

Tungsten Oksit'te MXene ve Grafen Katkılayarak Oluşturulan İncefilmlerin Optik
ve Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi

Betül Öztetik
YÜKSEK LİSANS

Fizik Anabilim Dalı
Ocak 2024

Investigation of Optical and Electrochromic Properties of Thin Films Created by
Doping Tungsten Oxide MXene and Graphene

Betül Öztetik

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Physics

January 2024

Tungsten Oksit'te MXene ve Grafen Katkılayarak Oluşturulan İncefilmlerin Optik
ve Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi

Betül Öztetik

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği Uyarınca
Fizik Anabilim Dalı
Katıhal Fiziği Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

Danışman: Doç.Dr. Şadan Korkmaz

Ocak 2024

ONAY

Fizik Anabilim Dalı Katı Hal Fiziği Bilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi **Betül Öztetik**'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Tungsten Oksit'te MXene ve Grafen Katkılayarak Oluşturulan İncefilmlerin Optik ve Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi ” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Doç.Dr.Şadan KORKMAZ

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Jürisi:

Üye: Doç.Dr. Şadan KORKMAZ

Üye:Prof. Dr. Suat PAT

Üye:Doç.Dr. Mehmet ÖZKAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr.
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç.Dr. Şadan Korkmaz danışmanlığında hazırlamış olduğum “Tungsten Oksit’te MXene ve Grafen Katkılayarak Oluşturulan İncefilmlerin Optik ve Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı Yüksek Lisans tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallarına uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 18/01/2024

Betül Öztetik

İmza

ÖZET

Bu çalışmada WO_3 üzerine 2 boyutlu (2D) malzeme olan grafen ve MXene ($TiAlC_2$) katkılanmıştır. İTO/cam üzerine üretilen WO_3 katkısız ince filme sırasıyla Grafen, Grafen:MXene ve MXene katkılanarak 4 farklı ince film elde edilerek bu ince filmlerin bazı özellikleri araştırılmıştır.

Üretilen grafen ve MXene katkılı WO_3 ince filmlerin mikro yapısal, yüzey ve optik özelliklerini belirlemek için FT-IR, Uv-Vis, Raman ve Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ölçüm cihazları kullanılmıştır. Analizlere göre kristal boyutları ve ince filmlerin yüzey pürüzlülüğü oldukça küçük olduğu gözlemlenmiştir. Optik ölçümler incelendiğinde üretilen katkılı ve katkısız WO_3 ince filmler yarı saydam olduğu, bant aralıklarının birbirine yakın olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca 2 boyutlu malzeme olan grafen ve MXene katkılı WO_3 ince filmlerin elektrokromik özellikleri ayrıntılı şekilde incelenmiştir. Araştırmada döngüsel voltametri, kronoampometri, kronokulometri ve nyquist ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerin elektrokromik ölçümleri 3 elektrot yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 20, 40, 80 ve 160 mV/s farklı tarama hızlarında elde edilerek, oksidasyon ve redüksiyon pikleri gözlemlendi. WO_3 ince filme Grafen:MXene katkısı ile MXene katkılanması ince filmi iyon girişinde daha elverişli hale getirdiği ve çeşitli özelliklerini iyileştirdiği sonuç olarak gözlemlenmektedir. . Tek bir grafen katkılı WO_3 ince filmin kullanıldığı deneyde 400 döngüden sonra tükenmesi bu malzemenin kararlılığını ve dayanıklılığını göstermektedir. Elde edilen sonuç ve bulgulara göre grafen uzun çevrimli cihazların imalatı için en uygun malzemedir.

Anahtar Kelimeler: TVA, Grafen, MXene, Elektrokromik, Optik özellikler, Yüzey özellikleri.

SUMMARY

In this study, graphene and MXene (TiAlC_2), which are 2-dimensional (2D) materials, were doped on WO_3 . Graphene, Graphene:MXene and MXene were doped on WO_3 undoped thin film produced on ITO/glass and 4 different thin films were obtained and some properties of these thin films were investigated.

FT-IR, UV-Vis and Atomic force microscopy (AFM) measurement devices were used to determine the microstructural, surface and optical properties of the produced graphene and MXene doped WO_3 thin films. According to the analysis, the crystal sizes and surface roughness of the thin films were observed to be quite small. When optical measurements were examined, it was observed that the doped and undoped WO_3 thin films produced were translucent and their band gaps were close to each other. In addition, the electrochromic properties of 2D material graphene and MXene doped WO_3 thin films were investigated in detail. Cyclic voltammetry, chronoamperometry, chronocoulometry and nyquist measurements were performed. Electrochromic measurements of these analyzes were carried out using the 3-electrode method. Measurements were obtained at different scan rates of 20, 40, 80 and 160 mV/s and oxidation and reduction peaks were observed. Graphene:MXene doping of WO_3 thin film with Graphene:MXene doping makes the thin film more favorable for ion entry and improves its various properties. . In the experiment in which a single graphene doped WO_3 thin film was used, its depletion after 400 cycles shows the stability and durability of this material. According to the results and findings obtained, graphene can be used in the manufacturing of long cycle devices.

Keywords: TVA, Graphene, MXene, Electrochromic, Optical properties, Surface properties

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca bilgi birikimi ve tecrübesiyle her daim yol gösteren, değerli görüş ve fikirleri ile sadece akademik anlamda değil hayat görüşü olarak farklı bakış açıları sunan değerli tez danışman hocam Şadan Korkmaz'a desteklerinden dolayı teşekkür ederim. Deneylerimde bana her türlü imkânı sunan bilgi ve tecrübesiyle yol gösteren ve beni akademik anlamda cesaretlendiren değerli hocam Suat Pat'a çok teşekkür ederim.

Yüksek Enerji ve Plazma Fiziği laboratuvar çalışma arkadaşlarıma desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Beni bugünlere getiren destek ve fedakârlıklarıyla hep yanımda olan ailem çok teşekkür ederim.

Çalışmalarımın başından sonuna kadar bana her manada destek olan canım eşim Yekta'cıma ve çalışmalarımın son kısmında varlığıyla güç ve mutluluk veren aynı zamanda tezime ortak olan oğlum Arhan'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
3. MATERYAL VE YÖNTEM	6
3.1. Termiyonik Vakum Ark Sistemi.....	6
3.1.1. TVA İle Kaplanan Filmlerin Özellikleri	11
3.2. Karakterizasyon Teknikleri.....	13
3.2.1. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)	13
3.2.2. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM)	16
3.2.3. Raman spektroskopisi	17
3.2.4. İnfrared spektroskopisi (FT-IR)	18
3.3. Optiksel Özellikler	20
3.3.1. İnterferometre filmmetriks	20
3.3.2. Ultraviolet- Vıııble spektrofotometre (UV-VIS)	21
3.3.2.1 Soğurma Katsayısı (α) Ve Optik Yasak Enerji Aralığı (Eg)	22
3.4. Elektrokromik Ölçümler	23
3.4.1. Döngüsel Voltametri (CV)	24
3.4.2. Kronoamperometri (CA)	26
3.4.3. Kronokulometri(CC)	27
3.4.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EİS).....	27
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	28
4.1. Yüzeysel ve Yapısal Özellikler.....	28
4.2. Optik Özellikler.....	41
4.3. Elektrokromik Özellikler ve Hesaplamalar.....	44
4.4. Optik Özellikler ve Hesaplamalar.....	48
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	54
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	55

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1 TVA Sistemi Plazma Oluşum Alanı.....	7
3.2 TVA Sistemi Vakum Odası.....	8
3.3 TVA Sistemi Güç Kaynağı.....	10
3.4 TVA sisteminde kullanılan voltametre ve ampermetre.....	11
3.5 Atomik Kuvvet Mikroskobu.....	13
3.6 İtici ve Çekici Kuvvet Grafiği	14
3.7 Tez çalışmasında kullanılan FE-SEM Cihazı.....	17
3.8 FT-IR Şematik Görünümü.....	19
3.9 İnterferometre cihazın şematik gösterimi	20
3.10 Tez Çalışmasında Kullanılan UV-VİS cihazı.....	21
3.11 Üç elektrotlu sistemin yapısı.....	23
3.12 CV grafiğindeki anodik/katodik yük miktarı gösterimi	25
3.13 a-)Potansiyel-Zaman grafiği, b) Akım-Zaman eğrisi.	26
4.1 İTO cam üzerine kaplanmış WO ₃ ince filminin a) 2 boyutlu görüntüsü b) 3 boyutlu görüntüsü c) Yükseklik dağılım grafiği	29
4.2 İTO cam üzerine kaplanmış WO ₃ :Grafen ince filminin a) 2 boyutlu görüntüsü b) 3 boyutlu görüntüsü c) Yükseklik dağılım grafiği.....	30
4.3 İTO/cam üzerine kaplanmış WO ₃ :Grafen: MXene ince filminin a) 2 boyutlu görüntüsü b) 3 boyutlu görüntüsü c) Yükseklik dağılım grafiği	31
4.4 İTO/cam üzerine kaplanmış WO ₃ :MXene ince filminin a) 2 boyutlu görüntüsü b) 3 boyutlu görüntüsü c) Yükseklik dağılım grafiği.....	32
4.5 WO ₃ ince filminin Raman spektrumu.....	35
4.6 WO ₃ :Grafen ince filminin Raman spektrumu.....	36
4.7 WO ₃ :Grafen:MXene ince filminin Raman spektrumu	37
4.8 WO ₃ :MXene Raman spektrumu.....	38
4.9 a)WO ₃ b)WO ₃ :Grafen c)WO ₃ :Grafen:MXene ve d) WO ₃ :MXene FT-IR grafikleri. ...	39
4.10 Üretilen (a)WO ₃ , (b)WO ₃ :Grafen, (c)WO ₃ :Grafen:MXene, (d) WO ₃ :MXene ince filmlerin yansıma ve kırılma indisi spektrumları.....	41
4.11 Üretilen WO ₃ , WO ₃ :Grafen, WO ₃ :Grafen:MXene ve WO ₃ :MXene ince filmlerin geçirgenlik spektrumları.	42
4.12 Üretilen WO ₃ , WO ₃ :Grafen, WO ₃ :Grafen:MXene ve WO ₃ :MXene ince filmlerin optiksel yasak enerji aralıkları.	43
4.13 a)WO ₃ ,b)WO ₃ :Grafen, c)WO ₃ :Grafen: MXene, d)WO ₃ :MXene ince filmin farklı tarama hızlarında CV döngüleri.....	44
4.14 Elektrokimyasal ölçümler.İnce filmlerin difüzyon katsayı grafiği.....	46
4.15 Elektrokimyasal ölçümler. İnce filmlerin CA ve renklenme süreleri grafiği.	47
4.16 (a) WO ₃ , (b) WO ₃ :Grafen, (c) WO ₃ :Grafen:MXene (d) WO ₃ :MXene ince filmlerin geçirgenlik ölçüm grafiği.	49
4.17 Elektrokimyasal ölçümler. İnce filmlerin yük-zaman grafiği.	51
4.18 Elektrokimyasal ölçümler. İnce filmlerin Nyquist grafikleri.	52
4.19 Elektrokimyasal ölçümler. İnce filmlerin Tekrarlı Kronoamperometri grafiği. a)WO ₃ b)WO ₃ :Grafen c)WO ₃ :Grafen:MXene d)WO ₃ :MXene	53

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.1 Termiyonik Vakum Ark ile Üretilen İncefilm Parametreleri	28
4.2 WO ₃ İnce filmin EDS tablosu.	33
4.3 WO ₃ :Grafen İnce filmin EDS tablosu.	33
4.4 WO ₃ :Grafen:MXene İnce filmin EDS tablosu.	34
4.5 WO ₃ :MXene İnce filmin EDS tablosu.	34
4.6 Difüzyon katsayı değerleri.....	46
4.7 Kronoamperometriden elde edilen renk değiştirme süreleri ve renklenme verimliliği değerleri.	49
4.8 Kronokulorimetri grafiğinden elde edilen giriş ve çıkış yapan yük miktarları	50



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
μm	Mikrometre
K	Kelvin
eV	Elektron volt
V	Volt
s	Saniye
nm	Nanometre
dk	Dakika
mbar	Milibar
A	Amper
Å	Angström
Hz	Hertz
λ	Dalga boyu
h	Planck sabiti
α	Soğurma katsayısı
d	Kalınlık
ν	Foton frekansı
I_{pa}	Yükseltgenme voltajına karşılık akım değeri
I_{pc}	İndirgenme voltajına karşılık akım değeri
E_{pa}	Yükseltgenme voltaj değerleri
E_{pc}	İndirgenme voltaj değerleri
R	Yansıma
n	Kırılma indisi

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar

Açıklama

WO ₃	Tungstenoksit
TVA	Termiyonik vakum ark
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
FE-SEM	Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrumu
CV	Döngüsel voltametri
CA	Kronoamperometri
CC	Kronoklorometri
EİS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
RCA	Tekrarlı kroamperometri
İTO	İndium kalay oksit
FTO	Flor katkılı kalay oksit
UV	Ultraviyole
VİS	Görünür
PPMA	Polimetilmetakrilat
GO	Grafenoksit
EDX	Enerji dağılımı x ışını spektrometresi
Li	Lityum
LiClO ₄ PC	Lityumperklorat propilenkarbonat
AC	Alternatif akım
DC	Doğru akım
RMS	Pürüzlülük
Ssk	Skewness
Skr	Kurtosis
WE	Çalışan elektrot
CE	Karşıtlı elektrot
RE	Referans elektrot
Ag/AgCl	Gümüş/Gümüş Klorür

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Son yıllarda yarıiletken malzemeler teknolojinin gelişiminde oldukça önemli bir yere sahiptir. 18. yy başlarında iletken ve yalıtkan olarak iki farklı sınıfa ayrılan katılar Micheal Faraday'ın yeni bir sınıf tanımlamasıyla yarıiletken malzemeler olarak yaklaşık 1 yy sonra katıları üç ayrı sınıfa ayırmıştır. Geçmişten bugüne teknolojinin gelişmesinde önemli bir yer tutan yarıiletkenlere ilgi gün geçtikçe artmaya devam etmektedir. Gelişen teknoloji ile birlikte üretilen birçok elektronik malzemede yarıiletkenlerden yararlanılmaktadır. Elektronik aygıtlarda kullanılan yarıiletkenler elektronik malzeme endüstrisinin temelini oluşturan malzemelerdir.

Yarıiletken malzemeler üç farklı gruba ayrılmaktadır. Bunların ilk ikisi tek kristal ve amorf filmlerdir. Bu tek kristal ve amorf filmlerin elde edilme sürecinin ileri teknoloji gerektirmesi ve maliyeti oldukça yüksek olduğu için çok fazla tercih edilmemektedir. Bilimsel araştırmalarda maliyetin düşük olması ve üretim süreci önemli bir parametredir. Bu nedenle yarıiletken malzemelerin diğer bir grubu olan polikristal filmler bu süreçte kullanımı tercih edilen yarıiletken malzemelerdir. Polikristal filmler camlar ve yalıtkan bir tabaka üzerine büyütülebilmektedir. Basit ve farklı yöntemlerle elde edilebilen ayrıca ince bir tabaka halinde oluşturulan yarıiletken filmin kalınlığının 1 μm küçük olması 'ince film' olarak adlandırılmaktadır. (SÖNMEZOĞLU, 2012)

Yarıiletken bir malzeme olan Tungsten oksit (WO_3) zengin ve benzersiz yapısal özellikleri ile gelecekteki nanoteknoloji gelişmeler için önemli bir yere sahiptir. Aynı zamanda tungsten oksit kromojenik malzemeye iyi bir örnektir ve tungsten oksitin kromojenik davranışı soğurma, geçirgenlik ve yansıma gibi optik özellikleri ile belirlenmektedir. Kromojenik malzemeler çeşitli dış etkilere yanıt olarak renkli ve şeffaf bir durum arasında renk değiştiren malzemelerdir. Bu renk değiştirmelerinden dolayı çeşitli teknolojik alanlarda enerji tasarrufu sağlayarak gelişen teknoloji ile birlikte kullanılmaktadır. Örneğin akıllı cam teknolojisi, otomatik karartma aynalar, ekran camları, gibi. (Şilik, 2017)

Bu çalışmada Termiyonik vakum ark (TVA) ile kaplanmış WO₃ ince filmin üzerine Grafen, Grafen:MXene ve MXene ile katkılamanın etkileri araştırılmıştır. Üretilen bu ince fimlerin karakterizasyon özellikleri Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ,Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM), Raman ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrumu (FT-IR) cihazları ile optik özellikleri UV-Vis Spektrofotometre ve İnterferometre Filmmetriks cihazları ile Elektrokimyasal özellikleri Döngüsel Voltametri (CV), Kronoamperometri(CA), Kronoklorometri(CC), Elektrokimyasal empedans spektroskopisi(EİS), Tekrarlı Kronoamperometri(RCA) ölçümleri kullanılarak araştırılmıştır. Üretilen ince filmlerin yüzey morfolojisi, optik yasak enerji bant aralığı, ince film üzerinde elektron giriş çıkışları, difüzyon katsayıları, renklenme verimlilikleri ve renkleme süreleri hesaplanarak karşılaştırılmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

V.Madhavi vd. 2014 yılında RF Magnetron Püskürtme yöntemi ile cam ve İTO üzerine biriktirilen WO₃ incefilmin yapısal, optik ve elektrokromik özelliklerini incelemiştir. 303K sıcaklığında elde ettikleri ince filmlerin Raman spektrumu incelendiğinde 960 cm⁻¹ gözlemlenen geniş absorpsiyon bandının amorf filmlerin büyümesi gösterdiği W=O bağının gerilme titreşimine, alttaş sıcaklığı 473K çıktığında görülen 690 cm⁻¹ pikinin O-W-O bağının gerilme titreşimiyle ilişkili olduğu rapor edilmiştir. Farklı sıcaklıklarla 303K, 473K ve 673K üretilen ince filmlerin yüzey morfolojisi incelemelerinde filmlerin pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu ve 303K’de ortalama tane boyutu 80nm 473K’de nanometre boyutunda boşluksuz büyümüş ve 673K sıcaklığına yükseldiğinde tanelerin yaklaşık 140nm’lik ortalama tane boyutuyla daha yoğun filmlerin oluştuğu bildirilmiştir. 303K,473K ve 673K sıcaklığındaki İTO/cam üzerine elde edilen WO₃ incefilmlerin AFM ile elde edilen yüzey pürüzlülük değerleri sırasıyla 2.2nm, 2.7nm ve 3.2nm olarak bildirilmiştir. Optik özellikleri incelendiğinde sıcaklığın 303K’den 673K artmasıyla elde edilen incefilmlerin optik geçirgenliğinin %80’den %50’ye düştüğü, 550nm dalga boyunda kırılma indisinin 2.18’den 2.26’ya yükseldiği ve filmlerin optik bant aralığının 3.08 eV’dan 3.48 eV’a yükseldiği rapor edilmiştir. Elektrokromik ölçümler +1V,-1V aralığında 50 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiş, elde edilen döngüsel voltametri grafiğinden Randles Sevcik denklemi kullanılarak difüzyon katsayısı hesaplanmıştır. Alttaş sıcaklığı 303K’den 473K çıkarılmasıyla difüzyon katsayısı 7.5×10^{-12} den 1.85×10^{-11} cm²/s yükseldiği bildirilmiştir. (Madhavi, 2014)

N. Akkurt vd. 2020 yılında İTO ve FTO alttaş üzerine WO₃ ince filmlerini termiyonik vakum ark yöntemi ile üretmişlerdir. Bu filmlerin yapısal, optik ve elektrokromik özellikleri araştırılmıştır. Raman spektrumunda cam üzerine üretilmiş WO₃ karakteristik pikleri 127cm⁻¹, 569cm⁻¹, 643cm⁻¹, 800cm⁻¹, 951cm⁻¹, ve 1094cm⁻¹ olarak belirlenmiştir. FT-IR spektrumunda 500-4000cm⁻¹ aralığında alınan ölçümlerde WO₃ yapısı gereği 450-1000cm⁻¹ aralığında piklerin bulunduğu rapor edilmiştir. Raman ve FT-IR grafikleri incelendiğinde yapının kristal formda olduğu belirlenmiştir. İTO ve FTO üzerine üretilmiş WO₃ ince filmlerin elektrokromik özelliklerini incelemek için Nyquist, döngüsel voltametri,

Kronoamperometri ve tekrarlı Kronoamperometri ölçümleri incelenmiştir. Ölçümler iki farklı alttaşı için de 2V ile -2V arasında 50 mV/s tarama hızında alınmıştır. Kronokulorometri ölçümleri ise FTO için -2V ile 2V arasında İTO alttaşları için 0.8V ile 1.7 V aralığında ölçümleri gerçekleştirmişlerdir. Kronokulorometri ölçümlerde FTO ve İTO alttaşlarında sırasıyla %51 ve %53 tersinirlik rapor edilmiş ve sonuçlar UV bölgesinde iyi bir elektrokromik malzeme olduğu belirlenmiştir. Renklenme verimliliği ise FTO ve İTO alttaşları için sırasıyla 337 nm’ de %14 ve %30, 550 nm ’de %5 ve %18 olarak rapor etmişlerdir. (Akkurt N. P., 2020)

M.S Poorali vd. 2016 yılında spreylendirme yöntemi ile İTO üzerine biriktirilen grafen kompozit filmler elde etmişlerdir. Çalışmanın amacı İTO’nun özelliklerini grafen kullanarak optimize etmek için İTO ve farklı miktarlarda İTO üzerine grafen katkılama yapılarak elde edilen kompozit filmleri incelemişlerdir. Kompozit filmlerin üretimi için kullanılan spreylendirme yöntemi 10 ml çözelti ile 25, 50, 75, 100 mg grafen ilave edilerek 30 dk boyunca dağıtılarak kompozit filmleri elde etmişlerdir. Elde ettikleri İTO üzerine üretilen kompozit filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri x-ışını kırınımı, taramalı elektron mikroskopu, hall efekt etkisi deneyi ve Uv-Vis ile analiz etmişlerdir. Rapor ettikleri sonuçlarda İTO üzerine üretilen grafen kompozit filmlerde 3,62eV - 3,57eV arasında yasak enerji bant aralığı göstermiştir. Grafen olmayan İTO filmin yasak enerji bant aralığı değişimi %0.8 olarak elde etmişlerdir. Bu sonuç grafenin İTO üzerinde önemli bir etkisi olmadığı anlamına geldiğini belirtmişlerdir. Üretilen numuneler birbiri ile karşılaştırıldığında spreylendirmenin 10 ml başına 50 mg düşen grafen ile hazırlanan İTO-Grafen kompozit filmin diğer filmler arasında en iyi iletkenliğe sahip olduğunu rapor etmişlerdir. Araştırmalar sonucunda İTO-Grafen kompozit filmlerin algılama ve güneş filmi uygulamalarında verimli olacağı görülmüştür. (Poorali, 2016)

S Korkmaz vd. 2020 yılında Hummers methodu ile grafen oksit sentezleyip cam, PPMA(polimetilmetakrilat), FTO, İTO alttaşlar üzerine kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile GO/WO₃ incefilmler elde etmişlerdir. Üretilen incefilmlerin kapasitans voltaj (C-V), akım gerilim (I-V) enerji yoğunluğu, yapısal ve optik özelliklerini süperkapasitör uygulamaları için incelemişlerdir. Üretilen GO/WO₃ incefilmlerin kullanılan farklı alttaşlar üzerinde yüzey özelliklerinde önemli etkisi olduğu rapor edilmiştir. SEM ve EDX analizlerinde FTO üzerine üretilen GO/WO₃ incefilmin yüzeyindeki büyük grafen oksit

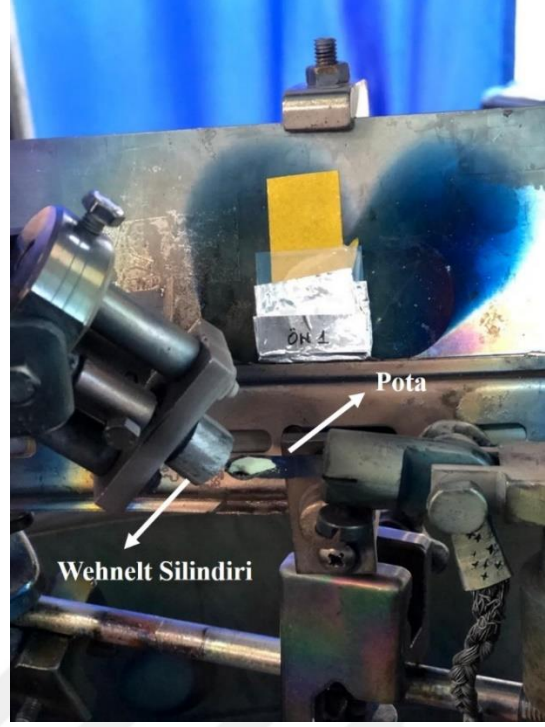
katmanları yapı üzerindeki yüksek tungsten emilimine neden olduğu rapor edilmiştir. AFM ile karşılaştırılan sonuçlarda da FTO alttaş üzerine üretilen GO/WO₃ incefilmin kalınlığının diğer alttaşlardan yüksek olması grafen oksitin katmanlar halinde büyümesi de EDX sonuçlarıyla desteklenmiştir. Farklı alttaşlar üzerine üretilen GO/WO₃ incefilmin kapasitans davranışlarını incelemek için -0,2 V ile 1,2 V aralığında 25mV/s, 50mV/s, 75mV/s, 100mV/s tarama hızlarında ölçümler alınmıştır. Süperkapasitörün hücre kapasitans değerleri incelendiğinde 25mV/s tarama hızında en yüksek 268.5 F/g ile cam alttaş üzerine üretilen GO/WO₃ olduğu rapor edilmiştir. Bu sonuç ise EDX grafiğinde en çok tungsten miktarı cam alttaş üzerinde olduğundan uyumlu bulunmuştur. İncefilimde depolanacak yük miktarı artan tungsten miktarı ile arttığı sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca tarama hızı azaldıkça hücre kapasitans değerlerinin arttığı bunun nedeni ise yüksek tarama hızlarında yükleri depolamak için yalnızca dış aktif yüzey kullanılması, düşük tarama hızında ise tüm aktif yüzeyin yük depolama sürecine katkıda bulunduğu rapor edilmiştir. (Korkmaz S. T., 2020)

S. Pat vd. 2021 yılında Termiyonik vakum ark tekniği kullanarak İTO ve FTO alttaşları üzerine MXene(TiAl₂C) katkılı Nb₂O₅ ince filmleri üretmişlerdir. Ürettikleri ince filmlerin yüzey ve elektrokromik özellikleri rapor edilmiştir. İTO ve FTO üzerine üretilen MXene (TiAl₂C) katkılı Nb₂O₅ ince filmlerin yüzey analizi atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile gerçekleştirilmiştir. Elektrokromik deneyler ise Gamry Reference 3000 cihazı ile 3 elektrot yöntemi seçilerek analizi gerçekleştirilmiştir. FTO üzerine kaplanmış MXene katkılı Nb₂O₅ ince filmde makro çatlaklar olmadığı yüzeyin daha pürüzsüz olduğu, yüzeyde oluşan çatlakların elektrotun performansını etkilediği ayrıca diğer alttaşlara göre nano tabaka düzlem sayısı diğerlerine göre fazla olduğundan elektrokromik ve pil uygulamalarında Li⁺ iyonlarının levhalar arasına giriş çıkışa daha uygun olduğu rapor edilmiştir. Elektrokromik ölçümler FTO ve İTO alttaşlar için -2.5 V ile 2.5 V aralığında, 100mV/s, 50mV/s, 30mV/s tarama hızlarında 0.1 M ve 1 M LiClO₄PC olarak alınmıştır. Elektrokromik analizde FTO üzerine biriktirilen MXene katkılı Nb₂O₅ ince filmin 0.1 M LiClO₄PC için kararlılık ve döngüsel performansı İTO üzerine üretilen MXene katkılı Nb₂O₅ ince filme göre çok daha yüksek olduğu rapor edilmiştir. (Pat S. K., 2021)

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Termiyonik Vakum Ark Sistemi

Plazma oluşumu ve kaplamalar vakum odası içerisinde gerçekleşmektedir. TVA sisteminde plazma oluşturabilmek için anot ve katot elektrotu kullanılmaktadır. TVA sistemi anodik plazma üreten bir sistemdir. Anot elektrotunun ucunda plazmasını oluşturmak istediğimiz malzemenin konulduğu bir pota bulunmaktadır. Bu pota karbon, molibden veya tungstenden oluşmaktadır. Bu materyallerden oluşmasının sebebi yüksek erime sıcaklığına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Plazmasını oluşturmak istediğimiz malzemenin alaşım yapma olasılığına karşılık bu farklı materyallerden oluşmuş potalar malzemenin cinsine göre seçilmektedir. Katot elektrotunda ise birkaç sarımdan oluşmuş tungsten tel bulunmaktadır. Genelde deneylerde bu tel dört sarımdan oluşmaktadır. Elektron tabancası ucundaki bu tel filament olarak adlandırılır. Katot elektrotuna bağlı filamentin ucunda anota doğru yönelmiş wehnelt silindiri bulunmaktadır. Wehnelt silindirinin buradaki görevi termiyonik odaklama ve kontrol için kullanılmaktadır. Şekil 3.1’de TVA sisteminin gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.1 TVA Sistemi Plazma Oluşum Alanı

TVA sistemi birkaç ana bölümden meydana gelmektedir. Bunlardan ilki vakum odasıdır. Vakum odası içerisinde kaplamak istenilen alttaş, anot elektrotu, katot elektrotu, malzemenin koyulacağı pota ve bağlantılar için birçok giriş bulunmaktadır. TVA sisteminin vakum odası yüksek basınç değerleri altında yaklaşık 10^{-6} mbar'da çalışan paslanmaz çelikten üretilmiş bir sistemdir. Vakum odasının vakumlanması için 2 ayrı pompa kullanılmaktadır. Bunlar mekanik ve difüzyon pompasıdır. İlk olarak mekanik pompa ile vakum odasının basıncı 10^{-3} mbar değerine kadar düşer daha sonra difüzyon pompası ile 10^{-6} mbar basınç değerine kadar düşürülebilmektedir. TVA sisteminin vakum odası Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 TVA Sistemi Vakum Odası

TVA sisteminin bir diğer bileşeni ise anot ve katot elektrotlarıdır. Elektron tabancası içerisine yerleştirilmiş 4 veya 5 sarımdan oluşmuş tungsten filament üzerinden 0-100 A aralığında yüksek akım geçirilerek ısıtılır. Isıtılan bu filamentten elektron yayınlanmaya başlamaktadır. Bu olaya termiyonik emisyon denilmektedir. Akım değerinin artması ile üretilen elektron miktarı artmaktadır. Bu emisyon Wehnelt silindiriyle anot ucunda malzemenin konulduğu potaya odaklanarak gönderilmektedir. Anot ucundaki malzeme ile wehnelt silindiri arasında kalan mesafe anot elektrotu ile katot elektrotu arasındaki uzaklığı vermektedir. Bu mesafe d ile isimlendirilir. Katot elektrotuna bağlı filamentten üretilen elektronların yönü ile anot elektrotuna bağlı potada bulunan malzemelerin düşey eksen arasındaki açı ϕ ile gösterilmektedir.

Katot elektrotuna bağlı filamentin ısıtılmasıyla elektron üretimi devam ederken anot ile katot arasına yüksek voltaj uygulanmaktadır. Bu yüksek voltaj filamanın ucunda bulunan wehnelt silindiri sayesinde anot elektrotunun ucunda bulunan potadaki malzemenin üzerine odaklanarak elektronların hızlanmasını sağlamaktadır. Potadaki malzemeye doğru hızlanan elektronlardan potaya enerji aktarılarak materyalin ısınması sağlandıktan sonra voltaj değeri artırılarak potadaki malzemenin buharlaşması sağlanmaktadır. Katot ve anot elektrotları arasına uygulanan yüksek voltaj değeri daha da artırılarak anot metali atomlarının karakteristik yoğunluğunda ve voltajın uygun değerinde, katottan elektron emisyonunun devam etmesiyle buharlaşan anot metalinde parlak bir deşarj oluşmaktadır. Bu deşarj oluştuğu anda katot elektrotu ile anot elektrotu arasında voltaj birdenbire azalmaktadır. Akım değeri ise birden yükselmektedir. Katot ve anot elektrotu vakum odası içerisinin tabanında bulunan bir tablaya yerleştirilmektedir. Vakum odası toprak hattına bağlı olduğundan dolayı elektrotların bulunduğu bu tabla toprak potansiyelinde tutulmaktadır. Katot ve anot elektrotu arasında oluşan plazma toprak potansiyelinden yüksek olduğundan vakum odası içerisinde her tarafa kolaylıkla yayılabilmektedir.

TVA sisteminde aynı kabin içerisinde yerleştirilmiş katot akımı ve anot potansiyeli güç kaynağı bulunmaktadır. Şekil 3.3’ de gösterilmiştir.



Şekil 3.3 TVA Sistemi Güç Kaynağı

Katot ve anot elektrotu arasına yüksek voltaj uygulamak için DC yüksek voltaj güç kaynağı (0-5 kV, 10 kW), katot filamanından elektrok üretmek için AC düşük voltaj güç kaynağı (12V-200A) kullanılmaktadır.



Şekil 3.4 TVA sisteminde kullanılan voltametre ve ampermetre

Yukarıda şekilde görülen yüksek akım ile yüksek voltaj değerlerinin ölçülebilmesi için özel olarak tasarlanmış ampermetre ve voltametreler gösterilmektedir. Termiyonik vakum arklarının oluşturduğu katot ve anot elektrotları arası iyon akımı, oluşma potansiyelleri ve voltaj düşümleri ölçülebilmektedir. Ayrıca katot elektrotunun ucuna yerleştirilmiş filamentten geçirilen ısıtma akımı bir askı ampermetre ile takip edilebilmektedir.

3.1.1. TVA İle Kaplanan Filmlerin Özellikleri

Termiyonik vakum ark sistemi ile hemen hemen her materyalin plazması üretilebilmektedir. Gelişen teknoloji ile birlikte ihtiyaç duyulan ar-ge çalışma alanlarında kullanılacak malzemelerin kaplamaları rahatlıkla yapılabilmektedir. Metal, seramik, metal oksit, süper iletken ve yarı iletken gibi materyallerin plazmaları üretilebildiği gibi canlı doku ve fizyolojik sıvı ile temas durumunda kullanılan hidroksiapatit vb. gibi biyomateryallerin plazmasını da üretebilen gelişmiş bir sistemdir. Termiyonik vakum ark istenilen her malzeme üzerine kaplama yapabilme olanağı tanıyan bir yöntemdir. Bunlar cam, esnek ve kristal yapılar, kumaş, peek, çelik, tarım aletleri implant vb. gibi malzemelerin kolaylıkla

kaplaması yapılabilmektedir. Ayrıca TVA sistemi ile farklı alttaşlara aynı anda kaplama yapılabilmektedir. (Korkmaz Ş. , 2017)

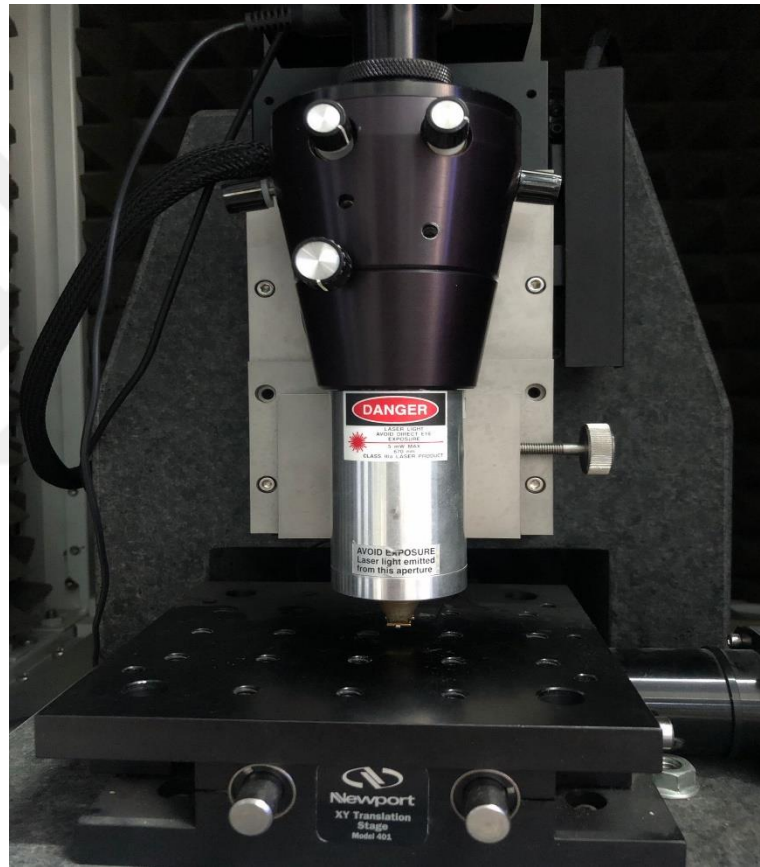
TVA sistemi ile üretilen ince filmlerin incelenmesi sonucunda filmlerin bir takım benzer özelliklere sahip olduğu bilinmektedir. Bunlar;

- İnce filmlerin yapılarının sıkı olduğu,
- İnce filmlerin yüzey pürüzlülüğünün oldukça düşük, yüzey tutunmalarının yüksek ve yüksek saflıkta olduğu gözlemlenmiştir.
- Yüksek erime sıcaklığına sahip malzemelerin ince filmleri oldukça kolay bir şekilde üretilmektedir.
- TVA sistemi ile kaplama esnasında ince film depolama oranı ayarlanabilmektedir.

3.2. Karakterizasyon Teknikleri

3.2.1. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), taramalı kuvvet mikroskobu olarak da bilinen yüksek çözünürlüklü bir taramalı uç mikroskobudur. Atomik kuvvet mikroskobu yüksek çözünürlüğü sayesinde numunelerin yüzey özelliklerini, 2 ve 3 boyutlu görüntüsünü, yüzey pürüzlülüğünü, yüzey dağılım grafiği gibi parametreleri elde etmede yaygın olarak kullanılmaktadır. Atomik kuvvet mikroskobunun görüntüsü Şekil' 3.5 te gösterilmiştir.

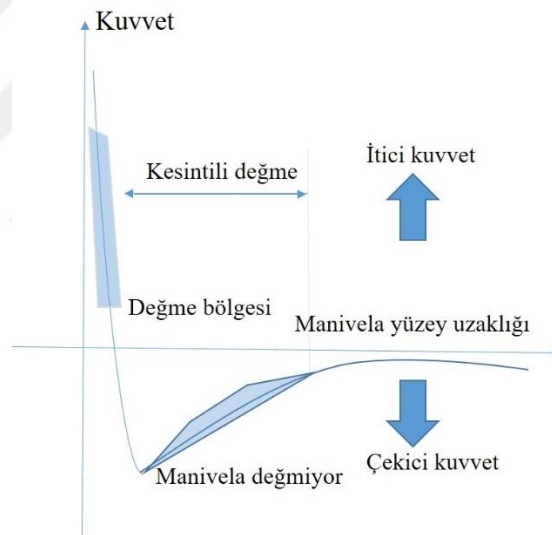


Şekil 3.5 Atomik Kuvvet Mikroskobu

AFM' nin yüzey taraması için numune üzerinde çubuk benzeri bir düzenek bulunmaktadır. Bu düzenekte manivela sistemi bulunmakta ve manivelaya bağlı olarak uç veya tip (prob) bulunmaktadır. Manivela esnek bir yay gibi düşünülebilir. Yay sabiti ne kadar küçükse yaydaki kuvvet o derece hassastır. Atomik kuvvet mikroskobunda yüzey üzerinde tip gezdirilerek kuvvete duyarlı noktalar tespit edilir. Böylece yay sabitinin küçük

olması kuvveti daha duyarlı olarak tespit etme imkanı sunmaktadır. Numune yüzeyi üzerindeki manivelanın ucunda bulunan bir tip ile ileri ve geri tarama yaparak tip ile yüzey atomları arasındaki etkileşmeden manivelada sapma gerçekleşerek atomların yüzeye dağılım durumları tespit edilmektedir. Bu sapma miktarı yayın yüzeyinden yansıyan lazer ışınının foto diyotlar tarafından algılanması ile atomik kuvvetten kaynaklanan sapma ölçülerek taranan yüzey alanındaki atomların dağılım topografyası hakkında bilgi edinilir. Yüzey topografyasında koyu renkli bölgeler boşlukları, açık renkli bölgeler ise üst üste yığılan atomik oluşumları göstermektedir. Düzgün koyu renklerin yada düzgün açık renklerin yoğun olduğu bölgelerde homojen bir atomik dağılımın olduğunun göstergesidir.

Atomik kuvvet mikroskobu 3 farklı modda çalışmaktadır. Temas modu, temassız mod ve yarı temaslı (tapping) modudur. Verilen bu modlar tip ile numune arasındaki mesafeye göre belirlenir. Şekil3.6'da itici çekici kuvvet grafiği gösterimi verilmektedir.



Şekil 3.6 İtici ve Çekici Kuvvet Grafiği

Temas modunda manivela ucundaki prop ile numune arasındaki mesafe birkaç angström (Å) daha küçüktür. Tipin numuneye yaklaşmaya başlamasıyla önce grafiğin sağ tarafında görüldüğü gibi numune yüzeyi tarafından zayıfça çekilmeye başlar. Tipin yüzeye fiziksel temas halinde bulunmaya yaklaştığında tip ve numune yüzeyindeki elektronlar birbirlerini kuvvetli bir şekilde itmeye başlar ve eğrinin sol tarafında görülen itici kuvvete dönüşür. Temas modunda dikkat edilmesi gereken nokta ise numune ile tip hafif temas

halinde olması nedeniyle tip numune üzerinde hareket ettikçe hem numune hemde tipin zarar görmesine neden olabilir.

Temassız modda ise tip numune yüzeyinden belli bir yüksek seviyede tutulduğu sürecektir. Bu durumda tip ile numune arasındaki mesafe neredeyse 50-100 Å dur. Bu durumdaki çekici van der vals kuvveti itici kuvvetten daha zayıftır. Atomik kuvvet mikroskobu temassız modda tip ile numune arasında fiziksel temas olmadığından herhangi bir numunede ya da tipte zarar görme söz konusu değildir. Temassız mod ile yüzey pürüzlülük mertebesinde emin olamadığımız durumlarda daha çok bir ön çalışma niteliğinde kullanılmaktadır. Böylece temassız mod tipin zarar görmesi önleme amaçlıdır.

Yarı temaslı mod ise temassız moddan biraz farklıdır. Yarı temaslı modda manivela kendi rezonans frekasında titreşerek, tip her bir salınımda numune ile anlık fiziksel temasa geçmektedir. Tipin numuneye yaklaşma sürecinde salınının şiddetinde meydana gelen fark değerlendirilerek ölçüm alınmaktadır. Yarı temaslı modda tip kendi salınımlarıyla yüzey atomlarıyla temas ettiğiinden temaslı moda göre tipin zarar verme ihtimali daha azdır. Ayrıca yarı temaslı modda da temaslı mod mertebesinde daha hassas görüntüler elde edilebilmektedir.

Atomik kuvvet mikroskobu ile belirlenen aralıkta ve tarama hızında numunenin incelenecek alanı taranıp bu taranan alanda pürüzlülük, ortalama yükseklik, yüzeyin simetrik-antisimetrik olması, yüzey düzlüğü, maksimum pikler ya da çukurların genişliği ve histogram grafiği gibi verilere ulaşılmaktadır.

Ortalama karakök yüzey pürüzlülüğü (R_q , RMS) : numune yüzeyindeki yüksekliklerin standart sapmasını göstermektedir.

Ortalama yüzey pürüzlülüğü (R_a) : numune yüzeyindeki medyan düzleminden sapmaların aritmetik ortalamasını göstermektedir.

Skewness(S_{sk} , çarpıklık) ve kurtosis (S_{kr} , basıklık) momentleri: numune yüzeyi üzerinde S_{sk} değeri asimetrik mi simetrik mi olduğunu, S_{kr} değeri ise yüzey düzgünlüğünü göstermektedir. S_{sk} değerinin sıfır olması yüzeyin mükemmel bir simetrik bir dağılıma sahip

olduğunu göstermektedir. Bu değer pozitif ise yüzey çukurlardan daha çok tepelere sahip, negatif değerde ise yüzey daha düz ve çukurların daha fazla olduğunu göstermektedir. Skr değerinde pozitif bir sonuç yüzey çukurlardan daha fazla tepelere sahip, negatif bir değer var ise yüzeyin daha düz tepelerden oluştuğunu göstermektedir. Skr değerinin sıfır olması Gaussian yükseklik dağılımına sahip olduğu göstermektedir.

Bu çalışmada numune yüzeylerini görüntülemek amacıyla Ambios Q-scope atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak oda sıcaklığında temassız modda 2D, 3D görüntüler 4 Hz tarama hızında $4 \times 4 \mu\text{m}$ alanlar taranarak gerçekleştirilmiştir. Scan Atomic SPM Software-2009 yazılımı ile ortalama yüzey pürüzlülüğü (R_a), ortalama karekök yüzey pürüzlülüğü (R_q , RMS), Skewness (S_{sk}) ve Kurtosis (Skr) değerleri ince filmler için belirlenmiştir.

3.2.2. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM)

Taramalı elektron mikroskobu türü olan FE-SEM ile numune yüzeyinden yüksek çözünürlükte görüntüler elde edilmektedir. FE-SEM de elektron kullanılarak numune yüzeyi taranmaktadır. FE-SEM ‘i Taramalı alan mikroskobu (SEM)’ dan ayıran en büyük özellik filamanın ısıtılması yerine yüksek negatif gerilim uygulanması ile yüksek elektrik alandan dolayı metal parçasından elektronlar salınarak görüntülenmesidir. Şekil3.7’de FE-SEM’in görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.7 Tez çalışmasında kullanılan FE-SEM Cihazı.

Bu şekilde Elektron tabancasıyla oluşturulan elektronlar vakum altında bir mercekle işlevi gören bir sistem yardımı ile numune yüzeyinin üzerine odaklanmaktadır. Metal oksit kaplı numune yüzeyindeki atomlarla yüzeye düşürülen elektron demeti etkileşime girerek geri saçılma ve ikincil saçılma gerçekleşir. İkincil saçılma numune yüzeyi hakkında bilgi vermektedir. Geri saçılan elektronlar ise numune yüzeyindeki elementer farklılıkları ve geri saçılan elektronların difraksiyon görüntüsü ile kristalografik yapısı hakkında bilgi edinilebilmektedir.

FE-SEM cihazında bulunan EDS dedektörü vasıtasıyla numune yüzeyindeki atomlar ile kaynaktan numune yüzeyine düşürülen elektron demetinin etkileşime girmesiyle x-ışınları yayınlanır. Bu x-ışınlarının Enerji Dağılımlarının spektroskopik incelenmesi ile numunenin atomik elementer analizleri gerçekleştirilmektedir.

3.2.3. Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisinde numune veya ince film yüzeyi üzerine gönderilen monokromatik ışınlar ince film tarafından absorplanarak ısı enerjisine dönüşmesinden dolayı ince film yüzeyi ısınmaktadır. Böylece soğurulan ışınların bir kısmı ısı enerjisine dönüştüğünden daha uzun dalga boylu ışınlar olarak numune yüzeyinden geri

yayınlanmaktadır. Madde ile ışın arasında %99'u esnek (Rayleigh saçılması), %1'i esnek olmayan (Raman saçılması) saçılmalar meydana gelmektedir. Esnek saçılmalarda gönderilen ışının dalga boyu ile yansıyan ışının dalga boyu birbirine eşittir. Esnek olmayan çarpışmada ise maddeye gönderilen ışının dalga boyu yansıyan ışının dalga boyundan küçüktür.

Numune yüzeyinde bulunan moleküller ortam sıcaklığına bağlı olarak titreşim enerjisine sahiptirler. Numune yüzeyine gönderilen ışınlar ile numune yüzeyinde ki moleküllerde titreşim enerjileri uyarılmaktadır. Bu nedenle saçılan ışınlar frekans değişimine uğramaktadır. Numuneye gönderilen ışın ile yayınlanan ışının arasındaki $\pm\Delta\nu$ frekans farkına Raman kayması denilmektedir. Raman spektroskopisi bu kaymaları temel alan bir çalışma prensibine sahiptir. Raman spektroskopisinde önemli olan kullanılan ışının frekansı ile Raman frekansları arasındaki Raman kaymasıdır. Raman kayması maddeler için karakteristik özellik taşımaktadır. Bu özellikten yararlanılarak kullanılan spektroskopiye Raman spektroskopisi denilmektedir.

3.2.4. İnfrared spektroskopisi (FT-IR)

İnfrared spektroskopisi (-IR) Fourier dönüşümü yapılarak geliştirilen spektroskopiye Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR) denilmektedir. FT-IR tüm kızılötesi frekansları aynı anda ölçen hem nicel hem de nitel ölçümler için kullanılabilen gelişmiş bir IR tekniğidir. İnfrared spektroskopisi maddenin infrared ışınların absorplamasıyla gerçekleşmektedir. N_2, O_2, Cl_2 gibi homonükleer moleküller dışında tüm moleküller infrared ışınları absorbe ederek infrared spektrum verirler.

İnfrared spektroskopisi atomların belirli frekanslarda titreşme ve dönme frekanslarının rezonans prensibiyle çalışmaktadır. Atomların titreşimleri sırasında iki atom arasındaki mesafe titreşimden dolayı sürekli olarak artıp azaldığı için aralarında bir değişken elektrik alan (elektiriksel alan titreşimi) meydana gelmektedir. Atomlar arasındaki titreşim, üzerine düşürülen infrared ışınının elektiriksel alanının titreşimine uyunca ışın absorplanmaktadır. Absorplanan ışınların enerjileri madde moleküllerinin titreşim enerjileri kadardır. Her maddenin kendi karakteristik bir infrared spektrumu vardır bu özelliğinden yararlanılarak da infrared spektroskopisi yapı analizinde kullanılmaktadır. Şekil 3.8'de FT-

IR şematik görüntüsü verilmektedir. Kaynaktan gönderilen ır ışını, ışın ayırıcı tarafından iki özdeş ışın demetine ayrılmaktadır. Işınlardan biri hareketli aynadan diğeri sabit aynadan yansiyarak ışın ayırıcıya geri dönmektedir. Bu ışınlar ışın ayırıcıda birleşerek numune ile etkileşime girmektedir. Hareketli aynada yol farkı olmasından dolayı ışınlarda yapıcı ya da yıkıcı girişimler oluşmaktadır. Bu girişim desenine interferogram denilmektedir. İnterferogram deseni kaynaktan gönderilen ışın enerjisi ile ilişkili olduğundan frekans aralığı geniştir. Numune üzerine gelen ır ışınlarının Fourier dönüşümü (FT) alınarak numune ile etkileşimi frekans açısından daha ayrıntılı hale getirilmektedir. Bu şekilde elde edilen spektruma FT-IR spektrumu denilmektedir.

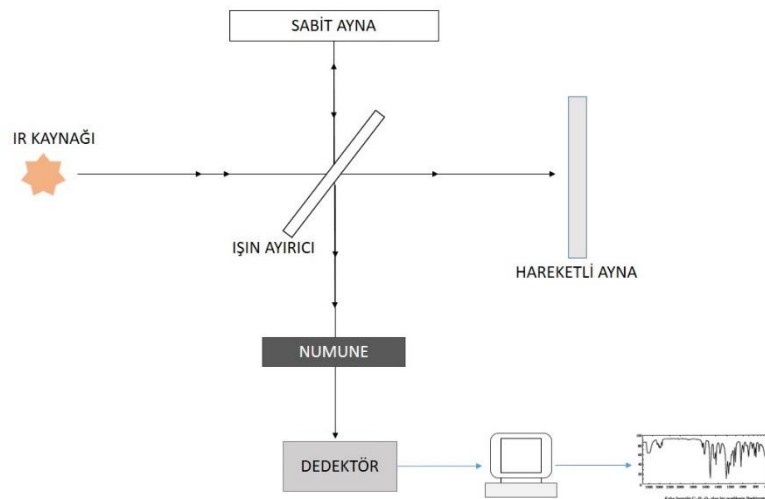
İnfrared spektroskopisinde dalga boyları genellikle 2500-25000 nm arasında olan ışınlardır. Bu aralığa infrared bölgesi veya yakın infrared denilmektedir. İnfrared spektropisinde ışınlar dalga sayılarıyla tanımlanmaktadır. Dalga sayısı;

$$\underline{\nu} = \frac{1}{\lambda} \text{ (cm)}' \text{ dir.}$$

Yukarıdaki dalga boyu aralığı da buna göre:

$$\underline{\nu} = \frac{1}{2500 \times 10^{-7}} = 4000 \text{ cm}^{-1}$$

$$\underline{\nu} = \frac{1}{25000 \times 10^{-7}} = 400 \text{ cm}^{-1} \text{ dir.}$$

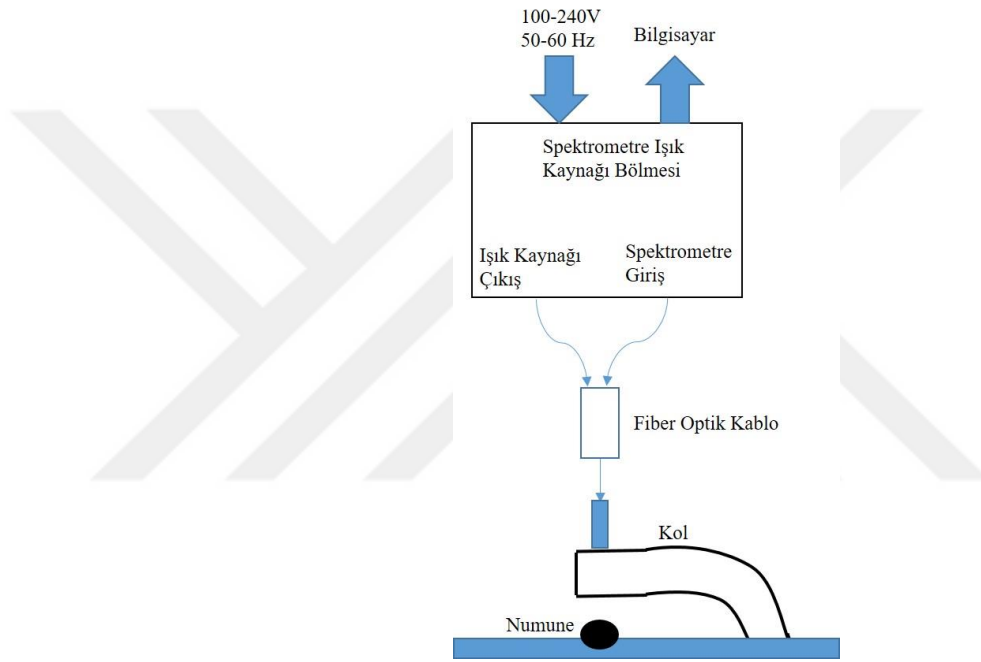


Şekil 3.8 FT-IR Şematik Görünümü

3.3. Optiksel Özellikler

3.3.1. İnterferometre filmmetriks

İnterferometre ölçüm cihazı ile üretilen ince filmlerin kalınlıklarını, kırılma indisini, yansıma ve sönüm katsayısı gibi optik özellikleri dalga benzerlikleri üzerinden hesaplanmaktadır. Kullanılan cihazın şematik görüntüsü şekil 3.9’da gösterilmiştir.



Şekil 3.9 İnterferometre cihazın şematik gösterimi

İnterferometre cihazı ile numuneden geri gelen, yansıyan ve geçen ışın ile karakteristik özellikleri ve dalga boyu aralığı ile ölçüm analizi gerçekleştirilmektedir. İnce film kaplamanın dalgaya benzer özelliğinden dolayı ince filmin üst ve alt yüzeylerinden yansıyan ışık ışınının dalga boyuna bağlı olarak eş fazlı ya da faz dışı olabilmektedir. Üretilen ince filmin kalınlığına bağlı olarak dalgalanma sayısı az veya fazla olabilmektedir. Fazla salınıma sahip olan ince film katmanın kalın olduğunu göstermektedir. Eş fazlı ya da faz dışı olması ince filmin kalınlık ve karakteristiğinden kaynaklanmaktadır. Faz içi yansımalar;

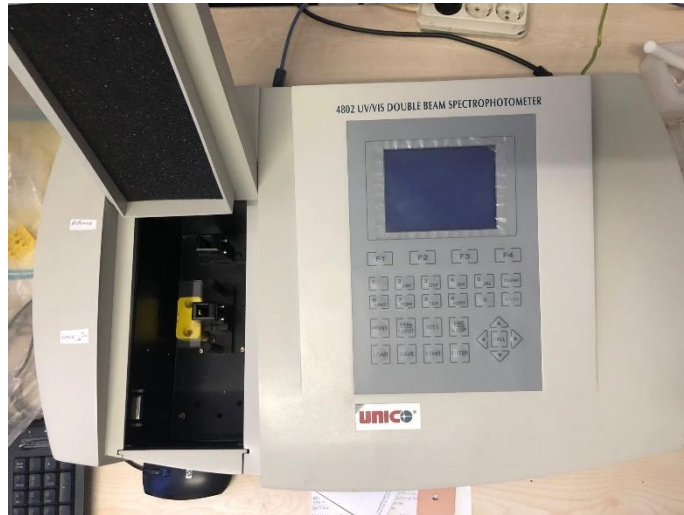
$$\lambda = (2 \times n d) / i \quad (3.1)$$

(λ : dalga boyu, n : kırılma indisi d :filmin kalınlığı i : bir tamsayı) bağıntısıyla tanımlanmaktadır.

İnce filmin yansımalarını ölçmek için Filmmeasure ölçüm programı kullanılmaktadır. İnce film numunenin yansıma ölçümü için literatürde değerlendirilmiş en bilinen değeri girilir ve bu değer üzerinden en yakın olana yaklaşılarak sonuç alınmaktadır. En yakın sonuca ulaşmak için GOF değeri takip edilmektedir. GOF değeri 0'a yaklaşıyorsa değerler gözden geçirilmeli, 1'e yaklaşıyorsa iyi bir uyuma sahip olduğu sonucuna ulaşılmaktadır.

3.3.2. Ultraviolet- Visible spektrofotometre (UV-VIS)

İTO alttaş üzerine üretilen incefilmlerin bazı optik özelliklerinin belirlenmesi için UNICO UV-4802 marka spektrometre cihazı kullanılmaktadır. Ultraviolet- Visible kısaltması olan UV-VIS elektromanyetik spektrumun belirli bölgelerini temsil etmektedir. UV olarak adlandırılan kısım mor ötesi bölgeyi (200nm-400nm) VIS olarak adlandırılan kısım ise görünür bölgeyi (400nm-800nm) göstermektedir. UV-VIS cihazı ile numunenin geçirgenlik ve absorban değerleri eş zamanlı olarak oda sıcaklığında ölçüm alınarak belirlenmiştir. Kullanılan UV- VIS cihazı görsel olarak şekil 3.10'da verilmektedir.



Şekil 3.10 Tez Çalışmasında Kullanılan UV-VIS cihazı

Bir UV-VIS spektrometre cihazı 3 ana parçadan oluşmaktadır. Bu parçalar ışık kaynağı, monokramatör ve detektördür. UV-VIS spektrometre cihazından ölçüm alabilmek için kaynaktan yönelmiş polikromatik ışınlar monokramatör üzerine gelerek monokromatik ışığa dönüşmektedir. Burada bahsedilen monokramatör çok dalga boylu ışıdan tek dalga boyunda ışın elde edilmesini sağlayan optik bir cihazdır. Elde edilen monokromatik ışın demeti numune üzerine gönderilmektedir (Özen, 2017). Numune üzerine düşen fotonların enerjisi, enerji bant aralığından büyük ise fotonlar soğurulmaktadır. Eğer fotonların enerjisi, enerji bant aralığından küçük ise fotonlar direk geçmektedir. Numune üzerinden geçen ışın demetinin şiddeti dedektör yardımı ile ölçülerek kaydedilir. Kaydedilen veriler dijital dönüştürücü ile bilgisayar ortamına aktarılarak soğurulma veya geçirgenlik grafikleri eş zamanlı elde edilmektedir (Pat S. , 2017).

3.3.2.1 Soğurma Katsayısı (α) Ve Optik Yasak Enerji Aralığı (E_g)

Üretilen ince filmlerin soğurma katsayısı (α) aşağıdaki denklem ile hesaplanmaktadır (Pat S. M., 2021).

$$\alpha = 2.303 A/d$$

Buradaki

α = soğurma katsayısı

A: dalga boyuna karşı soğurma

d: ince film kaplamanın kalınlığıdır.

Üretilen ince filmlerin optik yasak enerji aralığını hesaplamak için Tauc methodu kullanılmaktadır (Tauc, 1966) (Pat S. Y., 2017).

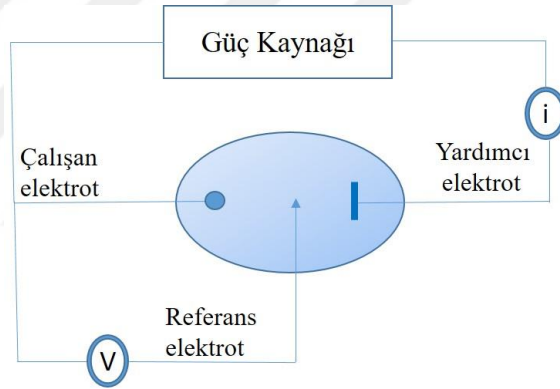
$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^n \quad (3.2)$$

Bu denklemde α soğurma katsayısı, h Planck sabiti, ν foton frekansı, A ise Tauc bölgesinin eğimidir. Tauc denkleminde üs olarak gösterilen n ise elektronik geçişin (izinli, yasaklı, dolaylı ya da doğrusal geçiş) durumunu belirtmektedir (Akkurt N. P., 2020). Doğrudan izin verilen geçişlerde n değeri 1/2, doğrudan yasak geçişlerde n değeri 3/2, dolaylı izin verilen geçişler için n değeri 2, dolaylı yasak geçişler için n değeri 3 olduğu belirtilir (Özgür, 2020) (Mohammadigharehbagh, 2021). 3.2 numaralı denkleme göre ince

filmin grafiği çizildiğinde eğimi oluşturan noktaların birleştirilerek oluşturulan doğrunun x eksenini kestiği enerji değeri optik yasak bant aralığı olarak tanımlanır.

3.4. Elektrokromik Ölçümler

Kaplanmış olan incefilmin temel özellikleri hakkında daha detaylı bilgi edinmek için elektrokromik analizlerin yapılması oldukça önemli bir durumdur. Bu tez çalışmasında analiz edilen elektrokromik ölçümler Gamry marka Reference 3000 modeli ile elde edilmiştir. Elektrokromik cihazlar genelde 2 ya da 3 elektrotlu sistem olarak çalışmaktadır. 2 elektrotlu sistemler anot ve katottan oluşmaktadır. 3 elektrotlu sistem ise Çalışan elektrot (Working), referans elektrot ve yardımcı (Counter)elektrottan oluşmaktadır. Şekil 3.11’de şematik gösterimi verilmektedir.



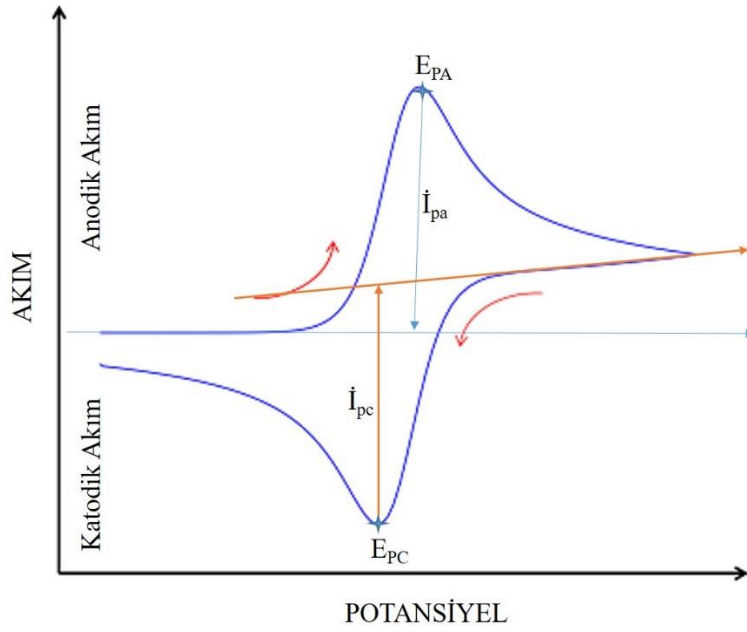
Şekil 3.11 Üç elektrotlu sistemin yapısı

Çalışan elektrotta kaplanan ince film yani çalışmak istediğimiz malzeme yer almaktadır. Çalışan elektrotlar genellikle iletken malzemelerden oluşmaktadır. Çalışan elektrotta zamana göre değişen potansiyel fark uygulanarak deney esnasında numune yüzeyinde yükseltgenme ve indirgenme gibi elektrokimyasal reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Uygulanan potansiyel fark çalışan elektrotla referans elektrot arasındadır. Referans elektrot genellikle direnci çok yüksek, herhangi bir dış etkenden değişmeyen ve üzerinden kesinlikle akım geçmeyecek bir elektrottur. Referans elektrotun tek görevi çalışan elektrotun potansiyelini kontrol etmek için referans olarak kullanılmaktadır. Referans elektrot olarak genellikle Ag/AgCl, Hg/Hg₂Cl₂ ve doymuş kalomel elektrot kullanılmaktadır. Çalışan elektrotla referans elektrot arasındaki uygulanan

potansiyel fark sonucunda oluşan kimyasal değişim çalışan elektrot ve yardımcı elektrot arasındaki akım ile ölçülmektedir (Fırat, 2019). Yardımcı elektrot genellikle grafit ve platin gibi malzemelerden oluşan ince çubuklar kullanılmaktadır.

3.4.1. Döngüsel Voltametri (CV)

Döngüsel voltametri (CV) çalışan elektrota farklı potansiyel uygulanarak meydana gelen kimyasal değişimi çözültiden çalışan elektrot ile yardımcı elektrot arasındaki akımın ölçüldüğü bir tekniktir. CV’de sıvı elektrolit içine daldırılmış sabit bir elektrotun potansiyeli önceden belirlenmiş başlangıç potansiyelinden (V1), nihai bir değere (V2) arasında döngüsel olarak taranmaktadır. Bu taramaya ileri tarama denilmektedir. Potansiyel fark ileri tarama ile artırılarak indirgenmiş olan numune yükseltgenmektedir. Ardından tarama yönü ters çevrilerek son potansiyel değerden (V2), başlangıç potansiyeline (V1) tarama gerçekleştirilmektedir. Bu tarama ise ters (geri) tarama olarak adlandırılmaktadır. Bu süreçte ise potansiyel fark azaltılarak yükseltgenmiş numune indirgenmektedir. Bu potansiyellerin döngüsel bir şekilde taranması ve verilerden elde edilen akım ve potansiyel eğrisine döngüsel voltammogram denilmektedir. Elektrokimyasal karakterizasyon için alınan bilgiler ile elde edilen voltammogram grafiğinden numunenin katodik veya anodik olduğunu, yük depolama etkinliği ve redoks potansiyellerinin belirlenmesi hakkında bilgi edinilebilmektedir.



Şekil 3.12 CV grafiğindeki anodik/katodik yük miktarı gösterimi

Elektrokimyasal karakterizasyon için elde edilen CV grafik örneği şekil 3.12’de gösterilmiştir. Yükseltgenmenin olduğu anodik akımının (I_{pa}) maksimum potansiyel tepesi E_{PA} , ve indirgenmenin olduğu katodik akımın (I_{pc}) maksimum potansiyel tepe noktası E_{PC} , olarak gösterilmektedir. Döngüsel voltametri elde edilen potansiyel ve akımlarla parametreleri gibi diğer bir önemli parametre ise yarı dalga potansiyelidir. Yarıdalga potansiyeli elektrokimyasal süreci ve hangi potansiyelde gerçekleştiğini belirlemek için kullanılmaktadır.

Döngüsel voltametri bulunan reaksiyonlar tersinir, tersine çevrilebilir ve tersinmez olarak tersinebilirliklerine göre 3 gruba ayrılmaktadır. Bu gruplar kendi aralarından farklı özellik göstermektedir. Bir redoks sistemi farklı potansiyel aralığındaki tarama boyunca sabit kalıyorsa elektrokimyasal reaksiyona tersinir denilmektedir ve bu reaksiyonda akımın tepe noktası konsantrasyon ile bağlantılıdır. Randles –Sevcik denklemi (3.3) kullanılarak bu bağlantı elde edilmektedir.

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C_0 \quad (3.3)$$

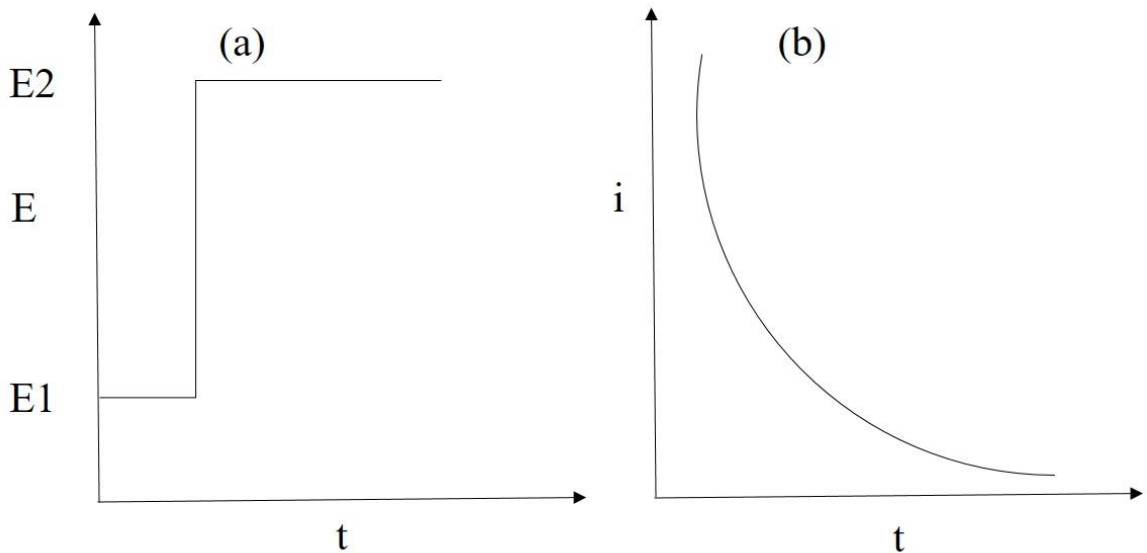
Burada n transfer olan elektronların sayısı, A elektrolit içerisinde bulunan ince filmin alanı (cm^2), D difüzyonun katsayısı (cm^2/s), v tarama hızı (volt/saniye) ve C kullanılan elektrolitin konsantrasyon değeridir (mol/cm^3).

3.4.2. Kronoamperometri (CA)

Kronoamperometri tekniği, elektroliz içerisine daldırılmış çalışma elektrotu potansiyelinin faradik bir reaksiyon meydana getirmeyecek bir potansiyel değerden (E_1), elektrokimyasal olayın tamamlandığı CV grafiğinde pik potansiyelinden biraz ilerideki bir değere (E_2) ani olarak değiştirilmesi ile akım- zaman ilişkisinin incelenmesine dayanan bir tekniktir. Burada çalışma elektrotuna uygulanan E_2 potansiyeli bir süre sabit tutulmaktadır. Oluşan akım-zaman grafiği incelenerek zamanın karekökü ile azalan bir akım oluşmaktadır.

Şekil 3.13 te uygulanan potansiyel-zaman grafiği (a) ve akım-zaman eğrisi (b) gösterilmektedir.

Kronoamperometri tekniğinin tekrarlı olması dâhilinde ölçümler Tekrarlı Kronoamperometri (RCA) olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 3.13 a-)Potansiyel-Zaman grafiği, b) Akım-Zaman eğrisi.

Kronoamperometri ölçümlerinde ince filmlerin iyon alarak incefilmin renginin koyulaşması renklenmeyi, ters voltaj uygulanarak iyonların sökülmesi ile incefilmin renginin açılması şeffaflaşma olarak tanımlanmaktadır.

3.4.3. Kronokulometri(CC)

Kronokulometride(CC) kronoamperometri(CA) gibi potansiyel basamak tekniğidir. Çalışma elektrotunun incelenmesiyle oluşan akımın zamana göre grafiğinin elde edilmesi ve bu akım-zaman grafiğinin integralinin alınması ile toplam yük bulunmaktadır. Buradan toplam yük zaman göre grafiğe aktarılmaktadır ve renklenme verimliliği denkleminde bulunan ΔQ grafikten belirlenmektedir.

3.4.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EİS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EİS) ile elde edilen Nyquist grafiği malzemenin iletkenliğini, yük transferini, yük depolama yani kapasitör olma özelliğini ve aynı zamanda hızı ve direnci ile ilgili bilgiler vermektedir. Elde edilen grafiklerde eğrinin olmaması malzemenin iletken olmasını eğrinin varlığı ise malzemenin hem iletken hemde depolama özelliğinin olduğunu göstermektedir. Deneye karşı çıkan düşük direnç ise malzemenin iyi bir elektrokromik malzeme olduğunu belirtir. Aynı zamanda x ekseninin gösterdiği mertebenin ohm derecesinde kalması elektrokromik için iyi bir özelliktir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

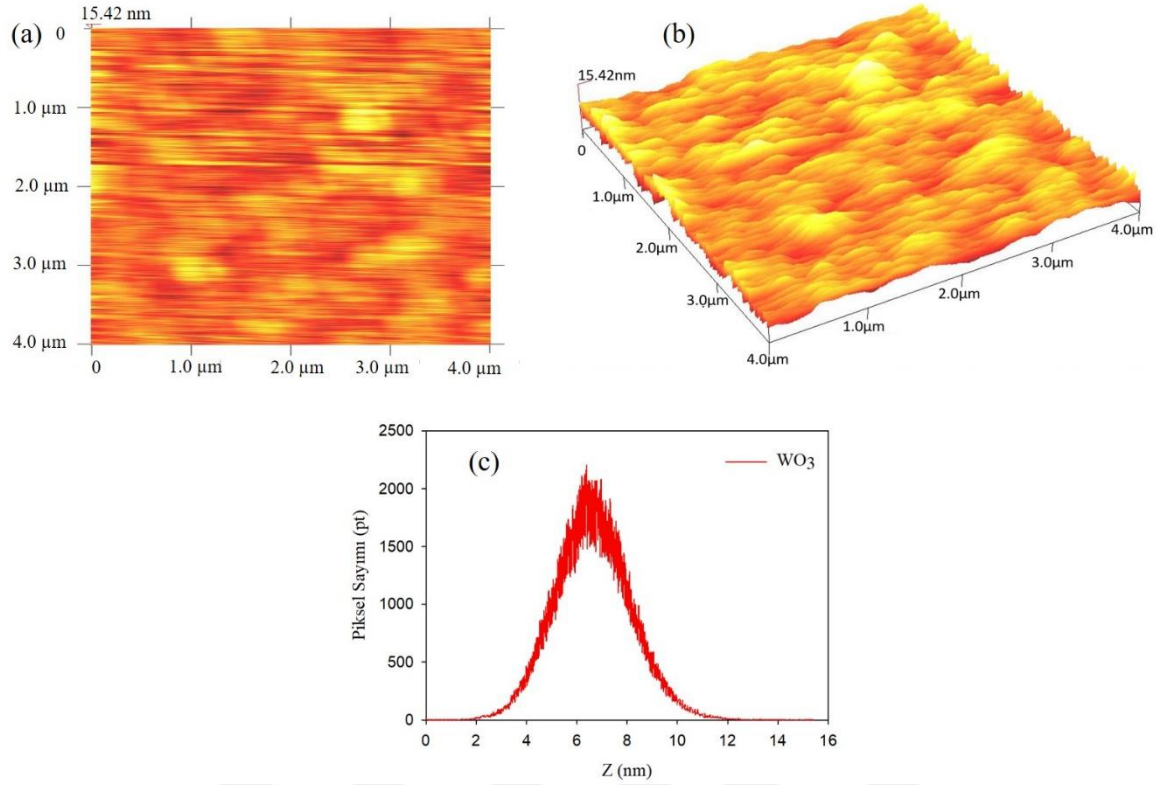
İnce film kaplama işlemi Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Yüksek Enerji ve Plazma laboratuvarında termiyonik vakum ark tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretilen bütün kaplamalı ince filmler için İTO/cam alttaş kullanılmıştır. Sırasıyla üretilen ince filmler WO_3 , WO_3 :Grafen, WO_3 :Grafen: MXene ve WO_3 :MXene olmak üzere İTO/cam alttaş üzerinde dört farklı numune elde edilmiştir. Bu ince filmlerin yapısal ve morfolojik, optiksel, elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Her bir numunenin termiyonik vakum ark sistemi içerisinde aynı süre boyunca kaplaması gerçekleştirilmiştir. Aşağıda bulunan çizelge 4.1’de dört farklı materyalden oluşan ince filmler için deney parametreleri verilmiştir.

Çizelge 4.1 Termiyonik Vakum Ark ile Üretilen İncefilm Parametreleri

Numuneler	WO_3	WO_3 :Grafen	WO_3 :Grafen:MXene	WO_3 :MXene
Deşarj Akımı(A)	0.5	0.6	0.55	0.55
Kaplama Süresi (sn)	30	30	30	30
Çalışma Basıncı(Torr)	1×10^{-4}	1.4×10^{-4}	1.2×10^{-4}	1.3×10^{-4}
Uygulanan Gerilim (V)	900	1100	1200	1200
Gerilim Düşmesi (V)	50	0	0	0
Filaman Akımı (A)	20	20.7	21.2	21.6

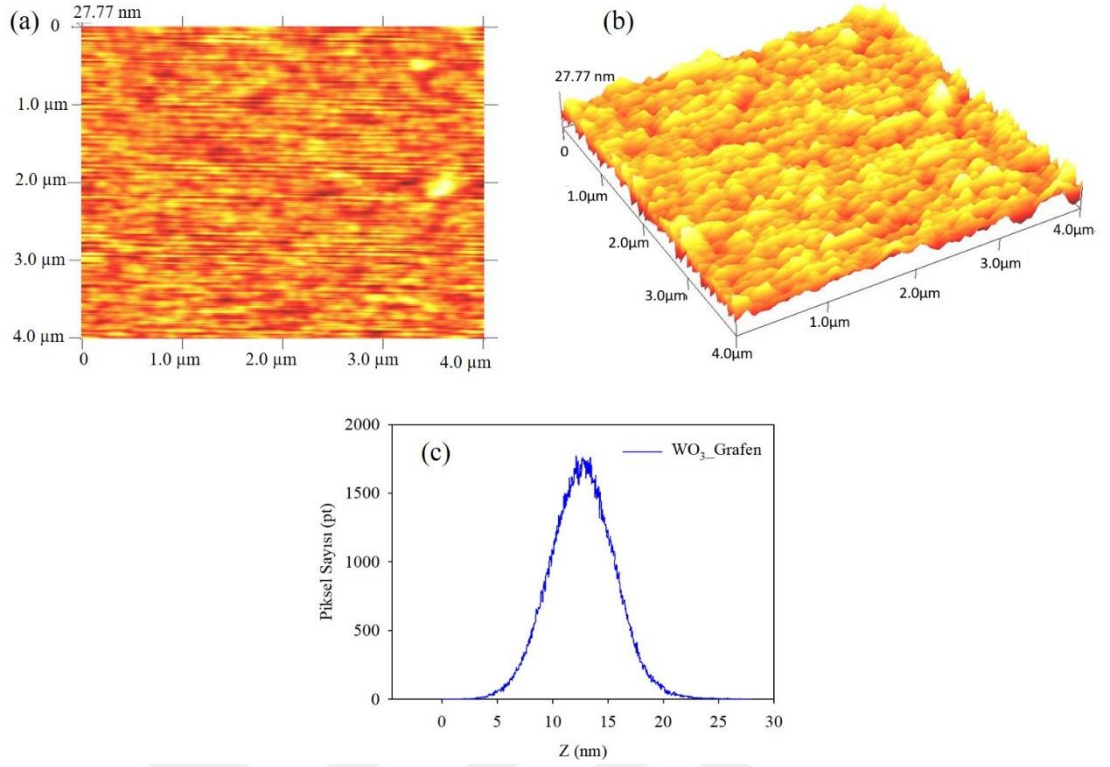
4.1. Yüzeysel ve Yapısal Özellikler

İTO/cam alttaş üzerine kaplanan WO_3 , WO_3 :Grafen, WO_3 :Grafen:MXene ve WO_3 :MXene ince filmlerin yüzey morfolojileri için Ambios Q- Scope Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılmıştır. Yüzey görüntülemeleri için Scan Atomic V5.1.0 SPM yazılımı kullanılmıştır. Üretilen ince filmlerin yüzey görüntülemeleri $4\mu m \times 4\mu m$ aralığında taranmış ve tarama hızı 5 Hz değerindedir. Atomik kuvvet mikroskobu ölçümleri oda sıcaklığında ve temassız modda görüntülenmiştir. Şekil 4.1’den şekil 4.4’e sırasıyla ince filmlerin AFM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.1’de WO_3 ince filminin 2 boyutlu görüntüsü, 3 boyutlu görüntüsü ve yükseklik dağılım grafiği verilmiştir.



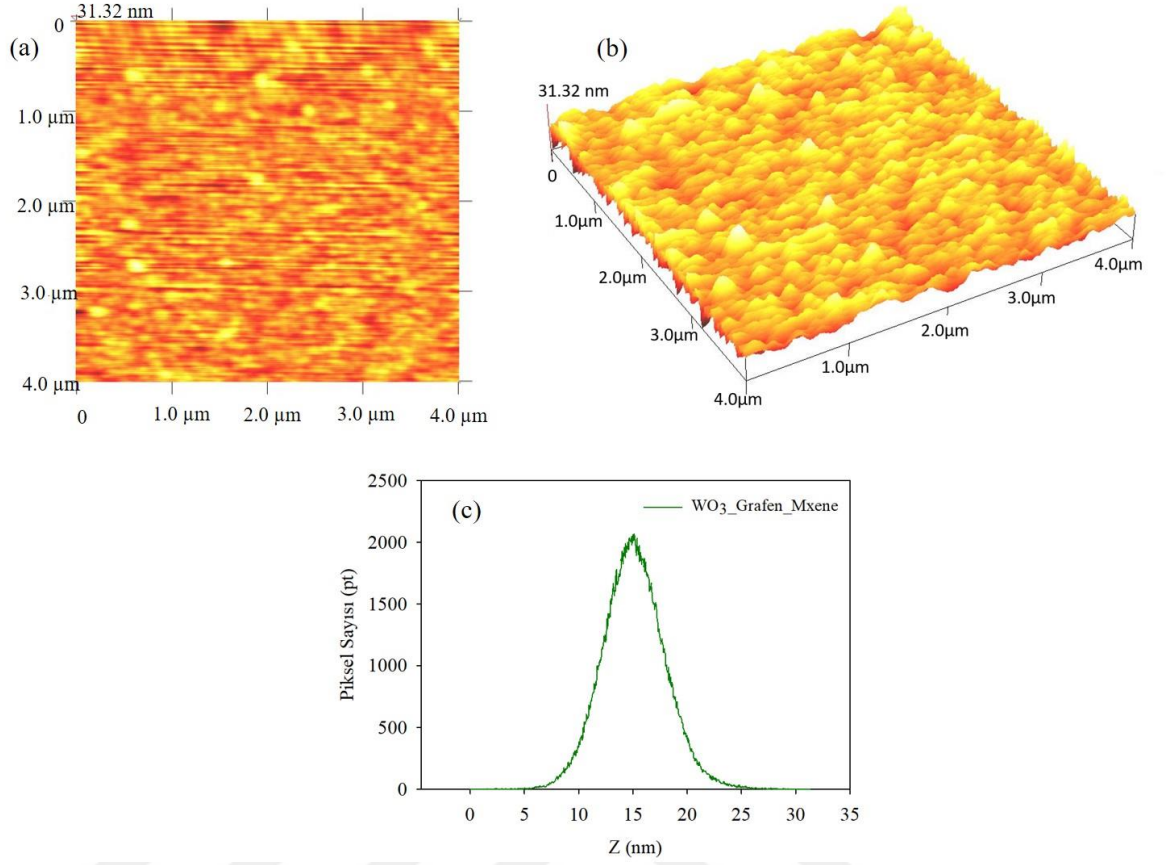
Şekil 4.1 İTO cam üzerine kaplanmış WO₃ ince filminin a) 2 boyutlu görüntüsü b) 3 boyutlu görüntüsü c) Yükseklik dağılım grafiği

Şekil 4.1 de üretilen WO₃ ince filminin AFM de elde edilen 3 boyutlu görüntüsü incelendiğinde homojen dağılmış bir görünüm sergilediği gözlenmiştir. Sarı renkler görüntüdeki tepe noktalarını temsil ederken koyu kırmızıdan siyaha dönen yerler ise çukurları temsil etmektedir. WO₃ ince filminin en tepe ile en çukur bölgesi arasındaki yükseklik farkının yaklaşık 15.42 nm olduğu görünmektedir. Ayrıca yüzey analiz sonucunda eşit aralıklarla 4 hat boyunca alınan ölçümün ortalama yüzey pürüzlülük (Ra) değeri 0.81 nm bulunmuştur. Yükseklik dağılım grafiği incelendiğinde ise ortalama yükseklik değeri 6.64 nm, ortalama karekök pürüzlülüğü ise (RMS) 1.53 nm değerindedir. İTO/cam üzerine kaplanmış WO₃ ince filmin Ssk ve Skr değerleri sırasıyla 0.17, 0.31 bulunmuştur.



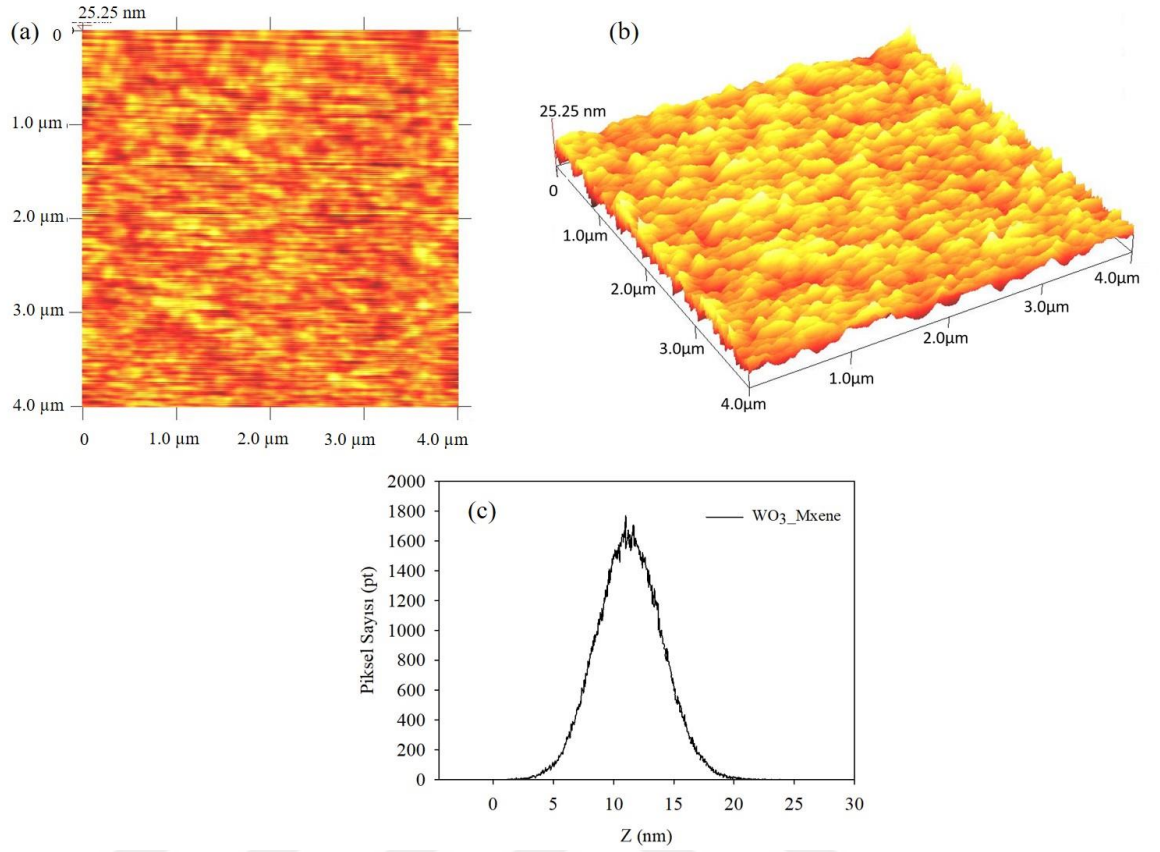
Şekil 4.2 İTO cam üzerine kaplanmış WO_3 :Grafen ince filminin a) 2 boyutlu görüntüsü b) 3 boyutlu görüntüsü c) Yükseklik dağılım grafiği

Şekil 4.2 de üretilen WO_3 :Grafen ince filminin AFM de elde edilen 3 boyutlu görüntüleri verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde yüzeyin homojen ve dikey yönde büyüyen tanelerden oluşan bir görünüm sergilediği gözlenmiştir. WO_3 :Grafen ince filminin en tepe ile en çukur bölgesi arasındaki yükseklik farkının yaklaşık 27.77 nm olduğu görünmektedir. Ayrıca yüzey analiz sonucunda eşit aralıklarla 4 hat boyunca alınan ölçümün ortalama yüzey pürüzlülük (R_a) değeri 2.05 nm bulunmuştur. Yükseklik dağılım grafiği incelendiğinde ise ortalama yükseklik değeri 12.67 nm, ortalama karekök pürüzlülüğü ise (RMS) 2.95 nm değerindedir. İTO/cam üzerine kaplanmış WO_3 :Grafen ince filmin S_{sk} ve S_{kr} değerleri sırasıyla 0.12, 0.37 bulunmuştur.



Şekil 4.3 İTO/cam üzerine kaplanmış WO₃:Grafen: MXene ince filminin a) 2 boyutlu görüntüsü b) 3 boyutlu görüntüsü c) Yükseklik dağılım grafiği

Şekil 4.3' te üretilen WO₃:Grafen:MXene ince filminin AFM de elde edilen 3 boyutlu görüntüsü incelendiğinde homojen ve dikey yönde büyüyen tanelerden oluşan bir görünüm sergilediği görülmektedir. WO₃:Grafen:MXene ince filminin en tepe ile en çukur bölgesi arasındaki yükseklik farkının yaklaşık 31.32 nm olduğu görülmektedir. Ayrıca yüzey morfolojisi incelendiğinde eşit aralıklarla 4 hat boyunca alınan ölçümün ortalama yüzey pürüzlülük (Ra) değeri 2.06 nm bulunmuştur. Yükseklik dağılım grafiği incelendiğinde ise ortalama yükseklik değeri 15.09 nm, ortalama karekök pürüzlülüğü ise (RMS) 2.91 nm değerindedir. İTO üzerine kaplanmış WO₃:Grafen:MXene ince filmin Ssk ve Skr değerleri sırasıyla 0.17, 0.69 bulunmuştur.



Şekil 4.4 İTO/cam üzerine kaplanmış $\text{WO}_3\text{:MXene}$ ince filminin a) 2 boyutlu görüntüsü b) 3 boyutlu görüntüsü c) Yükseklik dağılım grafiği

Şekil 4.4 te üretilen $\text{WO}_3\text{:MXene}$ ince filminin AFM de elde edilen 3 boyutlu görüntüsü incelendiğinde homojen ve dikey yönde büyüyen tanelerden oluşan bir görünüm sergilediği görülmektedir. $\text{WO}_3\text{:MXene}$ ince filminin en tepe ile en çukur bölgesi arasındaki yükseklik farkının 25.25 nm olduğu görülmektedir. Ayrıca yüzey morfolojisi sonucunda eşit aralıklarla 4 hat boyunca alınan ölçümün ortalama yüzey pürüzlülük (R_a) değeri 1.93 nm bulunmuştur. Yükseklik dağılım grafiği incelendiğinde ise ortalama yükseklik değeri 11.30 nm, ortalama karekök pürüzlülüğü ise (RMS) 2.73 nm değerindedir. İTO/cam üzerine kaplanmış $\text{WO}_3\text{:MXene}$ ince filmin Ssk ve Skr değerleri sırasıyla 0.06, 0.08 bulunmuştur.

WO₃, WO₃:Grafen, WO₃:Grafen:MXene ve WO₃:MXene ince filmlerinin yüzey özellikleri için Hitachi Regulus 8230 numaralı FE-SEM cihazı kullanılmıştır. İnce filmlerin atomca ve ağırlıkça element oranları FE-SEM cihazına bağlı EDS (Enerji Dağılımlı Spektroskopi) sistemi kullanılarak ölçüm alınmıştır. Çizelge 4.2’den 4.5’e kadar İTO/cam üzerine kaplanmış WO₃, WO₃:Grafen, WO₃:Grafen:MXene, WO₃:MXene ince filmlerin sırasıyla atomca ve ağırlıkça element oranları verilmiştir.

Çizelge 4.2 WO₃ İnce filmin EDS tablosu.

Element	Wt%	Wt% Sigma
O	13.39	2.11
W	86.61	2.11
Total:	100.00	

Üretilen WO₃ ince filminin EDS sonucu incelendiğinde ince film yüzeyinde ağırlık bakımından %13.39 O , %86.61 W içermektedir. Buradan anlaşılabacağı gibi ince filmde WO₃ oluşumu ispatlanmaktadır. Ayrıca atomik olarak %2.11 O, %2.11 W bulunduğunu ortaya koymaktadır.

Çizelge 4.3 WO₃:Grafen İnce filmin EDS tablosu.

Element	Wt%	Wt% Sigma
C	1.25	0.35
O	13.41	0.40
In	33.28	1.16
W	52.06	1.07
Total:	100.00	

Çizelge 4.3 te Üretilen WO₃:Grafen ince filminin EDS sonucu verilmiştir. Üretilen İnce film yüzeyinde ağırlık bakımından %1.25 C , %13.41 O, %33.28 In ve % 52.06 W içermektedir. Buradan anlaşılabacağı gibi ince filmde C,O,W elementlerinin bulunması WO₃:Grafen ince filminin oluşumunu ispatlamaktadır. Ayrıca atomik ağırlık olarak %0.35 C, %0.40 O, In%1.16 %1.07 W bulunduğunu ortaya koymaktadır. In elementi alttaş olarak kullanılan İTO kaplı camdan gelmektedir.

Çizelge 4.4 WO₃:Grafen:MXene İnce filmin EDS tablosu.

Element	Wt%	Wt% Sigma
C	0.78	0.45
O	12.42	0.50
Al	0.19	0.23
Ti	0.28	1.54
In	19.49	1.54
W	66.84	1.75
Total:	100.00	

TVA yöntemi ile üretilen WO₃:Grafen:MXene ince filminin EDS sonucu çizelge 4.4 te verilmektedir. İnce filmleri EDS sonuçları incelendiğinde yüzeyinde ağırlık bakımından %0.78 C , %12.42 O, %0.19 Al , %0.28 Ti, %19.49 In ve % 66.84 W içermektedir. Bu sonuçtan anlaşılabileceği gibi ince filmde C,O,Al,Ti,W elementlerinin bulunması WO₃:Grafen:MXene ince filminin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca atomik ağırlık olarak %0.45 C, %0.50 O, %0.23 Al, %1.54 Ti ve %1.54 In ve %1.75 W bulunduğunu ortaya koymaktadır.

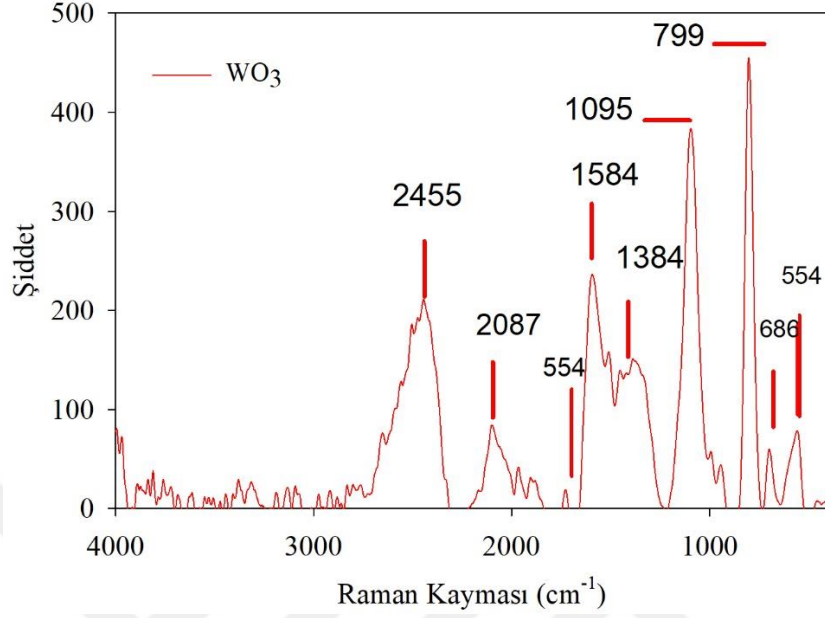
Çizelge 4.5 WO₃:MXene İnce filmin EDS tablosu.

Element	Wt%	Wt% Sigma
C	1.38	0.27
O	12.64	0.32
Al	0.20	0.14
Ti	0.93	0.75
In	14.30	0.91
W	70.55	1.01
Total:	100.00	

Çizelge 4.5'te WO₃:MXene ince filminin EDS sonuçları verilmiştir. Üretilen ince filmlerin EDS tablosu incelendiğinde yüzeyinde ağırlık bakımından %1.38 C , %12.64 O, %0.20 Al , %0.93 Ti, %14.30 In ve % 70.55 W içermektedir. Buradan anlaşılabileceği gibi ince filmde C,O,Al,Ti,W elementlerinin bulunması WO₃:MXene ince filminin oluşumunu ispatlanmaktadır. Ayrıca atomik ağırlık olarak %0.27 C, %0.32 O, %0.14 Al, %0.75Ti ve %0.91 In ve %1.01 W bulunduğunu ortaya koymaktadır.

TVA ile üretilen WO₃, WO₃:Grafen, WO₃:Grafen:MXene, WO₃:MXene ince filmlerin Raman spektrumları Renishaw in Via Raman Microscope cihazı ile 532 nm-785nm

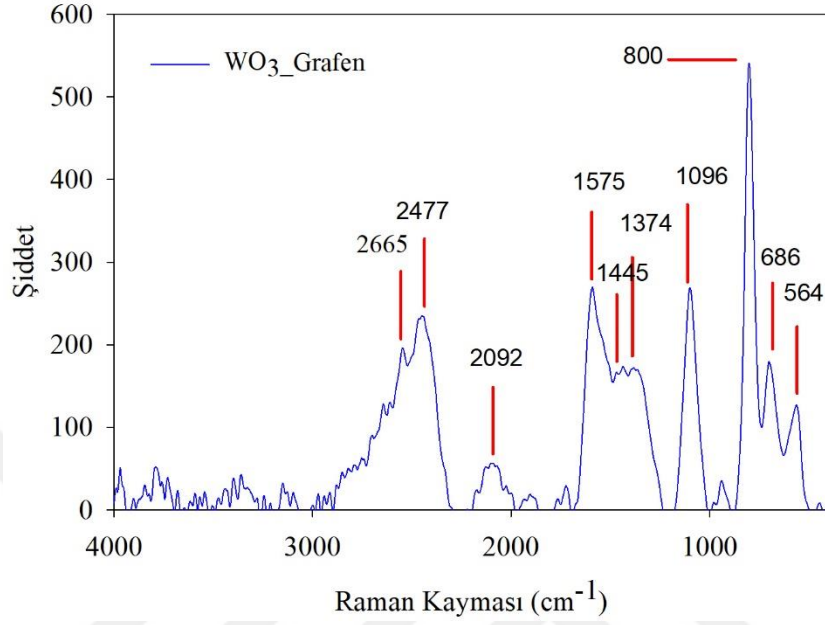
lazer kullanılarak elde edilmiştir. Şekil 4.5 te İTO/cam üzerine kaplanmış WO_3 ince filminin Raman spektrumu bulunmaktadır.



Şekil 4.5 WO_3 ince filminin Raman spektrumu.

Şekil 4.5 te gösterilen WO_3 ince filminin raman spektrumu incelendiğinde 600-900 cm^{-1} arasındaki bantlar W-O arasındaki germe titreşimleridir. 799 cm^{-1} görülen pik tipik bir WO_3 pikidir. Bu pik WO_3 ince filminin nanokristal özelliğini gösteren en belirgin piktir (Djaoued, 2012) (Akkurt N. P., 2020).

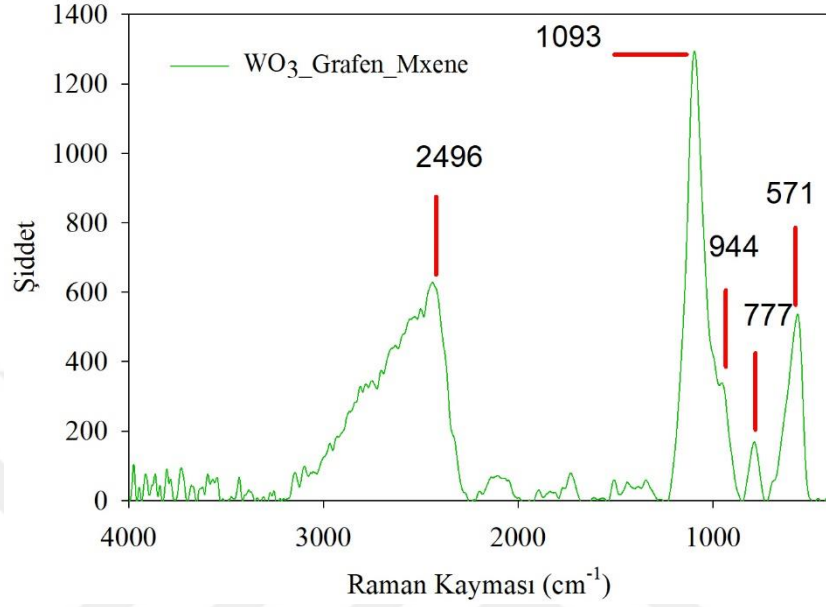
Şekil 4.6 da İTO/cam üzerine kaplanmış WO₃:Grafen ince filminin Raman spektrumu bulunmaktadır.



Şekil 4.6 WO₃:Grafen ince filminin Raman spektrumu.

WO₃:Grafen ince filmin Raman spektrumu incelendiğinde 800cm⁻¹ pikinin WO₃ malzemesinden geldiği bilinmektedir. Grafen pikleri ise 1575 cm⁻¹ G bandında ve 2665cm⁻¹ 2D bandında olduğu Raman spektrumunda görülmektedir. Grafen pikleride incelendiğinde literatürle uyum sağlamaktadır (Ni, 2008).

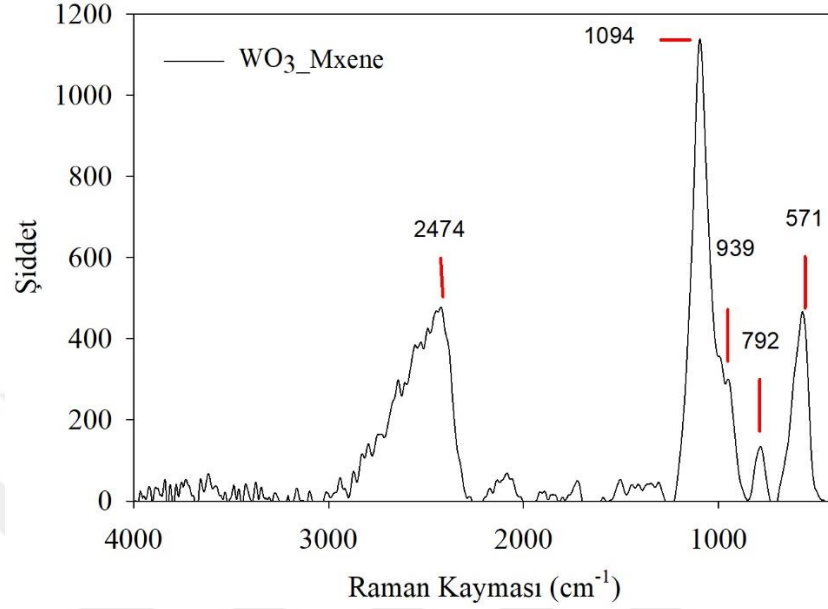
Şekil 4.7 te İTO/cam üzerine kaplanmış WO_3 :Grafen:MXene ince filminin Raman spektrumu bulunmaktadır.



Şekil 4.7 WO_3 :Grafen:MXene ince filminin Raman spektrumu

Literatür incelendiğinde MXene malzemesinin raman pikleri 140 cm^{-1} ile 610 cm^{-1} arasında olduğu görülmüştür. Raman spektrumu 400 cm^{-1} – 4000 cm^{-1} arasında yer aldığından 400 cm^{-1} altındaki pikler görüntülenememektedir. Raman spektrumunda görülen 571 cm^{-1} piki MXene ait olduğu ve Ti-C bağ titreşimleriyle uyumlu olduğu bilinmektedir (Cao, 2017) (Li, 2021). WO_3 :Grafen ince filminin raman spektrumundaki 2665 cm^{-1} piki MXene katkısıyla 2496 cm^{-1} e kaydığı düşünülmektedir.

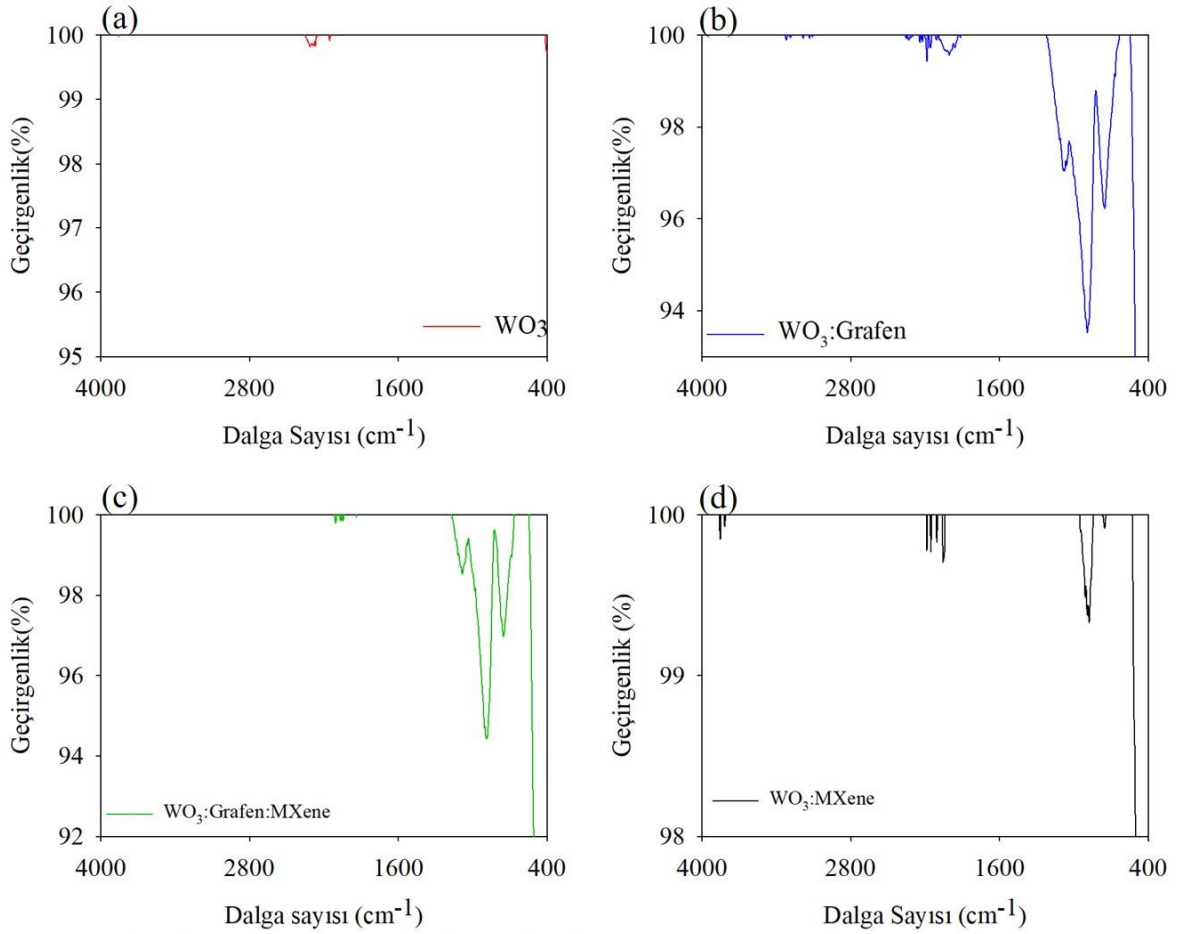
Şekil 4.8 de İTO/cam üzerine kaplanmış $\text{WO}_3\text{:MXene}$ ince filminin Raman spektrumu bulunmaktadır.



Şekil 4.8 $\text{WO}_3\text{:MXene}$ Raman spektrumu.

$\text{WO}_3\text{:MXene}$ ait olan raman grafiği incelendiğinde $600\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ arasındaki 792 cm^{-1} noktasındaki pik W-O bandına karşılık gelen tipik bir WO_3 pikidir. 571 cm^{-1} noktasındaki pik ise MXene ait olan Ti-C bağ titreşimleri ile uyumlu olduğu bilinmektedir (Djaoued, 2012) (Cao, 2017) (Akkurt N. P., 2020) (Li, 2021).

FT-IR spektrumları TVA yöntemi ile İTO/cam alttaş üzerine üretilen WO_3 , $\text{WO}_3\text{:Grafen}$, $\text{WO}_3\text{:Grafen:MXene}$, $\text{WO}_3\text{:MXene}$ İTO ince filmler Perkin Elver cihazı ile $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ aralığında elde edilmiştir. Şekil 4.9 da TVA yöntemi ile üretilen WO_3 , $\text{WO}_3\text{:Grafen}$, $\text{WO}_3\text{:Grafen:MXene}$, $\text{WO}_3\text{:MXene}$ ince filmlerin FT-IR spektrumları görülmektedir.



Şekil 4.9 a)WO₃ b)WO₃:Grafen c)WO₃:Grafen:MXene ve d) WO₃:MXene FT-IR grafikleri.

Şekil 4.9 a) da İTO/cam üzerine kaplanmış WO₃ ince filmin FT-IR grafiği verilmektedir. WO₃ ince filmin kimyasal bağ yapısı genel olarak 450 - 1000 cm⁻¹ aralığında pik noktası vermektedir. Sırasıyla 562cm⁻¹ ve 667cm⁻¹ noktalarında verilen pikler W-O bağlanma modu titreşimleri ve W-O germe modu titreşimlerinden kaynaklandığı bilinmektedir. Ayrıca 791cm⁻¹ ve 901 cm⁻¹ pikleri WO₃ nanoyapının O-W-O germe moduna aittir. 1009 cm⁻¹ bulunan pik WO₃ yapısının W=O simetrik moduna 1371cm⁻¹ gözlemlenen pik C-O gerilme titreşiminden geldiği düşünülmektedir. 1900cm⁻¹ ve 2700 cm⁻¹ arasındaki pikler CO₂ varlığından ve nem kalıntısından kaynaklanan titreşimleri temsil etmektedir. 3480 cm⁻¹ etrafındaki pikler absorbe edilen suyun O-H germe titreşimlerinden kaynaklandığını göstermektedir (Akkurt N. P., 2020).

Şekil 4.9 b) de İTO/cam üzerine kaplanmış WO₃:Grafen ince filmin FT-IR grafiği görülmektedir. 1543 cm⁻¹ civarında görülen pik noktası genellikle Grafenin altıgen yapısını

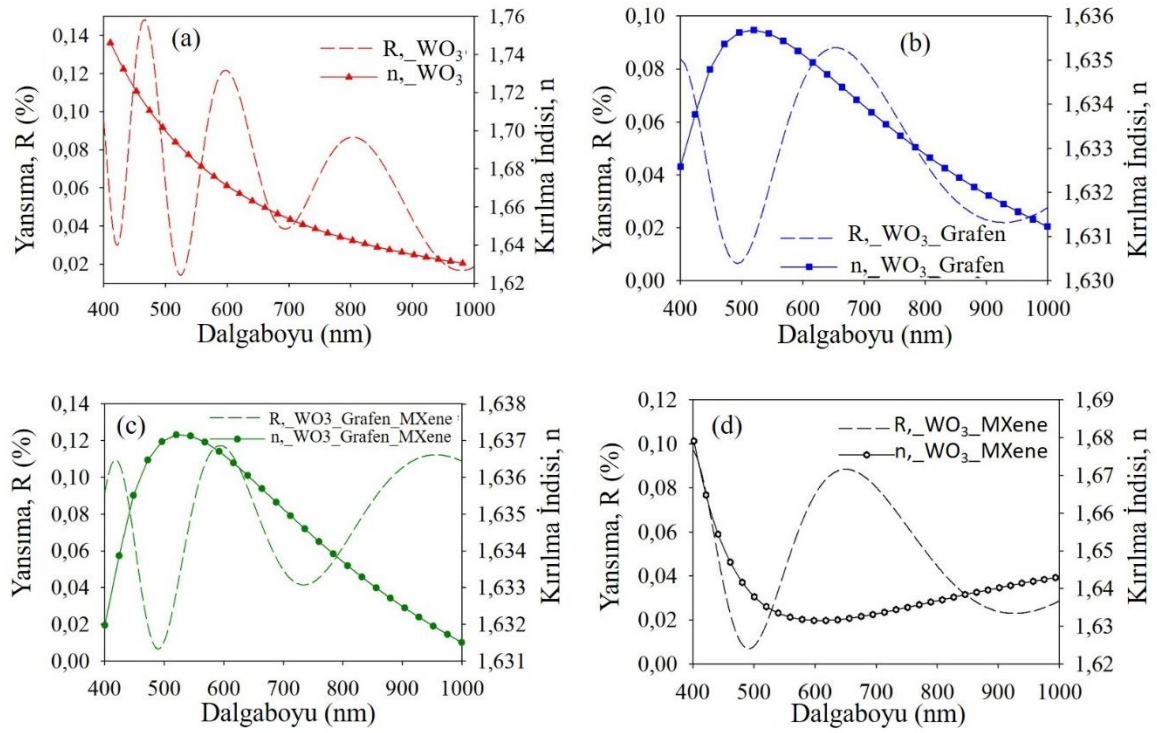
tanımlamakla birlikte C=C iskelet titreşimine karşılık gelmektedir (Dericiler, 2020). 900 cm^{-1} ile 1300 cm^{-1} arasındaki pikler C-O gerilme titreşimleri İTO alttaşında bulunan zayıf silika tabakasından kaynaklandığı düşünülmektedir. İTO üzerinde bulunan grafenin varlığını C-H gerilmesi olan 2850 cm^{-1} ve 2950 cm^{-1} pikleri karşılamaktadır (Chhabra, 2015).

Şekil 4.9 c) İTO/cam üzerine kaplanmış WO_3 :Grafen:MXene ince filmin FT-IR grafiği görülmektedir. Yukarıda verilen grafiklerden farklı olarak MXene malzemesinin 500 cm^{-1} ve 650 cm^{-1} pikleri Ti-C germe titreşimlerini temsil etmektedir. Ti-O titreşimleri 650 cm^{-1} ve 880 cm^{-1} üzerinde ve Ti-OH titreşimleri 1400 cm^{-1} piki üzerinde görünmektedir (Sengupta, 2020). 3000 cm^{-1} ile 3500 cm^{-1} arasında kalan geniş pik ise C=O çift bağına karşılık gelmektedir (Haq, 2022).

Şekil 4.9 d) İTO/cam üzerine kaplanmış WO_3 :MXene ince filmin FT-IR grafiği verilmektedir. Şekil 4.9 a) ve c)' de verilen WO_3 ve MXene pikleri içinde şekil d' de aynı şekilde görülmektedir.

4.2. Optik Özellikler

Termiyonik vakum ark ile İTO/cam alttaşı üzerine kapladığımız WO_3 , WO_3 :Grafen, WO_3 :Grafen:MXene ve WO_3 :MXene ince filmlerin kalınlık ve optik sabitlerini belirlemek için Filmmetrics F20 cihazı kullanılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. İnce filmlere ait yansımaya ve kırılma indisleri 400 nm ile 1000 nm aralığında kaydedilmiştir. Analizler FILMeasure yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretilen ince filmlerin yansımaya (R) ve kırılma indisi (n) Şekil 4.10' da verilmektedir.

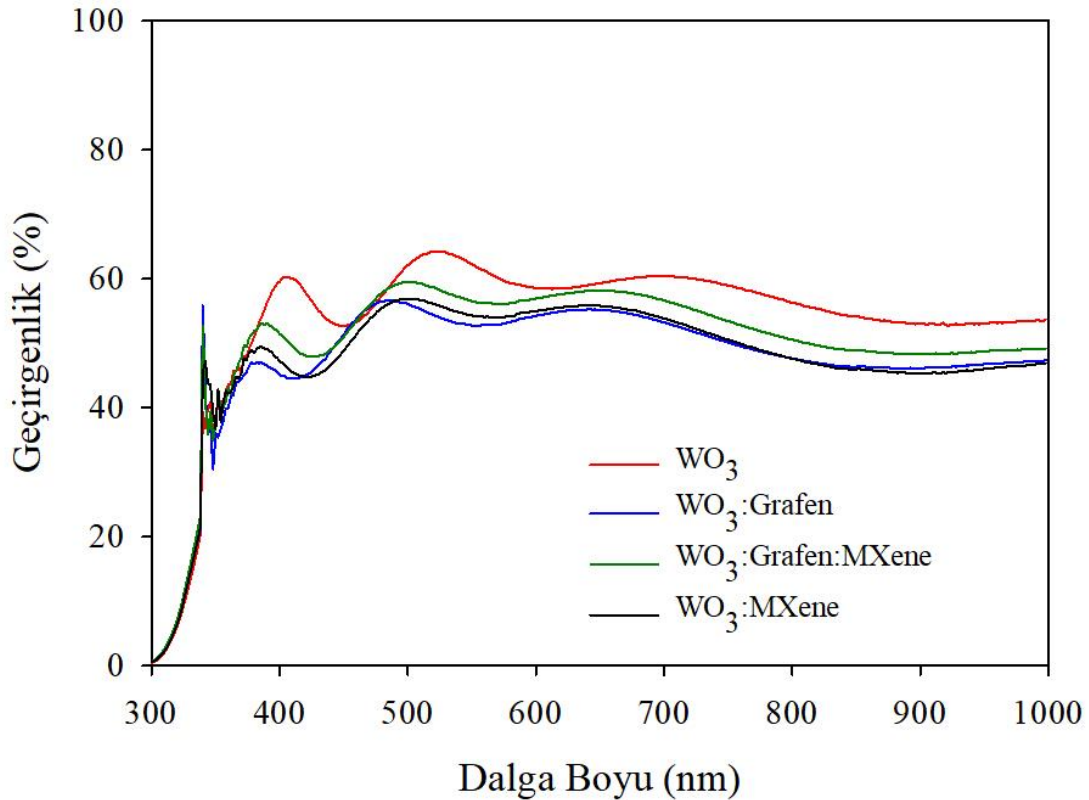


Şekil 4.10 Üretilen (a) WO_3 , (b) WO_3 :Grafen, (c) WO_3 :Grafen:MXene, (d) WO_3 :MXene ince filmlerin yansımaya ve kırılma indisi spektrumları.

Şekil 4.10'da verilen İTO/cam üzerine kaplanan a) WO_3 , b) WO_3 :Grafen, c) WO_3 :Grafen:MXene, d) WO_3 :MXene ince filmlerin yansımaya ve kırılma indisi spektrumları verilmektedir. Yansımaya spektrumunun analizinden film kalınlığının sırasıyla 391.71nm, 74.68nm, 222.49nm, 73.41nm olduğu belirlenmiştir. İnce filmlerin yansımaya spektrumu incelendiğinde Şekil 4.10'da a ve c'nin yine aynı Şekil 4.10'da yer alan b ve d'den daha fazla salınıma sahip olduğu görülmektedir. Bu durumun a ve c'de üretilen ince filmin katmanının daha kalın olduğundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Üretilen ince filmlerin kırılma indislerinin ortalama değerleri 400-1000 nm dalga boyu aralığında sırasıyla 1.66, 1.63,

1.63, 1.63 olarak elde edilmiştir. Şekil 4.10 a)'da kırılma indisi değeri artan dalga boyu az da olsa azaldığı görülmektedir. Şekil 4.10 b ve d'de üretilen ince filmlerin kırılma indisi sırasıyla 540 nm ile 545 nm dalga boyuna kadar bir artış gösterdikten sonra azda olsa bir düşme eğilimi gözlemlenmektedir. Şekil 4.10 d'de ise kırılma indisi artan dalga boyu ile azalırken 650 nm sonrasında hafif artış göstermektedir.

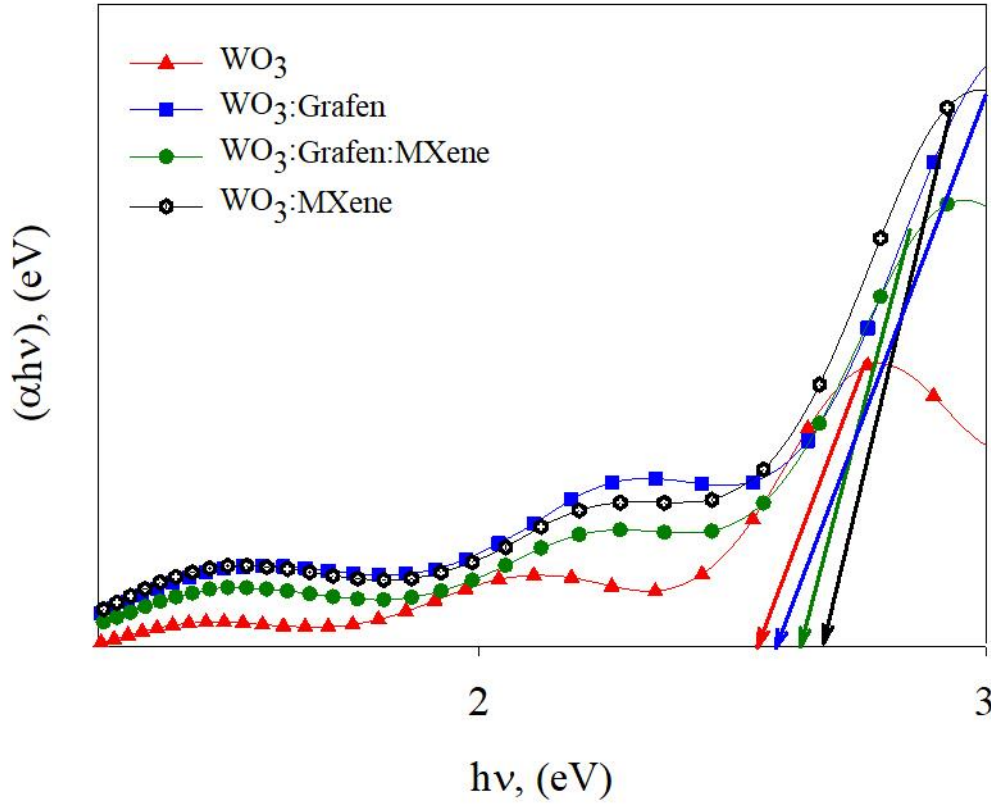
Termiyonik vakum ark yöntemi ile İTO/cam alttaş üzerine kapladığımız WO_3 , WO_3 :Grafen, WO_3 :Grafen:MXene ve WO_3 :MXene ince filmlerin yasak enerji aralığını belirlemek için UNICO 4802 UV-Spektrometre cihazı kullanılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.11 ile Şekil 4.12'de sırasıyla geçirgenlik ve yasak enerji aralığı verilmektedir.



Şekil 4.11 Üretilen WO_3 , WO_3 :Grafen, WO_3 :Grafen:MXene ve WO_3 :MXene ince filmlerin geçirgenlik spektrumları.

Şekil 4.11 de verilen WO_3 , WO_3 :Grafen, WO_3 :Grafen:MXene ve WO_3 :MXene ince filmlerin geçirgenlik spektrumu 300-1100 nm dalga boyu aralığında ölçülmüştür. Elde

edilen spektrumda görüldüğü gibi 300 ile 380 nm arasında hızlı bir artış görünmektedir. 380-700 nm arasında her dört numune içinde dalgalanmalar görünmektedir. Bu dalgalanmalar malzemenin karakteristik renginden dolayı farklı aralıklarda olduğu düşünülmektedir.

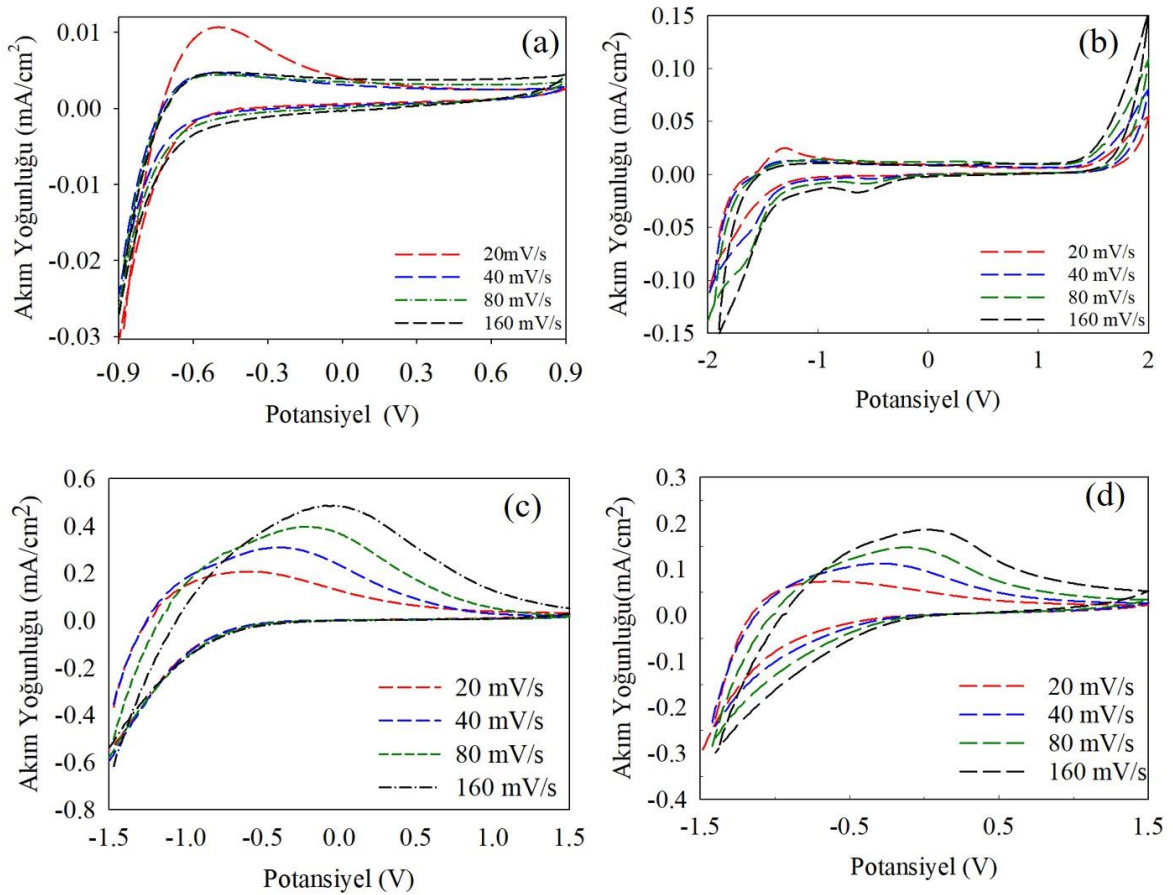


Şekil 4.12 Üretilen WO₃, WO₃:Grafen, WO₃:Grafen:MXene ve WO₃:MXene ince filmlerin optiksel yasak enerji aralıkları.

Şekil 4.12 de üretilen ince filmlerin Tauc plot yöntemiyle hesaplanan grafikleri verilmektedir. WO₃, WO₃:Grafen, WO₃:Grafen:MXene, WO₃:MXene ince filmlerin optik yasak enerji bant aralıkları sırasıyla 2.70, 2.77, 2.83, 2.87 eV ‘dur.

4.3. Elektrokromik Özellikler ve Hesaplamalar

Termiyonik vakum ark sistemi ile İTO/cam üzerine üretilen WO_3 , WO_3 :Grafen, WO_3 :Grafen:MXene, WO_3 :MXene ince filmlerin elektrokimyasal özelliklerini incelemek için Gamry Reference 3000 cihazı kullanılmıştır. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre sistemi içerisine İTO/cam üzerine kaplanmış ince filmler sırasıyla WO_3 , WO_3 :Grafen, WO_3 :Grafen:MXene, WO_3 :MXene çalışan elektrot (WE), platin(Pt) yardımcı elektrot (CE) ve Ag/AgCl referans elektrot (RE) olarak kullanılmıştır. 0,1 M lityum perklorat (LiClO_4)-propilen-karbonat elektrolit sıvısı içerisine, üretilen ince filmlerin 1 cm^2 'lik alanı daldırılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. WO_3 , WO_3 :Grafen, WO_3 :Grafen: MXene, WO_3 :MXene akım-voltaj (CV) döngüleri aşağıdaki grafiklerde verilmektedir.



Şekil 4.13 a) WO_3 , b) WO_3 :Grafen, c) WO_3 :Grafen: MXene, d) WO_3 :MXene ince filmin farklı tarama hızlarında CV döngüleri

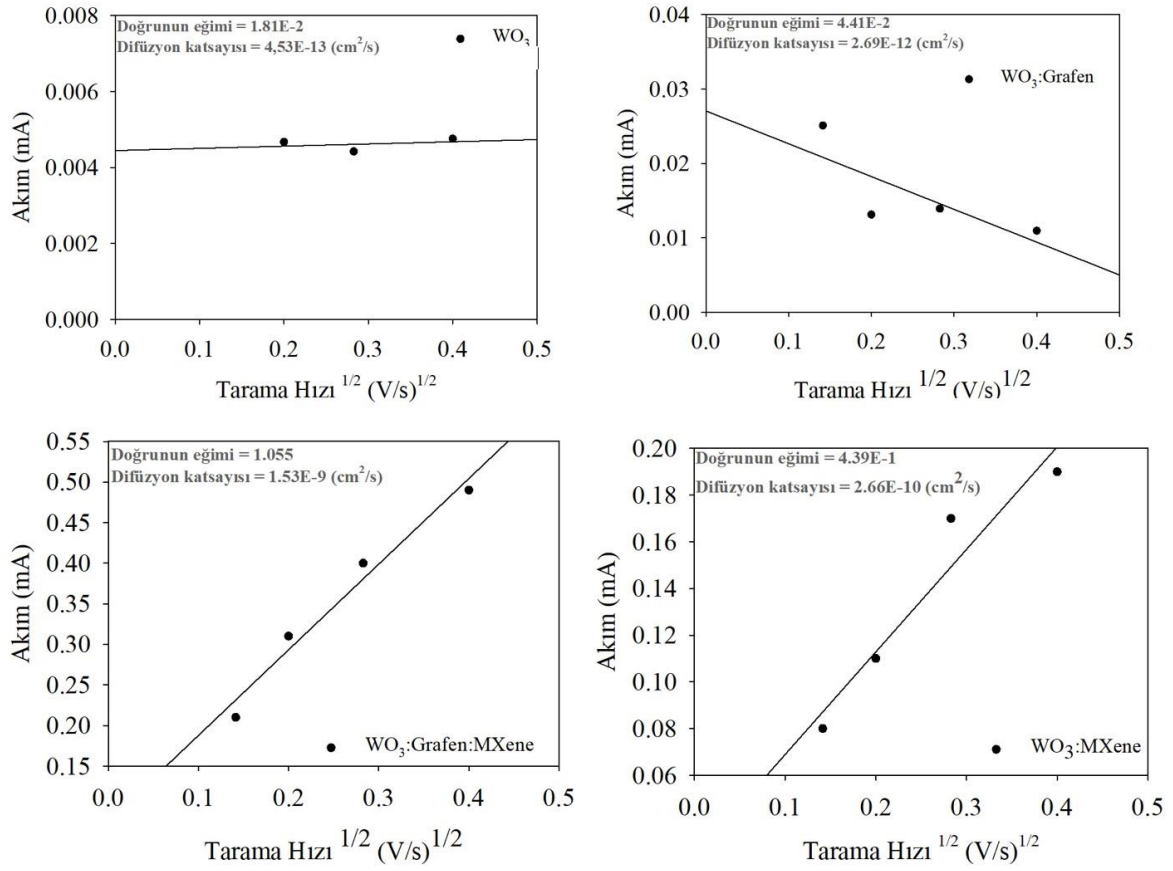
Şekil 4.13 a)'da üretilen WO_3 ince filmi -0.9V ile 0.9V potansiyel aralığında CV ölçümü gerçekleştirilmiştir. Grafik incelendiğinde diğer tarama hızlarına göre 20mV/s

tarama hızı ile alınan ölçümde anodik pik belirgin bir şekilde görülmektedir. Anodik pik olması malzemenin iyon almaya daha elverişli olduğunu göstermektedir. Katodik pikte ise malzeme içerisinden sökülen yük miktarına işaret etmektedir. Katodik pikin Şekil 4.13 b) 'de 160 mV/s belirgin olması malzemedan iyon sökülmesinin daha elverişli olduğunu göstermektedir.

Anodik pikin akım yoğunlu değeri Şekil4.13 c) 'de WO₃:Grafen:MXene ince filmde 0.5 mA/cm² değeriine kadar arttığı gözlemlenmektedir. WO₃ ince filmin Grafen:MXene katkılanması ile akım yoğunluğunun artışından iyon girişine daha elverişli hale geldiğini göstermektedir. Şekil 4.13 d) 'de WO₃:MXene ince filmi akım-voltaj grafiğı incelendiğinde benzer olarak akım yoğunluğı 0.2 mA/cm² değeriine kadar arttığı gözlemlenmektedir. WO₃ ince filmine Grafen:MXene katkısı ile MXene katkılanması farklı değerielerde ince filmi iyon girişinde daha elverişli hale getirdiğı sonuç olarak gözlemlenmektedir.

TVA ile üretilen WO₃, WO₃:Graphene, WO₃:Graphene:MXene ve WO₃:MXene ince filmler için 20 mV/s, 40 mV/s, 80 mV/s ve 160 mV/s tarama hızlarında kaydedilen döngüsel voltamogramlar Şekil4.13 de verilmektedir. Farklı tarama hızlarıyla artan anodik tepe akımının konumu pozitif potansiyellere kaymaktadır. Anodik döngülerdeki tepe akımının büyüklüğü artan tarama hızı ile belli bir değeri kadar artmaktadır. Şekil 4.13 b) 'de WO₃:Grafen ince filminde görülen -1 ile 0 V değeri arasında görülen katodik tepe noktası hidroksil radikallerinin yer değıştirmesiyle oluşan W-OLi bağlarına karşılık gelmektedir (Akkurt N. P., 2020). (Leftheriotis, (2004).)Üretilen incefilmlerin Difüzyon katsayıları Randless-Sevcik denklem ile hesaplanmaktadır.

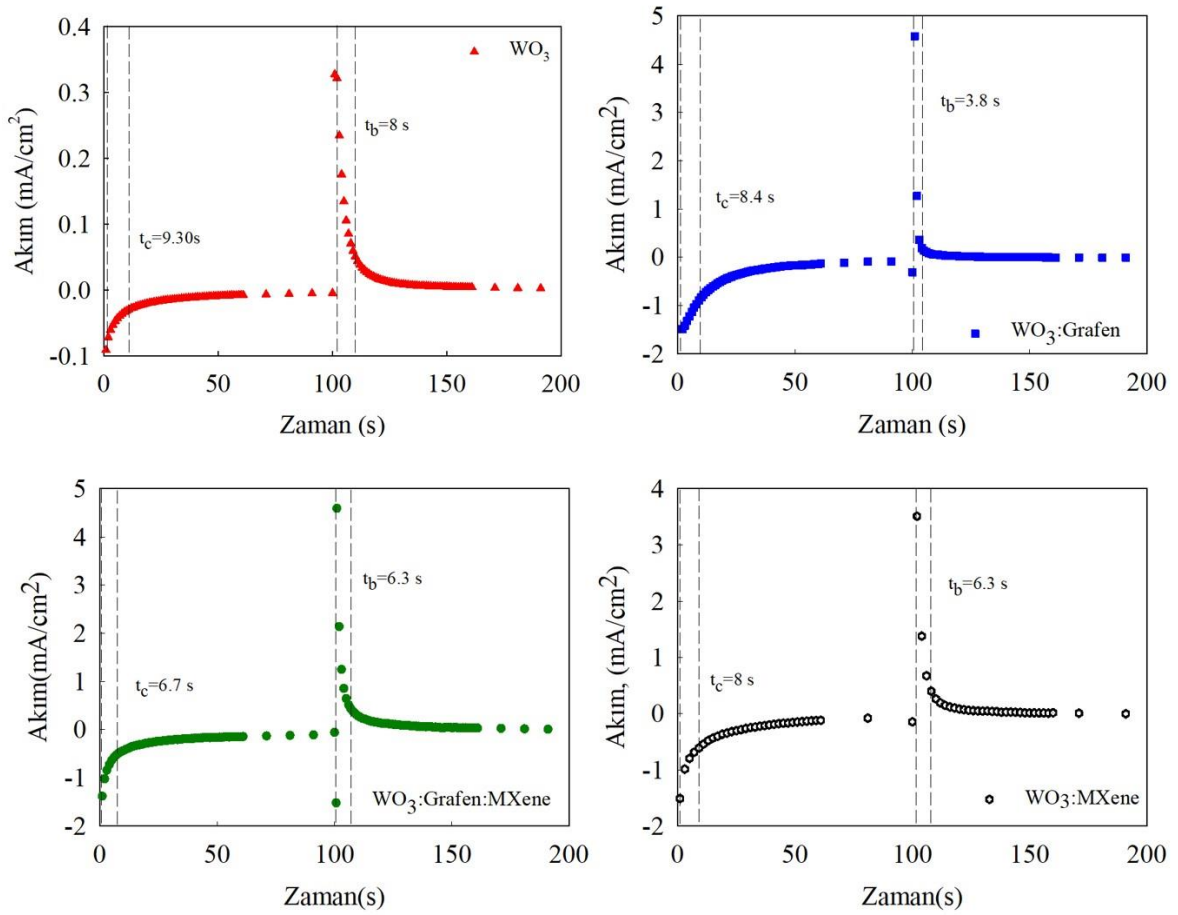
TVA ile üretilen ince filmlerin difüzyon katsayıları Figure 4.14 de gösterilmektedir.



Şekil 4.14 Elektrokimyasal ölçümler.İnce filmlerin difüzyon katsayı grafiği.

Çizelge 4.6 Difüzyon katsayı değerleri

Üretilen Filmler	Difüzyon Katsayısı (cm^2s^{-1})
WO ₃	4.53×10^{-13}
WO ₃ :Grafen	2.69×10^{-12}
WO ₃ :Grafen:MXene	1.53×10^{-9}
WO ₃ :MXene	2.66×10^{-10}



Şekil 4.15 Elektrokimyasal ölçümler. İnce filmlerin CA ve renklenme süreleri grafiği.

Üretilen ince filmlerin akım-zaman (Kronoamperometri,CA) grafiği Şekil 4.15’de verilmektedir. WO₃ ince film için -0.9 V potansiyelde renklenme için 100 sn ve 0.9 V potansiyelde şeffaflaşma için 100 sn uygulanarak ölçüm alınmıştır.İTO/cam üzerinde üretilen katkısız WO₃ incefilminde renkleme süresi 9.3 sn şeffaflaşma süresi 8 sn olarak hesaplanmıştır. WO₃:Grafen incefilm için -2 V potansiyelde renklenme için 100 sn ve 2 V potansiyelde şeffaflaşma için 100 sn uygulanarak ölçüm alınmıştır. WO₃:Grafen incefilmlerinde kronoamperometri grafiği kullanılarak renkleme süresi 8.4 sn şeffaflaşma süresi 3.8 sn olarak hesaplanmıştır. WO₃:Grafen:MXene incefilm için -1.6 V potansiyelde renklenme için 100 sn ve 1.6 V potansiyelde şeffaflaşma için 100 sn uygulanarak ölçüm alınmıştır. WO₃:Grafen:MXene incefilmlerde kronoamperometri grafiği kullanılarak renklenme süresi 6.7 sn şeffaflaşma süresi 6.3 sn olarak hesaplanmıştır. WO₃:MXene ince film için -1.5 V potansiyelde renklenme için 100 sn ve 1.5 V potansiyelde şeffaflaşma için 100 sn uygulanarak ölçüm alınmıştır. WO₃:MXene incefilmlerinde kronoamperometri grafiği kullanılarak renklenme süresi 8 sn şeffaflaşma süresi 6.3 sn olarak hesaplanmıştır.

Renklenme ve şeffaflaşma süreleri katkılanan malzemelere göre farklılık gösterdiği kronoamperometri grafiklerinde belirlenmiştir. Elde edilen değerleri literatürle uyum göstermektedir. (Nguyen, 2021) Renklenme ve şeffaflaşma süreleri elektrokromik malzemeler için önemli bir özelliktir. Renklenmenin hızlı olması iyonların incefilm geçişinin hızlı olduğunu göstermektedir. Yani iletkenliğin iyi olması anlamındayken şeffaflaşmanın yavaş olması ise iyi bir depolama malzemesi olduğunu göstermektedir. WO₃ ince filmine kıyasla diğer ince filmlerin katkılı olduğu malzemelerden kaynaklanan renklenme ve şeffaflaşma sürelerinde ki hızın artması grafikte görülmektedir. En hızlı renkleme süresi WO₃:Grafen:MXene ince filmde en hızlı şeffaflaşma süresi ise WO₃:Grafen ince filmine ait olduğu grafiklerdeki incelenmesinin sonucunda belirlenmiştir. En yavaş renklenme ve şeffaflaşma WO₃ ince filmde görülmektedir. Şeffaflaşmanın yavaş olması iyi bir depolama malzemesi olduğunu belirtmektedir.

4.4. Optik Özellikler ve Hesaplamalar

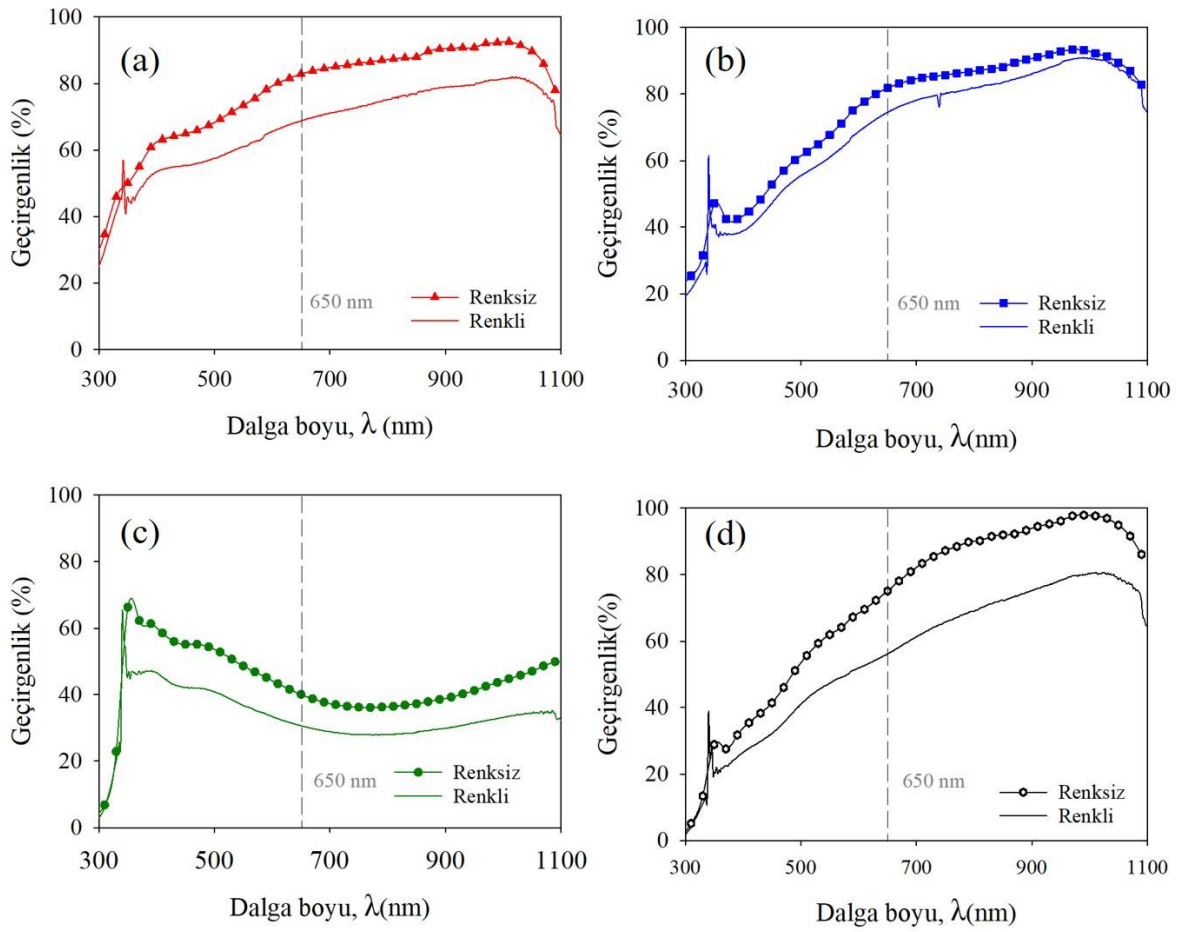
Kronoamperometri grafiğinden elde edilen ölçümler esnasında renklenme süresinin (100.sn) ve şeffaflaşma süresinin (100.sn) sonunda alınan gerçigenlik ölçüm grafiği Şekil 4.16 da gösterilmektedir. Tungsten oksitli ince filmlerinde soğurulmasının yüksek olduğu 650 nm dalga boyundaki görünür bölgeden elde edilen parametreler Çizelge 4.6'da şeffaflaşma (T_b) ve renklenme (T_c) olarak sırasıyla gösterilmektedir. Ayrıca Kronoamperometri grafiğinden elde edilen şeffaflaşma ve renklenme süreleri de sırasıyla t_b ve t_c olarak Çizelge 4.6'da gösterilmektedir. Üretilen incefilmlerin gerçirgenlik farkı (ΔT) aşağıdaki belirtilen denklem ile belirlenmektedir. Optik yoğunluğundaki (ΔOD) yükün eklenen yüke oranı renklenme verimliliğini vermektedir. Aşağıdaki denklemlerden bu değerlerin hesaplaması yapılabilmektedir

$$\Delta T = T_c - T_b \quad (4.1)$$

$$\Delta OD = \ln \frac{T_{\text{Bleaching}}}{T_{\text{Coloring}}} \quad (4.2)$$

Çizelge 4.7 Kronoamperometriden elde edilen renk değiştirme süreleri ve renklenme verimliliği değerleri.

Üretilen Filmler	Cevap Süresi (s)		Geçirgenlik(%) (at 650 nm)		$\Delta OD = \ln(T_b/T_c)$
	t_b	t_c	T_b	T_c	
WO ₃	8	9.30	83.26	68.86	0.18
WO ₃ :Grafen	3.8	8.45	82.67	74.73	0.10
WO ₃ :Grafen:MXene	6.38	6.78	40.64	30.93	0.27
WO ₃ :MXene	6.34	8.04	75.33	56.22	0.29



Şekil 4.16 (a) WO₃, (b) WO₃:Grafen, (c) WO₃:Grafen:MXene (d) WO₃:MXene ince filmlerin geçirgenlik ölçüm grafiği.

İnce filmlerin zaman içerisindeki değişen yük yoğunlukları Kronokulometri (CC) analizi ile belirlenmektedir. kronokulometri grafiğinden elde edilen sayısal veriler ile elektrokromik reaksiyonu işlemleri tersinirlik ve toplam yük depolama aşağıdaki 4.3, 4.4, 4.5 denklemler kullanılarak hesaplanabilmektedir. Burada Q_{in} ve Q_{di} değeri kronokulometri (CC) grafiğinden elde edilmektedir. İncefilmlere ait kronokulometri (CC) grafiği Şekil 4.17’de verilmektedir. Ölçümler tek döngü ve 200 saniye içerisinde gerçekleştirilmiştir. Q_{in} renklenme durumu süresince incefilimde biriken yük miktarını Q_{di} ise incefilmden sökülen yük miktarı değerini göstermektedir Elektrokromik malzemeler için tersinirlik ve renklenme verimliliği (CE) oldukça önemli bir parametredir.

Aşağıdaki verilen denklemlerde tersinirlik ve renklenme verimliliği hesaplanmaktadır.

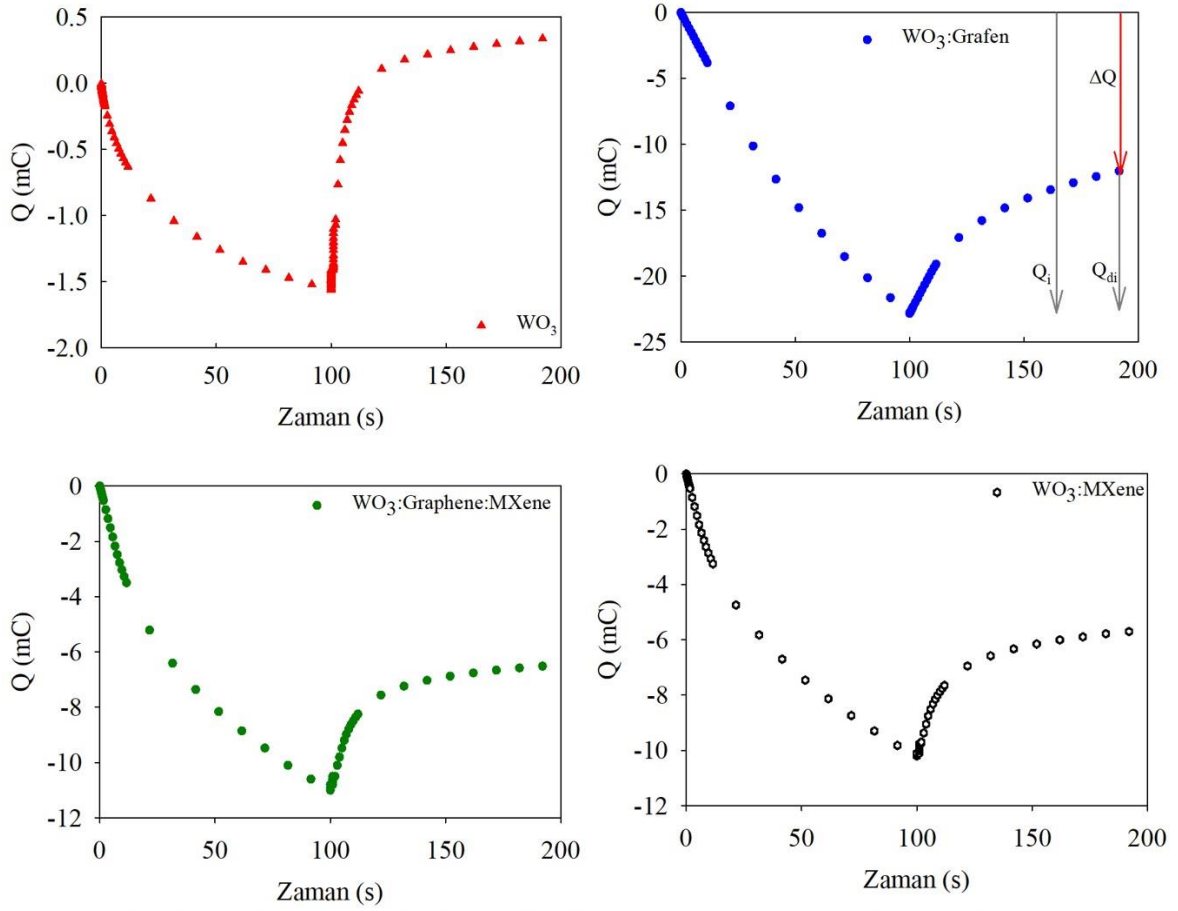
$$\Delta Q = Q_i - Q_{di} \quad (4.3)$$

$$Tersinirlik (R\%) = \frac{Q_{di}}{Q_i} \times 100\% \quad (4.4)$$

$$CE(\lambda) = \frac{(\Delta OD)_{\lambda=650 \text{ nm}}}{Q_{in}} \quad (4.5)$$

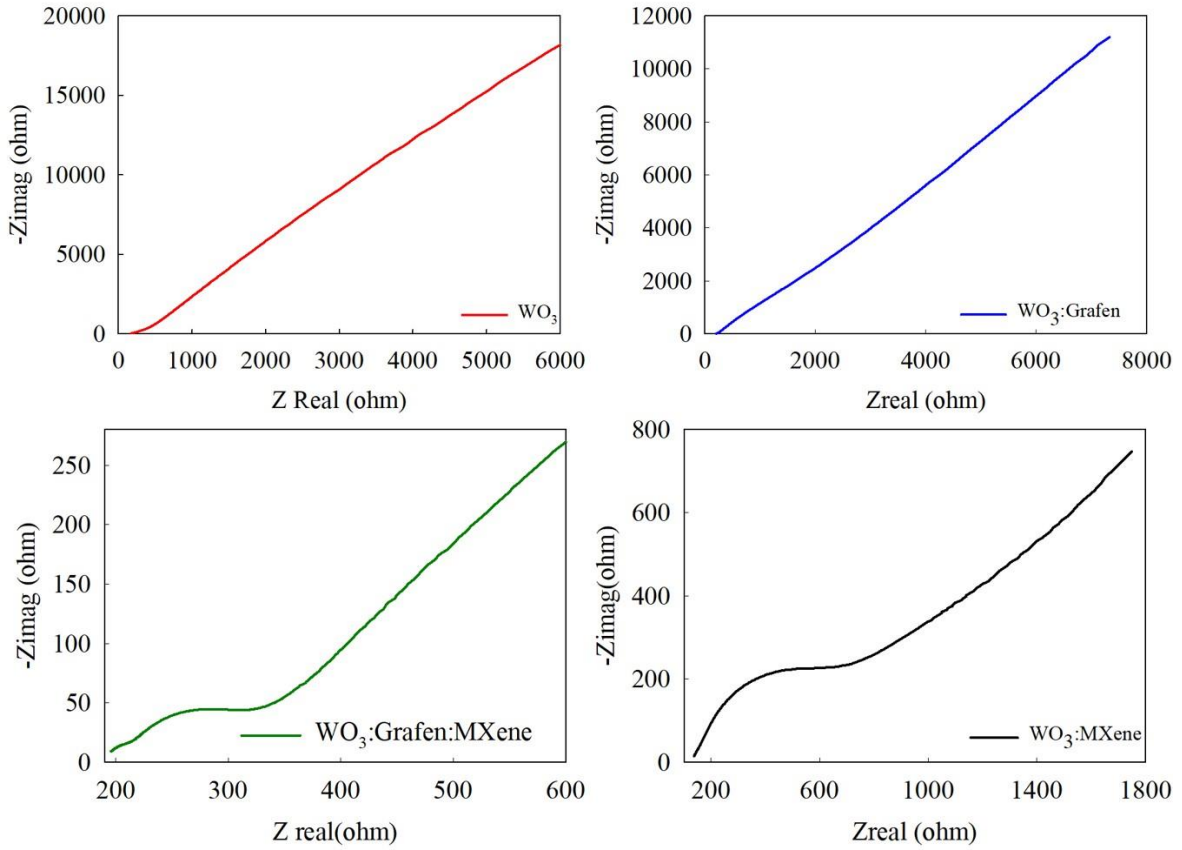
Çizelge 4.8 Kronokulometri grafiğinden elde edilen giriş ve çıkış yapan yük miktarları

Üretilen Filmler	Q_i (mC)	Q_{di} (mC)	Tersinirlik (%)	CE(cm ² /C)
WO ₃	1.56	1.89	67.54	121.64
WO ₃ :Grafen	22.82	12	4.05	4.42
WO ₃ :Grafen:MXene	10.98	6.46	26.23	24.86
WO ₃ :MXene	10.23	5.72	28.17	28.6



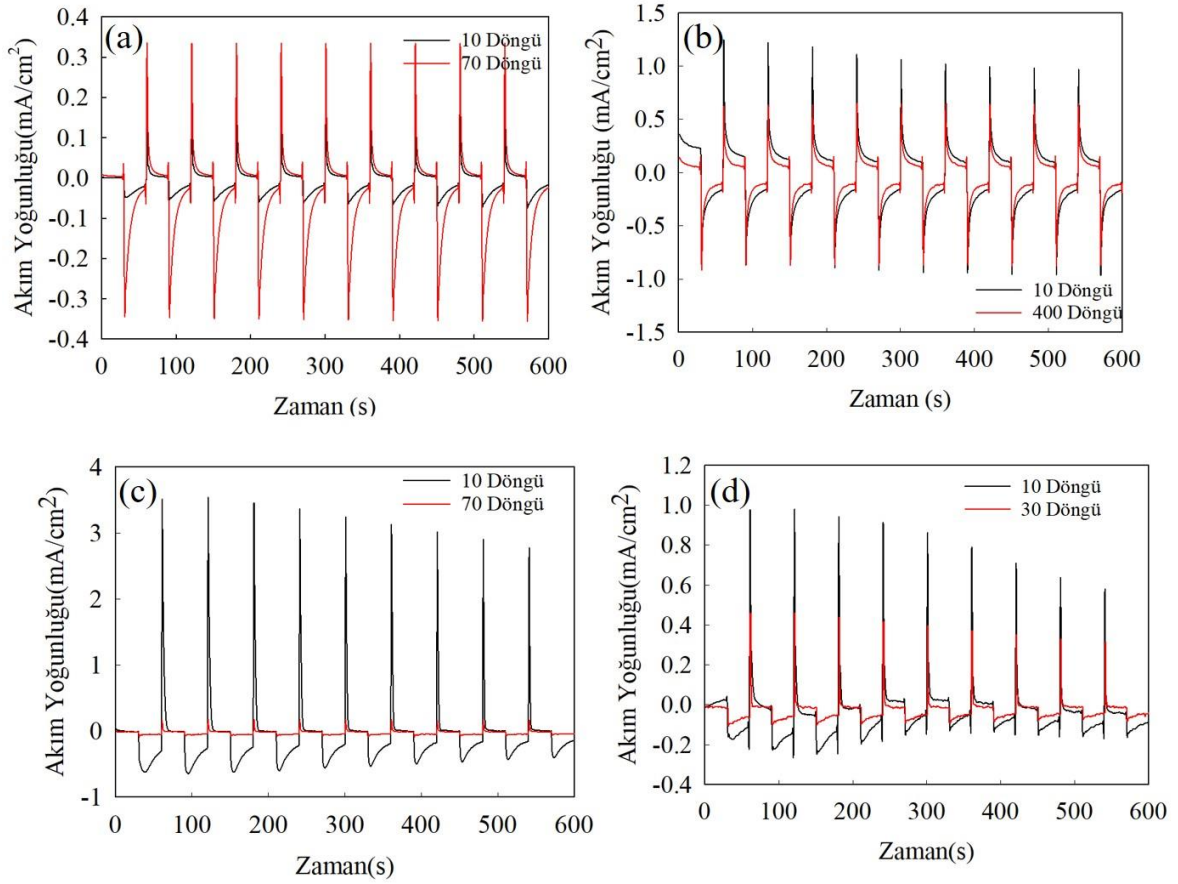
Şekil 4.17 Elektrokimyasal ölçümler. İnce filmlerin yük-zaman grafiği.

TVA yöntemiyle ile üretilen ince filmlerin renklenme verimlilik (CE) hesaplamasında 650 nm dalga boyunda İTO/cam üzerine üretilen WO_3 incefilmde $121.64 \text{ cm}^2/\text{C}$ maksimum değeri elde edilmiştir. Bu değer literatürle uyum sağlamaktadır. (Poongodi, 2017) (Mandlekar, 2023) (Deepa, 2004). Renklenme verimlilik daha sonra sırasıyla $\text{WO}_3:\text{MXene}$ $28.6 \text{ cm}^2/\text{C}$, $\text{WO}_3:\text{Grafen}:\text{MXene}$ $24.86 \text{ cm}^2/\text{C}$ ve $\text{WO}_3:\text{Grafen}$ $4.42 \text{ cm}^2/\text{C}$ olarak elde edilmektedir.



Şekil 4.18 Elektrokimyasal ölçümler. İnce filmlerin Nyquist grafikleri.

TVA ile üretilen ince filmlerin Nyquist grafikleri Şekil 4.18 'de verilmektedir. Grafikler incelendiğinde WO_3 ve WO_3 :Grafen ince filmlerinin değişim grafiğinin lineer olması nedeniyle iletken olduğu anlaşılmaktadır. WO_3 :Grafen:MXene ve WO_3 :MXene ince filmlerinde ise incefilmin grafiklerinin değişiminden hem kapasitör özelliğine sahip ve aynı zamanda da iletken bir malzeme olduğu görülmektedir.



Şekil 4.19 Elektrokimyasal ölçümler. İnce filmlerin Tekrarlı Kronoamperometri grafiği. a)WO₃ b)WO₃:Grafen c)WO₃:Grafen:MXene d)WO₃:MXene

Şekil 4.19’da üretilen ince filmlerin Tekrarlı Kronoamperometri grafikleri verilmiştir. Şekil 4.19 a) da bulunan WO₃ ince filmi elektrokromik ölçümlerde 70 döngü ve yaklaşık olarak akım yoğunluğu $+0,3 \text{ mA/cm}^2$ ’dir. Şekil 4.19 b) de bulunan WO₃:Grafen ince filmin akım yoğunluğu 1.0 mA/cm^2 ’den 10 döngü sonra $0,6 \text{ mA/cm}^2$ ’ye düşmüştür ve 400 döngü boyunca akım yoğunluğu sabit kalmıştır. Döngü sayılarının artışı ve akım yoğunluğunun sıfıra yaklaşıyor olması elektrokromik ölçümlerde iyi bir depolama malzemesi olduğunu göstermektedir. Şekil4.19 c)’de bulunan WO₃:Grafen ince filmine MXene katkılanması ince filmin akım yoğunluğu değerini 3.4 mA/cm^2 ’ yükseltmiştir. Şekil 4.19 a) grafiğinde WO₃ ince filmin akım yoğunluğu diğerlerine kıyasla önemli ölçüde küçüktür. Şekil 4.19 c) de gösterilen WO₃:Grafen:MXene katkılı olan ince filmde ise en yüksek akım yoğunluğu gözlemlenmiştir. Bu sonuç aynı anda Grafen ve MXene katkılanmış WO₃ ince filmin elektrokromik malzemelerde ümit vadeci malzemeler olduğunu göstermektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada WO_3 üzerine 2 boyutlu (2D) malzeme olan Grafen ve MXene ($TiAlC_2$) katkılanmıştır. İTO/cam üzerine üretilen WO_3 katkısız ince filme sırasıyla Grafen, Grafen:MXene ve MXene katkılanarak 4 farklı ince film elde edilerek bu ince filmlerin bazı özellikleri araştırılmıştır.

WO_3 ince filmine MXene katkılanmasıyla geçirgenlik farkının arttığı, Grafen katkısının da kızılötesi bölgede geçirgenlikte bir artışa yol açmıştır. Elektrokromik ölçümler sonucunda elde edilen veriler incelendiğinde WO_3 ince filmine grafen katkılanmasıyla üretilen ince filmin diğer ince filmlere göre daha fazla yük girişi (22.82 mC) olduğu gözlemlenmiştir ve iletkenliği katkısız WO_3 ince filme kıyasla önemli ölçüde daha yüksektir. WO_3 ince filmin akım yoğunluğunun geçen sürede (70 döngü) sabit kalarak diğerlerine kıyasla oldukça düşük olması filmin kararlılığını göstermektedir. WO_3 ince filme MXene katkılanması akım yoğunluğunu önemli ölçüde artırmıştır. En yüksek akım yoğunluğu Grafen ve MXene'nin aynı anda katkılanarak üretilen ince filmde görülmektedir. Grafen ve MXene katkılı WO_3 ince filmler akıllı cam, sensör vb. gibi elektrokromik cihazlar için oldukça umut vadetmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akkurt, N. P. (2020). Electrochromic properties of UV-colored WO₃ thin film deposited by thermionic vacuum arc. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 1293-1301.
- Akkurt, N. P. (2020). Investigation of TiO₂ thin films as a cathodic material for electrochromic display devices. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31.
- Cao, Y. D. (2017). Enhanced thermal properties of poly (vinylidene fluoride) composites with ultrathin nanosheets of MXene. *RSC advances*, 7(33), 20494-20501.
- Chhabra, V. S. (2015). Carboxylated Graphene-Indium Tin Oxide Hetrojunction for Bio-Sensing. *Nanotechnol. Nov. Perspect. Prospect*, 1, 414-420.
- Deepa, M. S. (2004). Structure–property correlation of nanostructured WO₃ thin films produced by electrodeposition. *Journal of materials research*, 19(9), 2576-2585.
- Dericiler, K. A. (2020). A novel method for graphene synthesis via electrochemical process and its utilization in organic photovoltaic devices. *Applied Physics A*, 126, 1-9.
- Djaoued, Y. B. (2012). Electrochromic devices based on porous tungsten oxide thin films. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 7-7.
- Fırat, Y. E. (2019). Elektrokromik cam uygulamalarına yönelik çeşitli iletken polimer ve metal oksit ince filmlerin üretilmesi ve performans testlerinin gerçekleştirilmesi (Doctoral dissertation, Bursa Uludağ University (Turkey)).
- Haq, Y. U. (2022). Synthesis and characterization of 2D MXene: Device fabrication for humidity sensing. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 7(1), 100390.
- Korkmaz, Ş. (2017). TERMİYONİK VAKUM ARK İLE ÜRETİLEN InGaAsN İNCE FİMLERİN BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 22(2), 121-128.
- Korkmaz, S. T. (2020). Facile synthesis and characterization of graphene oxide/tungsten oxide thin film supercapacitor for electrochemical energy storage. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 116, 113718.
- Leftheriotis, G. P. ((2004).). The effect of water on the electrochromic properties of WO₃ films prepared by vacuum and chemical methods. . *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 83(1), 115-124.
- Li, Y. P. (2021). MXene–graphene field-effect transistor sensing of influenza virus and SARS-CoV-2. *ACS omega*, 6(10), 6643-6653.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Madhavi, V. K. (2014). Structural, optical and electrochromic properties of RF magnetron sputtered WO₃ thin films. *Physica B: Condensed Matter*, 454, 141-147.
- Mandlekar, B. K. (2023). Binder-free room-temperature synthesis of amorphous-WO₃ thin film on FTO, ITO, and stainless steel by electrodeposition for electrochromic application. *Optical Materials*, 136.
- Mohammadigharehbagh, R. P. (2021). Studies on the morphological, structural, optical and electrical properties of Fe-doped ZnO magnetic nano-crystal thin films. *Physica B: Condensed Matter*, 609, 412921.
- Nguyen, V. T. (2021). A flexible and high-performance electrochromic smart window produced by WO₃/Ti₃C₂T_x MXene hybrids. *Journal of Materials Chemistry C*, 9(9), 3183-3192.
- Ni, Z. W. (2008). Raman spectroscopy and imaging of graphene. *Nano Research*, 1, 273-291.
- Özen, S. (2017). Katkılı galyum nitratlı bileşiklerin üretilmesi ve bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi.
- Özgür, M. P. (2020). Two-dimensional BN-doped ZnO thin-film deposition by a thermionic vacuum arc system. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 6948-6.
- Pat, S. (2017). Çoklu gaz karışımı plazmalarının optik emisyon spektroskopisi (Master's thesis, ESOGÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Pat, S. K. (2021). Enhanced cycle performance and stability for an electrochromic application; detailed surface and electrochromic analysis of MXene (Ti₂AlC)-doped Nb₂O₅ cathodic coloration layer. *2D Materials*, 8(4), 045013.
- Pat, S. M. (2021). Investigation of Al-doped CuO thin film deposition by the thermionic vacuum arc technique. *Transactions of the IMF*, 99(6), 286-291.
- Pat, S. Y. (2017). Transparent nano layered Li₃PO₄ coatings on bare and ITO coated glass by thermionic vacuum arc method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28, .
- Poongodi, S. K. (2017). Electrodeposition of WO₃ nanostructured thin films for electrochromic and H₂S gas sensor applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 719, 71-81.
- Poorali, M. S.-M. (2016). Effect of the graphene doping level on the electrical and optical properties of indium tin oxide (ITO) films prepared by spray pyrolysis. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27, 10411.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Sengupta, A. R. (2020). Comparative evaluation of MAX, MXene, NanoMAX, and NanoMAX-derived-MXene for microwave absorption and Li ion battery anode applications. *Nanoscale*, 12(15),.
- Şilik, E. P. (2017). Electrochromic properties of TiO₂ thin films grown by thermionic vacuum arc method. *Thin Solid Films*, 640, 27-32.
- SÖNMEZOĞLU, S. M. (2012). İnce film üretim teknikleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 28(5), 389-404.
- Tauc, J. G. (1966). Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *physica status solidi (b)*, 15(2), 627-637.

