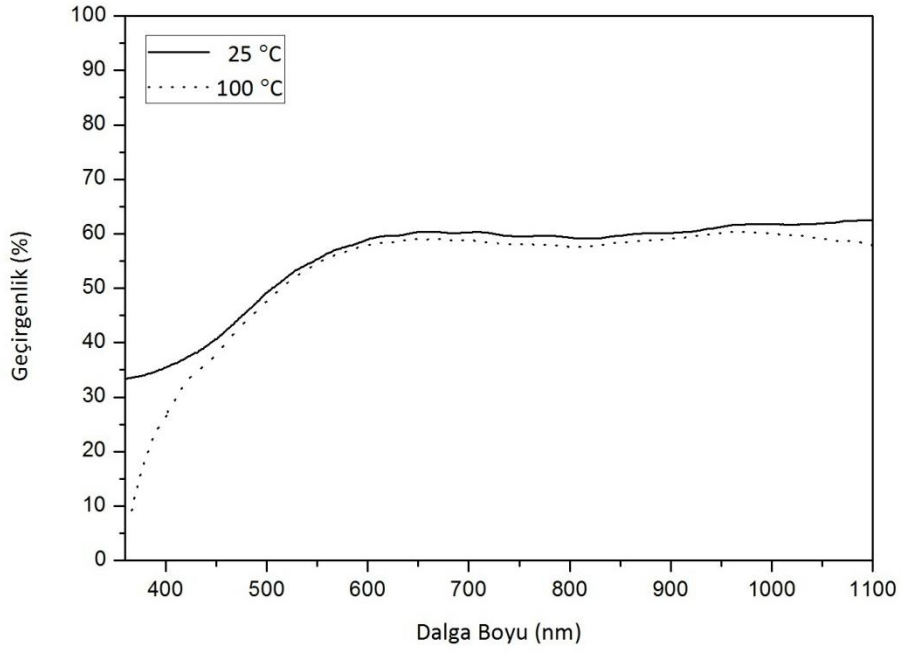
Şekil 4.44:SOL2-S-500-2sa.-N₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.

Uygulanan işlem sonrasında SOL-2 numunelerinin her ikisinde de yakın kızıl ötesi bölgede sıcaklık etkisi ile optik özelliklerde bir değişim belirlenmemiştir.

Şekil 4.45 ve Şekil 4.46’da, 550 °C’de, 1 saat, Ar/H₂ (%5) atmosferi altında ısıtıl işlem uygulanan SOL-2 numunelerinin sıcaklığa ve dalga boyuna bağlı geçirgenlik değerleri görülmektedir.



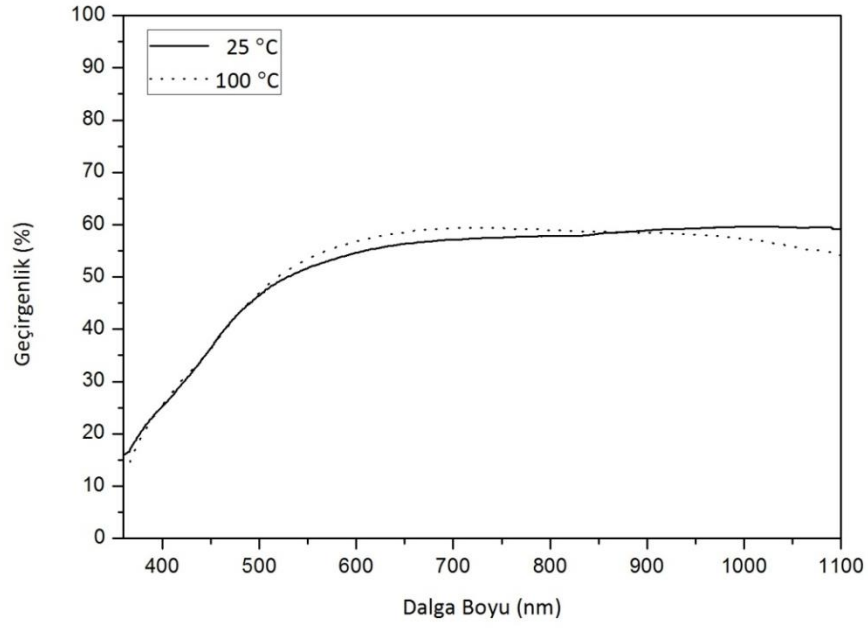
Şekil 4.45:SOL2 -550-1sa.-H₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.



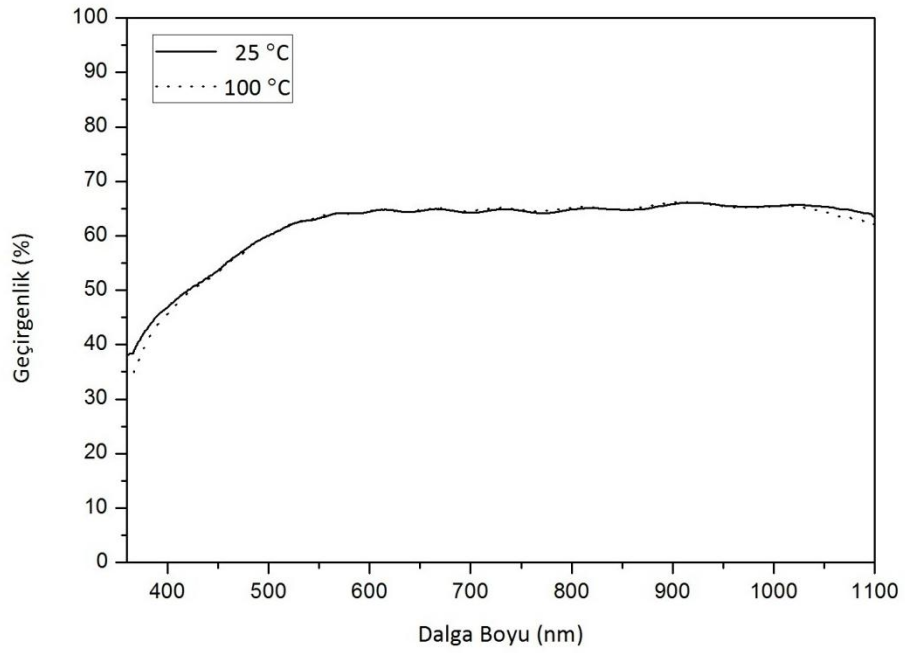
Şekil 4.46: SOL2-S-550-1sa.-H₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.

Ara katman içeren ve içermeyen cam altlıklar üzerine kaplanan SOL-2 numunelerin her ikisinde de, sıcaklık 25 °C'den 100 °C'ye çıkarıldığında, 1000-1100 nm dalga boyu aralığında geçirgenlik değerlerinde belirgin bir düşüş gözlemlenmiştir.

Şekil 4.47 ve Şekil 4.48'de, 550 °C'de, 1 saat, N₂ atmosferi altında ısıtılma işlemi uygulanmış numunelerin sıcaklığa ve dalga boyuna bağlı geçirgenlik değerleri verilmiştir.



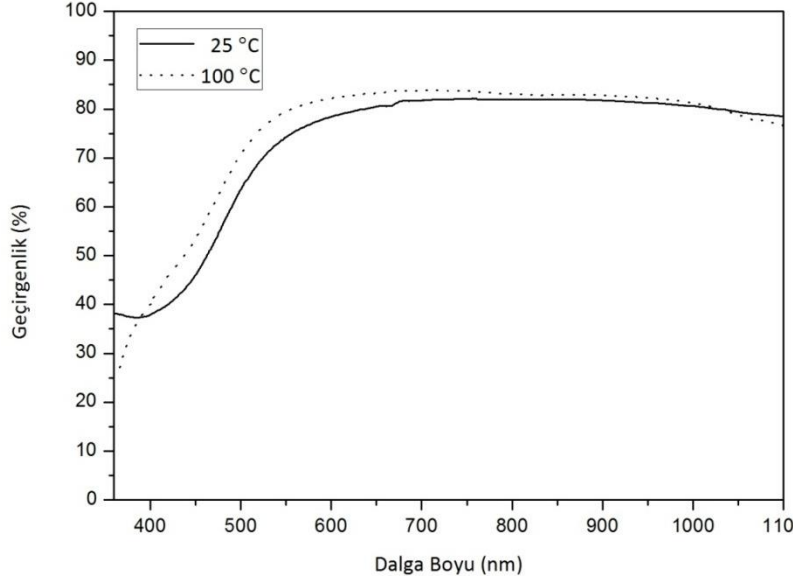
Şekil 4.47:SOL2-550-1sa.-N₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.



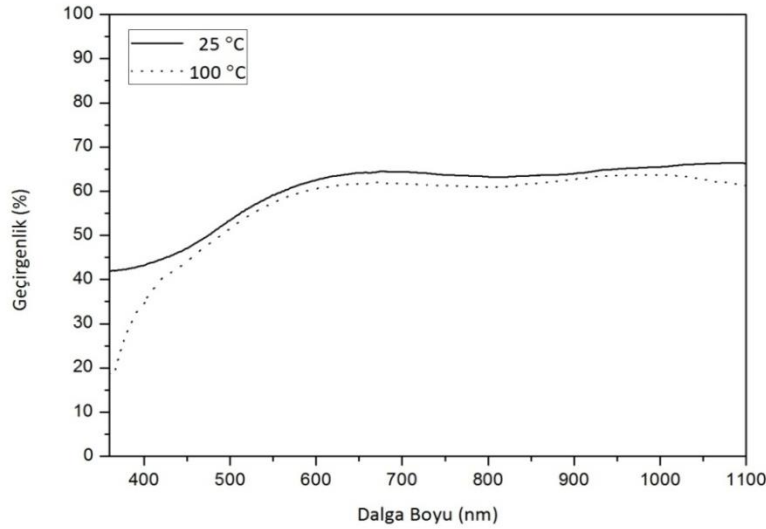
Şekil 4.48:SOL2-S-550-1sa.-N₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.

550 °C’de, 1 saat, Ar/H₂ (%5) atmosferi altında gerçekleştirilen ısıtım işlem sonucunda, sıcaklık 25 °C’den 100 °C’ye çıkarıldığında, ara katman içermeyen numunede 875-1100 nm arasında geçirgenlik değerlerinde önemli bir düşüş belirlenmiştir. Yine aynı koşullarda ara katman içeren numunede, 1000-1100 nm arasında, geçirgenlik değerlerinde az miktarda düşüş gözlemlenmektedir.

Şekil 4.49 ve Şekil 4.50’de, 550 °C’de, 2 saat, Ar/H₂ (%5) atmosferi altında ısıtılma tabi tutulan numunelerin sıcaklığa ve dalga boyuna bağlı geçirgenlik değerleri görülmektedir.



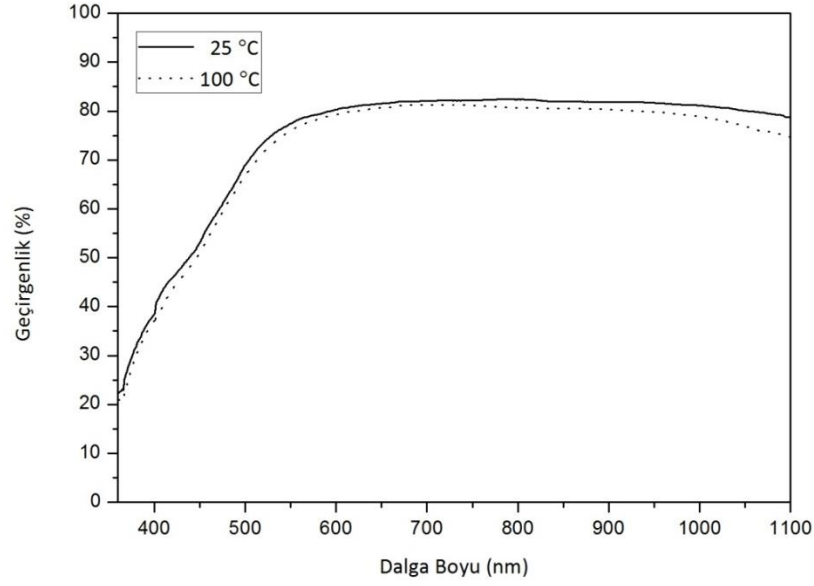
Şekil 4.49:SOL2-550-2sa.-H₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.



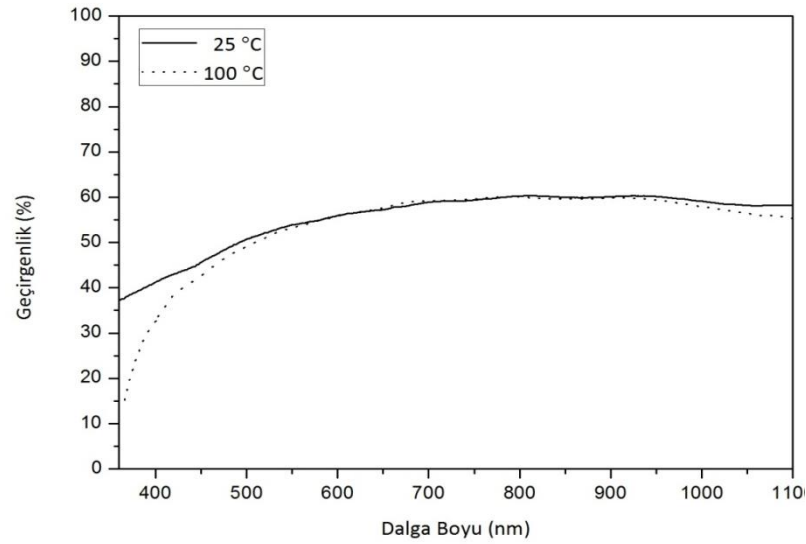
Şekil 4.50:SOL2-S-550-2sa.-H₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.

Ara katman içeren numunede sıcaklık artışı ile 1000-1100 nm dalga boyu arasında geçirgenlikte düşüş belirlenmiştir.

Şekil 4.51 ve Şekil 4.52’de, 550 °C’de, 2 saat, N₂ atmosferinde ısıtılma işlemi gören numunelerin sıcaklığa ve dalga boyuna bağlı geçirgenlik değerleri görülmektedir.



Şekil 4.51:SOL2-550-2sa.-N₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.



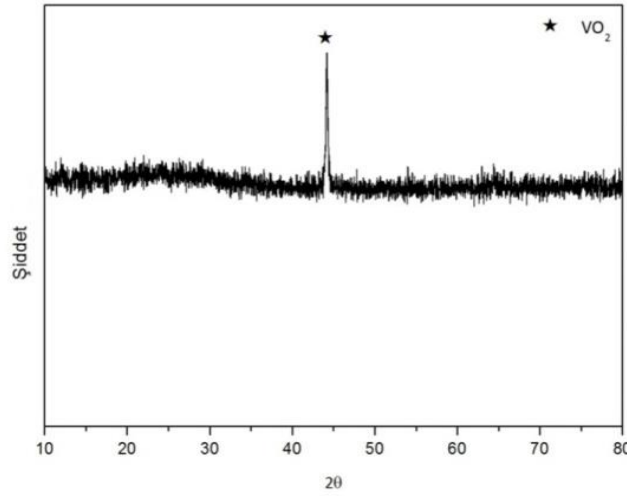
Şekil 4.52:SOL2-S-550-2sa.-N₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.

Ara katman içeren ve içermeyen numunelerde 1000-1100 nm dalga boyu arasında geçirgenlikte az miktarda bir düşüşün olduğu gözlemlenmiştir.

4.3.3 SOL-2 ince film numunelerinin faz karakterizasyonu

VO(acac)₂ başlangıç malzemesi ile üretilen SOL-2 ince film kaplı numunelerden seçilen bazı numunelere faz analizi uygulanmıştır. İkişer saat süre ısıtıl işlem gören numuneler: 550 °C sıcaklıkta Ar/H₂ (%5) ve 550 °C sıcaklıkta N₂ atmosferi altında ısıtıl işlem uygulanan numunelerdir.

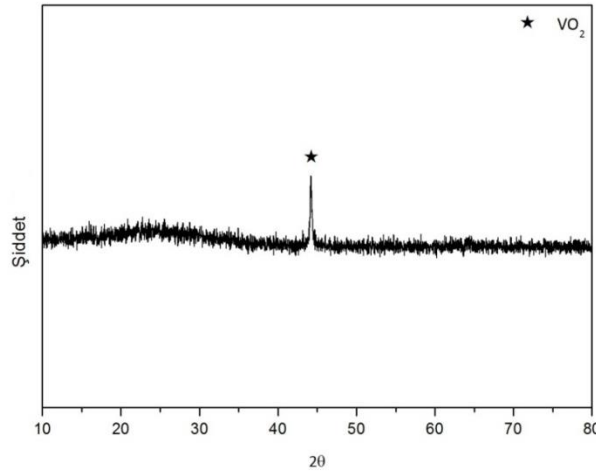
Şekil 4.53'te, 550 °C sıcaklıkta, Ar/H₂ (%5) atmosferi altında 2 saat ısıtıl işlem görmüş numunenin ince film XRD analizi verilmiştir.



Şekil 4.53:SOL2-550-2sa.-H₂ numunesinin ince film XRD sonucu.

2θ açısı 44°'de bir pik belirlenen numunede, bu pikin vanadyum dioksit (VO₂) fazına ait olduğu (ICDD kart no: 03-065-2358) tespit edilmiştir.

Şekil 4.54'te, 550 °C sıcaklıkta, N₂ atmosferi altında 2 saat ısıtıl işlem görmüş numunenin ince film XRD analizi görülmektedir.

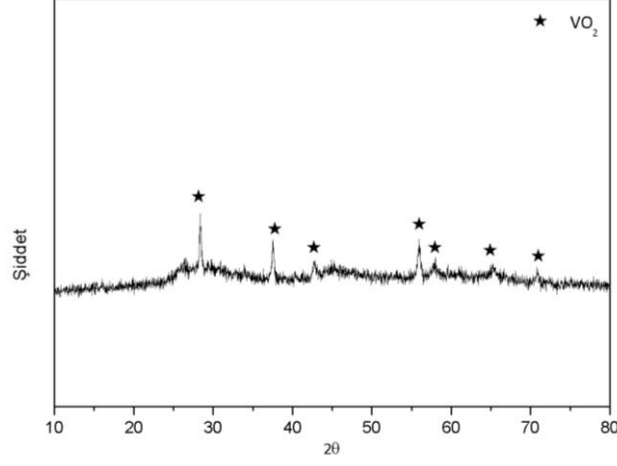


Şekil 4.54:SOL2-550-2sa.-N₂ numunesinin ince film XRD sonucu.

Bu numunede de 44°'de vanadyum dioksit (VO₂) fazına ait olduğu (ICDD kart no: 03-065-2358) belirlenen bir pik gözlemlenmektedir.

4.3.4 SOL-2 toz numunelerinin faz karakterizasyonu

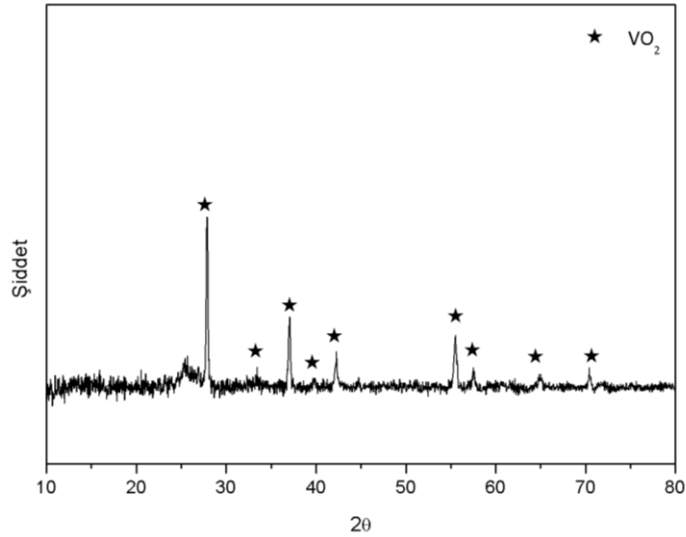
500 °C’de, 2 saat Ar/H₂ (%5) atmosferi altında ısıtıl işlem uygulanan toz formdaki numunenin XRD analiz sonucu Şekil 4.55’te görülmektedir.



Şekil 4.55: SOL2-T-500H numunesinin XRD sonucu.

Numunede monoklinik VO₂ fazına ait pikler tespit edilmiştir. (ICDD kart no: 03-065-2358).

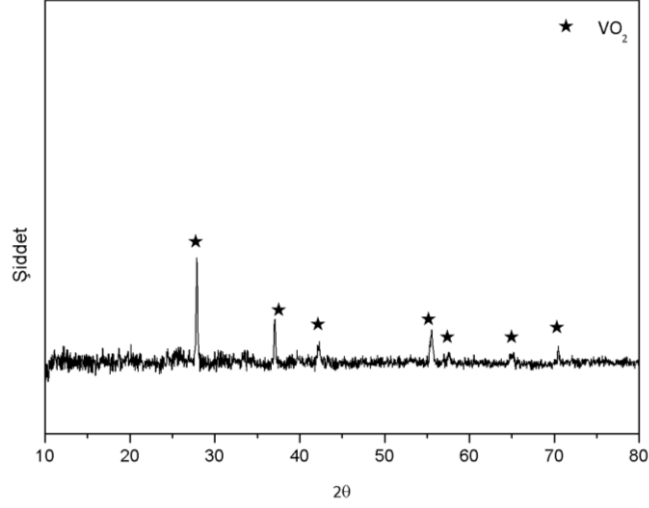
Şekil 4.56’da, 500 °C’de, 2 saat N₂ atmosferi altında ısıtıl işlem tabi tutulan toz numunenin XRD analiz sonucu görülmektedir.



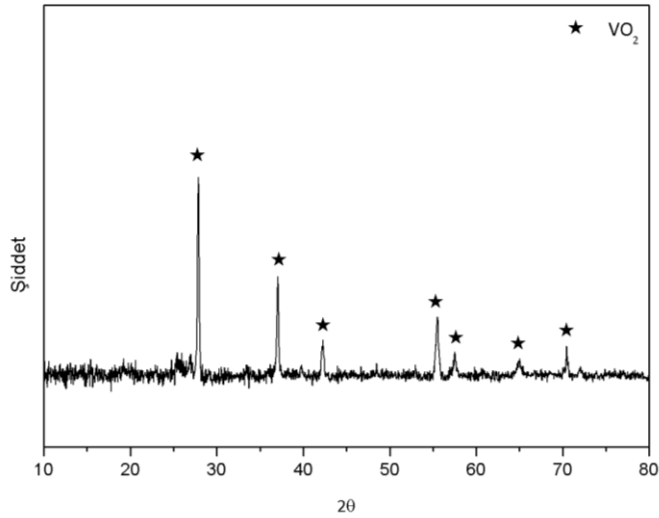
Şekil 4.56: SOL2-T-500N numunesinin XRD sonucu.

Bu numunede de monoklinik VO₂ fazına ait pikler görülmektedir (ICDD kart no: 03-065-2358).

Şekil 4.57’de, 550 °C’de, 2 saat süre ile Ar/H₂ (%5) atmosferi altında ve Şekil 4.58’de 550 °C’de, 2 saat süre ile N₂ atmosferi altında ısıtıl işlem uygulanan toz formda numunelere ait XRD analiz sonuçları görülmektedir.



Şekil 4.57:SOL2-T-550H numunesinin XRD sonucu.



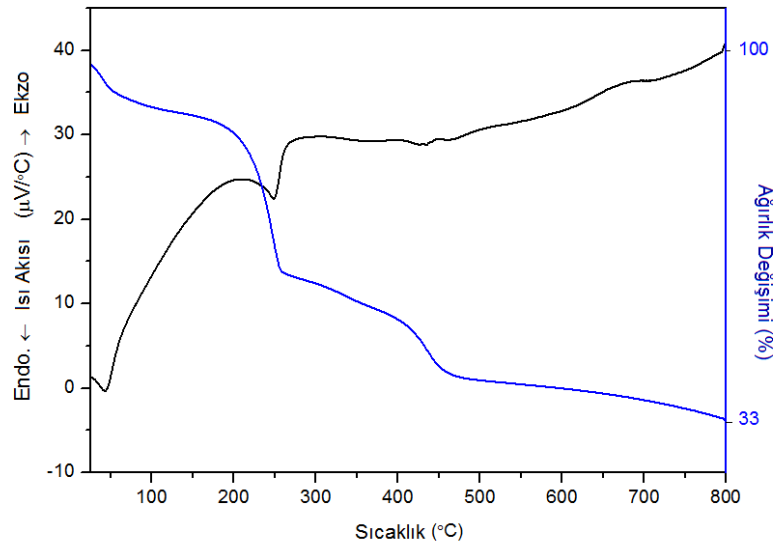
Şekil 4.58:SOL2-T-550N numunesinin XRD sonucu.

Her iki numunede de monoklinik VO₂ fazına olduğu tespit edilen pikler gözlemlenmiştir (ICDD kart no: 03-065-2358).

4.4 Vanadyum Oksi Asetilasetonat Başlangıç Malzemesi ve Polivinilpirolidon ile Hazırlanan Numuneler

4.4.1 SOL-3 numunesinin ısı karakterizasyonu

SOL-3 numunelerine uygulanacak ısı işlemler öncesinde, toz formdaki numunelere TG-DTA analizi ile ısı karakterizasyon yapılmıştır. Numune 10K/dk ısıtma hızı ile 800 °C ye kadar ısıtılmıştır. Numuneye ait termogram Şekil 4.59’da görülmektedir.

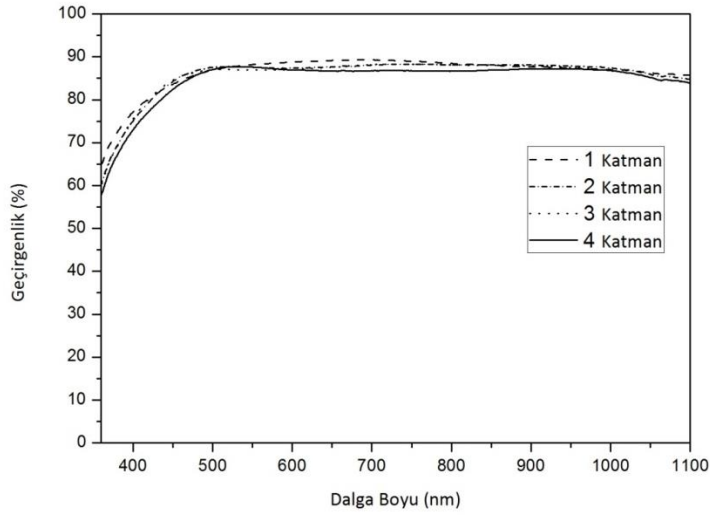


Şekil 4.59: SOL-3 TG-DTA sonucu.

Başlangıç malzemesi olarak vanadyum oksit asetilasetonat kullanılan ve PVP ile katkılandırılan çözeltinin (SOL-3) ısı analizi gerçekleştirildiğinde pik sıcaklıkları 398 °C (Onset sıcaklığı: 380 °C), 449 °C (Onset sıcaklığı: 425 °C) ve 691 °C (Onset sıcaklığı tespit edilememiştir.) olan üç ekzotermik reaksiyon gözlemlenmiştir. Ağırlık kaybının yaklaşık 450 °C’den itibaren oldukça azalması ve bu sıcaklığın altında iki ekzotermik reaksiyon gözlemlenmesi sebebi ile bu numunelere uygulanacak ısı işlem sıcaklığının 500 °C ve üzerinde olması gerektiği belirlenmiştir.

4.4.2 SOL-3 ince film numunelerinin optik karakterizasyonu

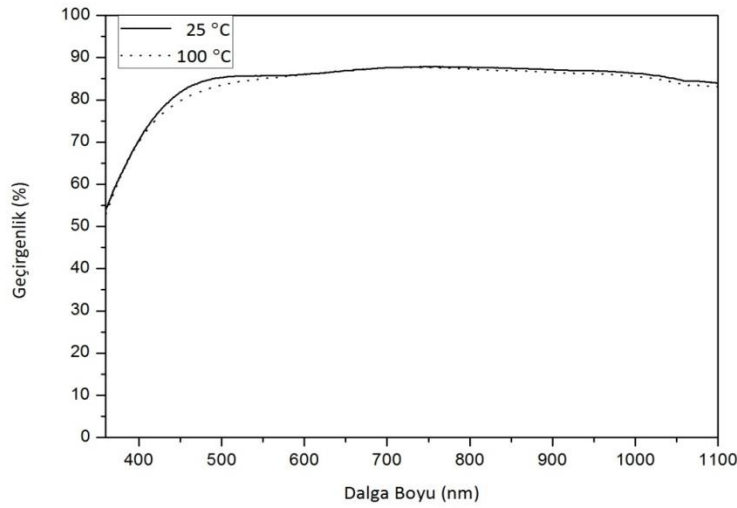
Katman kalınlığının görünür bölge geçirgenliğine etkisi UV-Vis spektrofotometrik analiz ile incelenmiş ve Şekil 4.60’da ince film numunelerin, katman kalınlığı değişimi ile geçirgenliklerindeki değişim karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.



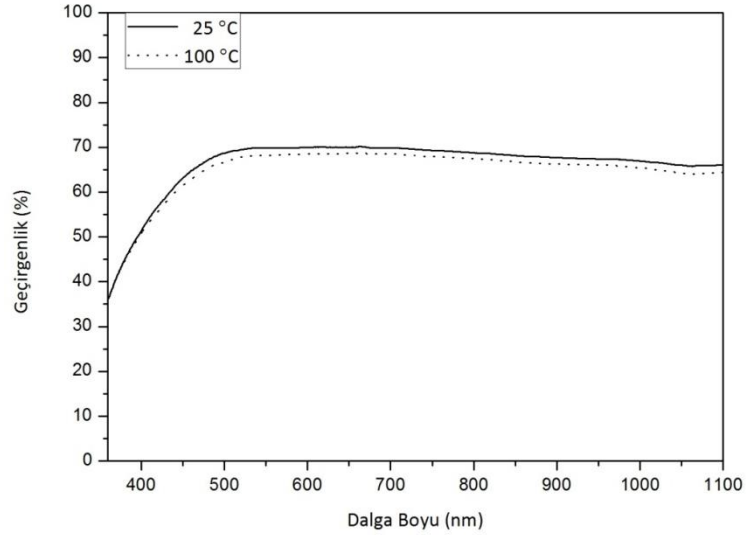
Şekil 4.60:SOL-3 ısıt işlem öncesi farklı katmanlı ince film numunelerin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değışimleri.

Katman sayısının geçirgenlik değerlerini önemli ölçüde azaltmadığı gözlemlenmiş ve SOL-3 numunelerinde de 4 katman kaplama çalışılmasına karar verilmiştir.

Şekil 4.61 ve Şekil 4.62’de görüldüğü üzere ısıt işlem uygulanmamış SiO₂ ara katman içeren ve içermeyen numunelere, 25 °C ve 100 °C’de UV-Vis spektroskopik analizleri uygulanmıştır.



Şekil 4.61:SOL-3 Isıt işlem öncesi UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değışimi.

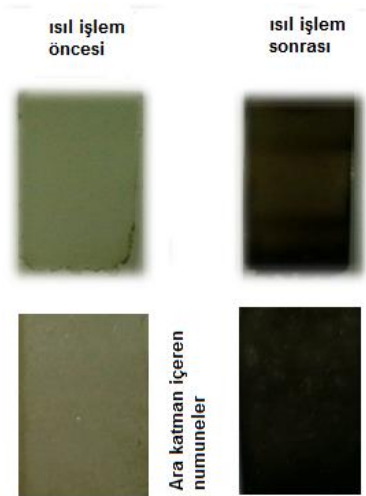


Şekil 4.62:SOL-3S Isıl işlem öncesi UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.

Ara katman etkisi ile geçirgenlik değerlerinin düştüğü gözlemlenmekle beraber numunelerin UV-Vis spektroskopik analizlerinin gerçekleştirildiği dalga boyu aralığında gösterdiği karakteristik geçirgenlik eğrilerinde herhangi bir değişim belirlenmemiştir.

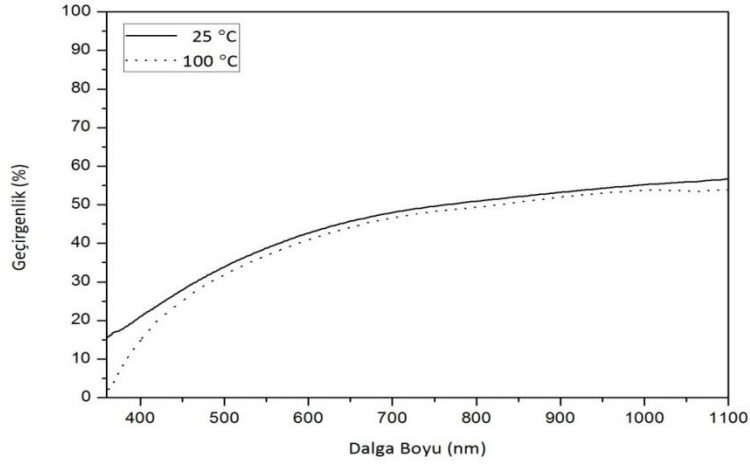
Farklı sıcaklık ve sürelerde ısıl işlem uygulanmış ince film numunelere yakın kızılötesi optik davranışlarının incelenmesi amacı ile spektrofotometrik analizler uygulanmıştır.

SOL-3 ince film numunelerinin ısıl işlem öncesi ve sonrası görüntüleri Şekil 4.63'te verilmiştir.

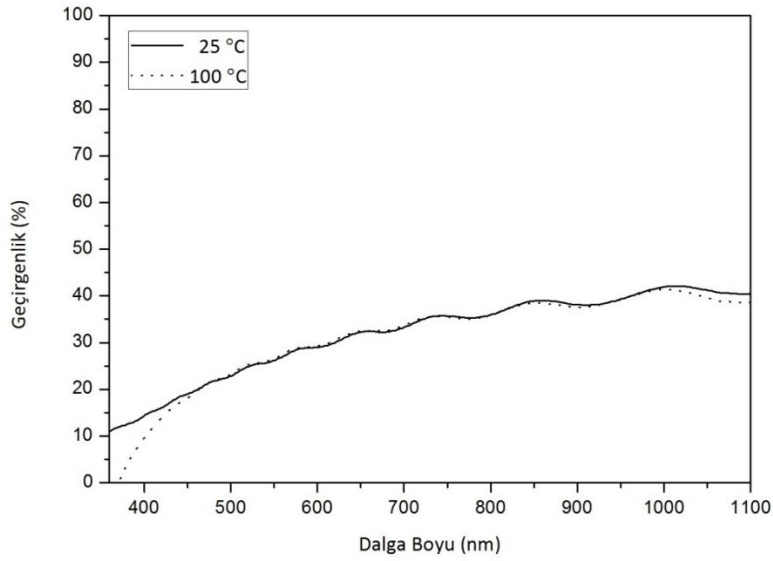


Şekil 4.63:SOL-3 ince film numuneleri.

500 °C’de, 1 saat, Ar/H₂ (%5) atmosferinde ısıl işleme tabi tutulan numunelerin geçirgenlik değerleri Şekil 4.64 ve Şekil 4.65’te görülmektedir.



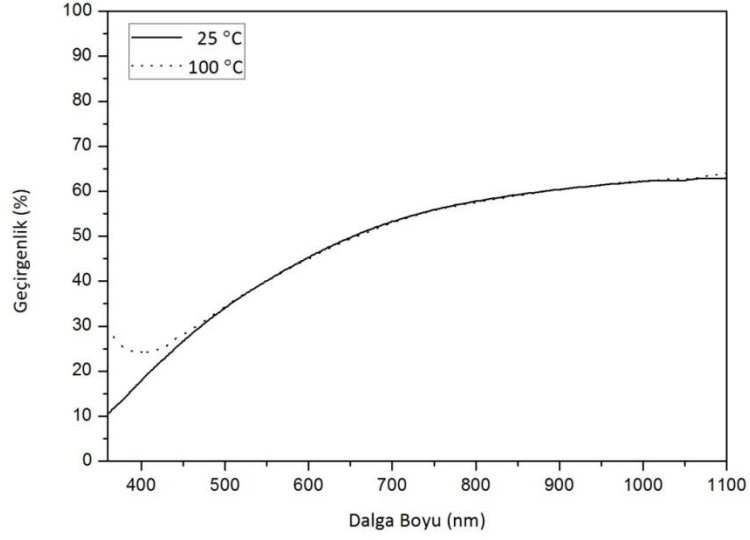
Şekil 4.64:SOL3-500-1sa.-H₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.



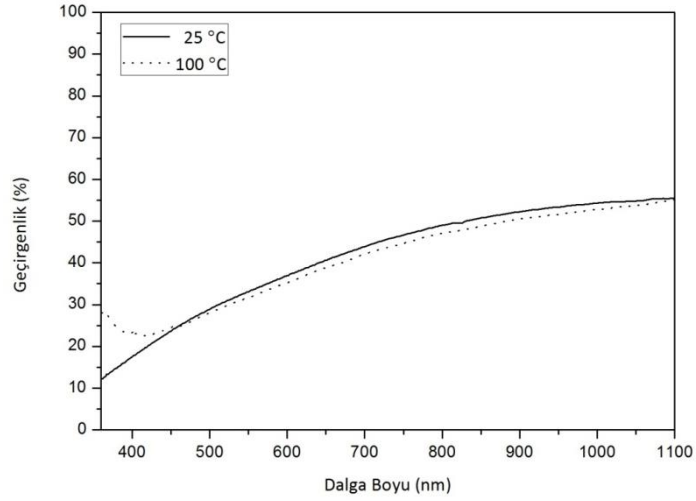
Şekil 4.65:SOL3-S-500-1sa.-H₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.

Sıcaklık 25 °C’den 100 °C’ye çıkarıldığında, yakın kızılötesi bölgede numunelerin optik özelliklerde herhangi bir değişim gözlemlenmemiştir.

500 °C’de, 1 saat, N₂ atmosferi altında ısıl işlem gören numunelerin sıcaklığa ve dalga boyuna bağlı geçirgenlik değerleri Şekil 4.66 ve Şekil 4.67’de verilmiştir.



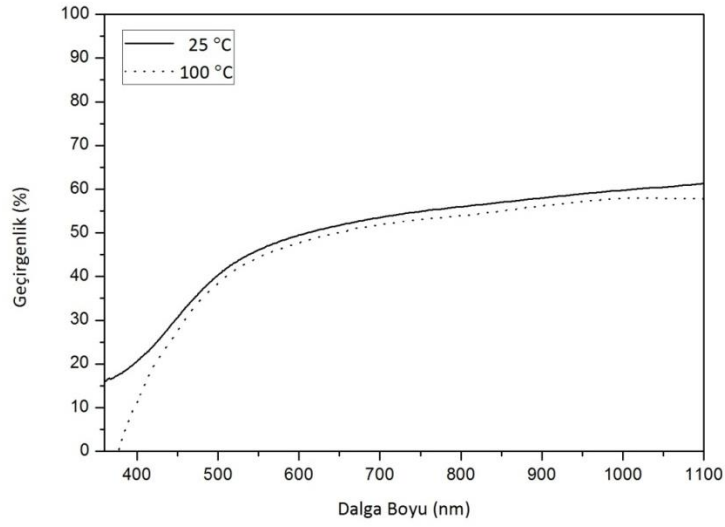
Şekil 4.66:SOL3 -500-1sa.-N₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.



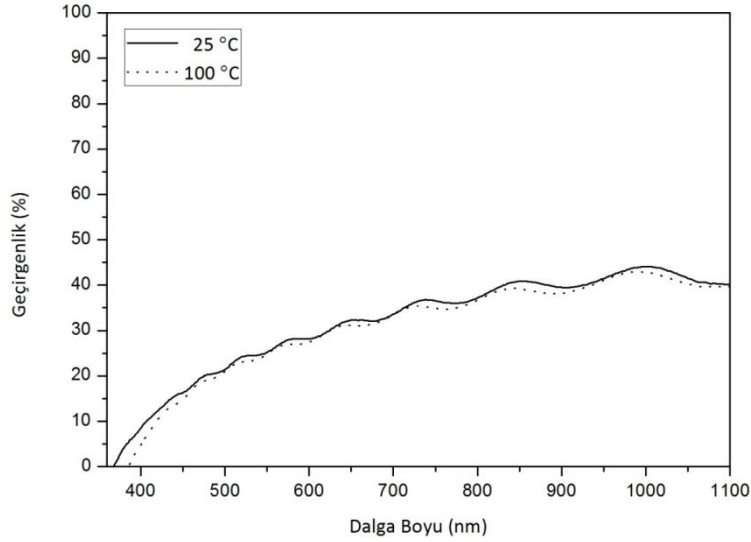
Şekil 4.67:SOL3-S -500-1sa.-N₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.

Sıcaklık 25 °C'den 100 °C'ye çıkarıldığında numunelerin optik özelliklerde herhangi bir değişim tespit edilmemiştir.

Isıl işlem koşulu, 500 °C, 2 saat, Ar/H₂ (%5) atmosferi olan numunelerin sıcaklığa ve dalga boyuna bağlı geçirgenlik değerleri Şekil 4.68 ve Şekil 4.69'da verilmiştir.



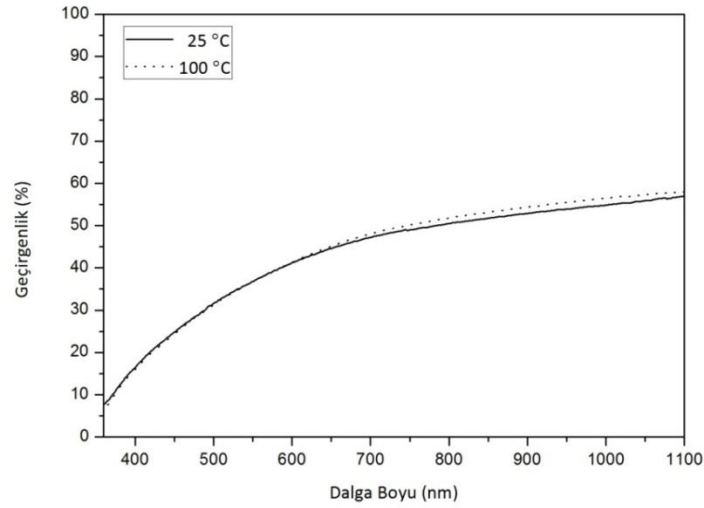
Şekil 4.68:SOL3-500-2sa.-H₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.



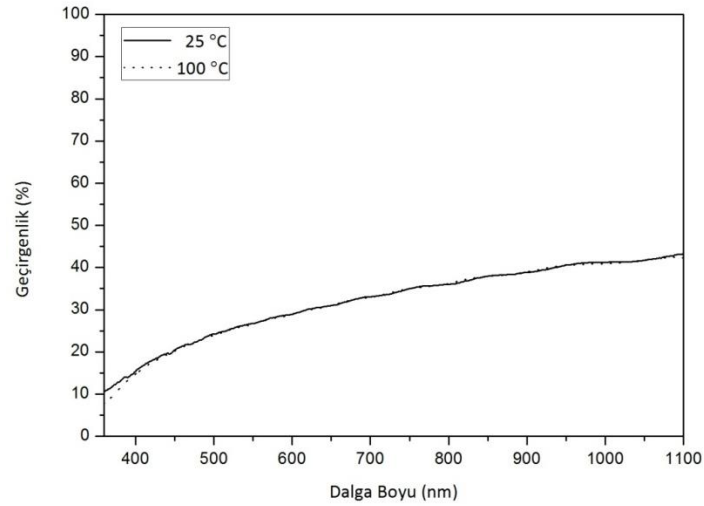
Şekil 4.69:SOL3-S-500-2sa.-H₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.

Numunelerin optik özellikleri sıcaklık 25 °C'den 100 °C'ye çıkarıldığında değişmemiştir.

Şekil 4.70 ve Şekil 4.71'de, ısıtılma koşulu 500 °C, 2 saat, N₂ atmosferi olan numunelerin sıcaklığa ve dalga boyuna bağlı geçirgenlik değerleri görülmektedir.



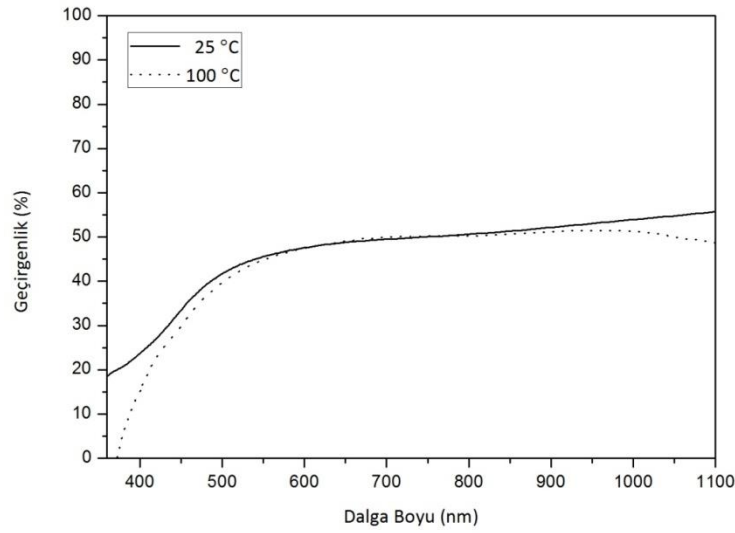
Şekil 4.70:SOL3-500-2sa.-N₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.



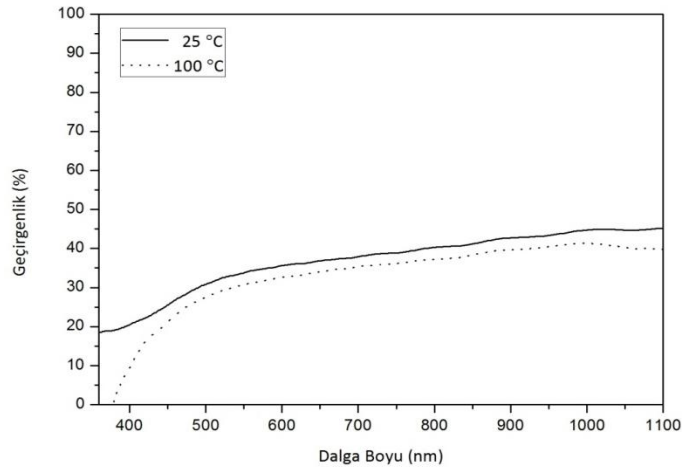
Şekil 4.71:SOL3-S-500-2sa.-N₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.

Numunelerde sıcaklık etkisi ile herhangi bir optik özellik değişimi gözlemlenmemiştir.

550 °C’de, 1 saat, Ar/H₂ (%5) atmosferinde ısıl işlem gören numunelerin sıcaklığa ve dalga boyuna bağlı geçirgenlik değerleri Şekil 4.72 ve Şekil 4.73’te verilmiştir.



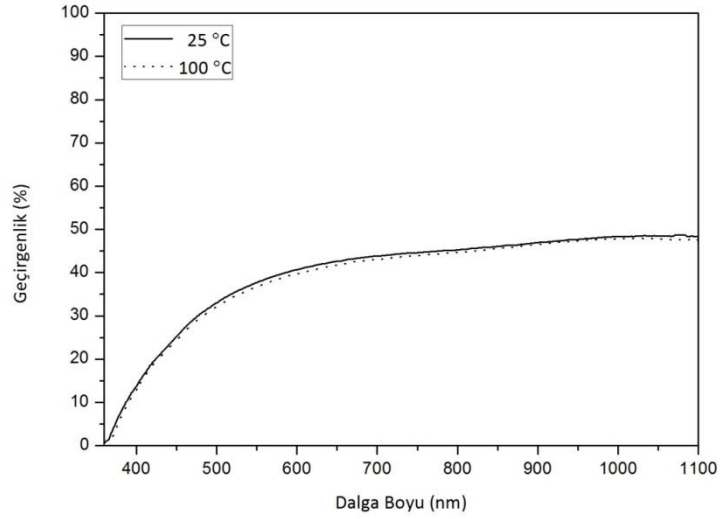
Şekil 4.72:SOL3-550-1sa.-H₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.



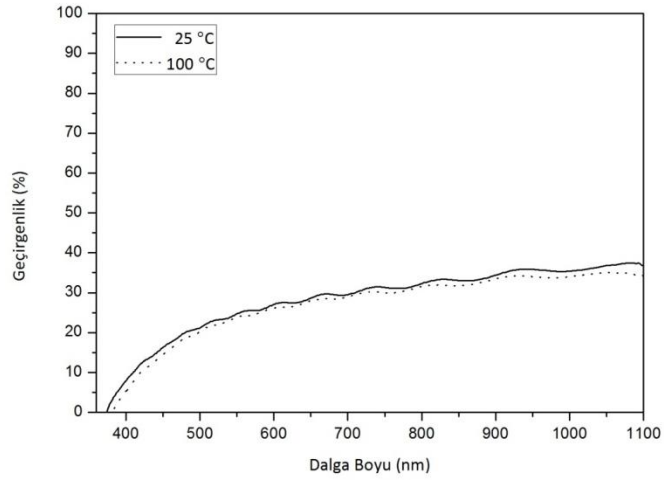
Şekil 4.73:SOL3-S-550-1sa.-H₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.

SOL3-550-1sa.-H₂ ve SOL3-S-550-1sa.-H₂ numunelerinde sıcaklık 25 °C'den 100 °C'ye çıkarıldığında sırası ile 950-1100 nm ve 1000-1100 nm dalga boyları aralığında geçirgenlikte belirgin bir düşüş gözlemlenmiştir.

Şekil 4.74 ve Şekil 4.75'te görülen, 550 °C'de, 1 saat, N₂ atmosferi altında ısıtılma işlemi görmüş numunelerin sıcaklığa ve dalga boyuna bağlı geçirgenlik değerleri numunelerde analizlerin gerçekleştirildiği dalga boyu aralığında belirgin bir optik özellik değişimi olmadığını göstermektedir.

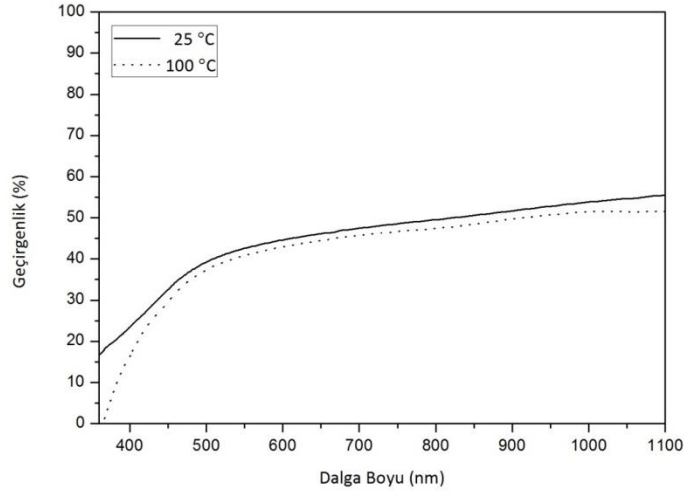


Şekil 4.74:SOL3-550-1sa.-N₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.

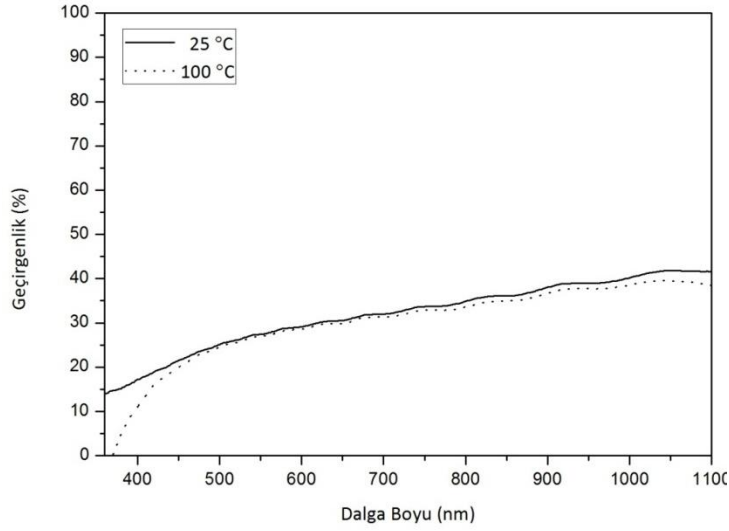


Şekil 4.75:SOL3-S-550-1sa.-N₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.

Şekil 4.76 ve Şekil 4.77’de verilen 550 °C’de, 2 saat, Ar/H₂ (%5) atmosferi altında ısıtılma işlemine tabi tutulan numunelerin sıcaklığa ve dalga boyuna bağlı geçirgenlik değerleri, sıcaklık 25 °C’den 100 °C’ye çıkarıldığında numunelerde 1000-1100 nm dalga boyları arasında az miktarda bir geçirgenlik düşüşünün olduğunu göstermektedir.

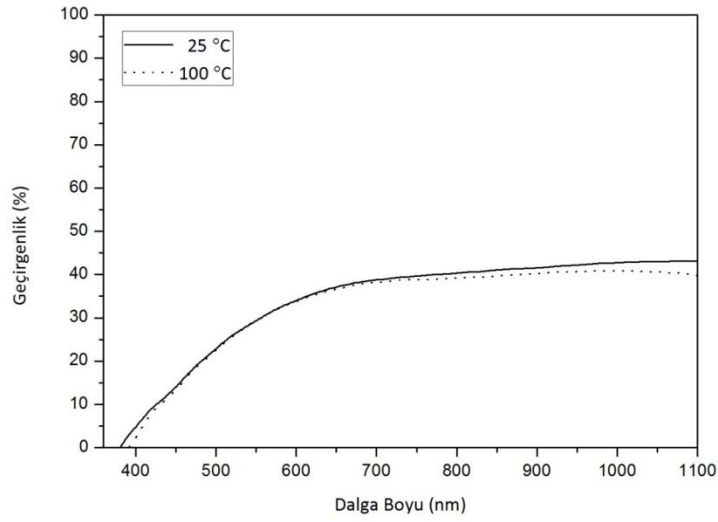


Şekil 4.76:SOL3-550-2sa.-H₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.

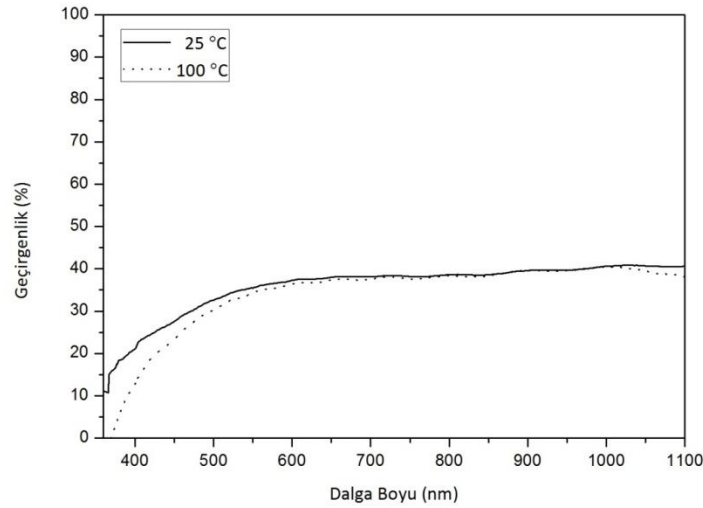


Şekil 4.77:SOL3-S-550-2sa.-H₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.

550 °C’de, 2 saat, N₂ atmosferinde ısıtılma tabi tutulan numunelerin sıcaklığa ve dalga boyuna bağlı geçirgenlik değerleri Şekil 4.78 ve Şekil 4.79’da görülmektedir.



Şekil 4.78:SOL3-550-2sa.-N₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.

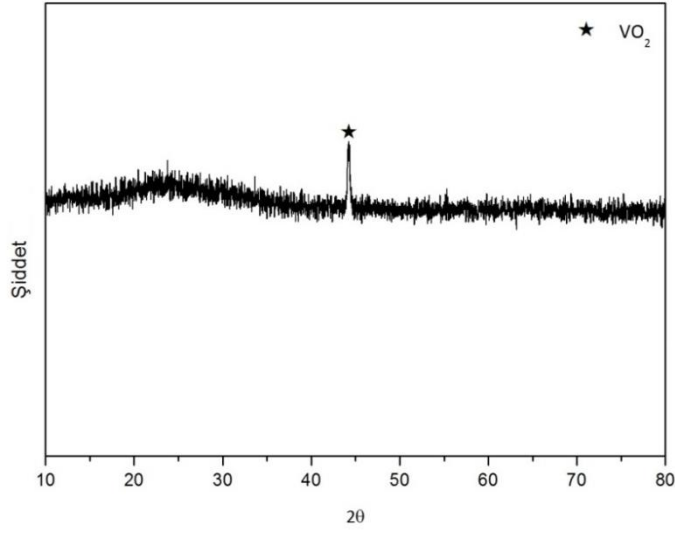


Şekil 4.79:SOL3-S-550-2sa.-N₂ numunesinin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimi.

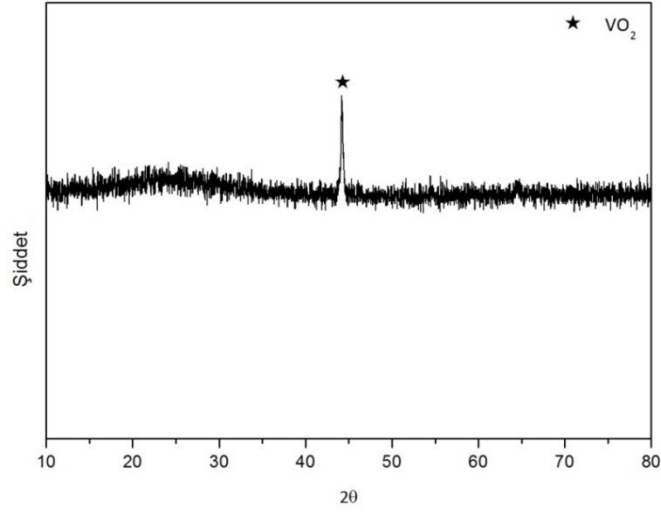
Numunelerde, sıcaklık 25 °C'den 100 °C'ye çıkarıldığında 1000-1100 nm dalga boyları arasında geçirgenlikte az miktarda düşüş gözlemlenmektedir.

4.4.3 SOL-3 ince film numunelerinin faz karakterizasyonu

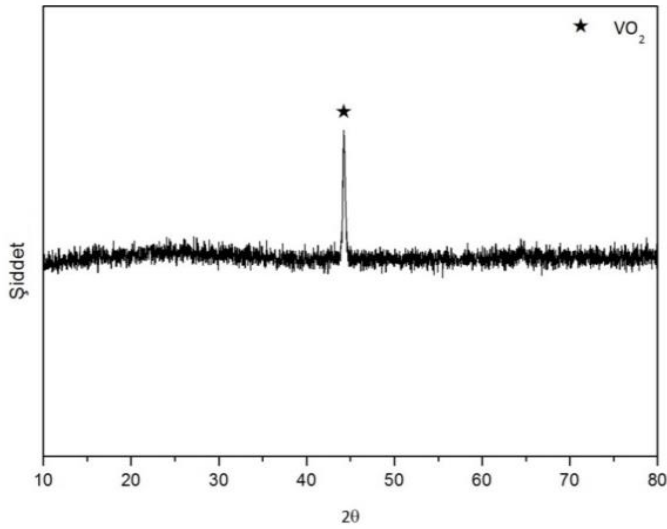
500 °C sıcaklıkta, Ar/H₂ (%5) atmosferi altında 2 saat ısıtılma işlemi görmüş numunenin ince film XRD analiz sonucu Şekil 4.80'de, 550 °C sıcaklıkta, N₂ atmosferi altında 2 saat ısıtılma işlemi görmüş numunenin ince film XRD analiz sonucu Şekil 4.81'de, 550 °C sıcaklıkta, N₂ atmosferi altında, 2 saat ısıtılma işlemi görmüş numunenin ince film XRD analiz sonucu Şekil 4.82'de verilmiştir.



Şekil 4.80: SOL3-500-2sa.-H₂ numunesinin ince film XRD sonucu.



Şekil 4.81: SOL3-550-2sa.-H₂ numunesinin ince film XRD sonucu.

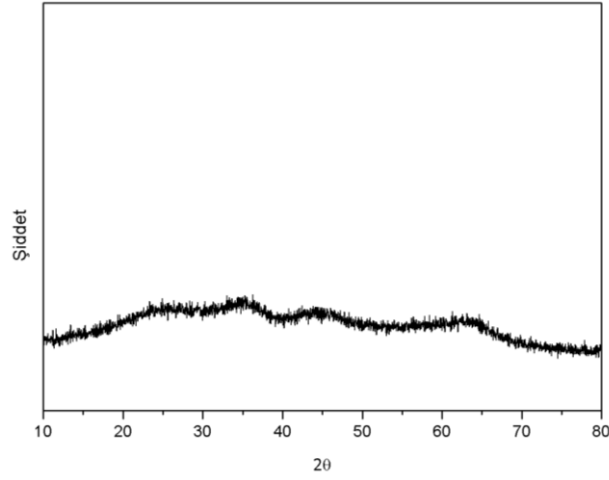


Şekil 4.82: SOL3-550-2sa.-N₂ numunesinin ince film XRD sonucu.

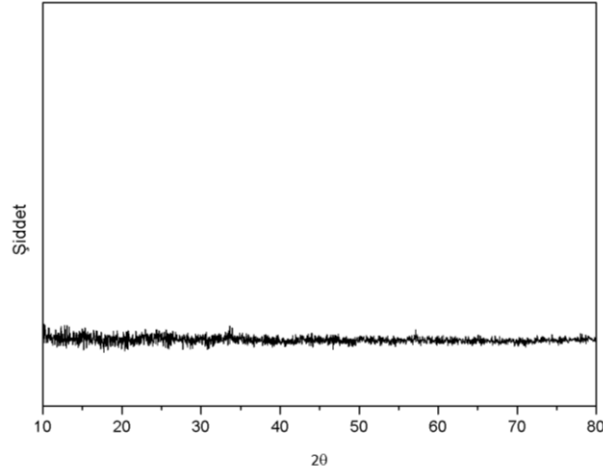
2 θ açısı 44°'de bir pik tespit edilen numunelerde, bu pikin vanadyum dioksit (VO₂) fazına ait olduğu belirlenmiştir (ICDD kart no: 03-065-2358).

4.4.4 SOL-3 toz numunelerinin faz karakterizasyonu

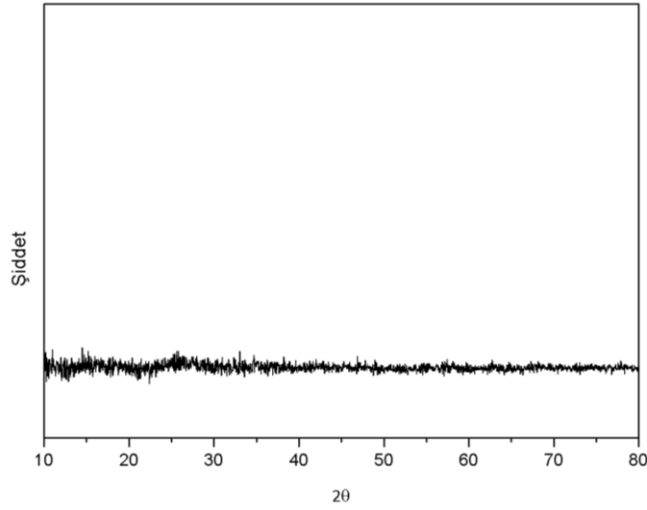
500 °C'de, 2 saat Ar/H₂ (%5) atmosferi altında, 500 °C'de, 2 saat N₂ atmosferi altında, 550 °C'de, 2 saat Ar/H₂ (%5) atmosferi altında, 550 °C'de, 2 saat, N₂ atmosferi altında ısıtılma tabi tutulan toz numunelerin XRD analiz sonuçları sırası ile Şekil 4.83, Şekil 4.84, Şekil 4.85 ve Şekil 4.86'da görülmektedir.



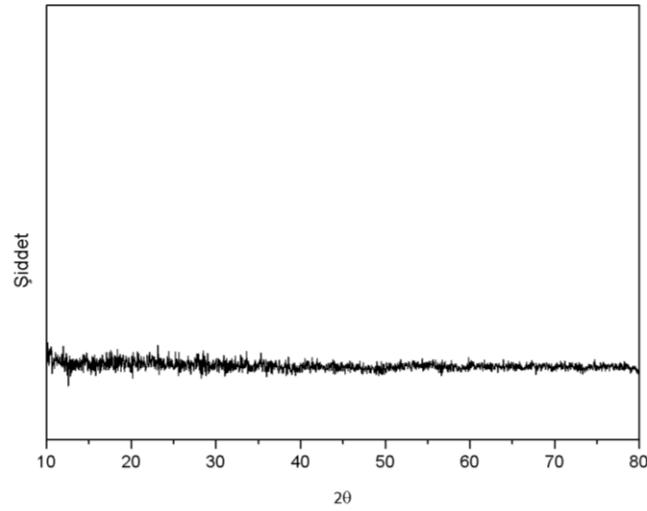
Şekil 4.83: SOL3-T-500H numunesinin XRD sonucu.



Şekil 4.84: SOL3-T-500N numunesinin XRD sonucu.



Şekil 4.85:SOL3-T-550H numunesinin XRD sonucu.



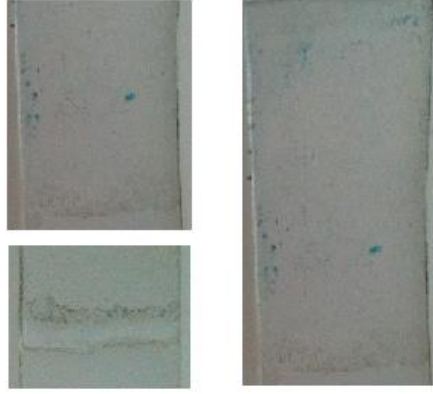
Şekil 4.86:SOL3-T-550N numunesinin XRD sonucu.

Toz formda hazırlanan numunelere uygulanan ısıt işlemlerin ardından yapılan faz analizleri sonucunda tüm numunelerin amorf yapıda olduğu tespit edilmiştir.

4.5 Vanadyum Pentaoksit Başlangıç Malzemesi ve Oksalik Asit ile Hazırlanan Numune

V₂O₅ ve oksalik asit içeren çözelti, gösterdiği düşük çözünürlük sebebi ile yüksek miktarda etil alkol içermektedir. Bu sebeple alkol zamanla buharlaştıkça dibe çökelme yapmakta ve homojen olmayan bir yapı göstermektedir. Bu sebeplerden ötürü bu çözelti ile çalışılmaya devam edilmemiştir. Şekil 4.87’de de görüldüğü gibi

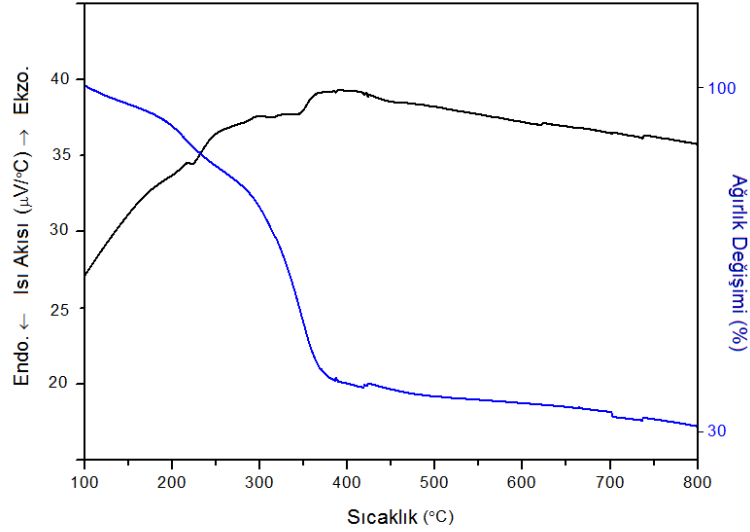
SOL-4 ile hazırlanan ince film numunesinin üzerinde çözeltinin homojen olmaması sebebi ile kalıntılar bulunmaktadır.



Şekil 4.87: SOL-4 ince film numuneleri.

4.5.1 SOL-4 numunesinin ısı karakterizasyonu

Herhangi bir ısı işlem uygulanmayan toz formda hazırlanmış numuneye yapılan ısı analiz sonucu Şekil 4.88’de verilmiştir, analiz esnasında numune 10K/dk ısıtma hızı ile 800 °C’ye kadar ısıtılmıştır.

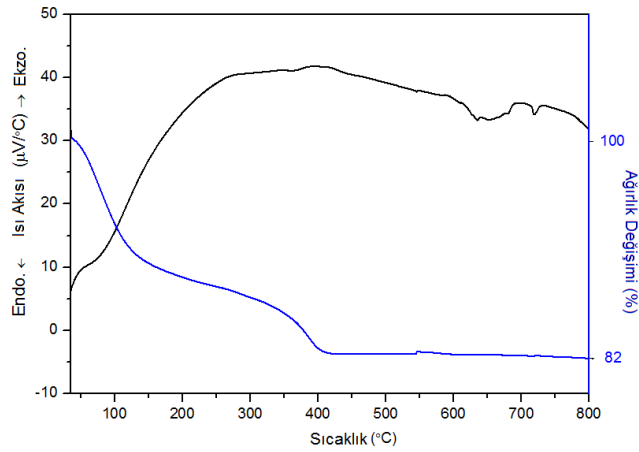


Şekil 4.88: SOL-4 TG-DTA sonucu.

4.6 Vanadyum Pentaoksit Başlangıç Malzemesi ve Hidrojen Peroksit ile Hazırlanan Numune

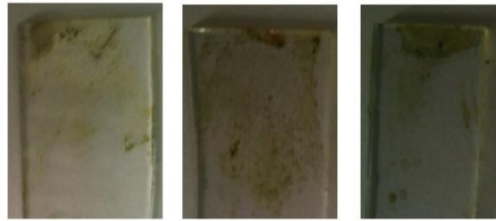
4.6.1 SOL-5 numunesinin ısı karakterizasyonu

Toz formda hazırlanan ve herhangi bir ısı işlem uygulanmayan numunenin ısı karakterizasyon amacı ile TG-DTA analizi gerçekleştirilmiştir. Numune 10K/dk ısıtma hızı ile 800 °C'ye kadar ısıtılmıştır ve analiz sonucu Şekil 4.89'da görülmektedir.



Şekil 4.89:SOL-5 TG-DTA sonucu.

Termogramda pik sıcaklıkları 635 °C ve 730 °C olan iki ekzotermik reaksiyon gözlemlenmiştir. Reaksiyonlara ait onset sıcaklıkları tespit edilememiştir. Ağırlık kaybı 400 °C'den itibaren tamamlanmıştır. Ancak numuneye ait tüm reaksiyonlar kullanılan altlık malzeme olan soda-kireç camının ergime sıcaklığının (550 °C) üzerindedir. Bu durum ısı işlem koşulları için uygun değildir. Bunun yanı sıra Şekil 4.86'da da görüldüğü gibi numune ile üretilen ince film kaplamaların yüzeye tutunması iyi değildir.



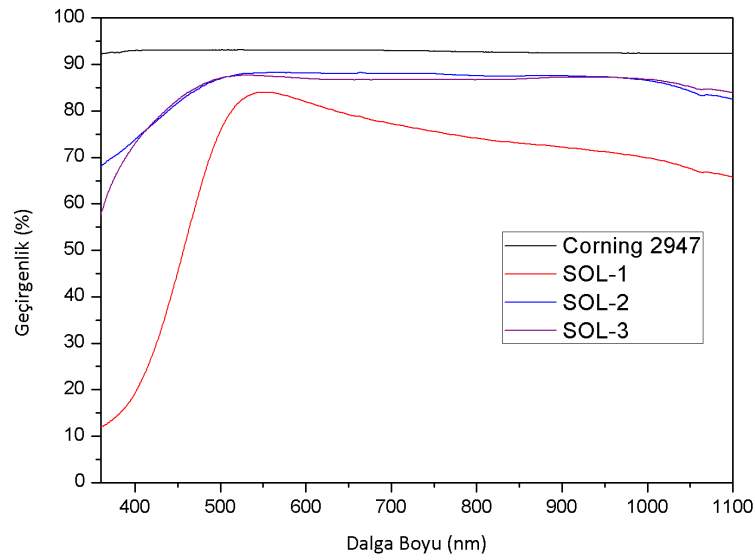
Şekil 4.90:SOL-5 ince film numuneleri.

Bu sebeplerden dolayı SOL-5 çözeltisi ile çalışmaya devam edilmemiştir.

5. SONUÇLAR VE İRDELEMELER

5.1 İnce Film Numunelerinin Isıl İşlem Öncesi ve Sonrası Geçirgenlik Değerleri

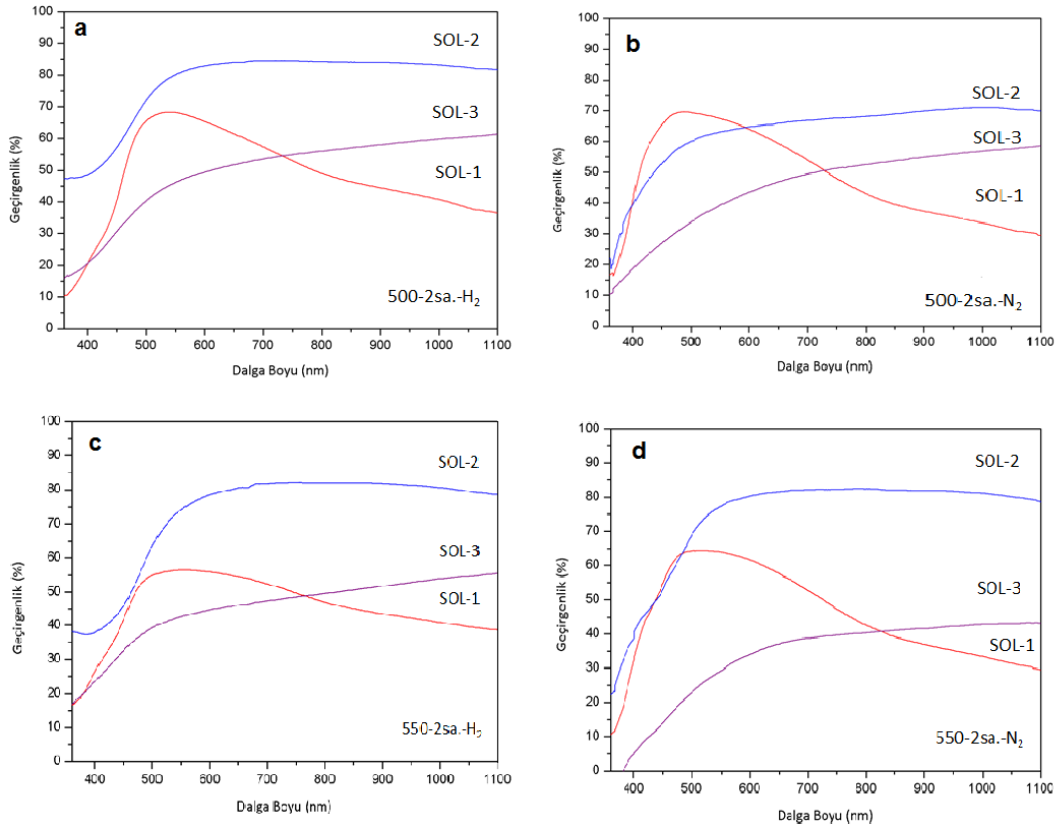
SOL-1, SOL-2 ve SOL-3 numunelerinin 4 katmanlı ince film kaplamalarının ısıtıl işlem öncesi 25 °C'deki spektrofotometrik analiz sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1: Isıl işlem öncesi ince film numunelerin UV-Vis spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen geçirgenlik değişimleri.

Farklı formülasyonlar ile hazırlanan çözeltilerin ısıtıl işlem öncesi geçirgenlik değerleri karşılaştırıldığında vanadyum oksit asetilasetonat başlangıç malzemesi kullanılan çözeltilerin geçirgenlik değerlerinin en yüksek olduğu açıkça görülmektedir.

Numunelerin, ikişer saat farklı gaz atmosferleri altında yapılan ısıtıl işlemleri sonrasında, 25 °C'de geçirgenlik değerleri ölçülmüş ve sonuçlar Şekil 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.2: Farklı koşullarda ikişer saat ısıtıl işlem sonrası ince film numunelerin UV-Vis spektrofotometrik analizleri sonucu geçirgenlik değişimleri (a ve c: Ar/H₂-%5 atmosferi, b ve d: N₂ atmosferi).

Numunelerin ısıtıl işlem sonrası geçirgenlik değerleri ısıtıl işlem öncesine kıyasla düşüktür. Diğer çözeltilerle yapılan ince film kaplamalara kıyasla PVP katkılı sol (SOL-3) ile kaplanan ince film numunelerinde ısıtıl işlem sonrası geçirgenlik değerlerindeki düşüş oldukça fazladır. Bu düşüşün sebebinin literatürde de belirtildiği gibi çözeltinin içeriğindeki polimerik yapının (PVP) bozunması ile açığa çıkan gazların etkisi ile meydana gelen kömürleşme olduğu düşünülmektedir [5].

5.2 İnce Film Numunelerinin Yakın Kızılötesi Optik Davranışlarının İrdelenmesi

Bölüm 4.2.2, 4.3.2 ve 4.4.2’de detaylı olarak incelendiği üzere ara katman kaplı olan ve olmayan cam altlık yüzeylere uygulanan ince film numunelerde 25 °C ve 100 °C’de 360-1100 nm arasındaki dalga boyuna bağlı geçirgenlik değerleri ölçülmüştür. Bu sayede literatürden bilinen ve VO₂ monoklinik fazında gözlemlenmesi beklenen 68 °C sıcaklık üzerinde yakın kızıl ötesi bölgede geçirgenlik düşüşü olup olmadığı

gözlemlenmiştir [18-21]. Bu sebeple analizlerde ölçüm sıcaklığı olarak T_t 'nin altında olan oda sıcaklığı ile üzerinde olan 100 °C sıcaklıkları seçilmiştir. Hazırlanan ince film numunelerinin uygulanan ısıtma işlemleri sonrası ortalama geçirgenlik değerleri Çizelge 5.1’de verilmiştir.

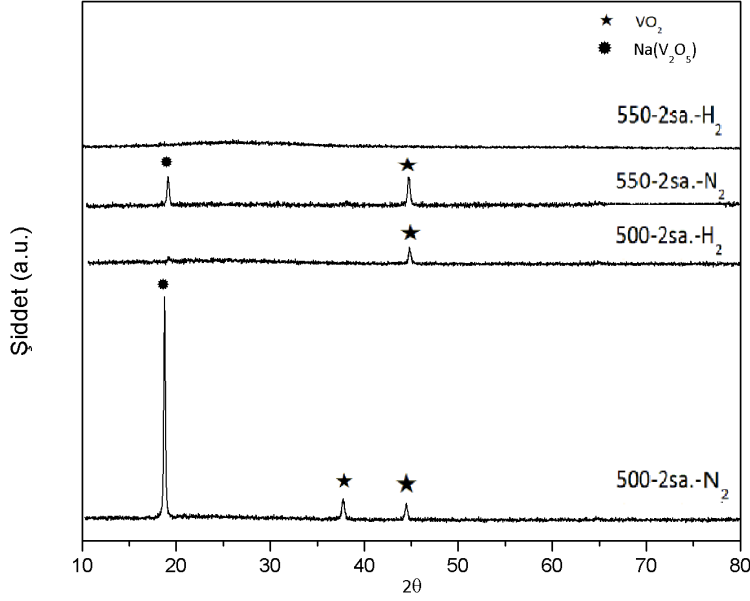
Çizelge 5.1:İnce film numunelerinin ısıtma işlemi sonrası ortalama geçirgenlik değerleri.

Numune Tipi/Değerlik	% Geçirgenlik Görünür Işın (550 nm)		% Geçirgenlik YakınKızılötesi Işın (1100 nm)	
	25 °C	100 °C	25 °C	100 °C
SOL-1 (5 ⁺)	64	63	33	33
SOL-2 (4 ⁺)	70	69	74	69
SOL-3 (4 ⁺)	40	39	55	52

Diğer numune tiplerine kıyasla, görünür bölgedeki geçirgenlik değerlerinin ve yakın kızılötesi bölgedeki geçirgenlik farklarının yüksek oluşu ile en etkin sonuçları SOL-2 numuneleri göstermiştir. İnce film numuneler termokromik özellikleri açısından incelendiğinde, tüm numune tipleri için sonuçlara genel olarak bakıldığında, 500 °C ve 550 °C sıcaklıklardaki 1 saat süreli ısıtma işlemi koşullarının en iyi sonucu verdiği gözlemlenmiştir.

5.3 İnce Film Numunelerinin Faz Karakterizasyon Sonuçlarının İrdelenmesi

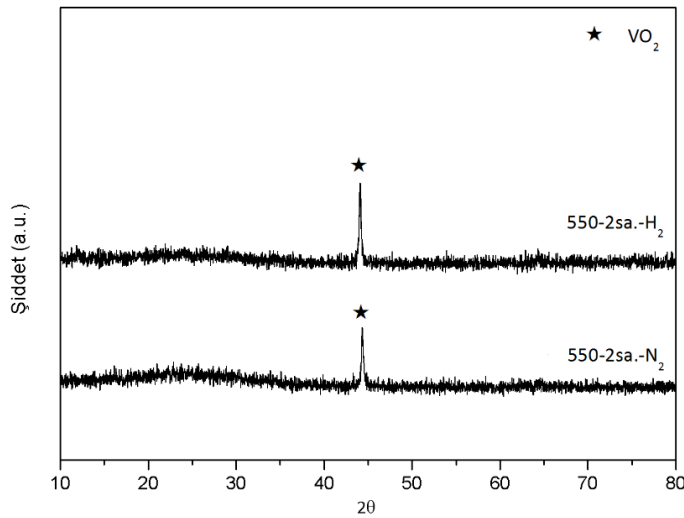
Numunelerin 10mm x 10mm boyutlardaki yüzeyleri ince film XRD analizi ile incelenmiştir. Vanadyum triisopropoksit başlangıç malzemesi (SOL-1) ile üretilen ince film numunelerin analiz sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 5.3’te verilmiştir.



Şekil 5.3: SOL-1 ince film XRD sonuçları.

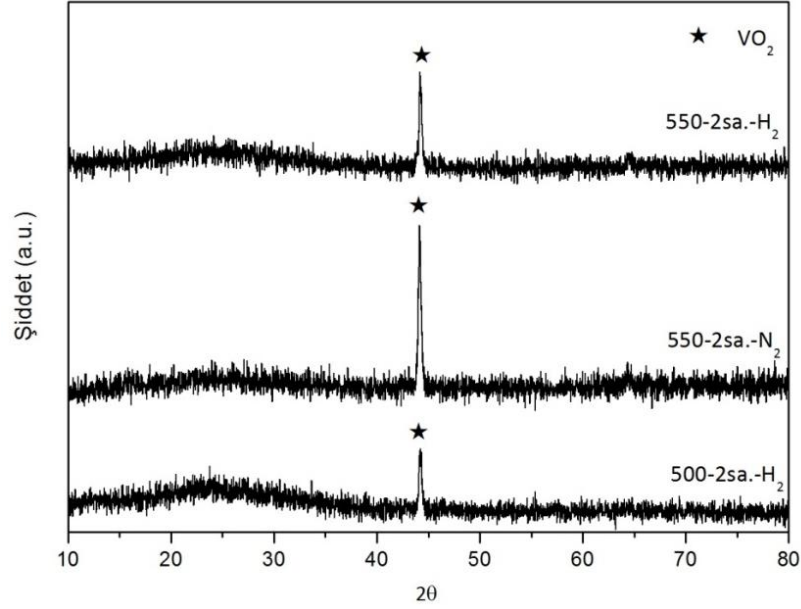
Isıl işlem atmosferi olarak N_2 kullanıldığında yapıdaki vanadyum oksitlerin pik şiddetleri artmakta ve farklı oksit yapılar gözlemlenmektedir. Genel olarak tüm numunelerde, VO_2 fazına ulaşıldığı tespit edilmiştir. 2θ açısı 38° ve 44° olan pikler literatürde sırası ile VO_2 (-1 1 2) ve VO_2 (0 1 2) olarak belirtilmektedir [33]. 2θ açısı 18° 'de elde edilen sodyum divanadat fazı cam altlıktan ince film yüzeylere sodyum atağı olduğunu göstermektedir [18,35].

Vanadyum oksit asetilasetonat başlangıç malzemesi (SOL-2) ile üretilen ince film numunelerin faz analizi sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 5.4'te verilmiştir.



Şekil 5.4: SOL-2 ince film XRD sonuçları.

Numunelerde VO₂ fazının elde edildiği, Ar/H₂ (%5) atmosferinde gerçekleştirilen ısıt işlem sonucu elde edilen pik şiddetinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Vanadyum oksit asetat başlangıç malzemesi ve PVP (SOL-3) ile üretilen ince film numunelerin XRD analiz sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 5.5’te verilmiştir.



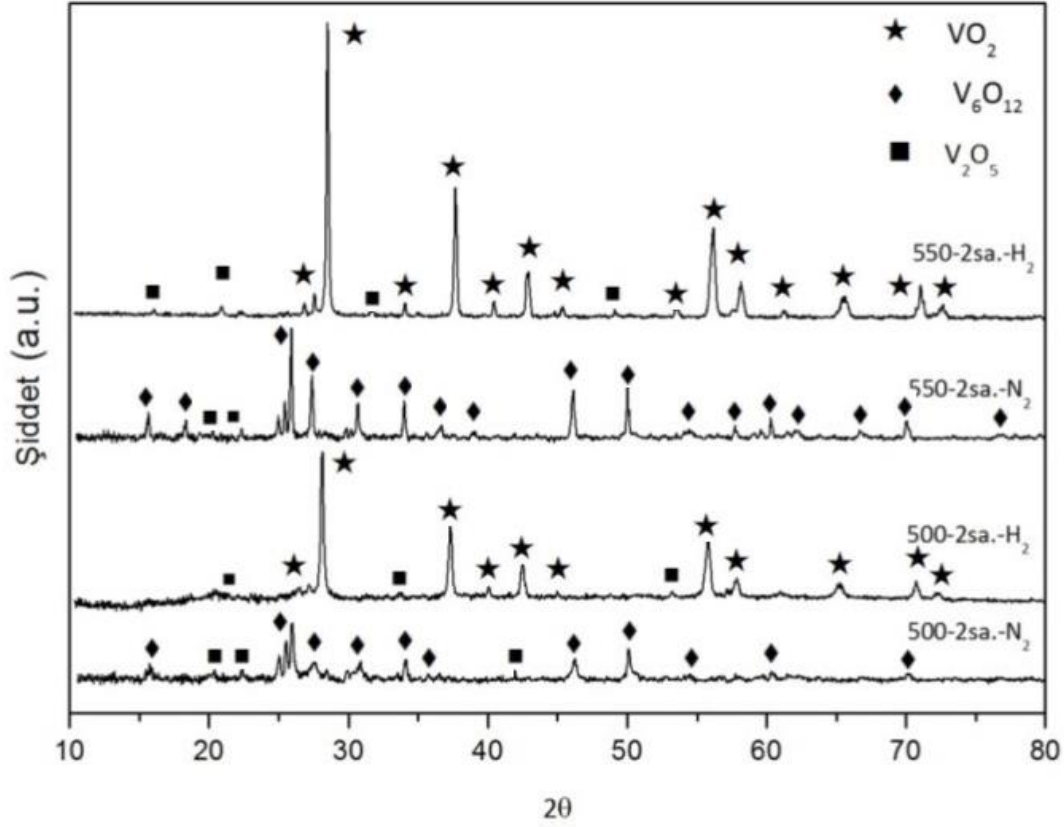
Şekil 5.5: SOL-3 ince film XRD sonuçları.

Numunelerin hepsinde VO₂ fazının kristallendiği tespit edilmiştir. Isıt işlem sıcaklığının artırılması pik şiddetlerinde de artışa neden olmuştur.

5.4 Toz Numunelerin Faz Karakterizasyon Sonuçlarının İrdelenmesi

Çeşitli koşullarda ısıt işlem uygulanan toz formdaki numunelere yapılan faz analizleri ile elde edilen XRD sonuçları her çözelti tipi için karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

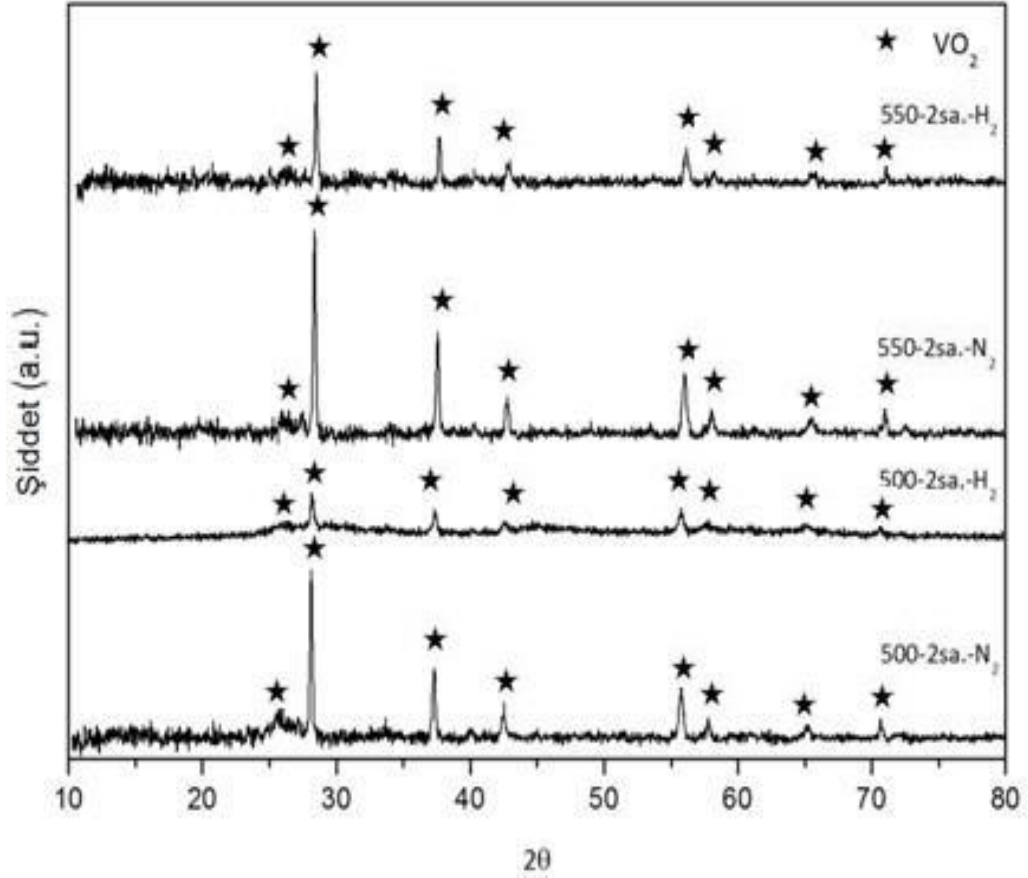
Şekil 5.6’da vanadyum triisopropoksit başlangıç malzemesi (SOL-1) ile hazırlanan çözeltiye ait toz numunenin faz analizi sonuçları gösterilmiştir.



Şekil 5.6: SOL-1 toz numunesi XRD sonuçları.

Numunelere Ar/H₂ (%5) atmosferi altında hem 500 °C hem de 550 °C sıcaklıkta uygulanan ısıtma işlemi sonucu VO₂ fazı elde edilmiştir. N₂ atmosferi altında ısıtma işlemi gören numuneler için ise her iki sıcaklıkta da redüksiyon işlemi tamamlanmamış ve yapıda V₆O₁₃ fazı elde edilmiştir. Bu durum literatürdeki, +5 değerlikli vanadyum triisopropoksit başlangıç malzemesinin redüklenmesi için redüktif ortamın gerekliliği görüşüne uyum sağlamaktadır [32]. Bunun yanısıra numunelerin ısıtma işlem sıcaklıkları arttıkça XRD sonucu elde edilen pik şiddetleri de artmıştır. Numunelerde pik şiddeti oldukça düşük olan V₂O₅ fazına ait pikler de gözlemlenmiştir.

Şekil 5.7’de vanadyum oksit asetilasetonat başlangıç malzemesi (SOL-2) ile hazırlanan çözeltiye ait toz numune faz analizi sonuçları karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.

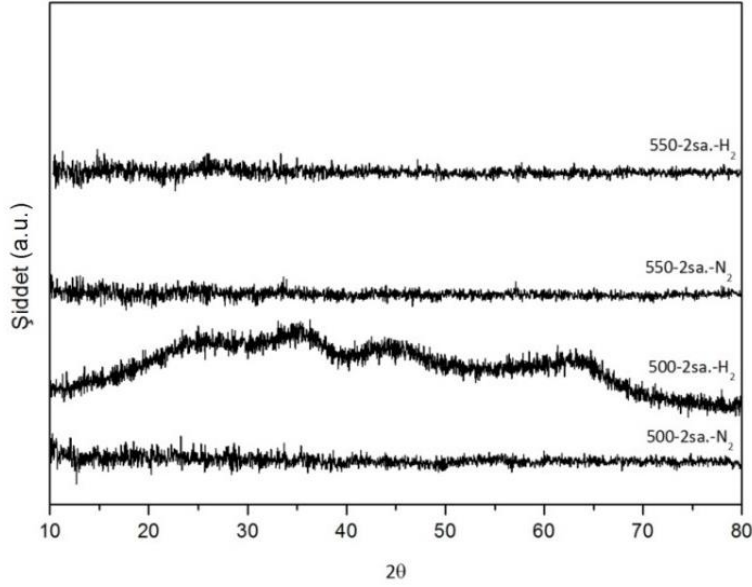


Şekil 5.7: SOL-2 toz numunesi XRD sonuçları.

Elde edilen XRD sonuçlarına göre tüm ısıtım koşullarında numunelerin VO_2 fazına redüklendiği ve yapıda başka herhangi bir faz bulunmadığı tespit edilmiştir. 2θ açısı 28° 'deki en şiddetli pik, literatürde VO_2 (0 1 1) olarak geçmektedir [33]. N_2 atmosferinde ısıtım gören numunelerde pik şiddetinin daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Artan ısıtım sıcaklığı ile pik şiddetlerinde artış gözlemlenmiştir.

Bu sonuçlar literatürdeki, +4 değerlikli $VO(acac)_2$ başlangıç malzemesi ile hazırlanan çözeltilerin VO_2 fazı ile aynı değeriğe sahip olduğundan redüktif gaz atmosferine ihtiyaç duymadığı görüşünü doğrulamaktadır.

Şekil 5.8'de vanadyum oksit asetilasetonat başlangıç malzemesi ve PVP (SOL-3) ile hazırlanan çözeltiye ait toz numune faz analizi sonuçları karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.8: SOL-3 toz numunesi XRD sonuçları.

Şekil 5.8’de verilen XRD sonuçlarından görüldüğü gibi tüm numuneler amorf yapı göstermiştir. Bu amorf yapının çözelti içerisindeki polimerik bileşenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Amorf polimerik yapı ince film numunelerde homojen bir dağılım göstermekteyken, toz formda numunelerde ise tozlaştırma sırasında alkollerin uçması sonucu amorf yapı daha belirgin hale gelmiştir. Isıl işlem sıcaklıkları PVP erime ve bozunma sıcaklığının üzerinde olduğu için eriyik hale gelip bozunan moleküller daha geniş bir yüzey alanını kaplamaktadır. Bu sebeplerden dolayı numunelerin amorf karakter gösterdiği düşünülmüştür.

6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında binalarda enerji tasarrufu sağlayan termokromik VO₂ ince film kaplı camların sol-jel yöntemi ile elde edilmesi ve termokromik VO₂ ince filmlerin, farklı başlangıç malzemeleri, formülasyonlar ve ısıtma işlem koşulları uygulanarak üretimi, karakterizasyonu ve değişen parametrelerin termokromik davranışa etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Bu amaçla, hazırlanan çözeltilerden yola çıkarak ince film olarak kaplanmış ve toz formda hazırlanmış numuneler elde edilmiştir. Isıtma işlem sıcaklıklarının tespiti amacıyla toz formdaki çözelti numunelerine TG-DTA analizi uygulanmıştır. Hazırlanan ince film ve toz formdaki numunelere farklı atmosfer, süre ve sıcaklıklarda ısıtma işlemi uygulanmıştır. İnce film ve toz formdaki numunelere farklı atmosfer, süre ve sıcaklıklarda ısıtma işlemi uygulanmış, ince film ve toz formda numunelerin XRD analizleri beraberinde ince film kaplanmış numunelerin termokromik özelliklerini incelemek amacı ile dahili ısıtma ünitesi UV-Vis spektrofotometre cihazı ile 360-1100 nm dalga boyları aralığında 25 °C ve 100 °C sıcaklıklarda bu numunelerin geçirgenlik değerleri ölçülmüştür. Genel olarak çalışma sonuçları ele alındığında toz formda elde edilen VO₂ fazının saflığı, ince film numunelerde sodyum atağı gözlemlenmemesi, ince filmlerin görünür bölge geçirgenlik değerlerinin iyileştirilebilir düzeyde oluşu ve gösterdiği termokromik özellikler açısından; SOL-2 olarak tanımlanan vanadyum oksit asetilasetonat başlangıç malzemesi kullanılarak hazırlanan numuneler ile hedeflenen sonuçlara büyük ölçüde ulaşılmıştır. Çalışma ince filmlerin tabii tutulduğu ısıtma işlem koşulları açısından ele alındığında ve ince film numunelerin termokromik özellikleri incelendiğinde, 500 °C ve 550 °C sıcaklıklarda 1 saat süre ile uygulanan ısıtma işlem koşulları en iyi sonuçları vermiştir. Gerçekleştirilen çalışmalar doğrultusunda aşağıdaki diğer sonuçlar ve öneriler ortaya çıkmıştır.

1) Isıtma karakterizasyon sonucunda her üç çözeltide de alkoller uzaklaştıktan sonra elde edilen ilk ekzotermik pik sıcaklığının belirlenen ısıtma işlem sıcaklıklarından

düşük olması ve ağırlık kaybının bu sıcaklıklardan sonra hemen hemen olmaması, seçilen ısıtma işlem sıcaklıklarının uygunluğunu göstermektedir.

2) Isıtma işlem öncesi numunelerin sıcaklık etkisi ile dalga boyuna bağlı geçirgenlik değerleri UV-Vis spektrofotometrik analizi ile gerçekleştirilmiş, geçirgenlik eğrilerinin karakteristik yapısında bir değişim gözlenmediği tespit edilmiştir.

3) Katman kalınlığının 4 kat olarak belirlenmesinin geçirgenlik değerlerinde önemli ölçüde bir düşüşe sebep olmadığı yapılan UV-Vis spektrofotometrik analizlerde gözlemlenmiştir.

4) Uygulanan ısıtma işlemler sonrası, analizlerin yapıldığı 360-1100 nm dalga boyları aralığında tüm numunelerin geçirgenlik değerlerinde düşüş tespit edilmiş olup, PVP katkılı numunelerde polimerik yapının bozunması ile beraber kömürleşmesi sebebi ile geçirgenlik düşüşü çok daha belirgin olmuştur.

5) Ara katman içeren ve içermeyen farklı koşullarda ısıtma işlem görmüş tüm numunelerin 25 °C ve 100 °C’de yapılan UV-Vis analizleri ile dalga boyuna bağlı geçirgenlik değerleri ölçülmüştür. + 5 değerlikli vanadyum triisopropoksit başlangıç malzemesi kullanılan numuneler içerisinde sadece ara katman içeren bazı numunelerde sıcaklık etkisi ile yakın kızılötesi bölgede geçirgenlik değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin numunelerde gözlemlenen sodyum atağı olabileceği düşünülmüştür.

6) +4 değerlikli vanadyum oksit asetilasetonat başlangıç malzemesi kullanılan numunelerde 500 °C’de, 1 saat süre ile N₂ atmosferi altında ısıtma işlem görmüş numuneler dışındaki tüm numunelerde sıcaklık etkisi ile yakın kızılötesi bölgede geçirgenlik değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir. Böylece hedeflenen termokromik etki elde edilmiştir.

7) +4 değerlikli vanadyum oksit asetilasetonat başlangıç malzemesi ve PVP kullanılan numunelerde sadece 550 °C’de, 2 saat süre ile, Ar/H₂ (%5) atmosferi altında ısıtma işlem uygulanmış numunelerde sıcaklık etkisi ile yakın kızılötesi bölgede geçirgenlik değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir.

8) İnce film ve toz numunelerde VO₂ fazına ulaşılmıştır. Toz formdaki numunelerde monoklinik VO₂ fazı saf olarak elde edilmiştir ve gözlemlenen en şiddetli pik 2θ= 28° pikidir. İnce film numunelerde VO₂ fazı tek bir pik olarak 2θ=44°’de tespit

edilmiştir. Pik pozisyonları arasındaki farkın literatürde de bahsedildiği gibi atomların farklı yönlenelemelere sahip olmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

9) İnce film numunelerinden SOL-1 numunelerinde cam altlıktan sodyum atağı tespit edilmiştir.

10) SOL-1 ve SOL-2 toz formundaki numunelerde sıcaklık 500 °C'den 550 °C'ye çıkarıldığında pik şiddetlerinde artış gözlemlenmiştir.

11) SOL-1 toz formundaki numunelerde Ar/H₂ (%5) atmosferinde yapılan ısıt işlemler ile monoklinik VO₂ fazı elde edilmiş olup; yapıda V₂O₅ fazına ait piklere de rastlanmıştır. Tamamen VO₂ yapısı elde etmek için ısıt işlem süresinin arttırılarak çalışılması gerektiği öngörülmektedir.

12) SOL-1 toz formundaki numunelerde N₂ atmosferi altında yapılan ısıt işlemlerde istenilen oksidasyon derecesine ulaşılamamış, ısıt işlem sonucu V₆O₁₃ fazı elde edilmiştir. Bu durum +5 değerlikli vanadyum triisopropoksit başlangıç malzemesi ile hazırlanan numuneler için redüktif gaz ortamı gerekliliğinden bahseden literatür çalışmaları ile uyumludur. Fakat redüksiyon sürecinin VO₂ oksidasyon seviyesine ulaşp ulaşamayacağını görmek adına bu numuneler ile daha uzun ısıt işlem sürelerinde çalışılabileceği öngörülmektedir.

13) SOL-2 toz formundaki numunede VO₂ fazının tamamen elde edildiği görülmüştür. SOL-2 ince film numunelerinde de VO₂ faz yapısına ulaşıldığı tespit edilmiştir.

14) PVP katkılı SOL-3 toz formundaki numuneler, ihtiva ettiği polimer yapının etkisi ile amorf karakter göstermiştir. İnce film numunelerinde ise genel olarak 2θ= 44°'de VO₂ faz yapısına ulaşıldığı görülmüştür

15) Yapılan çalışma sonucu elde edilen VO₂ fazının ince filmlerde termokromik dönüşüm sıcaklığını düşürmek amacıyla VO₂'ye göre daha büyük atomik yarı çapa sahip tungsten ve molibden gibi geçiş metalleri ile katkılandırılması bundan sonraki çalışmalar için önerilmektedir.

16) Elde edilen ince film numunelerinin sıcaklık etkisi ile geçirgenlik değerleri ölçümlerinin, termokromik değişimin net olarak belirlenebilmesi için 2000 nm dalga boyunda da ölçüm yapabilecek dahili ısıtma üniteli bir UV-Vis-NIR spektrofotometre ile gerçekleştirilmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Day, J., H.,** (1963). Thermochromism. *Chemical Reviews*, 63, 65-80.
- [2] **Day, J., H.,** (1968). Thermochromism of inorganic compounds, *Chemical Reviews*, 68, 649-657.
- [3] **Sone, K., Fukuda, Y.,**(1987). Inorganic Thermochromism, Springer- Verlag, Berlin Heidelberg.
- [4] **Seeboth, A., Kriwanek, J., Vetter, R.,** (2000). Novel chromogenic polymer gel networks for hybrid transparency and color control with temperature, *Advanced Materials* , 12(19): 1424-1426.
- [5] **Yılmaz, B.** (2007), Termokromik Özellik Gösteren Polivinil Alkol bazlı Jel ve Filmlerin UV ve Empedans Spektroskopisi Yöntemleri ile İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İleri Teknolojiler, Ankara.
- [6] **Kamalisarvestani, M., R.Saidur, S.Mekhilef , F.S.Javadi** (2013). Performance, materials and coating technologies of thermochromic thin films on smart windows, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 26,353-364.
- [7] **Gao, Y., Luo, H., Zhang, Z., Kang, L., Chen, Z., Du, J., Kanehira, M., Cao, C.** (2012). Nanoceramic VO₂ thermochromic smart glass: A review on progress in solution processing, *Nano Energy*, 1,221-246.
- [8] **Çelikkilek, M.,** (2013). Tellürit Sistemlerin Camlaşma Davranışlarının, Cam Özelliklerinin ve Termokromik Davranışlarının İncelenmesi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü,İstanbul.
- [9] **Cele, M.,H.,** (2009) Synthesis of VO₂ Nanostructures for Infrared Modulation Applications, *Yüksek Lisans Tezi*, University of Zululand, Faculty of Science and Agriculture, Department of Physics & Engineering.
- [10] **Nag, J., Haglund Jr., R., F.** (2008). Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanoparticles, *Journal of Physics*,20,26-4016.
- [11] **Kiri, P., Hyett,G., Binions, R.** (2010) Solid State Thermochromic Materials, *Advanced Materials Letters*, 1(2),86-105.
- [12] **Durmuş,O.,** (2011) Vanadyum Oksit İnce Filmlerinin Sol-Jel Yöntemi ile Hazırlanması ve karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*,İ.T.Ü.,Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [13] **Bilgiç, P.,**(2012) Tavlama Sıcaklığının Nano Ölçekli Vanadyum oksit Filmlerin Optik ve Elektriksel Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [14] **Anderson, S., Collen, B., Kuylenstierna, U., Magneli, A.,** (1957), *Acta Chem.Scand.* 11, 1641.

- [15] **Haber, J., Witko, M., Tokarz, R.,** (1997). Vanadium Pentoxide I. Structures and Properties, *Applied Catalysis*, 157, 3-22.
- [16] **Warwick, E.,A., Binions, R.,** (2014) Advances in thermochromic vanadium dioxide films, *J. of Materials Chemistry A*, 2,3275-3292.
- [17] **Hoffmann,S., Lee, E.,S., Clavero, C.,**(2014) Examination of the technical potential of near-infrared switching thermochromic windows for commercial building applications, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 123,65-80.
- [18] **Morin, F.J.,** (1959) Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature, *Physical Review Letters*, 3, 34-36, 1959.
- [19] **Zhao, L., Miao, L., Tanemura, S., Zhou, J., Chen, L., Xiao, X., Xu, G.,**(2013). A low cost preparation of VO₂ thin films with improved thermochromic properties from a solution-based process, *Thin Solid Films* 543 ,157–161.
- [20] **Eyert, V.,**(2002) The metal-insulator transitions of VO₂: A band theoretical approach, *Ann. Phys.*, 11,9.
- [21] **Zhang, Z., Gao, Y., Chen, Z., Du, J., Cao,C., Kang, L., Luo, H.,** (2010). Thermochromic VO₂ Thin Films: Solution-Based Processing, Improved Optical Properties, and Lowered Phase Transformation Temperature, *Langmuir Article*,26,10738-10744.
- [22] **Li, J., Liu, C., Mau, L.,** (2009). The Character of W doped one dimensional VO₂ (M), *J. of Solid State Chemistry*, 182,2835-2839.
- [23] **Saeli, M., Piccirillo, C., Warwick, M.E.A., Binions, R.,** 2013) Thermochromic Thin Films: Synthesis, Properties and Energy Consumption Modelling, *Materials and Progress for Energy*,A. Méndez-Vilas, Ed.
- [24] **Beteille, F., Livage, J.,** (1998). Optical Switching in VO₂ Thin Films, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 13, pp. 915 – 921.
- [25] **Parkin, I.P., Binions, R., Piccirillo,C., Blackman, S.,C., Manning, T.D.,**(2008).Thermochromic Coatings for Intelligent Architectural Glazing, *J. of Nanoresearch* Vol.2 pp 1-20
- [26] **Karshi, K.,** (2012) Vanadium oxide (VO_x) Thin Films Elaborated by Sol-Gel Method For Microbolometer Applications, *Master Thesis*, Middle East Technical University, Graduate School of Natural and Applied Science.
- [27] **Brinker, C.J. and Scherer, G.W.,** (1990). Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press Inc., San Diego.
- [28] **Turhan I.,** 2008, Vanadyum oksit ve Katkılı Vanadyum oksit İnce Filmlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [29] **Bohmer M. R., Balkenende A. R., Bernards T N. M., Peeters M. P. J., van Bommel M. J., Boonekamp E. P.,** (2001), Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, Volume 5, Ch-8, Sol-Gel Coatings For Optical And Dielectric Applications,. H.S. Nalwa, Ed.

- [30] **Kocaman, A., T.,** (2011). V₂O₅ İnce Filmlerin Yapısal, Elektriksel ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [31] **Şam, E.D.,** (2006). Saf ve katkılı TiO₂ filmlerin optik, yapısal ve fotoaktivite özellikleri, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [32] **Batista,C., Ribeiro, R., Teixeira V.,**(2010) Synthesis and Characterization of VO₂ based Thermochromic Thin films for Energy Efficient Windows Poster Communication, Braga Portugal.
- [33] **Url-1** <<http://www.solgel.com/articles/august00/thermo/guzman.htm>>, alındığı tarih 17.11.2013.
- [34] **Wang, N., Magdassi, S., Mandler, D., Long, Y.,** (2013). Simple sol–gel process and one-step annealing of vanadium dioxide thin films: Synthesis and thermochromic properties, *Thin Solid Films*, 534,594-598.
- [35] **Hanlon, T.J., Coath, J.A., Richardson, M.A.,** (2003). Molybdenum-doped vanadium dioxide coatings on glass produced by the aqueous sol-gel method, *Thin Solid Films*, 436,269.
- [36] **Liu, Y., Tao, H., Chu, X., Wan, M., Bao, J., Zhao, X.,**(2013). Effects of addition of tungsten chloride on optical properties of VO₂-based thermochromic films prepared by sol–gel method, *J.of Noncrystalline Solids*.
- [37] **Kang, L., Gao, Y., Luo, H.,** (2009). A Novel Solution Process for the Synthesis of VO₂ Thin Films with Excellent Thermochromic Properties, *ACS App.Mater.Inter.*, 10, 2211.
- [38] **Pan, M., Zhong, H., Wang, S., Liu, J., Li, Z., Chen, X., Lu, W.,** (2003). Properties of VO₂ thin film prepared with precursor VO(acac)₂, *J. of Cryst. Growth*, 265, 121-126.

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad: Melis Can ÖZDEMİR
Doğum Tarihi ve Yeri: 28.09.1986 -Ankara
E-posta: meliscanozdemir@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

Lisans :2005- 2009, Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü

Yükseklisans :2012- **Halen**, İstanbul Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

Yükseklisans :2013- **Halen**, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM:

02.2012 - 10.2012 Ar-Ge Sorumlusu, Novaplast Plastik San. ve Tic. A.Ş., Kocaeli

02.2010 - 02.2012 Ar-Ge Mühendisi, Novaplast Plastik San. ve Tic. A.Ş., Kocaeli

06.2008 (18 iş günü) Stajyer, Sıvı ve Toz Deterjan Üretim Departmanları, Hayat Kimya Sanayi A.Ş., Kocaeli

08.2007 (18 iş günü) Stajyer, Kalite Kontrol Laboratuvarları (Fizik, Kimya, Beton), Lafarge Aslan Çimento A.Ş., Kocaeli

07.2007 (18 iş günü) Stajyer, Kalite Kontrol Laboratuvarı, Depa İlaç Aktif Maddeleri A.Ş. (Deva İlaç A.Ş.), Kocaeli

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR:

- Özdemir M.C., Çelikkilek M., Ersundu A.E., Aydın S., "Low Cost Preparation of VO₂- Based Thermochromic Thin Films" 17th International Metallurgy & Materials Congress (IMMC 2014), Istanbul,Turkey (2014). (Tam metin, Poster Sunum)
- Özdemir M.C., Çelikkilek M., Ersundu A.E., Aydın S., "Preparation and Characterization of Sol-Gel Based VO₂ Thin Film Coated Glasses" 12th European Society of Glass Science and Technology Conference (ESG 2014), Parma, Italy (2014). (Özet, Poster Sunum)