



**T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SOL-JEL YÖNTEMİYLE HAZIRLANAN TiO_2 FİLMLERİN
ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİ**

Hasan SARIGÜL

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HATAY
MART-2015**



T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SOL-JEL YÖNTEMİYLE HAZIRLANAN TiO_2 FİLMLERİN
ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİ**

Hasan SARIGÜL

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HATAY
MART-2015**

T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SOL-JEL YÖNTEMİYLE HAZIRLANAN TiO₂ FİLMERİN
ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİ**

HASAN SARIGÜL
FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Doç. Dr. İdris SORAR danışmanlığında hazırlanan bu tez **12/03/2015** tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **OYBİRLİĞİ** ile kabul edilmiştir.


Doç. Dr. İdris SORAR
Başkan


Prof. Dr. İsmail Hakkı KARAHAN
Üye


Doç. Dr. Ahmet ÇETİN
Üye

Kod No:801

Doç. Dr. Okan ŞENER
Enstitü Müdürü

Bu çalışma MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.
Proje No: 10260

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

12.03.2015

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

İmza

Hasan SARIGÜL

ÖZET

SOL-JEL YÖNTEMİYLE HAZIRLANAN TiO₂ FİLMLERİN ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİ

Bu çalışmada sol-jel kaplama yöntemi kullanılarak Corning cam ve ITO altlıklar üstüne titanyum dioksit (TiO₂) filmleri kaplanmıştır. Kaplama işlemi için oluşturulan çözelti uygun miktarda titanyum (IV) n-bütoksit, asetik asit ve etanol içermektedir. Filmlerin taşıyıcılar üstüne kaplanmasında 2000 devir/dakika hızında döndürerek kaplama yöntemi kullanılmıştır. Filmler çeşitli sıcaklıklarda ısıtılma tabi tutulmuş ve analiz edilmişlerdir.

Filmlerin yapısal analizi X-ışınları kırınımı kullanılarak yapılmıştır. 1, 3 ve 5 katlı olarak Corning cam üzerine hazırlanan ve 200 °C, 300 °C ve 500 °C’ de ısıtılma tabi tutulan TiO₂ filmlerin amorf yapıda olduğu belirlenmiştir. Amorf TiO₂ filmlerin yasak enerji aralığının 3,78 eV ile 4,06 eV arasında değiştiği hesaplanmıştır. Diğer taraftan 7-katlı olarak hazırlanan ve 500 °C’ de ısıtılma tabi tutulan filmin ise anataz kristal yapısında olduğu bulunmuştur. Bu filmlerin yasak enerji aralığı 3,82 eV bulunmuştur. Optik ölçümlerde filmlerin yüksek geçirgenliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Ölçümlerde farklı konsantrasyonlara sahip KOH elektroliti, karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot ve çalışma elektrodu olarak kaplanan TiO₂ filmler kullanılmıştır. Filmler katodik elektrokromik renklenme göstermiştir.

2015, 79 sayfa

Anahtar Kelimeler: TiO₂, sol-jel, elektrokromik özellikler, optik özellikler

ABSTRACT

ELECTROCHROMIC PROPERTIES OF TiO₂ FILMS PREPARED BY SOL-GEL METHOD

In this study thin films of titanium dioxide (TiO₂) were prepared on Corning glass and ITO substrates by sol-gel method. The solution prepared for coating have an amount of mixture of titanium (IV) n-butoxide, acetic acid and ethanol. Preparation of the films on the substrates were made by spin coating method at 2000 rpm. Following an heat treatment at various temperatures, films were characterized.

The structural analyses of the films were done through X-ray diffraction. 1, 3 and 5 layers of TiO₂ films prepared on Corning glass and annealed at 200 °C, 300 °C and 500 °C were found to be amorphous. Band gap of amorphous TiO₂ films changes between 4,06 eV and 3,78 eV. However, 7 layer-prepared film annealed at 500 °C was found to be crystalline anatase phase. Band gap of the crystalline films was found to be 3,82 eV. Optical measurement showed that films have high transparency. Electrochromic measurements were made by using Ag/AgCl as reference electrode, platinum wire as counter electrode and TiO₂ as working electrode in different molarities of KOH solution. Films showed cathodic electrochromic coloration.

2015, 79 pages

Key words: TiO₂, sol-gel, electrochromic properties, optical properties

TEŞEKKÜR

Benden bilgisini, sabrını esirgemeyen; projem boyunca yaptığı maddi ve manevi katkılarından dolayı tez danışmanım olan Sayın Doç. Dr. İdris SORAR'a, değerli görüş ve önerileri ile tez çalışmasını zenginleştiren Sayın Dr. Esat PEHLİVAN'a, eğitim hayatım boyunca benim maddi, manevi destekçim olan annem ve babama, gerek laboratuvar ortamında, gerek ders ortamında bana bilgi ve tecrübelerini aktaran Mustafa Kemal Üniversitesi Fizik Bölümü'nün değerli öğretim üyelerine, BAP 10260 numaralı proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Mustafa Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Kurum Koordinatörlüğü'ne, en içten dileklerimle teşekkürlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	IX
1. GİRİŞ.....	1
1.1. İnce Film Kaplama Teknikleri	2
1.1.1. İnce Film Kaplama Yöntemleri	3
1.2. Sol-Jel Yöntemi.....	3
1.2.1. Sol-jel Yönteminde Kullanılan Başlangıç Malzemeleri	6
1.2.1.1. Metal alkoksitler.....	6
1.2.1.2. Alkoller	7
1.2.1.3. Katalizörler.....	7
1.2.2. Sol-jel Film Kaplama Yöntemleri.....	7
1.2.2.1. Daldırarak Kaplama Yöntemi	7
1.2.2.2. Döndürerek Kaplama Yöntemi	9
1.3. Elektrokromizm.....	10
1.3.1. Elektrokromik Cihazların Yapısı	13
1.3.2. Elektrokromik Malzemelerin Analizi	14
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	16
3. MATERYAL ve YÖNTEM	18
3.1. Materyal.....	18
3.1.1. Titanyum Dioksit	18
3.1.1.1. Anataz TiO ₂ 'in Özellikleri	19
3.1.1.2. Rutil TiO ₂ 'in Özellikleri	19
3.1.1.3. Brokit TiO ₂ 'in Özellikleri	20
3.1. Yöntem	20
3.1.1. Taşıyıcıların Seçimi	20
3.1.2. Taşıyıcıların Temizlenmesi.....	20
3.1.3. Solün Hazırlanması.....	21
3.1.4. Filmlerin Kaplanması	22

3.1.5. Isıl İşlem	23
3.1.6. Filmlerin Analizinde Kullanılan Yöntemler	23
3.1.6.1. X Işını Kırınımı	23
3.1.6.2. Taramalı Elektron Mikroskobu	23
3.1.6.3. Optik Ölçümler.....	24
3.1.6.4. Elektrokimyasal Ölçümler	24
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	25
4.1. Kaplanan Filmlerin Yapısal Özellikleri.....	25
4.1.1. Cam Taşıyıcı Üstüne Kaplanan Filmlerin Yapısal Özellikleri	25
4.1.2. ITO Taşıyıcı Üstüne Kaplanan Filmlerin Yapısal Özellikleri	27
4.1.2.1. Tek Katlı Filmlerin Yapısal Analizi.....	27
4.1.2.2. Üç Katlı Filmlerin Yapısal Analizi	30
4.2. Filmlerin SEM Görüntüleri	32
4.3. TiO ₂ Filmlerin Optiksel Özellikleri.....	35
4.3.1. TiO ₂ Filmlerin Geçirgenlik Verileri	35
4.3.1.1. Katman Sayısına Göre Geçirgenlik Verileri	35
4.3.1.2. Sıcaklığa Göre Geçirgenlik Verileri.....	37
4.3.2. TiO ₂ Filmlerin Soğurma Verileri Ve Yasak Enerji Aralığı	38
4.3.3. Kristal yapıdaki TiO ₂ filmlerin optik özellikleri	43
4.4. TiO ₂ Filmlerin Elektrokromik Özellikleri.....	45
4.4.1. TiO ₂ filmlerin 1 M KOH elektroliti içinde elektrokromik davranışı.....	45
4.4.2. 0,75 M KOH Elektroliti İçinde TiO ₂ Filmlerin Elektrokromik Davranışı	51
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	56
KAYNAKLAR	58
ÖZGEÇMİŞ	64

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Sol-jelin oluşum şeması	4
Şekil 1.2.	Sol-jel daldırarak kaplama yönteminin aşamaları	8
Şekil 1.3.	Döndürerek kaplama yönteminin aşamaları	9
Şekil 1.4.	Bir elektrokromik cihazın katmanları	13
Şekil 1.5.	Örnek çevrimsel voltametri grafiği	15
Şekil 3.1.	TiO ₂ 'in (a) anataz (b) rutil (c) brokit yapısı	19
Şekil 3.2.	Sol-B solünü hazırlamanın şematik gösterimi	22
Şekil 4.1.	Cam taşıyıcı üstüne kaplanmış ve 500°C ' de 1 saat tavllanmış 3 katlı TiO ₂ filmin XRD grafiği	25
Şekil 4.2.	Cam taşıyıcı üstüne kaplanmış ve 500 °C' de 1 saat tavllanmış 7 katlı TiO ₂ filmin XRD grafiği	26
Şekil 4.3.	ITO taşıyıcı üstüne kaplanmış ve 120°C'de 1 saat kurutulmuş tek katlı filmin XRD grafiği	28
Şekil 4.4.	ITO taşıyıcı üstüne kaplanmış ve 500 °C' de 1 saat tavllanmış tek katlı filmin XRD grafiği	29
Şekil 4.5.	ITO taşıyıcı üstüne kaplanmış ve 120°C' de 1 saat kurutulmuş 3 katlı filmin XRD grafiği	31
Şekil 4.6.	ITO taşıyıcı üstüne kaplanmış ve 500 °C' de 1 saat tavllanmış 3 katlı filmin XRD grafiği	31
Şekil 4.7.	Sol-A ile hazırlanan ve 120 °C'de 1 saat kurutulmuş tek katlı filmin SEM görüntüsü	33
Şekil 4.8.	Sol-B ile hazırlanan ve 120 °C' de 1 saat kurutulmuş tek katlı filmin SEM görüntüsü	33
Şekil 4.9.	Sol-B ile hazırlanan 120 °C'de 1 saat kurutulan 3 katlı filmin SEM görüntüsü	34
Şekil 4.10.	Sol-B ile hazırlanan ve kurutulduktan sonra 500 °C' de 1 saat tavlanan tek katlı filmin SEM görüntüsü	34
Şekil 4.11.	Sol-A ile hazırlanan ve 120 °C' de 1 saat kurutulmuş filmlerin geçirgenlik eğrileri	35
Şekil 4.12.	Sol-B ile hazırlanan ve 120 °C' de 1 saat kurutulmuş filmlerin geçirgenlik eğrileri	36
Şekil 4.13.	Sol-C ile hazırlanan ve 120 °C' de 1 saat kurutulmuş filmlerin geçirgenlik eğrileri	37
Şekil 4.14.	Sol-C ile hazırlanmış ve 120°C'de kurutulmuş, 200°C ve 500°C' de tavllanmış 3 katlı filmlerin geçirgenlik eğrileri	38
Şekil 4.15.	Sol-A ile hazırlananmış ve 120 °C' de 1 saat kurutulmuş TiO ₂ filmlerin soğurma grafiği	39
Şekil 4.16.	Sol-A ile hazırlanmış ve 120 °C' de 1 saat kurutulmuş TiO ₂ filmlerin $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$ grafiği	40

Şekil 4.17.	Sol-B ile hazırlanmış ve 120°C’de 1 saat kurutulmuş TiO ₂ filmin soğurma grafiği	41
Şekil 4.18.	Sol-B ile hazırlanmış ve 120 °C’ de 1 saat kurutulmuş TiO ₂ ($\alpha h\nu$) ² - (hv) grafiği	41
Şekil 4.19.	Sol-C ile hazırlanmış ve 120°C’ de 1 saat kurutulmuş TiO ₂ filmlerin soğurma grafiği	42
Şekil 4.20.	Sol-C ile hazırlanmış ve 120 °C’ de 1 saat kurutulmuş TiO ₂ filmlerin ($\alpha h\nu$) ² - (hv) grafiği	43
Şekil 4.21.	Sol-B ile hazırlanan ve 500 °C’ de tavlanan 7 katlı filmin geçirgenlik eğrisi	43
Şekil 4.22.	Sol-B ile hazırlanan ve 500 °C’ de tavlanan 7 katlı filmin soğurma grafiği	44
Şekil 4.23.	Sol-B ile hazırlanan ve 500°C’de tavlanan 7 katlı filmin ($\alpha h\nu$) ² - (hv) grafiği	44
Şekil 4.24.	Sol-A ile hazırlanan 1 katlı filmin 1 M KOH içerisinde CVölçüm sonuçları. (a) Renklenme (b) Şeffaflaşma.....	46
Şekil 4.25.	Sol-B ile hazırlanan 1 katlı filmin 1 M KOH içerisinde CV ölçüm sonuçları	47
Şekil 4.26.	Sol-C ile hazırlanan 1 katlı filmin 1 M KOH içerisinde CV ölçüm sonuçları	47
Şekil 4.27.	Sol-A ile hazırlanan 3 katlı filmin 1 M KOH içerisinde CV ölçüm sonuçları	49
Şekil 4.28.	Sol-B ile hazırlanan 3 katlı filmin 1 M KOH içerisinde CV ölçüm sonuçları	49
Şekil 4.29.	Sol-C ile hazırlanan 3 katlı filmin 1 M KOH içerisinde CV ölçüm sonuçları	50
Şekil 4.30.	Elektrokromik ölçümü yapılmış TiO ₂ ince filmler (a) Ölçüm için sıvıya daldırılan kısım (b) sıvıya daldırılmayan kısım.....	51
Şekil 4.31.	Sol-A ile hazırlanan 1 katlı filmin 0,75 M KOH içerisinde CV ölçüm sonuçları	52
Şekil 4.32.	Sol-B ile hazırlanan 1 katlı filmin 0,75 M KOH içerisinde CV ölçüm sonuçları	52
Şekil 4.33.	Sol-C ile hazırlanan 1 katlı filmin 0,75 M KOH içerisinde CV ölçüm sonuçları	53
Şekil 4.34.	Sol-A ile hazırlanan 3 katlı filmin 0,75 M KOH içerisinde CV ölçüm sonuçları	54
Şekil 4.35.	Sol-B ile hazırlanan 3 katlı filmin 0,75 M KOH içerisinde CV ölçüm sonuçları	54
Şekil 4.36.	Sol-C ile hazırlanan 3 katlı filmin 0,75 M KOH içerisinde CV ölçüm sonuçları	55

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1.	Kromik olay ve kromik olaya sebep olan etmen tablosu	11
Çizelge 1.2.	Oksitleri elektrokromik özellik gösteren metaller	12
Çizelge 1.3.	Bazı elektrokromik malzemelerin 1 M LiClO ₄ + PC elektrolit kullanıldığındaki renk değişimleri	12
Çizelge 3.1.	Çalışma için hazırlanan soller ve içerdikleri titanyum (IV) bütoksit miktarları	22
Çizelge 4.1.	Cam taşıyıcı üstüne kaplanmış 7 katlı filmin örgü sabitleri.....	26
Çizelge 4.2.	Cam üstüne kaplanan ve 500°C’de 1 saat tavlanan 7 katlı TiO ₂ filmin XRD verileri	27
Çizelge 4.3.	ITO taşıyıcı üstüne kaplanmış ve 500°C’de 1 saat tavllanmış tek katlı filmin örgü sabitleri.....	29
Çizelge 4.4.	ITO taşıyıcı üstüne kaplanmış ve 500 °C’ de 1 saat tavlanan tek katlı TiO ₂ filmin XRD verileri	30
Çizelge 4.5.	ITO taşıyıcı üstüne kaplanmış ve 500 °C’ de 1 saat tavllanmış 3 katlı filmin örgü sabitleri.....	32
Çizelge 4.6.	ITO taşıyıcı üstüne kaplanan ve 500 °C’de 1 saat tavlanan 3 katlı TiO ₂ filmin XRD verileri	32
Çizelge 4.7.	Sol-A ile hazırlanmış ve 120 °C’ de 1 saat kurutulmuş TiO ₂ filmlerin kat sayısına göre yasak enerji aralıkları.	40
Çizelge 4.8.	Sol-B ile hazırlanmış ve 120 °C’ de 1 saat kurutulmuş TiO ₂ filmlerin katman sayısına göre yasak enerji aralıkları.	42
Çizelge 4.9.	1 katlı filmlerin 1 M KOH elektroliti içinde 20. çevrim sonundaki yük durumları	48
Çizelge 4.10.	3 katlı filmin 1 M KOH elektroliti içinde 20. çevrim sonundaki yük durumları	50
Çizelge 4.11.	1 katlı filmin 0,75 M KOH elektroliti içinde 20. çevrim sonundaki yük durumu	53
Çizelge 4.12.	3 katlı filmin 0,75 M KOH elektroliti içinde 20. çevrim sonundaki yük durumları	55

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

Q	: Normalize yük (Coulomb/cm ²)
λ	: Dalgaboyu (nm)
D	: Kristal boyutu (nm)

KISALTMALAR

TiO ₂	: Titanyum dioksit
LiClO ₄	: Lityum perklorat
PC	: Propilen karbonat
EC	: Elektrokromik cihaz
ITO	: İndiyum kalay oksit
SnO ₂	: Kalay oksit
C	: Katodik
A	: Anodik
CV	: Çevrimsel voltametri
CH ₃ CH ₂ OH	: Etanol
Ti(OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄	: Titanyum (IV) bütoksit
XRD	: X ışını kırınımı
E _g	: Yasak enerji aralığı
MoO ₃	: Molibden trioksit
WO ₃	: Tungsten trioksit
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
CH ₃ COOH	: Asetik Asit

1. GİRİŞ

Transistörün keşfiyle teknoloji büyük ölçüde hız kazanmıştır. Transistörlerin geliştirilmesinde kullanılan ince filmler günümüzde hemen hemen her alanda yer almaktadır. İnce filmler yaygın şekilde diyotlarda koruyucu tabaka olarak (Minami ve ark., 1997), güneş pillerinde (Wang ve ark., 1997), yansıtıcı tabakalarda (Schirmer ve ark., 1977), girişim filtrelerinde (Yoldas ve ark., 1975) ve fiziksel özelliğini aktif olarak değiştirebilen elektrokromik, fotokromik, termokromik cam ve devre elemanı olarak kullanılmaktadırlar (Demiryont ve ark., 1986; Granqvist ve ark., 1997).

Bazı ince filmler, optik özelliklerini uygulanan dış etkenlerle aktif olarak değiştirebilir. Bu tür değişimler genellikle tersinirdir ve bu özelliği gösteren malzemelere kromojen denir. Kromojenik olaya sebep olan etken sıcaklık ise malzeme termokromik, ışık ise fotokromik, elektrik alanı ise elektrokromik olarak adlandırılır. pH gibi başka etkenler altında optik özelliklerini değiştiren malzemeler de vardır. Ancak günlük hayatımızda daha yaygın olarak kullanım alanı bulan malzemeler elektrokromik, fotokromik ve termokromik malzemelerdir.

Bu çalışmanın temeli, hazırlanan titanyum dioksit (TiO_2) ince filmlerin elektrokromik özelliklerini incelemeye dayanmaktadır. TiO_2 , elektrokromik malzemeler arasında popüler bir yere sahiptir. Ayrıca; yüksek kırma indisine, yüksek yasak enerji aralığına sahiptir. Dalgaboyu dağılımının büyük kısmında yüksek geçirgenlik gösterir (Karunagaran, 2005). TiO_2 ince filmler anataz, brokit ve rutil olmak üzere 3 farklı kristal yapıda bulunur (Leprince-Whang ve ark., 2001). Bu üstün özelliklere sahip olduğundan, ince film olarak elektrokromik devre elemanı (Walid ve ark., 2005), termokromik devre elemanı, yansıtmayan kaplama olarak (Visente ve ark., 2001), güneş pilleri (Karuppuchamy, 2005) gibi alanlarda yaygın bir şekilde kullanmakta olup farklı optik özelliklerinden dolayı değişik çalışma alanlarında da yer bulmaktadır (Bardakçı, 2007).

TiO_2 ince filmler hazırlanırken sol-jel, kimyasal buhar püskürtme gibi ince film kaplama yöntemleri kullanılmaktadır (Fahmi ve ark., 1993; Sonawane ve ark., 2002). Homojen yapı elde edilmesi, her aşamanın kontrol altında tutulabilmesi, basit cihazlar gerektirmesi ve düşük sıcaklıklarda uygulanabilir olması, sol-jel yöntemini metal oksit

kaplamalar hazırlamak için kullanışlı bir yöntem yapmaktadır (Kajitvichyanukul ve ark., 2005).

Bu çalışmada sol-jel yöntemiyle hazırlanmış farklı molaritede ve farklı katman sayılarına sahip saf TiO_2 ince filmler kaplanmıştır. Bu filmlerin optik, yapısal ve elektrokromik özellikleri incelenmiştir.

Tezin giriş kısmının ilerleyen sayfalarında ince film kaplama yöntemleri hakkında bilgi verilmiş ve kaplama yöntemleri 2 ayrı sınıf altında gruplandırılmış; sol-jel yöntemi hakkında geniş bilgilere yer verilmiş; elektrokromizm ve elektrokromik ölçümlere değinilmiştir. Tezin sonraki bölümünde önceki çalışmaların özetine yer verilmiştir. Tezin 3. bölümünde TiO_2 'in genel özellikleri hakkında kısa bilgiler yer verilmiş, sol-jel yöntemiyle hazırlanan TiO_2 ince filmlerin üretim aşamaları, kullanılan kimyasallar ve analiz yöntemlerinden bahsedilmiştir. Tezin 4. bölümünde araştırma bulguları ve tartışma yer almaktadır. Tez, sonuç ve öneriler bölümünün ardından kaynakça ile bitmektedir.

1.1. İnce Film Kaplama Teknikleri

Kalınlığı bir kaç mikrometreden birkaç Ångström'e kadar değişen filmlere ince film denir. Kalınlığın alt sınırı olarak, atomların bir yüzeyi tek kat halinde kaplaması düşünülebilir. İnce filmlerin kullanım alanı oldukça yaygındır. İnce filmler gıda, otomotiv, elektronik, telekomünikasyon, cam ve beyaz eşyaya kadar birçok alanda kullanılır.

İnce filmlerin büyük avantajları vardır. İnce film yüzeye tamamen yayıldığından gerekli ölçümler rahatça alınabilir. Bu sayede ince filmler rahatlıkla incelenebilir. Daha az yer kaplarlar, bundan dolayı elektronikte yaygın bir şekilde kullanılırlar. Aynı zamanda ekonomiktirler ve çevresel etmenlerden az etkilenirler (Erkantar, 2007).

İnce filmlerin teknolojik uygulamaları şunlardır:

- 1- Optik alanda; yüksek yansıtıcı ve yansıtmayan yüzey kaplaması olarak, saydam iletken film olarak, ayna ve koruyucu yüzey olarak vb. şekillerde kullanılır.
- 2- Elektronikte; mikrodalga devrelerinde, yarı iletken filmlerde devre elemanı olarak, entegre devrelerin izolasyonunda vb. alanlarda kullanılır.
- 3- Koruyucu dekoratif olarak; kuyumculukta ve çizilmez, kir tutmaz yüzeyler oluşturmak amacıyla kullanılır.

1.1.1. İnce Film Kaplama Yöntemleri

Günümüzde görünür bölgede yüksek geçirgenlik ve düşük dirençli kaplama yapma ihtiyacı farklı kaplama yöntemlerinin gelişmesini sağlamıştır (Sorar, 2008).

İnce film kaplama yöntemleri; fiziksel kaplama yöntemleri ve kimyasal kaplama yöntemleri olarak iki ana gruba ayrılır. Bu iki ana gruba ait yöntemlerden bir kaçısı aşağıda verilmiştir.

Fiziksel kaplama yöntemleri

- Buharlaştırma,
 - Vakum içinde buharlaştırma
 - Reaktif buharlaştırma
- Sıçratma

Kimyasal kaplama yöntemleri

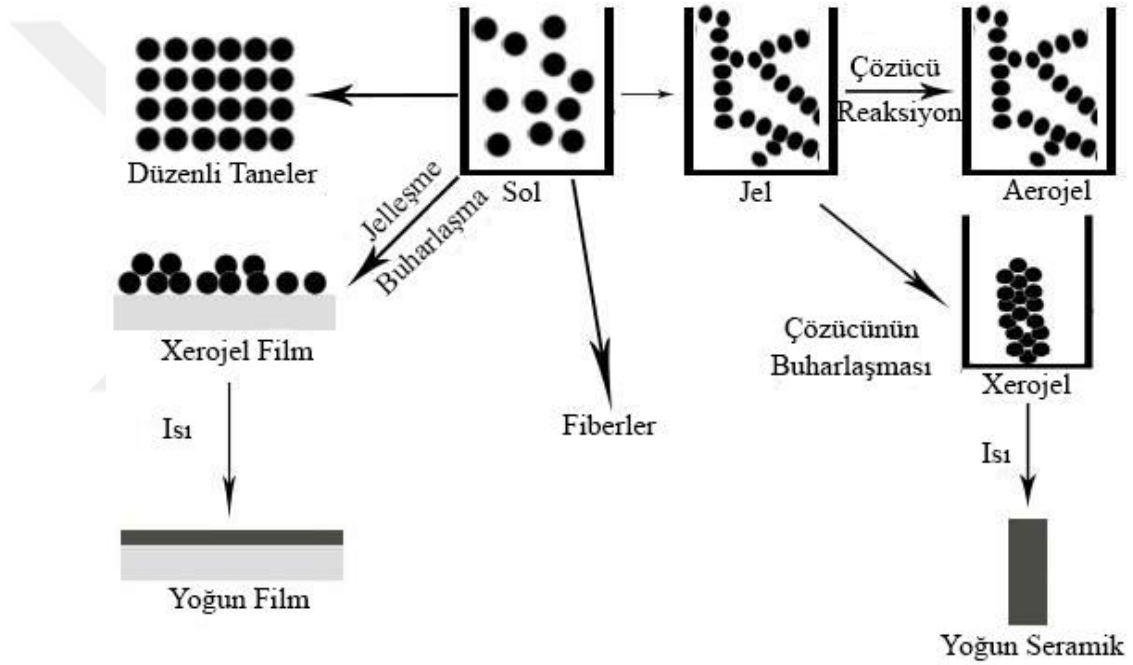
- Anadizasyon
- Sol-jel yöntemi
- Kimyasal buhar birikimi
- Elektro kaplama
- Kimyasal banyo yöntemi
- Elektroforez yöntemi
- Termoforez yöntemi
- Püskürtme ile kaplama yöntemi

Bu çalışmada sol-jel yöntemi kullanıldığından sol-jel yöntemi ile ilgili ayrıntılı bilgi aşağıda verilmiştir.

1.2. Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel (Sol-gel: Solution, gelation) yöntemi 1846 yılında Ebelmen tarafından hazırlanan karışımda rastlantı sonucu keşfedilmiştir. Bu karışım o dönemlerdeki fizikçilerin ilgisini çekmese de 1939 yılında SiO₂ ile film hazırlanabileceğini gösteren Geffcken sol-jelin gelişmesinde önemli bir rol oynamıştır. 1953'ten sonra sol-jel yönteminin kullanımı yaygınlaşmaya başlamıştır (Klein 1988; Efendiler, 2006).

Sol-jel yönteminde başlangıç malzemesinde bir sol ve bu sol ile ince film kaplama sürecinde bir jel oluşturduğundan buna sol-jel yöntemi denilmiştir. Sol-jel kavramını daha ayrıntılı bir şekilde tanımlamak gerekirse; sol (solution), katı malzemelerin sıvı içerisinde koloidal bir şekilde askıda kalmalarına denir. Sol içindeki moleküller Van Der Waals kuvveti ile elektriksel itme kuvvetlerinin etkisi altındadır. Bu kuvvetler yerçekimi kuvvetinden büyük olduğu için solün içindeki malzemeler çökelme oluşturmaz. Solun içindeki bu moleküller genişleyerek makroskobik boyuta ulaşırsa buna jelleşme (gelation) denir (Brinker ve Scherer, 1990; Balaban, 2006). Şekil 1.1.'de sol-jelin oluşum şeması gösterilmektedir.



Şekil 1.1. Sol-jelin oluşum şeması (Türhan, 2008)

Uygulanabilirlik açısından diğer yöntemlere göre kolay olan sol-jelin avantajları şunlardır (Brinker ve Scherer, 1990; Kaya, 2006):

- Filmlerin homojen olarak hazırlanması
- Hazırlanan filmlerin saf oluşu
- Gözenekli film oluşturabilmesi ve bu gözeneklerin kontrol edilmesine olanak tanınması
- Filmlerin düşük sıcaklıklarda hazırlanabilmesi
- Basit cihazlar gerektirmesi

- Farklı başlangıç maddeleriyle solün hazırlanabilmesi
- Enerji tasarrufu sağlaması
- Geniş ve her türlü geometrik şekle sahip taşıyıcılara uygulanması
- Kullanılan malzemelerin zararsız olması halinde yöntemin de zararsız olması
- Yeni malzemelerin geliştirilmesi adına uygun bir yöntem olması
- Hava kirliliğine az sebep olması
- Her kalınlıkta film elde edilebilmesi
- Düşük sıcaklıklarda yapılabilmesi
- Kaplamanın her aşamasının takip edilip kontrol edilebilmesi

Diğer yöntemlere göre sol-jel yönteminin dezavantajları (Brinker ve Scherer, 1990; Ghodsi, 1999; Zayim, 2002, Şam, 2006; Pehlivan, 2007; Bardakçı, 2007);

- Başlangıç malzemelerinin pahalı olması
- Filmlerde karbon çökeltisinin oluşması
- Filmlerde hidroksil kalması
- Kaplama esnasında küçük gözeneklerin kalması
- Kaplama esnasında çözelti kaybının fazla olması
- Sağlığa zararlı olan organik bileşiklerin kaplama yüzeyinde kalması
- Jelleşme esnasında sıvının viskozitesinin sabit kalmaması
- Çözeltinin kısa sürede bozulması

şeklinde sıralanabilir.

Sol-jelin ticari ilk uygulaması film ve kaplamalar olmuştur (Sorar, 2008). Sol-jel yöntemi ile çatlaksız filmlerin oluşturulması, diğer yöntemlerle kaplanamayan değişik şekil ve boyutlara sahip taşıyıcıların bu yöntemle kaplanabilmeleri mümkün olmuştur. Sol-jel yöntemi membran, sensör, elektronik koruyucu vb. birçok yeni alan ortaya çıkarmıştır (Brinker ve Scherer, 1990; Ghodsi,1999).

Sol-jel yöntemi ile hazırlanan film ve kaplamalar birçok kullanım alanına sahiptir (Brinker ve Scherer, 1990; Ghodsi,1999; Gün, 2002). Bunlardan bir kaç aşağıda listelenmiştir.

1. Optik kaplama olarak
 - Renkli
 - Yansıtmayan

- Optik hafıza
- Optoelektronik alanda
- 2. Koruyucu kaplama olarak
 - Çizilmez ve yıpranmayan kaplamalar
 - Pürüzsüz yüzey oluşturma
 - Elektronik film
 - Korozyona karşı dirençli film
 - Oksidasyon önleyici
 - Su itici film
 - Anti statik film (Toz tutmaz yüzeyler)
- 3. Elektronik kaplamalar
 - İletken, ferroelektrik, dielektrik filmler
 - Süper iletkenler
 - Foto anodlar
 - Süper kapasitörler
 - Sensörler
- 4. Farklı amaçlar için kullanılan kaplamalar

1.2.1. Sol-jel Yönteminde Kullanılan Başlangıç Malzemeleri

1.2.1.1. Metal alkoksitler

Metal alkoksitlerin genel formülü $M(OR)_n$ şeklindedir. Burada M taşıyıcıya kaplanacak metali, R herhangi bir alkil elementini, O oksijeni, n ise metalin valans durumunu gösterir. Metal alkoksitler OR grubu nedeniyle kolaylıkla reaksiyona girme eğilimindedirler (Özbey, 2004).

Su ile hemen tepkimeye giren metal alkoksitler sol-jel yönteminde yaygın bir şekilde kullanılırlar. Metaller, alkoksit meydana getirebilirler (Çelebican, 2009). Metal alkoksitlerin kullanılmasının yaygın olmasında 3 büyük etmen vardır (Kaya, 2006). Bu etmenler; alkol gibi organik çözücüler içerisinde çözünmeleri; safsızlıklarından ve destilasyonlarından kolaylıkla arındırılabilen uçucu bileşik olmaları; hidroliz ve ısıtma işlemleri ile oksitlenmeleri olarak sıralanabilir.

1.2.1.2. Alkoller

Alkoller bir alkilin ya da farklı bir molekülün OH grubuna bağlanmasıyla oluşur. Genel yapıları $C_nH_{2n+1}OH$ olarak gösterilebilir. Alkoller sol-jel yönteminde çözücü olarak metal oksitlerle tepkimeye girmeleri için kullanılırlar.

1.2.1.3. Katalizörler

Hiçbir tepkimeye girmeyen fakat reaksiyonun hızını artıran maddelere katalizör denir. Sol-jel yönteminde asit ve bazlar katalizör olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Özbey, 2004).

1.2.2. Sol-jel Film Kaplama Yöntemleri

Sol-jel yöntemi düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmesinden dolayı sıcaklığa dirençli olmayan taşıyıcılar üzerine kaplama yapılmasını sağlar (Sakka, 1996). Ayrıca sol-jel yöntemi metal, seramik, plastik ve cam gibi taşıyıcıların kaplanmasına uygun bir yöntemdir (Şam, 2007).

Sol-jel kaplama yöntemlerinin başlıcaları; daldırarak kaplama yöntemi (dip coating), püskürtme yöntemi, baskılama yöntemi, akıtma yöntemi, kapiler yöntemi ve döndürerek kaplama (spin coating) yöntemi olarak sıralanabilir (Menning, 2000). Sol-jel yöntemlerinden daldırarak kaplama yöntemi ile döndürerek kaplama yöntemi saydam filmler oluşturmak için yaygın olarak kullanılan uygun yöntemlerdir (Dislich, 1984).

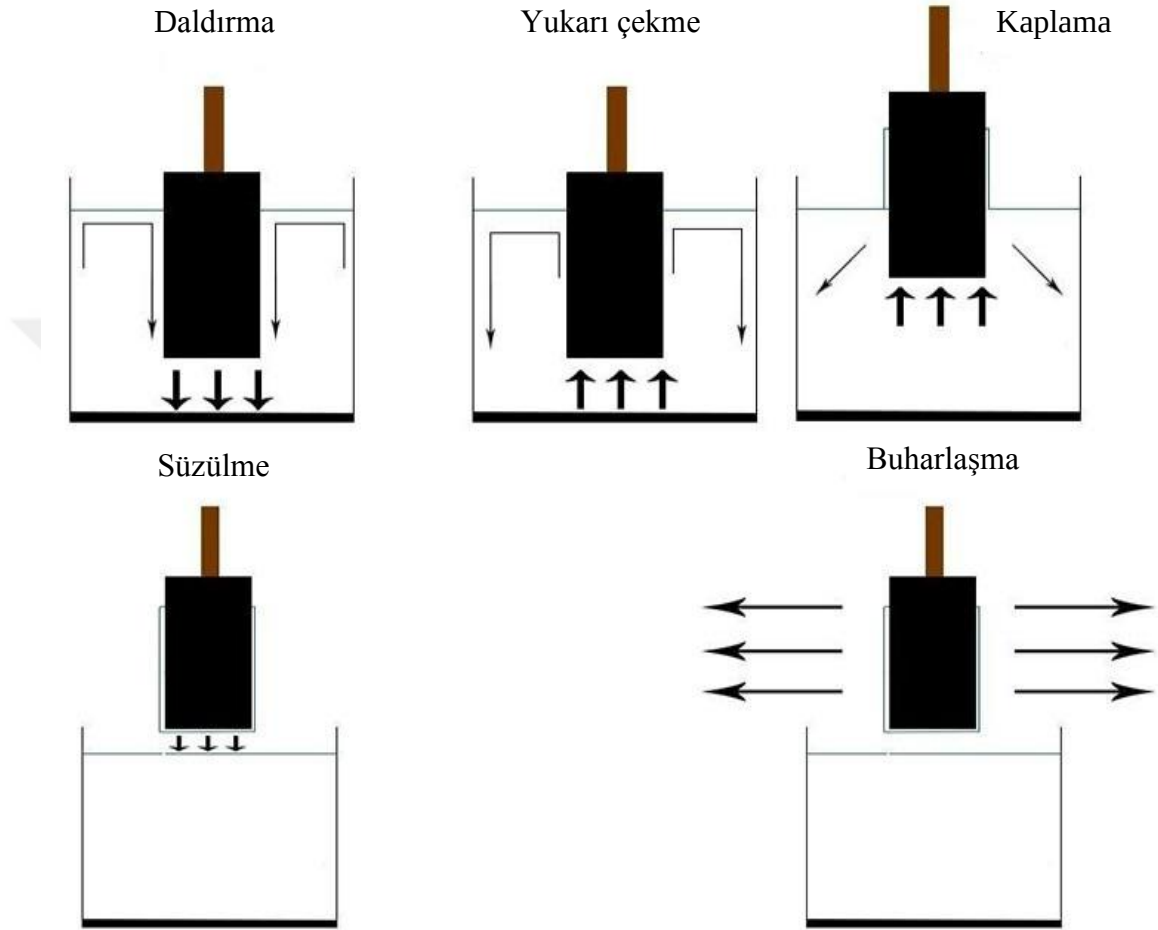
1.2.2.1. Daldırarak Kaplama Yöntemi

Daldırarak kaplama yöntemi; kontrol edilebilir sıcaklık ve basınç altında, taşıyıcının sabit hız ile solün içine batırılıp aynı hız ile yukarı çıkarılmasını temel alan bir yöntemdir (Taşkın, 2006; Şam, 2007).

Daldırarak kaplama yöntemi Şekil 1.2.'de görüldüğü gibi daldırma, çıkarma, süzülme (çözücü olarak alkol kullanılıyorsa bu basamağa gerek yoktur), kaplama, buharlaştırma olmak üzere 5 aşamadan oluşur (Tıgılı, 2000; Taşkın, 2006).

Temel olarak daldırarak kaplama yöntemi, taşıyıcının sabit bir hızla sole daldırılması ile başlar. Sole daldırılan taşıyıcı akışkanlar mekaniği gereği solü kaplama bölgesinden dışa doğru iterek bir sınır bölge oluşturur. Taşıyıcının tamamı sole batırıldıktan sonra tekrar aynı sabit hızla yukarıya çekilir. Kaplama işlemi de bu esnada gerçekleşmeye başlar. Süzülme aşamasında taşıyıcının sole batırırken oluşturduğu sınır

tabaka, iç bölge ve dış bölge olmak üzere iki bölgeye ayrılır. İç bölge taşıyıcıyla beraber yukarı hareket ederken, dış bölge taşıyıcıya zıt yönde hareket eder ve böylece solün bir kısmı solün konulduğu kaba geri akar. İç ve dış bölgenin zıt hareketi sonucu oluşan ana akıntının şiddeti filmin kalınlığını belirleyen unsurdur.



Şekil 1.2. Sol-jel daldırarak kaplama yönteminin aşamaları (Bardakçı, 2007)

Filmin kalınlığını ve ana akıntının büyüklüğünü oluşturan kuvvetler; yerçekimi kuvveti, viskozite nedeniyle taşıyıcı üzerinde oluşan yukarı doğru itme kuvveti, sınır bölgesinin eylemsizlik kuvveti, sıvının yüzey gerilimi ve ayrılma-birleşmede oluşan basınç kuvveti şeklinde sıralanabilir (Kaya, 2002; Taşkın, 2006).

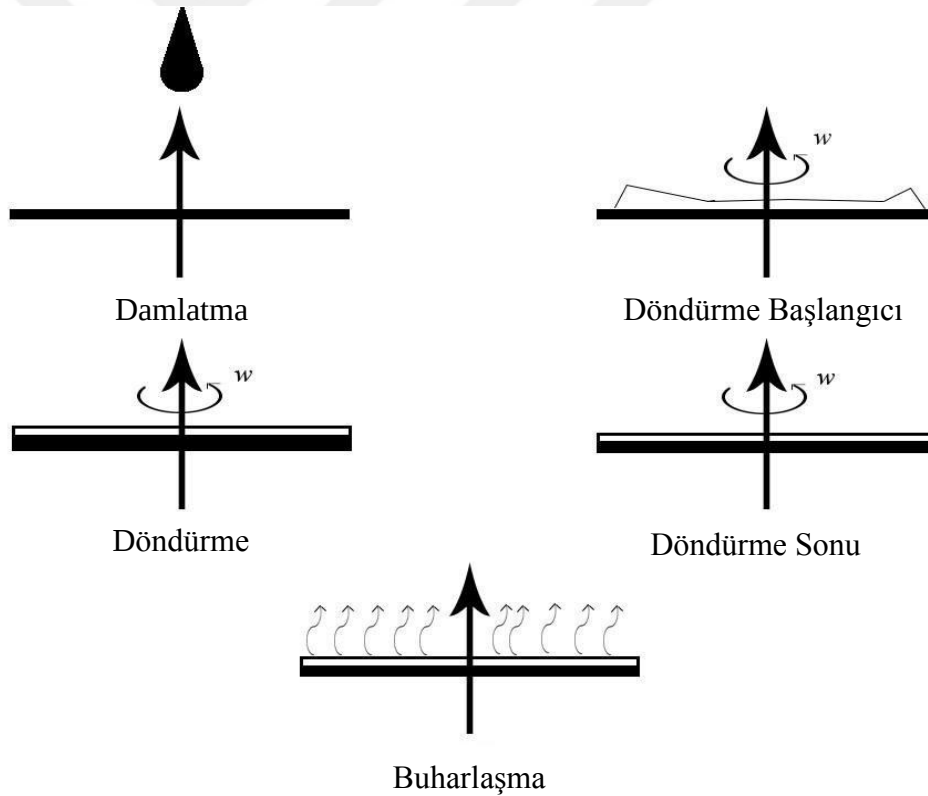
Sol-jel daldırarak kaplama yöntemi her türlü geometrik şekle ve büyüklüğe sahip taşıyıcıların kaplanabilmesi, kaplama kalınlığının ayarlanabilmesi, çok katlı filmlerin

oluşturulabilmesi, basit düzeneğe sahip olması ile çevresel etmenlerden oluşan kirliliğin minimum olması gibi avantajlara sahiptir (Thomas, 1994).

Sol-jel daldırarak kaplama yönteminin başlıca dezavantajları geniş boyutlardaki taşıyıcılar için bol miktarda sol gerektirmesi ve taşıyıcının sadece bir tarafı kaplanmak isteniyorsa taşıyıcının diğer tarafını maskelemeye ihtiyaç duyulması şeklinde sıralanabilir.

1.2.2.2. Döndürerek Kaplama Yöntemi

Mikro-elektronik uygulamalarda yaygın şekilde kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem ile nanometreden mikrometre mertebesine kadar ince filmler üretmek mümkündür (Şam, 2006). Döndürerek kaplama yöntemi, Şekil 1.3.'te gösterildiği gibi 5 aşamadan oluşur. Bu aşamalar (1) solü taşıyıcıya damlatma, (2) döndürme başlangıcı, (3) döndürme, (4) döndürme sonu, (5) inceltme (buharlaşma) şeklindedir.



Şekil 1.3. Döndürerek kaplama yönteminin aşamaları (Bardakçı 2007)

Döndürerek kaplama yönteminde öncelikle taşıyıcının dönme eksenine sol damlatılır. Taşıyıcı, kaplama alanına dik olan dönme eksenini etrafında döner. Taşıyıcı

döndükçe üzerindeki fazla sol merkezkaç kuvvetiyle taşıyıcının üzerinden atılır. Kalan solün miktarı azaldıkça akışkanlığı azalarak merkezkaç kuvvetine karşı bir kuvvet oluşturur (Thomas, 1994). Bu sebeple film incelidikçe taşıyıcının üzerinden atılan sol miktarı azalır. İdeal bir sistemde filmin kalınlığı döndürme hızının karekökü ile ters orantılıdır (Denklem 1.1) (Demirtaş, 2012).

$$\text{kalınlık} \propto \left[\frac{1}{\text{hız}}\right]^{1/2} \quad (4.1)$$

Genellikle bu yöntemde kalın bir film elde edilmek isteniyorsa düşük hız, ince bir film elde edilmek isteniyorsa yüksek hız kullanılmaktadır.

Döndürerek kaplama yönteminin avantajları şunlardır (Ghodsi, 1999; Şam, 2006);

- Büyük taşıyıcılar küçük miktarda sol ile yeterli miktarda kaplanabilir
- Çok katmanlı film oluşturmak için kullanışlı bir yöntemdir
- Her çeşit ticari cihazı vardır
- Hızlı bir yöntem olduğundan kısa sürede birçok film kaplanabilir (Bazı sollar ile çok katmanlı film kaplarken katlar arası işlemler için uzun zaman geçebilir.)

Döndürerek kaplama yönteminin dezavantajları şunlardır (Ghodsi, 1999; Şam, 2006);

- Birçok geometrik yapıya sahip altlık kaplanabilse de (kare, dikdörtgen gibi) gerçekte sadece dairesel taşıyıcılar için uygun bir yöntemdir
- Artan solü tekrar kullanmak mümkün değildir
- Aşırı uçucu çözücüler hemen buharlaştığından homojen film elde etmek zordur
- Yüksek kaynama noktalarına sahip çözücüler kullanılması istenilen kalınlıkta film eldesini zorlaştırmaktadır.

1.3. Elektrokromizm

Elektrokromik malzemeler, üzerlerine gerilim uygulandığında rengi değişen malzemelerdir. Bu özellikleri tersinir olmalıdır, yani uygulanan gerilimin yönü değiştiğinde optik özellikleri eski halini almalıdır (Granqvist, 1995). Gerilim gibi başka etkenler altında rengini değiştiren malzemeler de vardır. Bunlardan yaygın olanları

Çizelge 1.1’de gösterilmektedir. Elektrokromik malzemeler; ışık panjurları, akıllı camlar, değişken yansıtımlı aynalar, değişken yayımlı termal radyatörlerin üretimi gibi birçok alanda yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar (Reilly ve Selkowitz,1991; Svensson ve Granqvist, 1984; Baucke, 1987).

Çizelge 1.1. Kromik olay ve kromik olaya sebep olan etmen tablosu (Gürakın 2012).

Kromik olay	Etmen
Elektrokromik	Elektrik alan
Fotokromik	Işık
Termokromik	Sıcaklık
Piezokromik	Basınç
Tribokromik	Mekanik parçalanma

Elektrokromik malzemelerin gelişmesinde ilk büyük adım, boya üreticisi olan Diesbach’ın Prusya Mavisi olarak adlandırılan malzemenin renginin tersinir olarak şeffaf ile koyu mavi arasında dönüştüğünü 1704’te gözlemesidir (Granqvist, 1995). 1815 yılında Berzelius, hidrojen ortamında ısıttığı WO₃’in (Tungsten trioksit) renginin değiştiğini gözlemiştir (Berzelius, 1815). Elektrokromizm terimi ilk olarak 1961 yılında Platt tarafından organik molekülleri çözdüğü organik boya moleküllerinin gerilim altında tersinir olarak renk değiştirmesini tanımlamak için kullanmıştır. 1967’de MoO₃ (Molibden trioksit) ve WO₃’in fotokromik etkisi keşfedilmiş, 1969’da ise Deb bu malzemelerin elektrokromik özelliği de gösterdiğini keşfetmiştir. Ayrıca Deb, ilk elektrokromik cihazı üreten kişidir. 1978’de ise Mohapatra, elektrokromik cihazlarda Li⁺ iyonu kullanılmasının daha iyi olacağını önermiştir:



Bu çalışmada TiO₂ filmlerin elektrokromik özellikleri H⁺ iyonu kullanılarak test edilmiştir:



Elektrokromik özellik gösteren maddeler; metal oksit, organik polimerler, moleküler boyalar olmak üzere gruplara ayrılabilir. Çizelge 1.2.’de yer alan periyodik tabloda oksitleri elektrokromik özellik taşıyan elementler gösterilmektedir. Anodik veya katodik renk değiştiren iki tip elektrokromik malzeme bulunmaktadır. Bu iki tip

malzemenin karşıt iki elektrodu oluşturduğu düşünülürse biri iyon girerken (intercalation) renklenecek, diğeri ise iyon çıkarken (deintercalation) renklenecektir. İyon girerken renklenen malzemelere katodik, iyon çıkarken renklenen malzemelere anodik elektrokromik malzeme denilir.

Çizelge 1.2. Oksitleri elektrokromik özellik gösteren metaller (Granqvist, 1995)

The periodic table highlights specific metal groups for electrochromic applications. Cathodic electrochromic materials (Katodik renklenme gösterenler) are indicated by diagonal hatching and include Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, and Ni. Anodic electrochromic materials (Anodik renklenme gösterenler) are indicated by solid black shading and include Nb, Mo, Ta, and W. The table also shows other elements like H, He, Li, Be, Na, Mg, K, Ca, Sc, Y, Zr, Rb, Sr, Cs, Ba, La, Fr, Ra, Ac, B, C, N, O, F, Ne, Al, Si, P, S, Cl, Ar, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn, and Cu, Zn, Ag, Cd, Hg, Pt, Au, Ir, Rh, Pd, Ru, Tc, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn.

Çizelge 1.3. Bazı elektrokromik malzemelerin 1 M LiClO₄+PC elektrolit kullanıldığındaki renk değişimleri (Zayim, 2002).

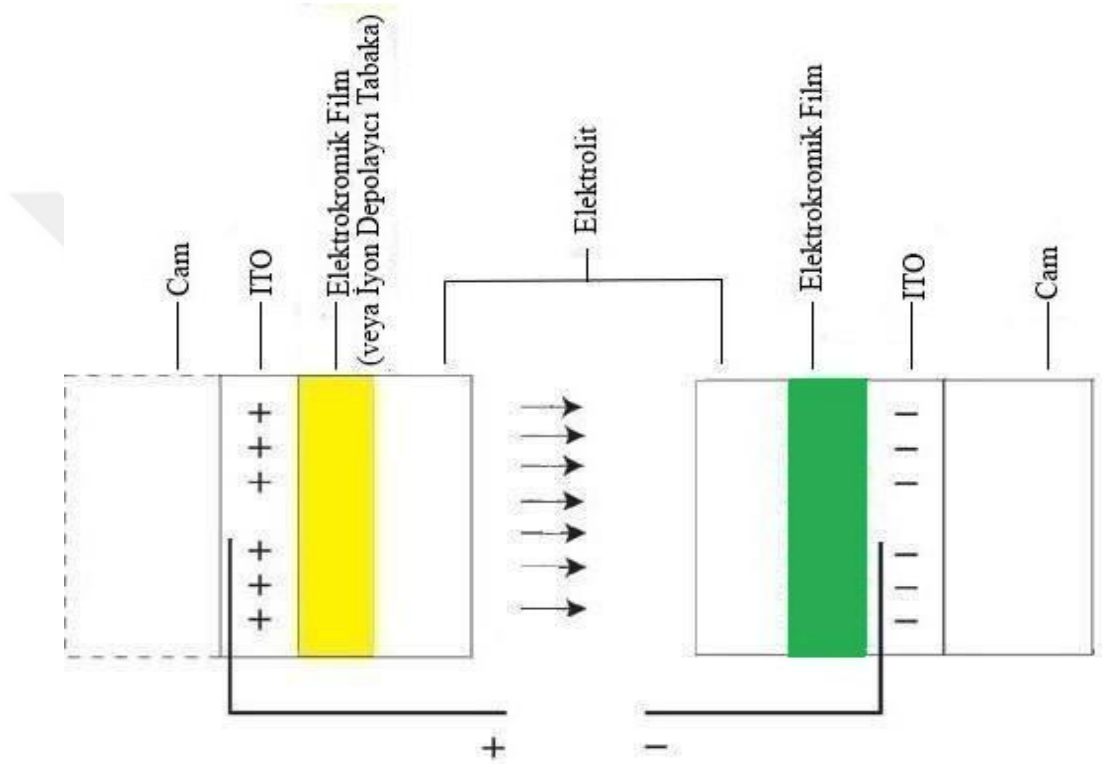
Malzeme	Renklenme türü	Filmin rengi	
		Şeffaf durumda	Renkli durumda
WO ₃	C	Renksiz	Mavi
TiO ₂	C	Renksiz	Gri veya mavi
Nb ₂ O ₅	C	Renksiz	Kahverengi, gri
CuO _x	A/C	Renksiz	Kahverengi, mor
Ni(OH) ₂	A	Açık yeşil	Kahverengi

Elektrokromik malzemelerin büyük çoğunluğu, metal oksitlerden ince film kaplayarak araştırılmıştır. Birçok organik ve inorganik yapıları ince filmler kaplanarak elektrokromik cihaz (EC) üretilmektedir. Çizelge 1.3.'te 1 M LiClO₄+PC (propilen karbonat içinde çözünmüş lityum perklorat) elektroliti kullanılarak bazı metal oksitlerde

oluşan renklenmeler verilmiştir. Çizelgede yer alan A ve C harfleri sırasıyla anodik ve katodik renk değişimini belirtmektedir.

1.3.1. Elektrokromik Cihazların Yapısı

Bir EC Şekil 1.4.'te görüldüğü gibi 7 katmandan meydana gelir (Granqvist, 1995). Taşıyıcının dayanıksızlığını gidermek veya su itici yüzey oluşturmak gibi amaçlar için başka katmanlar cihaza dahil edilebilir.



Şekil 1.4. Bir elektrokromik cihazın katmanları

Bir EC'da şeffaf taşıyıcının renklenme üstünde hiçbir etkisi yoktur. Cihazı darbeler, çizilmeler gibi dış etmenlere karşı korur. Farklı özellikler için cam dışında plastik gibi başka taşıyıcılar da kullanılabilir. Şeffaf iletken tabaka renklenmeyi sağlayacak gerilimin uygulandığı tabakadır. Bu tabaka, genellikle ITO veya SnO_2 gibi malzemelerden oluşur. Bu tabakaların elektriksel dirençleri küçük olmalıdır. Bu tabakanın elektrokromik cihazın geçirgenliğini de etkilememesi gerekir. Bundan dolayı şeffaf olmalıdır (Pehlivan, 2007). İyon depolayıcı tabaka, adından da anlaşılacağı gibi, iyonları içeren tabakadır. Renklenme öncesinde iyonlar bu tabaka içinde durur. Gerilim uygulanıp renklenme oluşacağı zaman ise iyonlar bu tabakadan ayrılarak

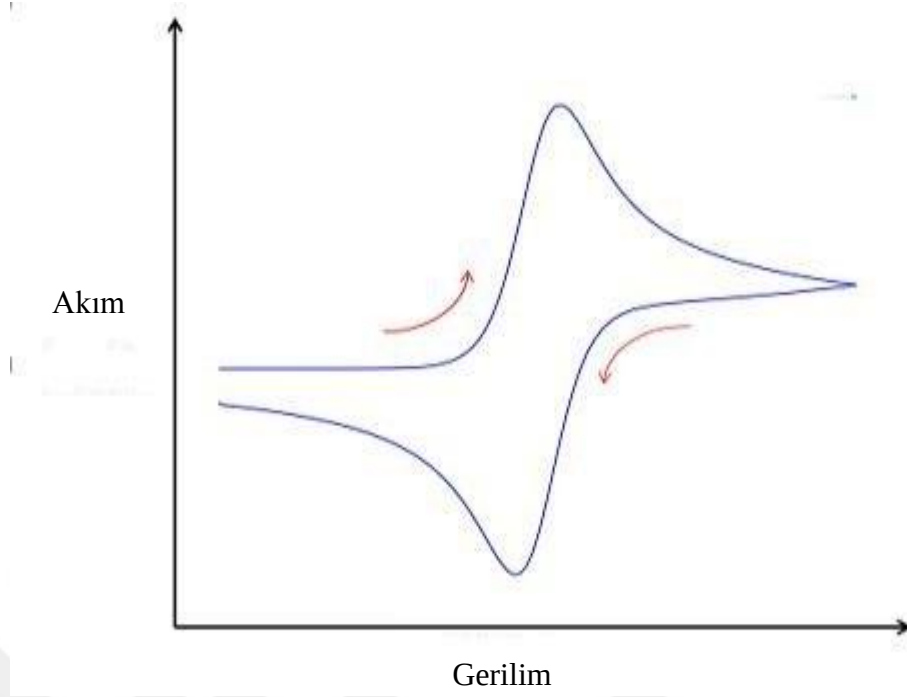
elektrokromik tabakanın içine girer. Gerilimin yönü değiştirildiği zaman ise bu iyonlar iyon depolayıcı tabakanın içine tekrar nüfuz eder. Bu tabaka yerine istenirse başka bir elektrokromik tabaka yerleştirilip EC'nin daha aktif olarak kullanılması sağlanabilir. Bu sayede daha koyu bir renklenme elde edilebilir. İyon ileten tabaka ise iyonların rahatça iyon depolayıcı tabakadan elektrokromik tabakaya geçtiği elektrolit veya polimerden oluşan tabakadır. Renklenmenin olduğu tabaka elektrokromik tabakadır. EC'da sadece elektrokromik katmanda renklenme ve şeffaflaşma reaksiyonu olur.

Bir camın üzerine, sırasıyla, kalay katkılı indiyum oksit (Indium tin oxide, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$, ITO) gibi şeffaf iletken tabaka ve üzerine iyon depolayıcı tabaka kaplanır. Diğer camın üstüne, sırasıyla, şeffaf iletken tabaka ve elektrokromik tabaka kaplanır. Bu iki cam, iyon iletken (elektrolit) tabakayı aralarına alacak şekilde birleştirilir(Şekil 1.4.).

1.3.2. Elektrokromik Malzemelerin Analizi

Bir malzemenin elektrokromik ölçümlerini yapmak hayli zor bir iştir. Bir malzemenin elektrokromik ölçümlerini yaparken bazı hususlara dikkat edilmesi gerekir. Geçiş metallerinin oksitlerinin birden fazla kristal yapıya sahip oldukları unutulmamalıdır. Filmlerin bazıları amorf olmasa bile homojen bir dağılım göstermemektedir. Elektrokromik ölçümler için kullanılan H^+ ve Li^+ iyonlarının hareketini araştırmak zordur. İyonların hareketi numune içinde düzensizdir ve EC'nin birden fazla katmana sahip olmasından dolayı analizi zordur (Ghods, 1999). Bu zorluklara rağmen bir EC'ı analiz etmek için birçok yöntem geliştirilmiştir. Bir EC'nin elektrokimyasal özelliğini ölçmekte yaygın olarak kullanılan yöntemlerin başlıcaları kronoamperometri, nükleer manyetik rezonans, çevrimsel voltametri ve empedans spektrometridir. Bu çalışmada elektrokromik özellikleri araştırmak için çevrimsel voltametri yöntemi kullanılmıştır.

Çevrimsel voltametri, iyon depolayıcı elektrot ve elektrokromik film arasına lineer olarak artıp azalan bir gerilim uygulanmasına ve elde edilen akım değerlerinin ölçülmesine dayanan bir ölçüm yöntemidir. Bu ölçüm; çalışma elektrotu, referans elektrot ve ölçüm alınan karşıt (counter) elektrotun iyon ileten bir çözelti içine üçgen oluşturacak şekilde konulmasını temel alır. Şekil 1.5.' te örnek bir voltametri grafiği gösterilmektedir.



Şekil 1.5. Örnek çevrimsel voltametri grafiği

Çevrimsel voltametrde kullanılan numune tekrar kullanılamamaktadır. Bunun nedeni, hem filmin deney sırasında elektrolit tarafından ıslatılması hem de yoğun iyon giriş çıkışı sebebiyle filmin yapısının değişikliğe uğramasıdır. Bundan dolayı bir elektrokromik filmin elektrokimyasal özelliği araştırılırken filmin dayanma sınırı belirlenmeli ve ona göre gerilim uygulanmalıdır. Dayanma sınırının üstünde bir gerilim uygulandığında film bozulmakta ve uygun bir ölçüm alınamamaktadır. Bu sebeple filmler analiz edilmeden önce filmler için bir ortalama gerilim aralığının belirlenmesi gerekmektedir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Geçiş metallerinin oksitleri arasında; yapısal, optik ve elektronik özelliklerinin eşsiz olması sebebiyle TiO_2 en çok çalışılan bileşiktir (Singh, 2008). Bu özelliklerinin çok araştırılmasına rağmen TiO_2 'in elektrokromik özellikleri hakkındaki çalışmalar halen yeterli seviyede değildir. Bu sebeple tezde TiO_2 filmlerinin yapısal ve optik özelliklerinin yanında filmlerin elektrokromik özellikleri de incelenmiştir. Bu bölümde, bu konuda daha önce yapılan çalışmaların kısa özeti yer almaktadır.

Özkan Zayim E. (2002) sol-jel yöntemini kullanarak katkılı ve katkısız tungsten oksit filmler hazırlamıştır. Yaptığı çalışmada farklı konsantrasyonda ve ısıtma sıcaklıklarına bağlı olarak elektrokromik özelliklerini incelemiştir. WO_3 (Tungsten oksit) filmlere TiO_2 katkısı yapıldığında filmlerin tersinirliğinin azaldığını ancak ömürlerinin saf tungsten oksit filmlere göre 5 kat daha uzun olduğunu gözlemlemiştir. Bu nedenle farklı TiO_2 katkı oranları içeren tungsten oksit filmler hazırlamıştır. Titanyum dioksit miktarı arttıkça renklenme etkinliğinin azaldığını gözlemiştir.

Kaya Ö. (2002) TiO_2 ince filmleri cam ve silisyum taşıyıcılar üzerine döndürerek kaplama yöntemiyle kaplamıştır. Yaptığı analizler sonucunda TiO_2 ince filmlerin anataz yapıda olduğunu belirlemiştir.

Efendiler H. (2006) sol-jel daldırarak kaplama yöntemiyle farklı özelliklere sahip TiO_2 ince filmler hazırlamış ve bu filmlerin fotokatalitik etkisini araştırmıştır. Araştırmalarını *Staphylococcus aureus* adlı bakteri üzerinde gerçekleştirmiştir. Elde ettiği bulgular neticesinde TiO_2 ince filmlerin güçlü bakterisidal etki gösterdiğini gözlemiştir.

Pehlivan E. (2007) yaptığı çalışmada TiO_2 katkılı Nb_2O_5 (Niobyum pentaoksit) filmler hazırlamıştır. Hazırladığı katkılı filmlerin yasak enerji aralığının $3,35 \pm 0,02$ eV olduğunu saptamıştır. Ayrıca filmlerin elektrokromik özelliklerini araştırdığında, katkı oranı arttıkça TiO_2 filmlerin elektrokromik yük yoğunluğunun da arttığını gözlemiştir.

Bardakçı S. (2007) yaptığı çalışmada sol-jel daldırarak kaplama yöntemi ile saf TiO_2 filmler oluşturmuş ve bu filmlerin optik özelliklerini araştırmıştır. Filmleri hazırlamak için uygun miktarda titanyum(IV) n-bütoksit, etanol, asetik asit ve iyonlarından arındırılmış su kullanmış; daldırarak kaplama yöntemi ile filmler oluşturmuştur. Yaptığı yapısal analizler sonucunda, tavllanmış saf TiO_2 filmlerin anataz

yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Değişik katlarda hazırladığı filmlerin kırma indisinin ortalama 2,10 civarında olduğunu saptamıştır.

Türhan İ. (2009) yaptığı çalışmada sol-jel yöntemi ile hazırladığı %10 V_2O_5 katkılı TiO_2 'in yüksek kırma indisine sahip olduğunu ve uygulanan ısı işlem sıcaklığının artmasıyla bu kırma indisinin arttığını belirtmiştir.

Gökgöz E.E. (2010) yaptığı çalışmada, belirli oranlarda tetrabutyl ortotitanat, dietanolamin, polietilenglikol kullanarak TiO_2 solü hazırlamıştır. Yaptığı analizlerde TiO_2 ince filmlerin anataz yapıya sahip olduğunu gözlemlemiş olup, değişik oranlarda farklı sıcaklıklarda hazırladığı ince filmlerinin yasak enerji aralığının 1,77-3,2 eV aralığında değiştiğini belirtmiştir.

Başar Yüncü F.S. (2012) çalışmasında sol-jel döndürerek kaplama yöntemi kullanarak hazırladığı saf ve boya katkılı TiO_2 ince filmleri analiz etmiştir. Bütün filmlerin (101) düzlemi boyunca yönelme gösterdiğini gözlemlemiştir. Filmlerin tetragonal yapıda olduğunu görmüştür. Saf TiO_2 ince filmlerin yasak enerji aralığının 2,95 eV olduğunu gözlemiştir. Ayrıca, boya katkılı filmlerin yasak enerji aralığını ise 2,05 eV olarak tespit etmiştir.

Sorar İ. ve ark. (2013) yaptıkları çalışmada titanyum hedef kullanarak daha önceden ITO kaplanmış cam yüzeye DC magnetron sıçratma yöntemi ile saf TiO_2 film kaplamışlardır. Kaplama sırasında değişik gaz basınçları ve O_2/Ar oranları kullanmışlardır. Kapladıkları filmlerin anataz yapıda olduğunu görmüşlerdir. Filmlerin elektrokromik özelliklerini incelediklerinde ise renklenme etkinliğinin yaklaşık 25 cm^2/C olduğunu tespit etmişlerdir.

Hosseini A. ve ark. (2013) yaptıkları çalışmada sol-jel döndürerek kaplama yöntemi kullanarak nano gözenekli TiO_2 ince filmler üretmişlerdir. Filmleri cam ve ITO kaplanmış cam olmak üzeri iki farklı taşıyıcı üzerine hazırlamışlardır. Filmleri çeşitli döndürme hızlarında tek katman olarak üretmişlerdir ve azot ortamında 450 °C de tavlamışlardır. Elde ettikleri filmlerden cam üzerine kaplananların amorf olduğunu, ITO üzerine kaplanan filmlerin anataz yapıda olduğunu belirtmişlerdir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Titanyum Dioksit

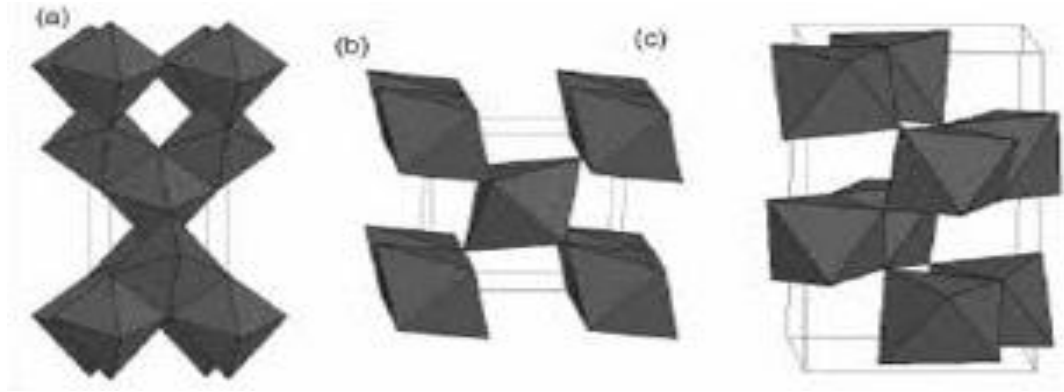
IV-VI grubu ikili bileşik yarı iletkenlerden olan TiO_2 , periyodik cetvelin IV. grup elementi olan titanyum ile VI. grup elementi olan oksijenin bir araya gelmesiyle oluşur (Gökgöz, 2010). Titanyum, aşırı parlak gümüşü bir elementtir. Erime noktası $1850^{\circ}C$ ' dir. Dünyada en çok bulunan 6. elementtir.

Titanyum'un en önemli yükseltgenme basamağı +4'tür ve bu değerlilikle yaptığı en önemli bileşik ise TiO_2 'dir (Gökgöz, 2010). TiO_2 aynı zamanda önemli bir kaplama malzemesidir. Pigment olarak boya endüstrisinde kullanılmaktadır. Titanyum beyazı, bilenen en beyaz boyadır (Anonim, 2009).

TiO_2 ince filmler üstün optik, elektriksel ve kimyasal özelliklere sahip olmalarından ötürü birçok alanda kullanılmaktadır (Ting ve ark., 1719; Kaiitvichvanukul ve ark., 2005). Yüksek erime noktasına, görünür bölgede düşük soğurmaya ve yüksek kırma indisine sahip olduğundan dolayı yaygın bir şekilde optik ince film olarak kullanılmaktadır (Bardakçı, 2007). Aynı zamanda kozmetikte de yaygın bir kullanım alanı bulunmaktadır. Kristal TiO_2 süs eşyası olarak da tercih edilen bir malzemedir. Kırma indisi ve parlaklığı elmasa göre yüksektir, ancak sertliği için aynı şey geçerli değildir, kolayca çizilen bir malzemedir (Gökgöz, 2010). TiO_2 güneş pillerinde, kendi kendini temizleyen yüzeylerde, gıda ve ilaç sektöründe, elektrokromik kaplamalarda yaygın bir şekilde kullanılır. TiO_2 'in yaygın bir şekilde kullanım alanı bulmasını sağlayan önemli temel özellikleri şu şekilde sıralanabilir:

- Toksik değildir.
- Elektriksel olarak yarıiletken özellik gösterir.
- Yüksek kırma indisine sahiptir.
- İnsan vücuduyla uyum sağlar.

TiO_2 ; rutil, anataz ve brokit olarak 3 farklı kristal yapı; ve bunlara ek olarak amorf olmak üzere doğada toplamda 4 şekilde bulunur (Şekil 3.1.) (Rino ve ark., 1999). TiO_2 'in rutil, anataz ve amorf yapısı kaynaklarda ayrıntılı bir şekilde araştırılmıştır (Hou ve ark., 2003).



Şekil 3.1. TiO_2 'in (a) anataz (b) rutil (c) brokit yapısı (De Freitas ve ark., 2013)

3.1.1.1. Anataz TiO_2 'in Özellikleri

TiO_2 kristallerinin üstün özellikleri incelendiğinde, foto iletkenlik özelliği TiO_2 bileşiğinin diğer kristal yapılarına göre anataz yapısında daha net görülmektedir (Hu ve Yuan 2005). Bu sebepten ötürü araştırmacılar ilgilerini anataz kristal yapısı üstünde yoğunlaştırmışlardır.

TiO_2 anataz yapısının örgü sabitleri $a=3,78$ Å, $c=9,52$ Å'dur (Mo, 1995). TiO_2 'in anataz yapısı yaklaşık olarak 3,2 eV doğrudan geçişli bant aralığına ve 2 – 2,5 kırma indisine sahiptir (Karvinen ve ark., 2003). Anataz yapıya sahip TiO_2 'in yapısı, 600°C'den yüksek sıcaklıklarda rutile döner (El-Maghraby ve ark., 2008).

3.1.1.2. Rutil TiO_2 'in Özellikleri

TiO_2 'in kristal yapıları arasında kimyasal ve termal dengesinin en iyi olduğu yapı rutil yapıdır. Kararlı kalması istenen sistemlerde TiO_2 'nin rutil yapısı kullanılmaktadır.

TiO_2 'in rutil yapısının örgü sabitleri $a=4,59$ Å, $c= 2,96$ Å'dur (Mo, 1995). TiO_2 'nin rutil yapısı 3 eV doğrudan geçişli bant aralığına ve 2,7 kırma indisine sahiptir (Fujishima ve ark., 1999).

3.1.1.3. Brokit TiO₂'in Özellikleri

TiO₂'in kristal yapıları arasında en düşük aktivasyon enerjisi gerektiren yapıdır. TiO₂'in brokit yapısının örgü sabitleri $a=9,18 \text{ Å}$, $b=5,45 \text{ Å}$, $c= 5,15 \text{ Å}$ 'dur (Mo, 1995). TiO₂'in brokit yapısı 3,4-5,5 eV dolaylı geçiş bant aralığına ve 2-2,4 kırma indisine sahiptir (Akkaya, 2011; Arıer ve Tepehan, 2011).

3.1. Yöntem

Bu çalışmada çeşitli fiziksel ve kimyasal koşullarda döndürerek kaplama yöntemi ile ince filmler kaplandı. Öncelikle farklı molaritelerde TiO₂ solleri hazırlandı. Bu sollerle Corning ve ITO taşıyıcılar üzerine aynı hızda fakat farklı katman sayısına sahip ince filmler kaplandı. Kaplanan filmler daha sonra analiz edildi. Bu bölümün yöntem kısmı, solün hazırlanmasından filmlerin oluşturulmasına kadar olan kısımları içermektedir.

3.1.1. Taşıyıcıların Seçimi

Taşıyıcı, filmin üzerine kaplandığı, filmi “taşıyan” malzemedir. Kaplanacak film ve uygulanacak deneysel yönteme göre değişik tip, boyut ve malzemenin yapılmış taşıyıcı kullanılabilir. Taşıyıcılar çeşit çeşit olmalarına rağmen bazı ortak özelliklere sahip olmaları beklenir. Bunlardan bazıları; yüzey kusurlarının az olması, ısıl genişleme katsayısının filmle uyumlu olması, kimyasal açıdan dayanıklı olmaları şeklinde sayılabilir. Uygulanacak yöntem ve malzemenin ölçülmek istenen özelliğine göre taşıyıcılar yarıiletken, yalıtkan veya iletken olabilir. Film kaplayabilmek için taşıyıcı seçimi ve temizliği çok önemlidir.

Bu çalışmada optik ölçümler için Corning 2947 taşıyıcı; elektrokromik ölçümler için ise, iletken yüzeye sahip ITO kaplanmış cam taşıyıcı kullanılmıştır.

3.1.2. Taşıyıcıların Temizlenmesi

Filmin homojen olarak kaplanabilmesi için yüzey pürüzlülüğü olmayan ve temiz yüzeylere sahip taşıyıcılar son derece önemlidir. Taşıyıcıları temizlemek için birçok yöntem bulunmaktadır. Ama genel amaç hepsinde aynıdır. Taşıyıcıları organik moleküllerden, ağır iyonlardan arındırmak için birkaç adımlı temizleme işlemine tabi tutmak gerekir.

Bu çalışmada kullanılan Corning 2947 taşıyıcılar 2,5 cm x 2,5 cm boyutunda kesildikten sonra deterjan ve saf su kullanılarak temizlendi. Bu aşamada yüzeyi

çizmeyen yumuşak sünger kullanıldı. Mekanik temizlemeden sonra taşıyıcılar 1/5 oranında seyreltilmiş sülfürik asit ile 5 dakika boyunca ultrasonik banyoda temizlendi. Daha sonra taşıyıcılar saf su ile 2 kez durulandı. Durulanan filmler 5 dakika boyunca etanol ile ultrasonik banyoda temizlendikten sonra tekrar saf su ile 2 kez durulandı. Taşıyıcılar, son olarak, saf su ile 5 dakika boyunca ultrasonik banyoda yıkandı. Yıkanan taşıyıcılar etanol ile çalkalanarak kurutulup kaplanmaya hazır hale getirildi. Bu temizleme aşamaları (Bayansal F. ve ark., 2012) kaynağında belirtilen temizleme işlemine benzer şekilde yapılmıştır.

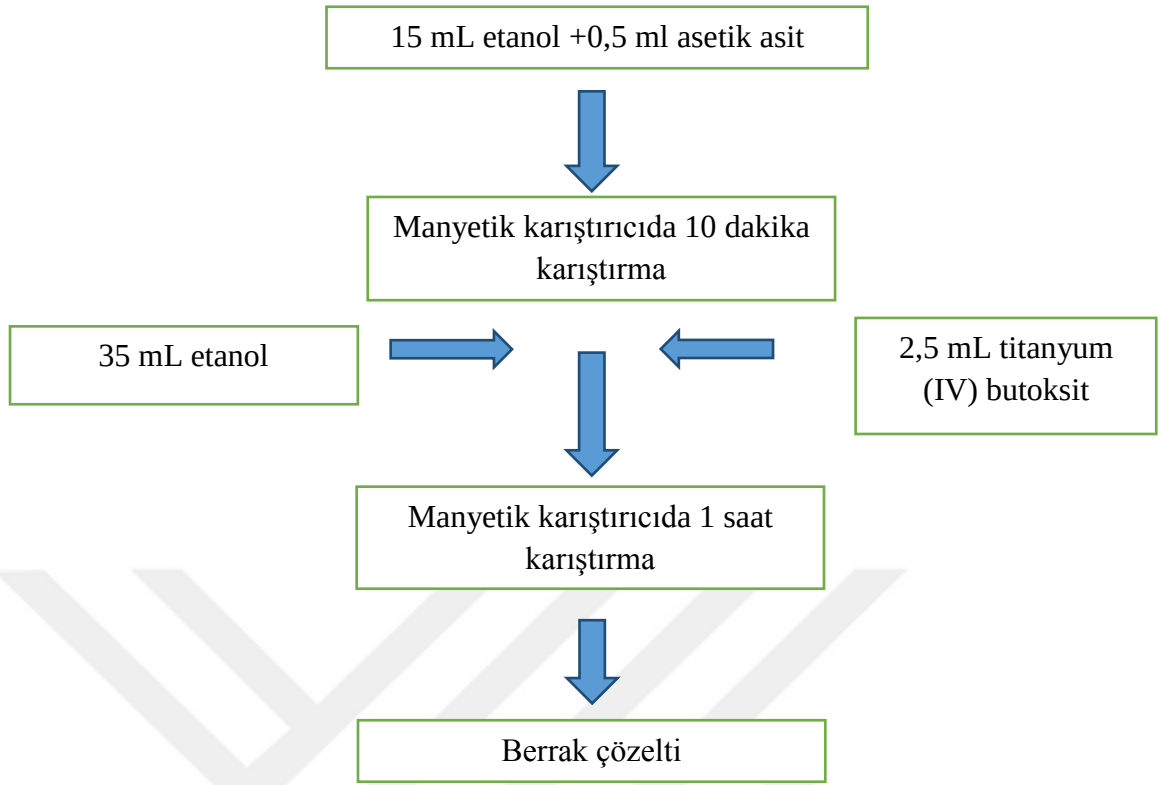
ITO kaplanmış cam taşıyıcılara maskeleme uygulandı. Maskeleme, ITO kaplı camın iletken yüzeyinin bir kenarına ısıya dayanıklı bant yapıştırılarak yapıldı.

3.1.3. Solün Hazırlanması

Bu çalışmada başlangıç malzemeleri olarak $Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$ (titanyum (IV) bütoksit), CH_3COOH (asetik asit) ve CH_3CH_2OH (etanol) kullanılmıştır. Solün hazırlanmasında (Özbey, 2004) kaynağındaki değerler değiştirilerek kullanılmıştır.

Hacimce 20:1 oranında titanyum (IV) bütoksit çözeltisi hazırlamak için öncelikle 50 mL etanolun 15 mL'si behere alınır. Daha sonra 0,5 mL asetik asit behere yavaşça damlatılarak manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 10 dakika karıştırılır. Daha sonra, geriye kalan 35 ml etanol bu çözeltinin üstüne eklenir. Karıştırılmakta olan etanol-asetik asit çözeltisinin içine 2,5 mL titanyum (IV) bütoksit yavaşça eklenerek 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edilir. 1 saat karıştırılan çözelti kullanıma hazırdır. Oluşturulan çözelti şeffaf ve berrak bir çözeltidir. Buradaki 20:1 ifadesi, etanolün titanyum (IV) bütoksit miktarına hacimce oranını göstermektedir. TiO_2 solünün hazırlanışı Şekil 3.2.' de verilmiştir.

Hacimce 40:1 oranında titanyum (IV) bütoksit çözeltisi hazırlamak için; asetik asit ve titanyum (IV) bütoksit miktarları, 20:1 hacimde kullanılabilecek miktara göre yarıya indirilip işlem basamakları tekrar edilir. Aynı şekilde hacimce 10:1 oranında çözelti hazırlamak için; asetik asit ve titanyum (IV) bütoksit miktarı 2 katına çıkarılarak işlem basamakları tekrar edilir. Hacimce 10:1 oranında oluşturulan çözelti yüksek yoğunlukta olduğundan bu çözeltiyle ilgili çıkan zorluklar tezin ilerleyen sayfalarında açıklanmaktadır.



Şekil 3.2. Sol-B solünü hazırlamanın şematik gösterimi

Bu çalışma için üç farklı konsantrasyona sahip TiO_2 solü hazırlanmıştır. Hazırlanan solların hacimce içerdiği titanyum (IV) bütoksit miktarına göre adlandırılması Çizelge 3.1.' de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışma için hazırlanan sollar ve içerdikleri titanyum (IV) bütoksit miktarları

Sol adı	Solün hacimce içerdiği etanol:titanyum (IV) bütoksit miktarları
Sol-A	40:1
Sol-B	20:1
Sol-C	10:1

3.1.4. Filmlerin Kaplanması

Elde edilen solden 250 μL alınarak önceden temizlenmiş olan taşıyıcıya damlatıldı. Taşıyıcı, 2000 devir/dakika döndürme hızında 1 dakika dönüş süresi boyunca döndürüldü. Bu işlem sonucunda taşıyıcı üzerine TiO_2 film kaplanmış oldu.

Kaplanan filmler 100°C’de 5 dakika boyunca kurutuldu. Eğer 1 kattan fazla film kaplanacak ise kurutma işleminden sonra filmlerin oda sıcaklığına düşmesi beklenip film kaplama işlemi her kat için tekrar edildi. En son kurutma işlemi için filmler 120 °C’de 1 saat ısıtılma işlemine tabi tutuldu. Asetik asitin 118 °C’de ve etanolün 78 °C’ de buharlaşmasından dolayı bu sıcaklık değeri seçildi.

Deneyde Sol-A ve Sol-B kullanılarak 1, 3, 5 ve 7 katlı filmler kaplandı. Konsantrasyonu en fazla olan Sol-C kullanılarak homojen olarak sadece 1 katlı ve 3 katlı filmler kaplanabildi. Ayrıca, Sol-A ve Sol-B kullanılarak 10 kata kadar kaplama denemesi yapıldı fakat verimli olarak 7 kata kadar film kaplanabildi.

3.1.5. Isıl İşlem

Bu çalışmada tavlama ve kurutmada Protherm 12/50/450 model tüp fırın kullanıldı. Corning taşıyıcı üzerine kaplanan filmler her kattan 2 adet numune olacak şekilde fırında 120°C’de kurutulduktan sonra 200°C, 300°C ve 500 °C’de 1 saat boyunca tavlandı. Tavlanan filmler XRD, SEM ve spektrofotometre ile analiz edildi. Sonuç itibari ile 120°C de dahil olmak üzere 4 farklı sıcaklıkta 3 farklı molaritede değişik katmanlara sahip filmler elde edilmiş oldu.

ITO kaplı cam taşıyıcı üzerine kaplanan filmler ise 120°C’ de kurutulup maskeleme bantı çıkartıldı. Sol-B ile kaplanan filmlerin bir kısmı XRD ve SEM ölçümleri için 500°C’de 1 saat tavlandı.

3.1.6. Filmlerin Analizinde Kullanılan Yöntemler

3.1.6.1. X Işını Kırınımı

Kaplanan filmlerin kristal yapılarının incelenmesi, Mustafa Kemal Üniversitesi Araştırma Laboratuvarı’nda bulunan Rigaku Smartlab X-ışını kırınım cihazı (XRD) ile gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler $20^{\circ} \leq 2\theta \leq 60^{\circ}$ tarama aralığında, 4°/dakika tarama hızında, 0,02°’lik adımlarla 1,54 Å dalga boylu Cu-K α ışını kullanılarak yapılmıştır.

3.1.6.2. Taramalı Elektron Mikroskobu

Film yüzeyinin yapısal özellikleri, Aksaray Üniversitesi Araştırma Laboratuvarı’nda bulunan taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM) ile yapılmıştır.

3.1.6.3. Optik Ölçümler

Filmlerin geçirgenlik ve soğurma ölçümleri, Mustafa Kemal Üniversitesi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Thermo Evolution 160 cihazıyla 190-1100 nm dalgaboyu aralığında gerçekleştirilmiştir.

3.1.6.4. Elektrokimyasal Ölçümler

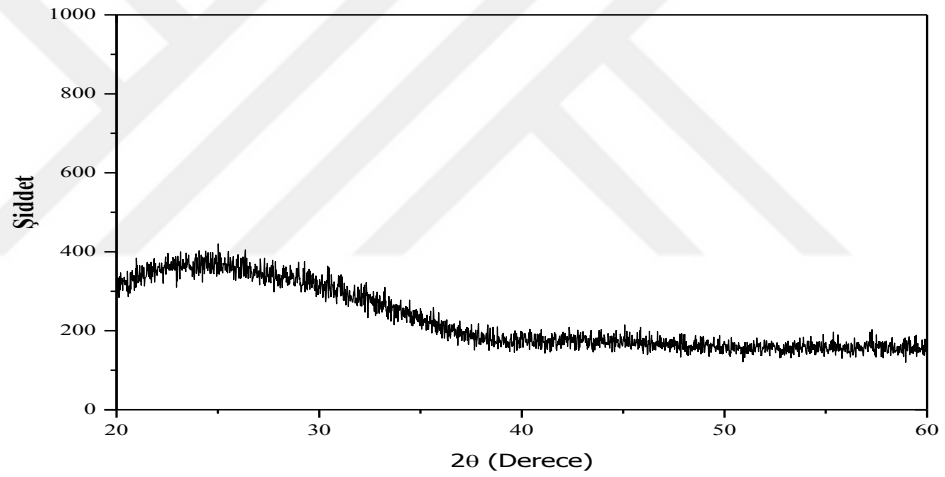
Elektrokimyasal ölçümler, Mustafa Kemal Üniversitesi Fizik Bölümü'nde bulunan Parstat 2337 galvanostat/potentiostat ölçüm aletiyle gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal ölçümler, H^+ iyonunun TiO_2 ince filmlere sokulup çıkarılmasıyla yapılmıştır. Ölçümlerde farklı konsantrasyonlara sahip KOH elektroliti, karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak 1 M Ag/AgCl elektrot ve çalışma elektrotu olarak kaplanan TiO_2 filmler kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Kaplanan Filmlerin Yapısal Özellikleri

4.1.1. Cam Taşıyıcı Üstüne Kaplanan Filmlerin Yapısal Özellikleri

Cam taşıyıcı üstüne kaplanan filmler 120°C’de 1 saatlik kurutma işleminden sonra tavlama işlemine tabi tutuldu. XRD ölçümleri için önce Sol-B ile hazırlanan 3 katlı filmler incelendi. Cam taşıyıcı üzerine 3 katlı olarak kaplanan ve 120°C, 200°C, 300°C ve 500°C’de tavlanan filmlerin tamamının amorf yapıda olduğu gözlenmiştir. Bunun üzerine, 5 ve 7 katlı olarak filmler hazırlanmış ve kurutma işleminden sonra 500°C’de 1 saat tavlannmıştır. Bu filmlerin XRD ölçümlerinden sadece 7 katlı filmlerde tepe gözlenmiştir.



Şekil 4.1. Cam taşıyıcı üstüne kaplanmış ve 500°C’de 1 saat tavlannmış 3 katlı TiO₂ filmin XRD grafiği

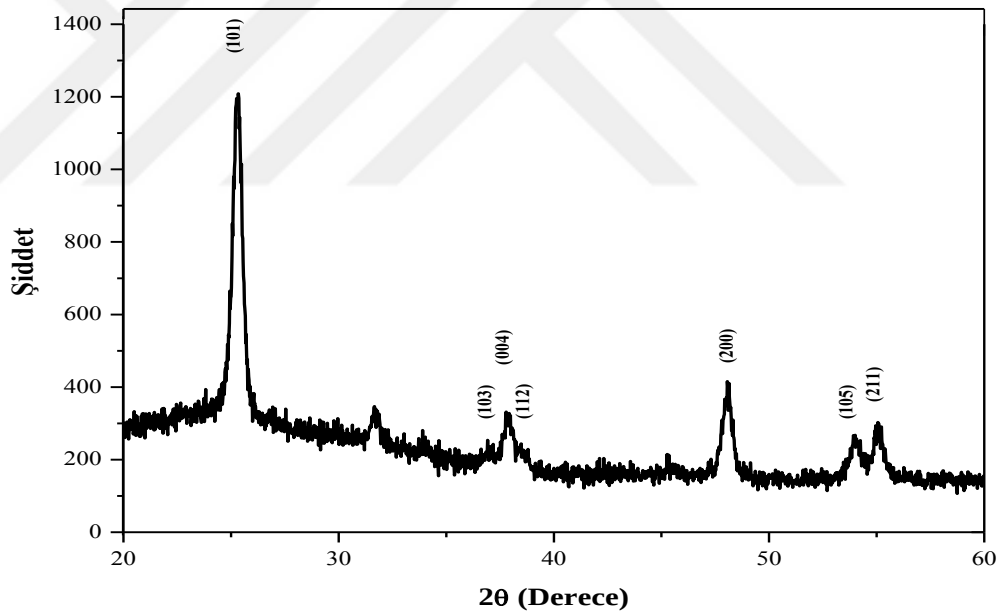
Şekil 4.1.’ de 3 katlı TiO₂ ince filmin 500°C’1 saat tavlannmasına rağmen XRD ölçümünde tepe oluşturmadığı gözlenmiştir. XRD sonuçlarına göre herhangi bir tepe oluşmaması filmin kristal yapıya ulaşmadığının bir göstergesidir. Ayrıca XRD grafiğinin sol tarafındaki geniş tepe, amorf yapıya sahip cam altlıktan kaynaklanmaktadır.

500°C’de cam üstüne kaplanmış filmler arasında sadece 7 katlı TiO₂ filminde tepe gözlenmiştir. Şekil 4.2.’ de XRD grafiği verilen 7 katlı filmde (101), (103), (004),

(112), (200), (105) ve (211) tepe düzlemleri gözlenmiştir. Bu değerler ile International Centre for Diffraction Data (ICDD)'nin 01-075-2547 kart numaralı TiO₂ anataz yapısının uyumlu olduğu gözlenmiştir. Anataz yapının kristal boyutu, Denklem 7.1'deki Scherrer Formülü ile hesaplanmıştır:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (7.1)$$

Burada D, kristal boyutunu; K, deneysel bir düzeltme katsayısını (K=0,94); λ , kullanılan X-ışının dalgaboyunu; β , X-ışını kırınım desenindeki tepenin yarı yüksekliğindeki tam genişliğinin radyan cinsinden değerini (full width at half maxima, FWHM); ve θ kırınım açısını göstermektedir. Şekil 4.2.' de verilen XRD grafiğinden elde edilen veriler Çizelge 4.1. ve Çizelge 4.2.' de yer almaktadır.



Şekil 4.2. Cam taşıyıcı üstüne kaplanmış ve 500°C'de 1 saat tavllanmış 7 katlı TiO₂ filmin XRD grafiği

Çizelge 4.1. Cam taşıyıcı üstüne kaplanmış 7 katlı filmin örgü sabitleri

a (Å)	b (Å)	c (Å)
3,79	3,79	9,47

Çizelge 4.2. Cam üstüne kaplanan ve 500°C’de 1 saat tavlanan 7 katlı TiO₂ filmin XRD verileri

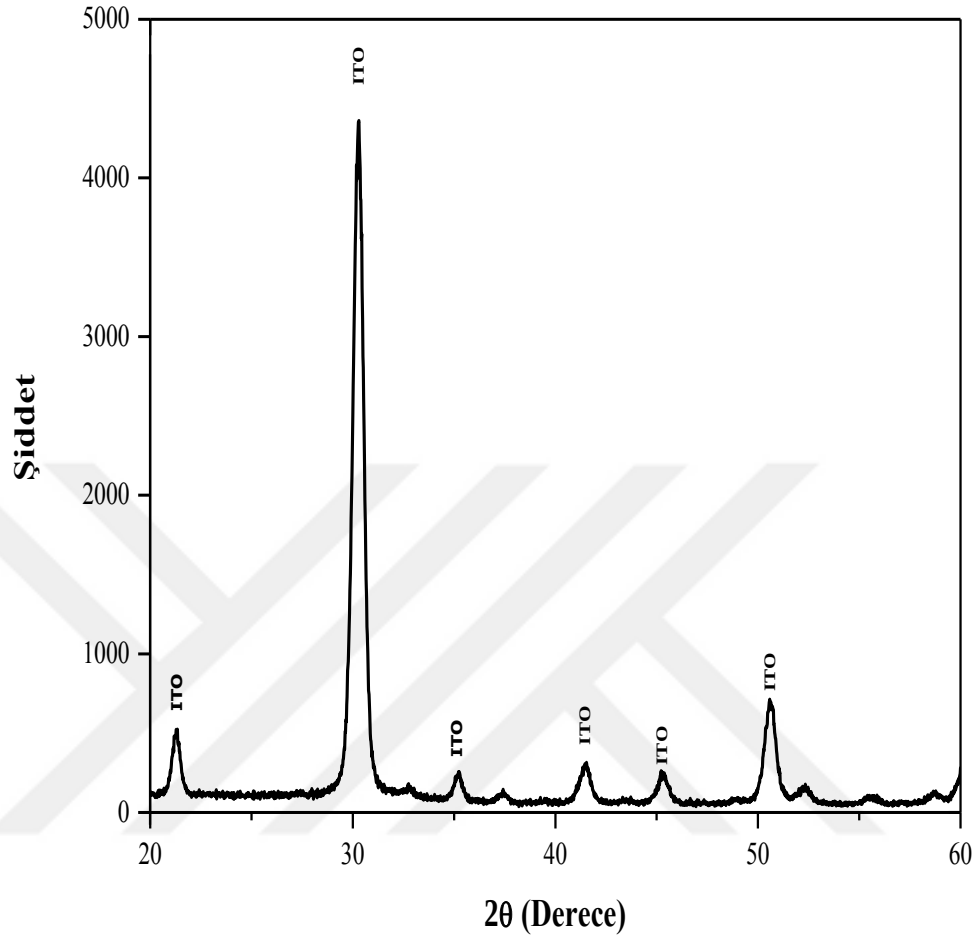
Miller indisleri (hkl)	Tepenin olduğu açı, 2θ (derece)	FWHM (derece)	Kristal boyutu (nm)
(101)	25,27	0,52	16,68
(004)	37,52	0,45	19,48
(200)	48,04	0,52	17,48
(211)	55,07	0,58	16,14

4.1.2. ITO Taşıyıcı Üstüne Kaplanan Filmlerin Yapısal Özellikleri

Filmler, Sol-B kullanılarak ITO taşıyıcılar üstüne tek katlı ve 3 katlı olarak kaplanmıştır. Kaplanan filmleri yapısal analize hazırlamak için, bu filmlerin bazıları sadece 120°C’de kurutulmuş, bazıları ise 120°C’de kurutulduktan sonra 500°C’de 1 saat boyunca tavlansmıştır.

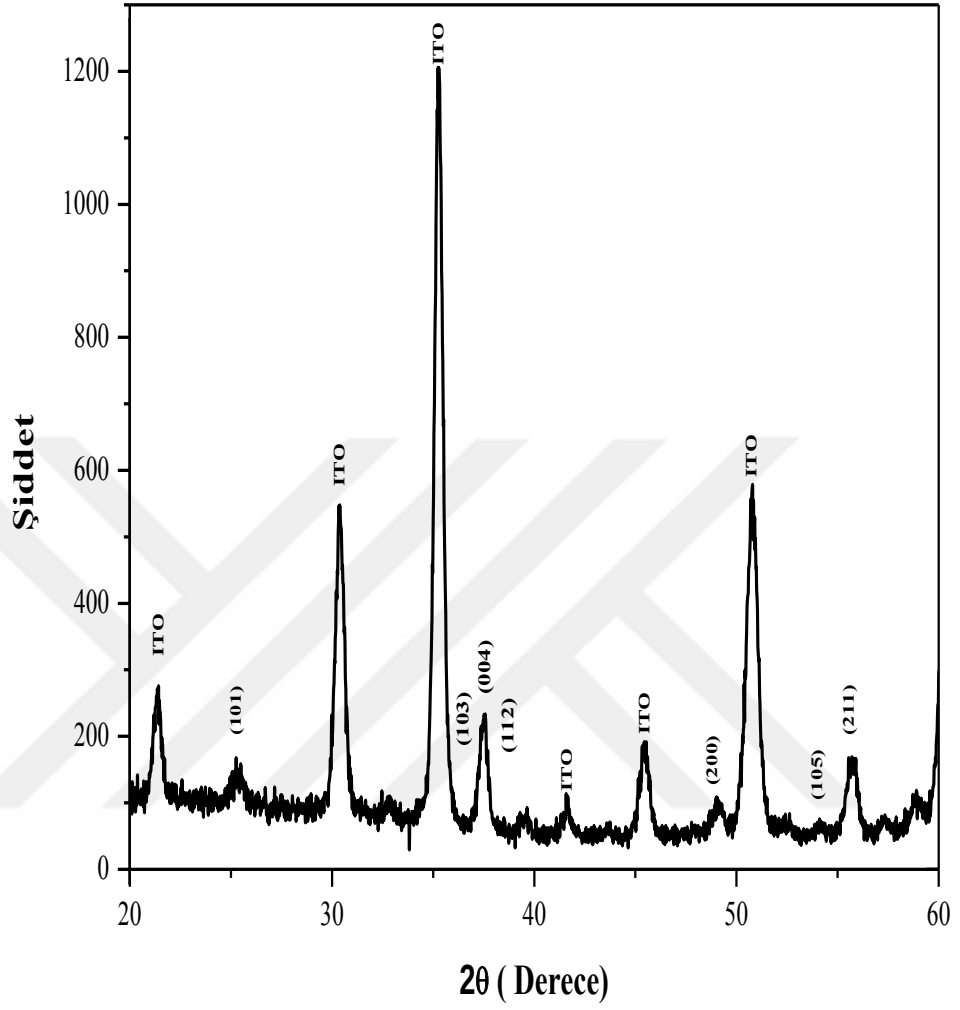
4.1.2.1. Tek Katlı Filmlerin Yapısal Analizi

Şekil 4.3.’ te görüldüğü gibi ITO üstüne kaplanan ve 120°C’de kurutulan TiO₂ filmler amorf yapıdadır. Grafikte görülen tepelerin kaynağı ITO taşıyıcıdır. 120°C’de kurutulan TiO₂ filmlerde herhangi bir tepe olmamasının sebebi, kurutma sıcaklığının kristalleşme için yeterli olmamasıdır. Bu durum TiO₂ için beklenen bir sonuçtur.



Şekil 4.3. ITO taşıyıcı üstüne kaplanmış ve 120°C’de 1 saat kurutulmuş tek katlı filmin XRD grafiği

TiO₂ ince filmin 500°C’de tavlانیp yapısal analizine bakıldığında bir kristal yapı oluştuğu Şekil 4.4.’te gözlenmektedir. Bu yapının, ICDD’nin 01-071-1166 kart numaralı TiO₂ anataz yapısı ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Oluşan tepeler (101), (103), (004), (112), (200), (105) ve (211)’dir. Kristal yapının anataz olduğu ve bu durumun kaynaklar ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Kristallenme boyutu Scherrer Formülü ile hesaplanmıştır. XRD grafiğinden elde edilen veriler Çizelge 4.3. ve Çizelge 4.4.’te verilmiştir.



Şekil 4.4. ITO taşıyıcı üstüne kaplanmış ve 500°C’de 1 saat tavllanmış tek katlı filmin XRD grafiği

Çizelge 4.3. ITO taşıyıcı üstüne kaplanmış ve 500°C’de 1 saat tavllanmış tek katlı filmin örgü sabitleri

a (Å)	b (Å)	c (Å)
3,72	3,72	9,57

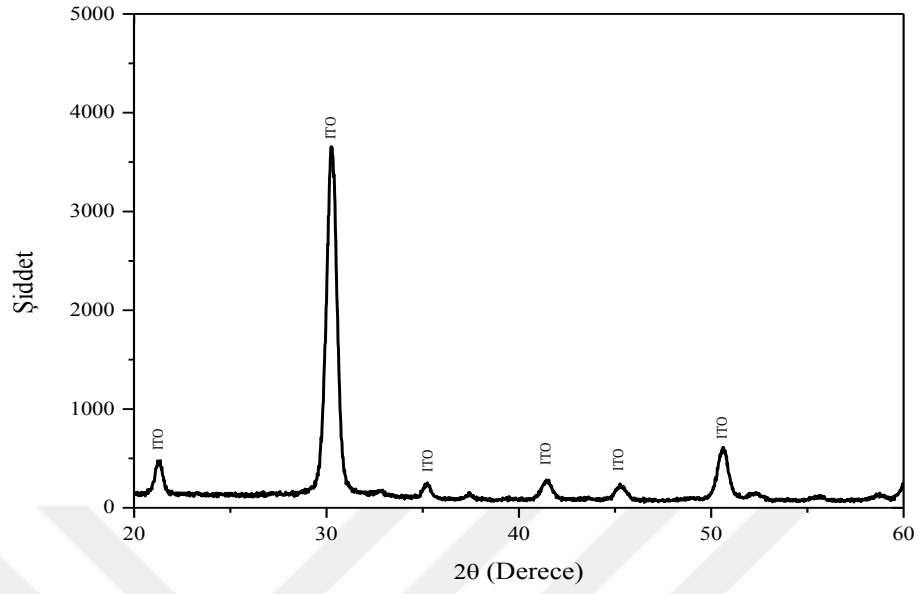
Çizelge 4.4. ITO taşıyıcı üstüne kaplanmış ve 500°C’de 1 saat tavlanan tek katlı TiO₂ filmin XRD verileri

Miller indisleri (hkl)	Tepenin olduğu açı, 2θ (derece)	FWHM (derece)	Kristal boyutu (nm)
(101)	25,29	0,72	11,82
(004)	37,46	0,48	18,26
(200)	49,13	0,59	15,47
(211)	55,68	0,58	16,18

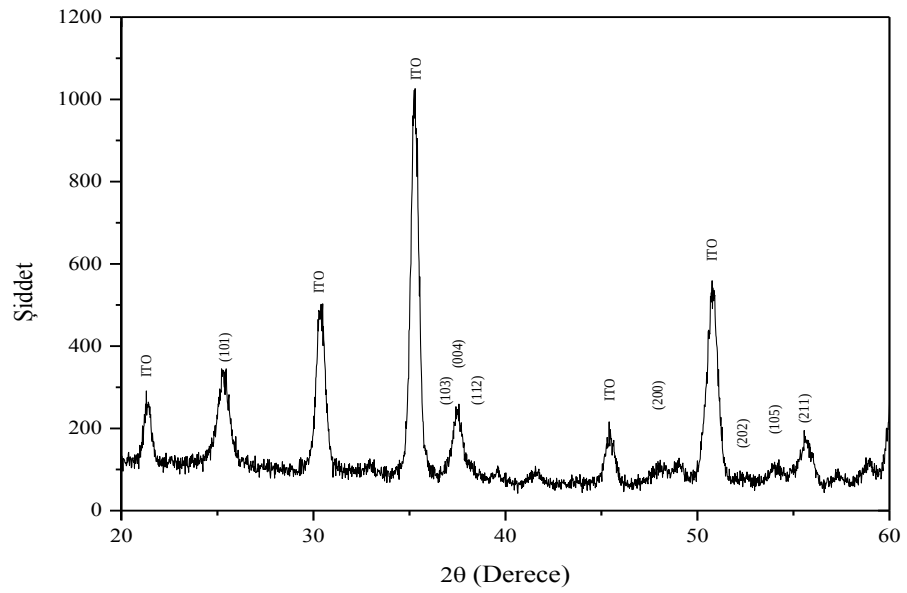
4.1.2.2. Üç Katlı Filmlerin Yapısal Analizi

ITO üstüne 3 katlı kaplanan ve 120°C’de 1 saat kurutulan filmlerin XRD grafikleri Şekil 4.5.’ te verilmiştir. Filmlerin amorf yapıda olduğu gözlenmiştir.

500°C’de tavllanmış 3 katlı TiO₂ ince filmin yapısal analizine bakıldığında bir kristal yapı oluştuğu gözlenmektedir (Şekil 4.6.). Bu kristal yapının ICDD’nin 01-084-1285 kart numaralı TiO₂ anataz yapısı ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Bu yapıya karşılık gelen tepeler ise (101), (103), (004), (112), (200), (105) ve (211)’dir. Ayrıca tepelerin tek katlı olarak kaplanan filmlere göre daha şiddetli ve keskin olması, filmin daha kalın ve daha iyi bir şekilde kristallenmiş olduğunun bir göstergesidir. Taşıyıcı etkisi çok az olmasından dolayı kristal yapı belirgin bir şekilde oluşmuştur. Aynı şekilde cam üstüne 3 katlı olarak kaplanan TiO₂ ince filmde tepe gözlenmemesine karşın ITO üstüne 3 katlı olarak kaplanan TiO₂ ince filmde tepe gözlenmesi, amorf taşıyıcı etkisinin kristallenmeyi zorlaştırdığı savını kanıtlayan başka bir olgu olarak görülebilir. Bu XRD grafiğinden hesaplanan örgü sabitleri ile Scherrer Formülü ile hesaplanan kristal örgü sabitleri ve diğer XRD verilerine Çizelge 4.5. ve Çizelge 4.6.’ da yer verilmiştir.



Şekil 4.5. ITO taşıyıcı üstüne kaplanmış ve 120°C’de 1 saat kurutulmuş 3 katlı filmin XRD grafiği



Şekil 4.6. ITO taşıyıcı üstüne kaplanmış ve 500°C’de 1 saat tavlanmış 3 katlı filmin XRD grafiği

Çizelge 4.5. ITO taşıyıcı üstüne kaplanmış ve 500°C’de 1 saat tavllanmış 3 katlı filmin örgü sabitleri

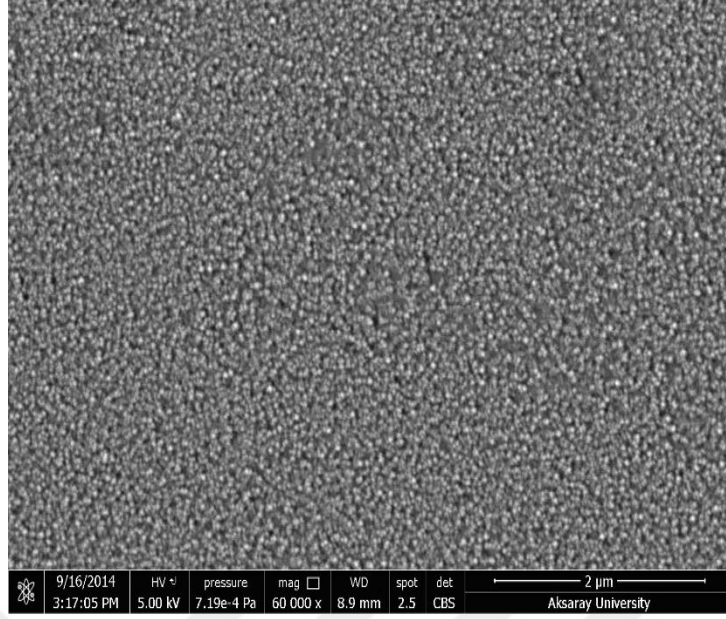
a (Å)	b (Å)	c (Å)
3,77	3,77	9,57

Çizelge 4.6. ITO taşıyıcı üstüne kaplanan ve 500 °C’de 1 saat tavlanan 3 katlı TiO₂ filmin XRD verileri

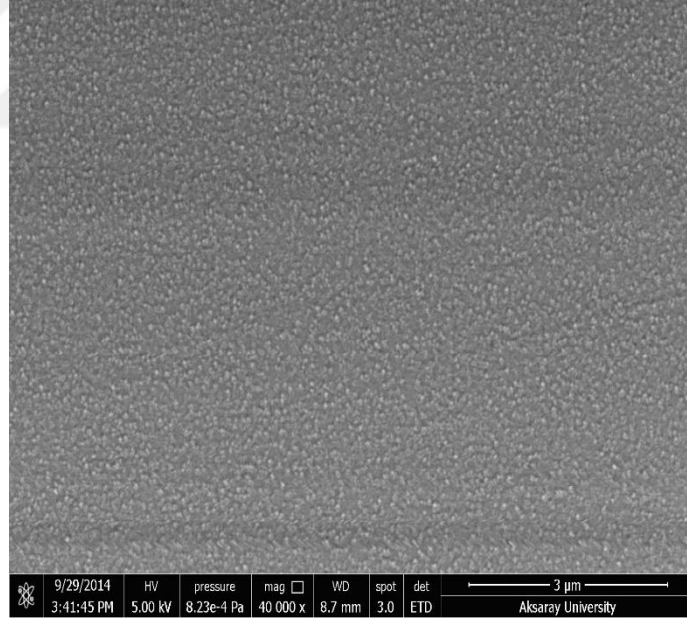
Miller indisleri (hkl)	Tepenin olduğu açı, 2θ (derece)	FWHM (derece)	Kristal boyutu (nm)
(101)	25,31	0,73	11,65
(004)	37,52	0,57	15,38
(211)	55,59	0,62	15,13

4.2. Filmlerin SEM Görüntüleri

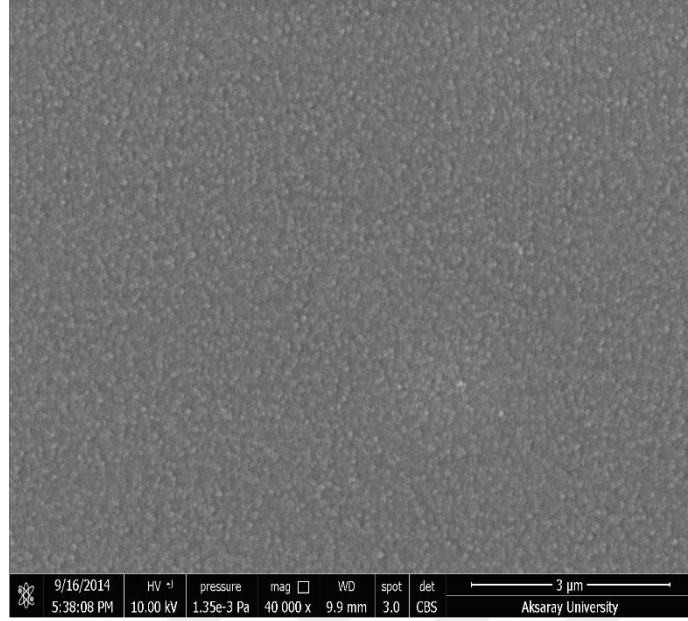
Filmlerin yüzey yapıları SEM fotoğrafları ile incelenmiştir. Saf TiO₂ filmlerinden elde edilen görüntüler Şekil 4.7., Şekil 4.8., Şekil 4.9. ve Şekil 4.10.’ da verilmiştir. Film yüzeylerinin düzgün olarak kaplandığı ve homojen dağılım gösterdiği gözlenmiştir.



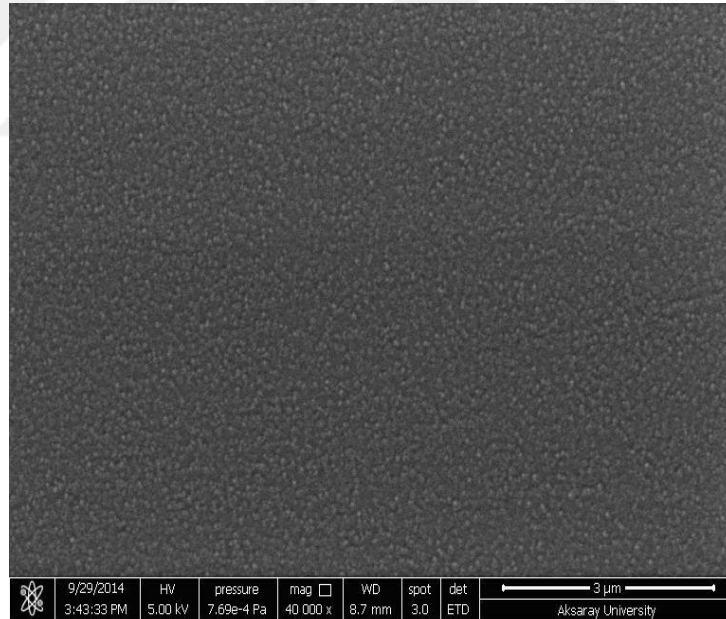
Şekil 4.7. Sol-A ile hazırlanan ve 120 °C’de 1 saat kurutulmuş tek katlı filmin SEM görüntüsü



Şekil 4.8. Sol-B ile hazırlanan ve 120 °C’de 1 saat kurutulmuş tek katlı filmin SEM görüntüsü



Şekil 4.9. Sol-B ile hazırlanan 120 °C’de 1 saat kurutulan 3 katlı filmin SEM görüntüsü



Şekil 4.10. Sol-B ile hazırlanan ve kurutulduktan sonra 500 °C’de 1 saat tavlanan tek katlı filmin SEM görüntüsü

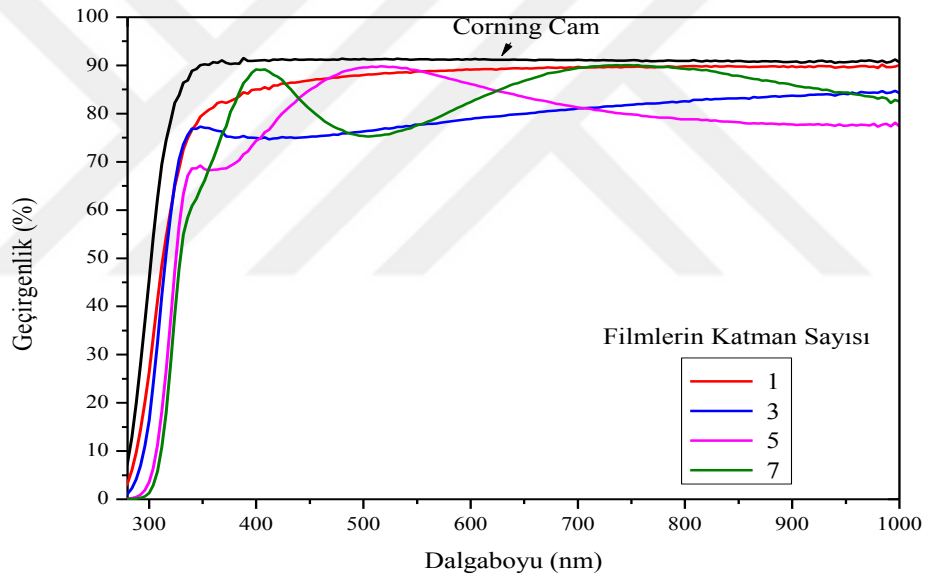
4.3. TiO₂ Filmlerin Optiksel Özellikleri

Çalışmanın bu bölümünde Corning 2947 cam taşıyıcı üstüne kaplanmış TiO₂ ince filmlerin optik özellikleri üzerinde durulmuştur. Bu bölümde TiO₂ ince filmlerin sıcaklık ve katman sayılarına göre geçirgenliklerinin değişimi incelenmiştir. Filmlerin soğurma verileri kullanılarak yasak enerji aralıkları hesaplanmıştır

4.3.1. TiO₂ Filmlerin Geçirgenlik Verileri

4.3.1.1. Katman Sayısına Göre Geçirgenlik Verileri

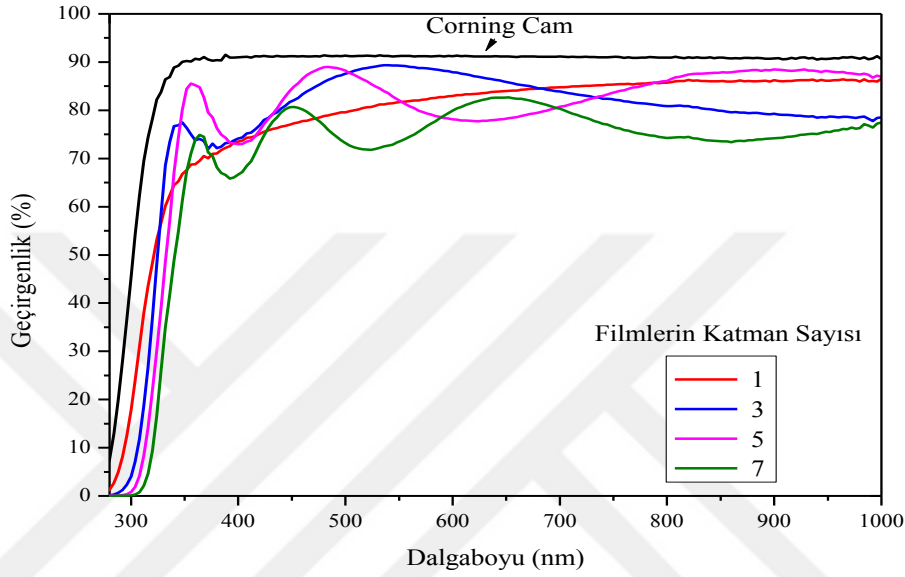
Tezin bu kısmında aynı molaritede hazırlanmış farklı katman sayısına sahip 120°C’de kurutulmuş amorf filmlerin geçirgenlik eğrileri kıyaslanmıştır. Şekillerde Sol-A, Sol-B ve Sol-C ile hazırlanan filmlerin geçirgenlik eğrileri gösterilmektedir.



Şekil 4.11. Sol-A ile hazırlanan ve 120 °C’de 1 saat kurutulmuş filmlerin geçirgenlik eğrileri

Şekil 4.11.’de Sol-A ile hazırlanan filmlerin geçirgenlik eğrileri görülmektedir. Tek katlı filmin ortalama geçirgenliği %89’dur. Bu değer 500 nm’den büyük tüm dalgalarda için neredeyse aynıdır. Tek katlı filmin geçirgenlik eğrisinde herhangi bir tepe veya çukur gözlenmemiştir. 3 katlı filmde ise belirgin bir tepe gözlenmiştir. Bu tepedeki maksimum geçirgenlik 349 nm’dir. Bu dalgalarda film %77 geçirgenlik göstermiştir ve bu molarite ile hazırlanmış filmlerin gösterdiği en yüksek geçirgenlik

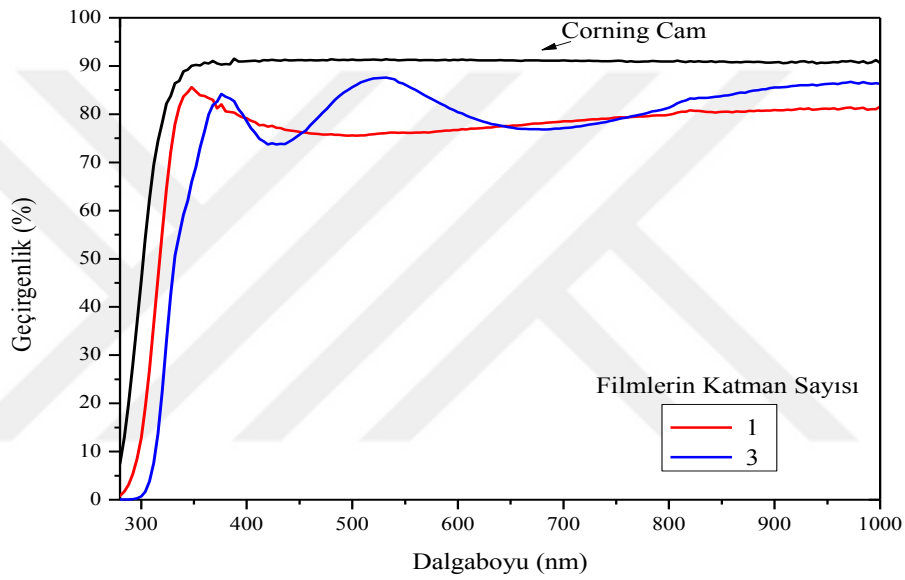
değeridir. 5 katlı filmlerde 1 tepe ve 1 çukur noktası oluşmuştur. Ayrıca 850 nm ve daha büyük dalgalıboyları için geçirgenlik değeri %77 civarındadır. 7 katlı filmlerde 1 çukur ve 2 tepe oluşmuştur. 5 katlı filmlere göre geçirgenliği daha yüksek olan 7 katlı TiO₂ filmlerin maksimum geçirgenliği 746 nm’ de %89 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.12. Sol-B ile hazırlanan ve 120 °C’ de 1 saat kurutulmuş filmlerin geçirgenlik eğrileri

Şekil 4.12.’ de Sol-B ile hazırlanan ve 120°C’de kurutulmuş TiO₂ filmlerin geçirgenlik eğrileri görülmektedir. Filmlerin kat sayısı artıka eğrilerde çukur ve tepe noktalarının sayısının artığı gözlenmektedir. 1 katlı filmlerde girişim deseni oluşmadığından filmin ince bir yapısı olduğu kanaatine varılabilir. 1 katlı filmlerin geçirgenliği ortalama %82 civarındadır. 3 katlı filmlere bakıldığı zaman ise 1 tepe ve 1 çukur bölge oluştuğu görülmektedir. 3 katlı filmin maksimum geçirgenliği 540 nm dalgalıboyunda gözlenmiştir. Bu dalgalıboyundaki geçirgenlik %89’dur. 5 katlı filmlerde 2 tepe ve 2 çukur oluşmuştur. Bu da filmin kalınlaştığının belirtisidir. Filmin maksimum geçirgenliği 484 nm’de %88 olmuştur. Film ayrıca 824 nm’den daha büyük dalgalıboyları için ortalama %87 civarında yüksek bir geçirgenlik göstermiştir. 7 katlı filmlerde 3 tepe ve 3 tane çukur bulunmaktadır. Filmin maksimum geçirgenliği 476 nm’de % 88 olmuştur.

Şekil 4.13.'te Sol-C ile hazırlanan 1 katlı ve 3 katlı TiO₂ filmlerin geçirgenlik eğrileri yer almaktadır. Filmlerin hazırlandığı çözelti yüksek yoğunluklu olduğundan tek katmanda bile girişim oluşturmıştır. Tek katlı filmlerin geçirgenlik eğrilerinde 1 tepe ve 1 çukur var iken 3 katlı filmler için 2 tepe ve 2 çukur gözlenmiştir. 1 katlı filmlerde maksimum geçirgenliği 348 nm'de %85 olmuştur. Tek katlı filmler 603 nm'den daha büyük dalgaboyları için ortalama %79 geçirgenlik göstermişlerdir. 3 katlı filmlerde ise maksimum noktası olan 524 nm'de filmler %87 gibi yüksek bir geçirgenlik göstermiştir.



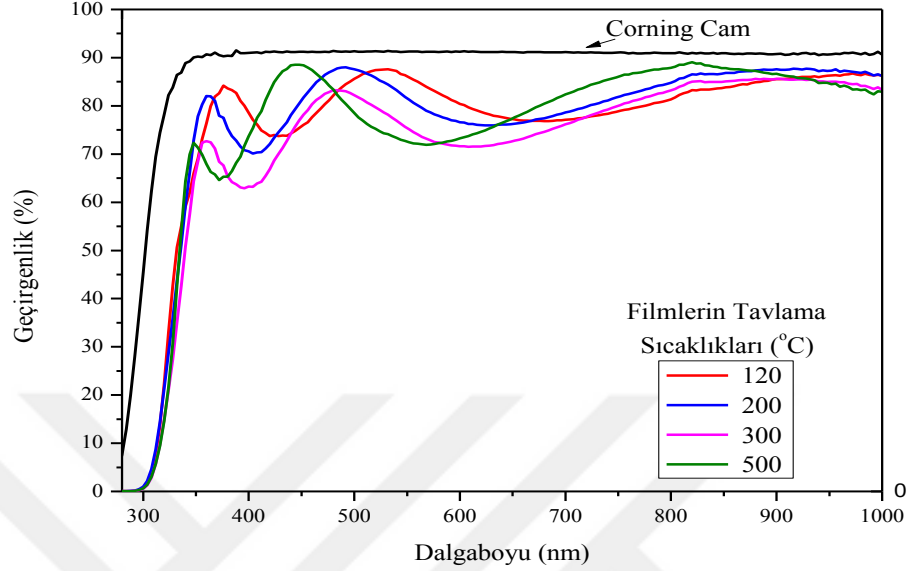
Şekil 4.13. Sol-C ile hazırlanan ve 120°C'de 1 saat kurutulmuş filmlerin geçirgenlik eğrileri

TiO₂ ince filmlerin yüksek geçirgenliğe sahip oldukları kaynaklarda belirtilmektedir. Filmlerde genel olarak katman sayısı arttıkça oluşan girişim desenlerinin sayısı da artmaktadır. Aynı zamanda 3 katlı TiO₂ filmler esas alındığında başlangıç sollarının molaritesi artırıldığında oluşan tepe ve çukur sayısının da arttığı gözlenmektedir.

4.3.1.2. Sıcaklığa Göre Geçirgenlik Verileri

Şekil 4.14.'te, döndürerek kaplama yöntemi ile 2000 devir/dakika dönüş hızında Sol-C kullanılarak hazırlanmış 3 katlı filmlerin geçirgenlik eğrileri görülmektedir.

Filmler kaplandıktan sonra 120°C’de 1 saat kurutulmuş, ardından 200°C’de ve 500°C’de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuştur.



Şekil 4.14. Sol-C ile hazırlanmış ve 120°C’de kurutulmuş, 200°C ve 500°C’de tavllanmış 3 katlı filmlerin geçirgenlik eğrileri

Şekil 4.15.’te görüleceği gibi ısıtıl işlem uygulanan TiO₂ ince filmlerin geçirgenliği tavlama sıcaklığının artmasıyla azalmıştır. Filmlerin maksimum 363 nm civarındaki geçirgenliği %83’den %71’e düşmüştür. Filmlere ait tepe noktaları sıcaklığın artmasıyla daha küçük dalgalıboylarına kaymıştır.

4.3.2. TiO₂ Filmlerin Soğurma Verileri Ve Yasak Enerji Aralığı

Bir filmin yasak enerji aralığını bilmek, o filmi günlük hayatta daha verimli kullanmak için son derece önemlidir. Bir filmin yasak enerji aralığı malzemenin ışığı soğurmasıyla alakalıdır. Filmlerin yasak enerji aralığı filmlerin soğurma grafikleri ve Tauc yasası olarak bilinen Denklem 7.2 ile hesaplanmıştır (Wood ve Tauc, 1972).

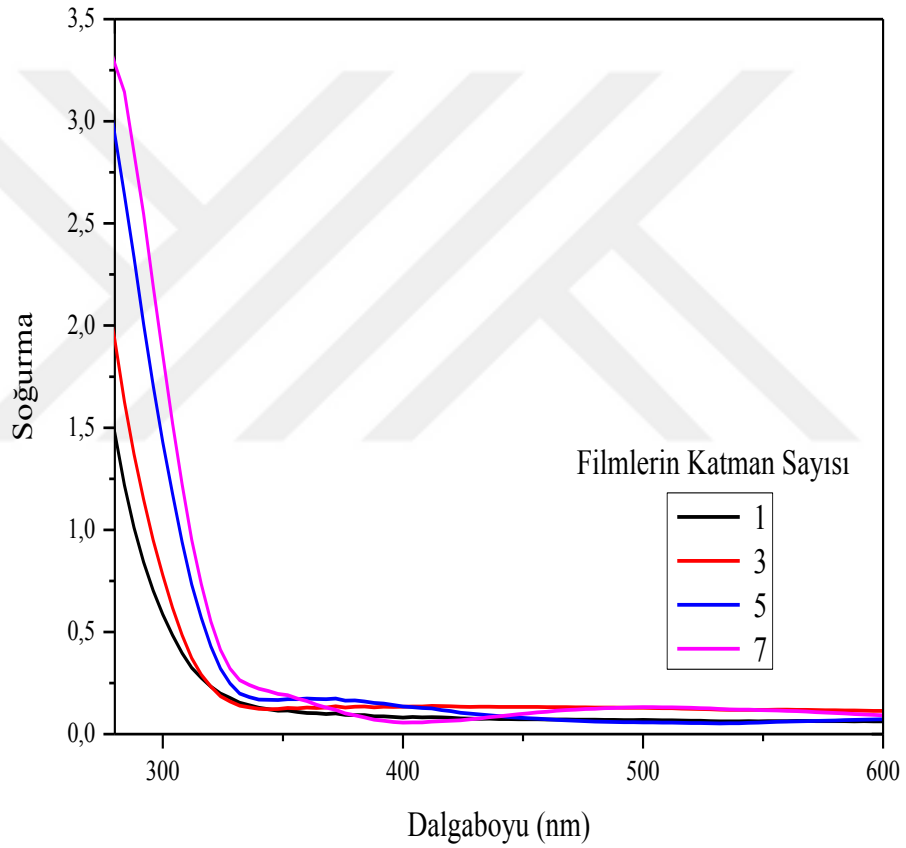
$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m \quad (7.2)$$

Bu denklemde yer alan α soğurma katsayısı, $h\nu$ foton enerjisi, E_g yasak enerji aralığıdır. m üstel bir sabittir ve doğrudan geçişli malzemeler için 1/2, dolaylı geçişli

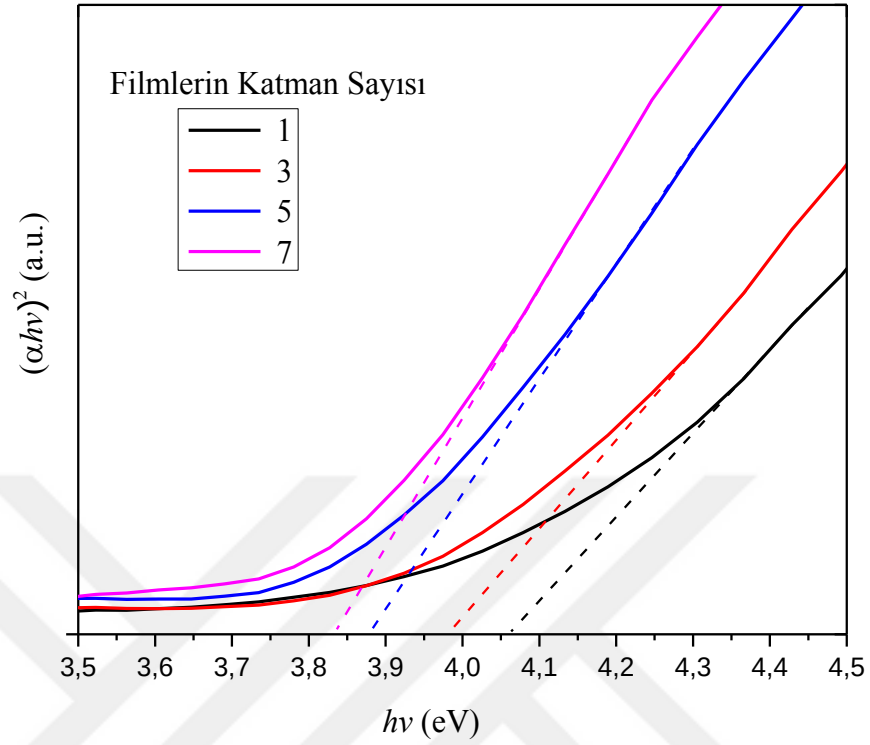
malzemeler için ise 2'dir. Kaynaklarda, TiO_2 'in doğrudan geçişli yarıiletken olduğu verilmektedir. Denklem 7.2'ye göre $(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}$ ifadesini sıfır yapan değer filmin yasak enerji aralığını vermektedir.

Şekillerde önce numunelerin soğurma grafikleri, daha sonra da bu grafikler yardımıyla çizilen $(ah\nu)^2 - (h\nu)$ grafikleri yer almaktadır.

En düşük konsantrasyon olan Sol-A ile hazırlanan ince filmlerin soğurma ve $(ah\nu)^2 - (h\nu)$ grafikleri Şekil 4.15 ve Şekil 4.16.' da verilmiştir.



Şekil 4.15. Sol-A ile hazırlananmış ve 120°C' de 1 saat kurutulmuş TiO_2 filmlerin soğurma grafiği

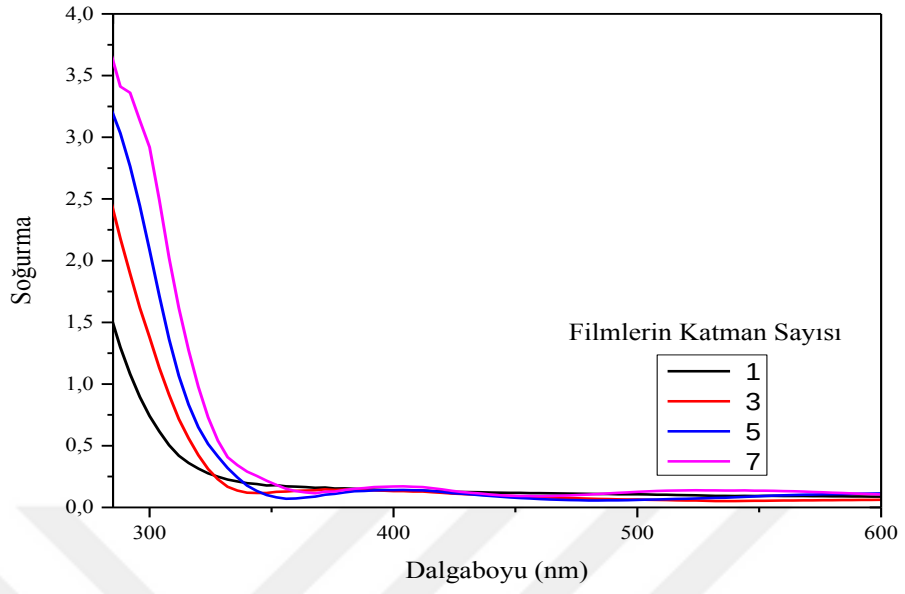


Şekil 4.16. Sol-A ile hazırlanmış ve 120°C’de 1 saat kurutulmuş TiO₂ filmlerin $(\alpha hv)^2 - (hv)$ grafiği

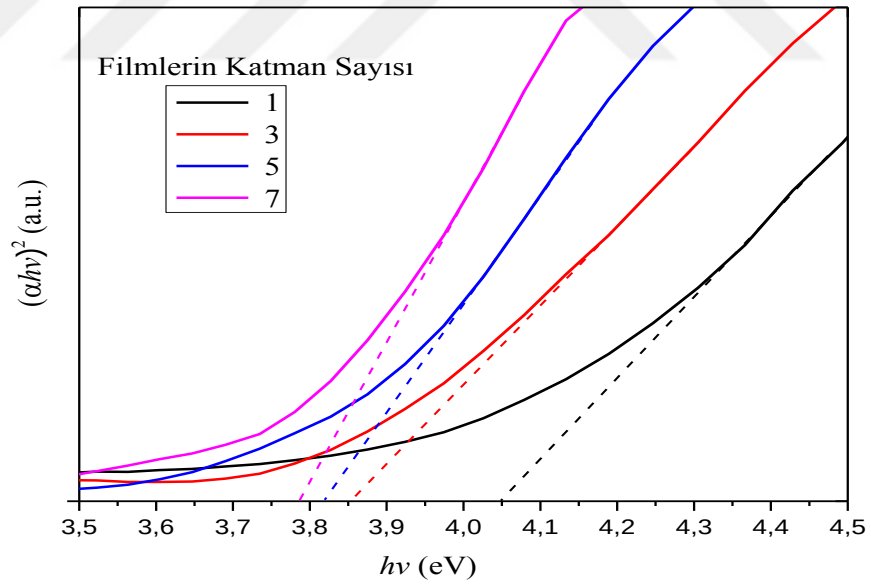
Katman sayısı arttıkça amorf yapılı bu filmlerin yasak enerji aralığının azaldığı gözlenmiştir. Sol-A ile hazırlanan 7 katlı filmin yasak enerji aralığı 3,83 eV ile en düşük seviyededir. Filmler genelde 4,06 – 3,83 eV aralığında yüksek yasak enerji aralığına sahiptir (Çizelge 4.7.).

Çizelge 4.7. Sol-A ile hazırlanmış ve 120 °C’ de 1 saat kurutulmuş TiO₂ filmlerin kat sayısına göre yasak enerji aralıkları.

Katman sayısı	Yasak enerji aralığı (eV) ($\pm 0,02$)
1	4,06
3	3,97
5	3,88
7	3,83



Şekil 4.17. Sol-B ile hazırlanmış ve 120°C’de 1 saat kurutulmuş TiO₂ filmin soğurma grafiği



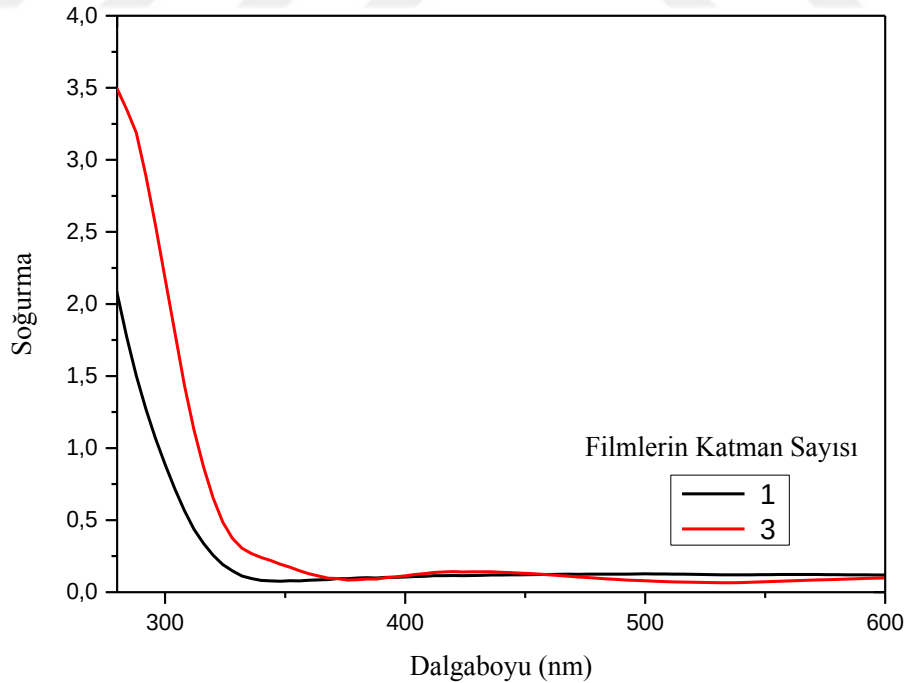
Şekil 4.18. Sol-B ile hazırlanmış ve 120°C’de 1 saat kurutulmuş TiO₂ $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$ grafiği

Şekil 4.17.'deki veriler yardımıyla $(ah\nu)^2 - (h\nu)$ grafiği çizilmiş (Şekil 4.18.) ve yüksek enerji bölgesindeki her bir lineer çizgiye paraleller çizilerek bu paralellerin x eksenini kestiği nokta, yani yasak enerji aralığı, hesaplanmıştır. Çizelge 4.8.'da filmlerin yasak enerji aralığı verilmiştir.

Çizelge 4.8. Sol-B ile hazırlanmış ve 120°C'de 1 saat kurutulmuş TiO₂ filmlerin katman sayısına göre yasak enerji aralıkları.

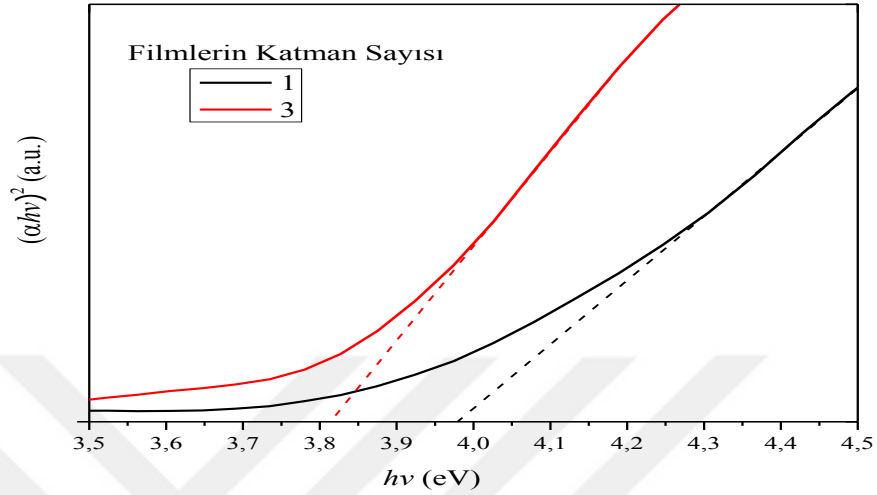
Katman sayısı	Yasak enerji aralığı (eV) ($\pm 0,02$)
1	4,04
3	3,85
5	3,81
7	3,78

Elde edilen verilere göre, katman sayısı artıkça yasak enerji aralığı azalmıştır. Yasak enerji aralığı en düşük olan film, 3,78 eV değerine sahip 7 katlı TiO₂'dir.



Şekil 4.19. Sol-C ile hazırlanmış ve 120°C'de 1 saat kurutulmuş TiO₂ filmlerin soğurma grafiği

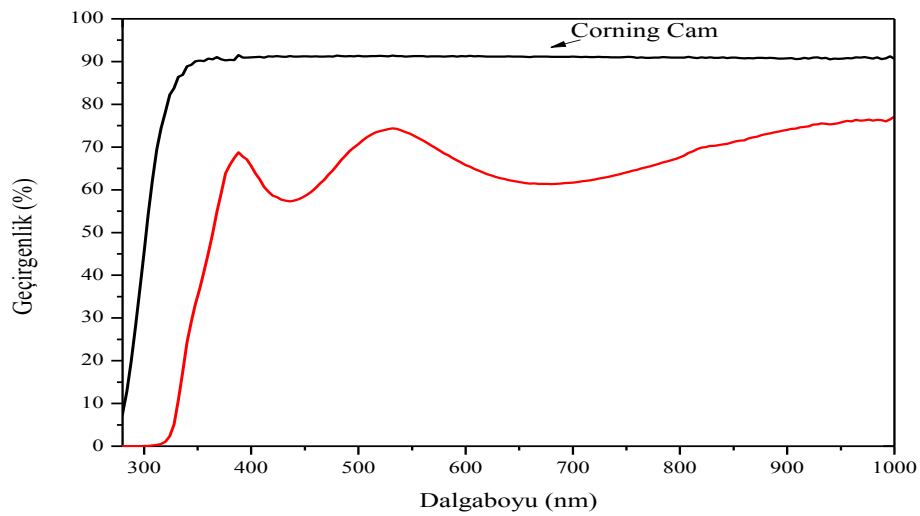
Şekil 4.19.'daki veriler yardımıyla çizilen Şekil 4.20' de eğrilerin uzatımı alındığında 1 katlı ve 3 katlı filmlerin E_g değerleri sırasıyla 3,97 eV ($\pm 0,02$) ve 3,81 eV ($\pm 0,02$) olarak bulunmuştur.



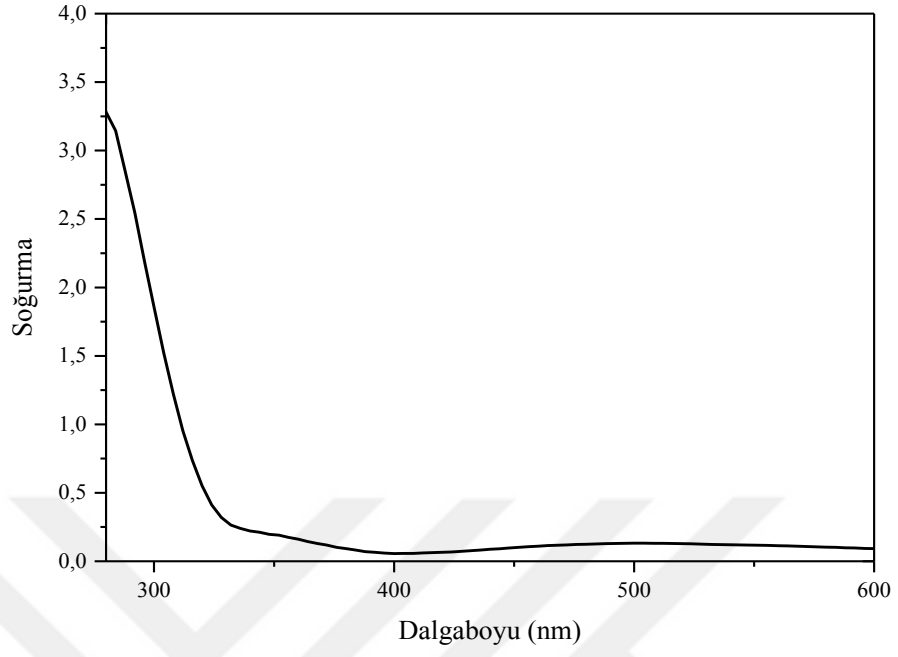
Şekil 4.20. Sol-C ile hazırlanmış ve 120 °C' de 1 saat kurutulmuş TiO₂ filmlerin $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$ grafiği

4.3.3. Kristal yapıdaki TiO₂ filmlerin optik özellikleri

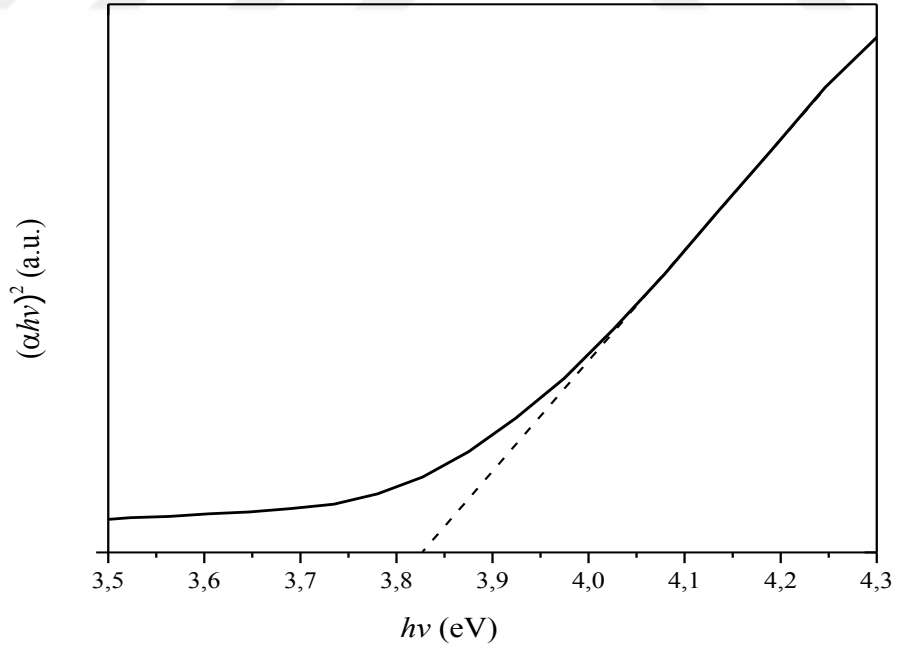
Anataz kristal yapısına sahip 7 katmanlı TiO₂ filmlerin geçirgenlik, soğurma ve $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$ grafikleri sırasıyla Şekil 4.21., Şekil 4.22. ve Şekil 4.23.' te gösterilmektedir.



Şekil 4.21. Sol-B ile hazırlanan ve 500°C'de tavlanan 7 katlı filmin geçirgenlik eğrisi



Şekil 4.22. Sol-B ile hazırlanan ve 500°C’de tavlanan 7 katlı filmin soğurma grafiği



Şekil 4.23. Sol-B ile hazırlanan ve 500°C’de tavlanan 7 katlı filmin $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$ grafiği

Amorf yapıdaki 7 katlı TiO₂ filmler %88 gibi yüksek geçirgenliğe sahip olmalarına karşın kristal TiO₂ filmler yaklaşık %74 geçirgenliğe sahiptir. Anataz yapıdaki 7 katlı filmler görünür bölgede kayda değer bir soğurma göstermemişlerdir. Soğurma grafiğinden yararlanılarak $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$ grafiği çizilmiştir. Filmin yasak enerji aralığı 3,82 ($\pm 0,02$) eV olarak bulunmuştur. Bu sonuç, kaynaklarda yer alan değerlerle uyumludur (Verma ve ark., 2007).

4.4. TiO₂ Filmlerin Elektrokromik Özellikleri

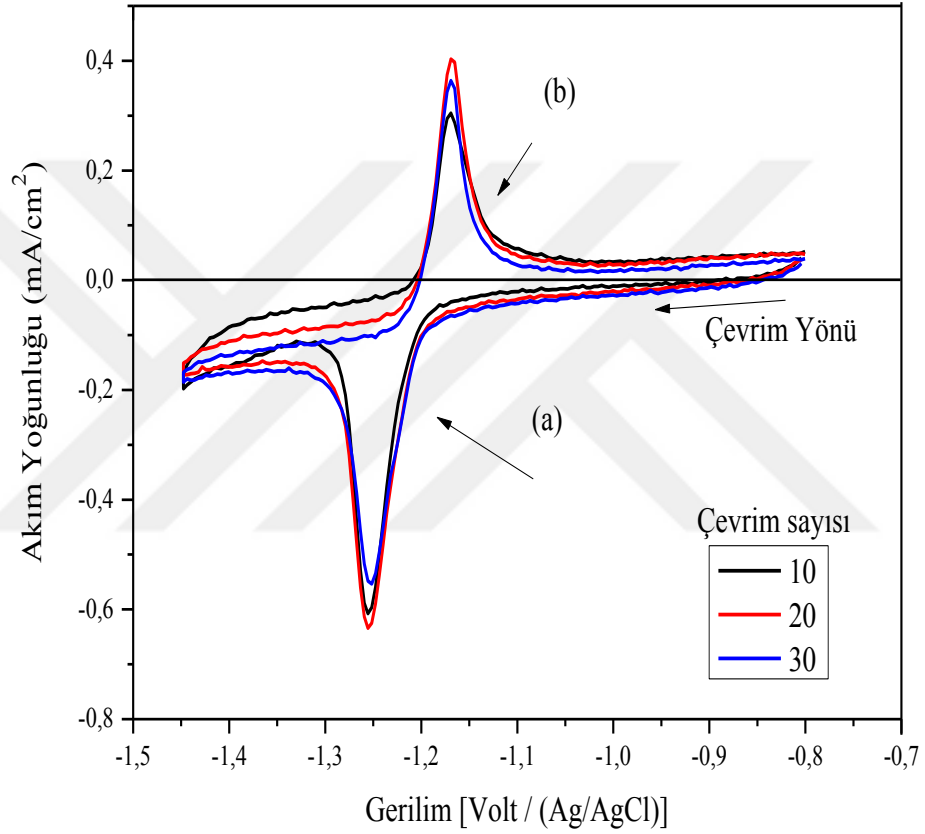
Bu bölümde Sol-A, Sol-B ve Sol-C ile hazırlanan ve ITO üstüne sol-jel döndürerek kaplama yöntemi ile kaplanan 1 katlı ve 3 katlı filmlerin elektrokimyasal özellikleri incelenecektir. Bu çalışmada elektrokimyasal ölçümler için standart üç elektrotlu hücre kullanılmıştır. Burada TiO₂/ITO çalışan elektrotu, platin tel karşıt elektrot olarak ve Ag/AgCl de referans elektrot olarak kullanılmıştır. Çalışan elektrotu olan TiO₂ ince filmlerin elektrokromik özellikleri, etanol içinde çözünmüş 1 M, 0,75 M, 0,5 M ve 0,1 M KOH elektrolitleri kullanılarak ölçülmüştür. Ancak, sadece 1 M ve 0,75 M KOH elektrolitlerinden ölçüm alınabilmektedir. Filmlerin dayanma sınırını ve hangi bölgede renklendiklerini anlamak amacıyla +1,5 V – (-1,5) V aralığında ve 20 mV/s tarama hızında deneme ölçümü yapılmıştır. Yapılan deneme ölçümleri sonucunda (-0,8) V – (-1,45) V aralığının uygun olduğu görülmüştür. -1,45 V’tan daha düşük değerlerde filmin bozulduğu gözlenmiştir. Genel olarak her numune (-0,8) V – (-1,45) V aralığında 20 mV/s tarama hızında 30 çevrim yapacak şekilde taranmış ve elde edilen veriler, filmin elektrolit içerisine daldırılan yüzey alanına bölünerek standartlaştırılmıştır.

4.4.1. TiO₂ filmlerin 1 M KOH elektroliti içinde elektrokromik davranışı

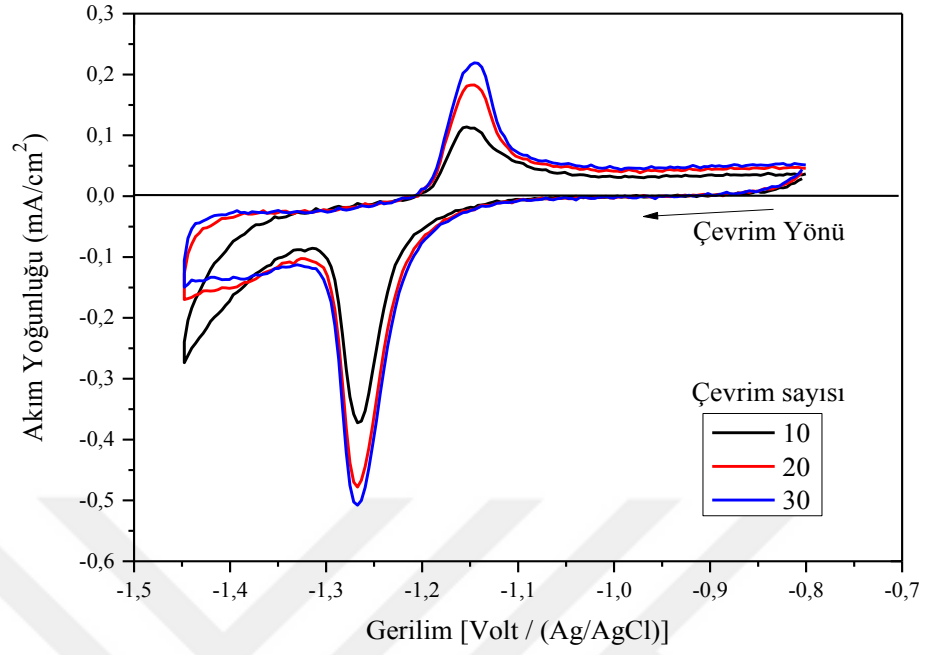
Sol-jel döndürerek kaplama yöntemi kullanılarak Sol-A, Sol-B ve Sol-C solları ile hazırlanan ve 2000 devir/dakika dönüş hızı ile 1 dk dönüş süresi boyunca kaplanan filmlerin 120°C’de 1 saat kurutma işlemine tabi tutulduktan sonra elektrokromik ölçümleri alınmıştır. Deneyde elde edilen verilerden çizilen grafikler Şekil 4.24., Şekil 4.25. ve Şekil 4.26.’ da yer almaktadır.

Şekilde 4.24.’ te Sol-A ile hazırlanan 1 katlı filmin CV grafiği görülmektedir. Burada (a) renklenmeyi (b) ise gerilim ters yönde uygulandığında filmin şeffaflaşmasını göstermektedir. TiO₂ filmler yaklaşık olarak -1,18 V’ tan sonra keskin bir şekilde

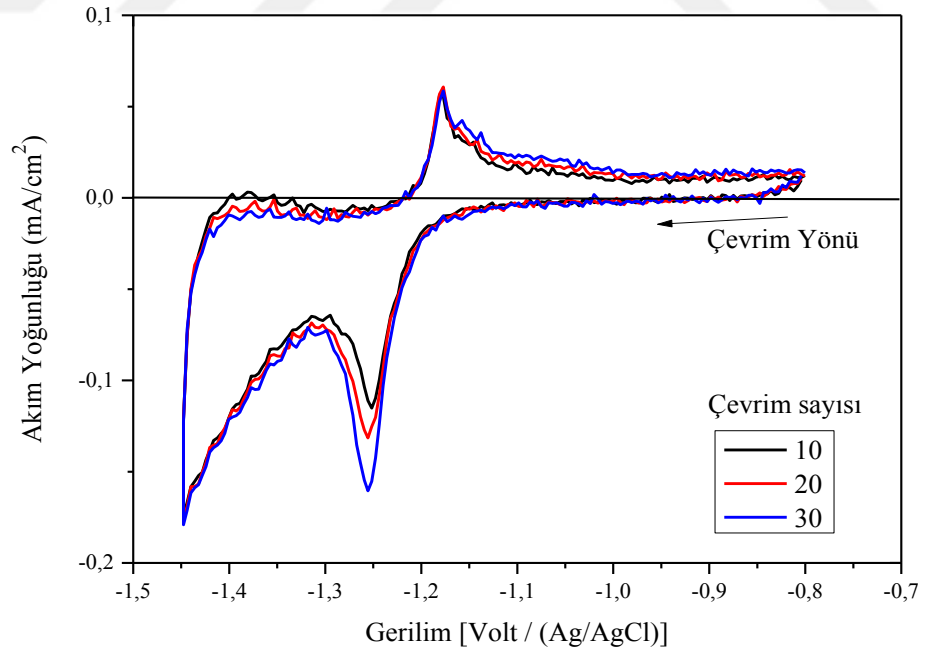
renklenmeye başlamıştır. Bu renklenme katodiktir. İyonların girişi -1,45 V'a kadar sürmektedir. -1,45 V' tan sonra ters yönde gerilime maruz kalan iyonların büyük çoğunluğu -1,18 V civarında filmi terk etmeye başlamaktadır. Ancak filme giren bütün iyonlar filmi terk etmemektedir. Her çevrimde katodik yük değeri anodik yük değerinden büyük olmuştur.



Şekil 4.24. Sol-A ile hazırlanan 1 katlı filmin 1 M KOH içerisinde CV ölçüm sonuçları.
(a) Renklenme (b) Şeffaflaşma



Şekil 4.25. Sol-B ile hazırlanan 1 katlı filmin 1 M KOH içerisinde CV ölçüm sonuçları



Şekil 4.26. Sol-C ile hazırlanan 1 katlı filmin 1 M KOH içerisinde CV ölçüm sonuçları

Şekil 4.24., 4.25. ve 4.26.'ye bakıldığında grafiklerdeki simetrinin molarite artıkça bozulduğu görülebilmektedir. 10. çevrimden 30. çevrime kadar filmin iyon tutma kapasitesi (filme giren iyon miktarı) artmaktadır. 20. çevrimin sonunda TiO₂ filmlerin içlerinde kalan yük miktarı;

$$Q = Q_{Katodik} - Q_{Anodik} \quad (7.2)$$

denklemini ile hesaplanmıştır. Bu denklemde $Q_{Katodik}$ ve Q_{Anodik} sırasıyla filme giren ve filmten çıkan yük miktarlarıdır. Bu denklem kullanılarak hesaplanan sonuçlar Çizelge 4.9.' da gösterilmektedir.

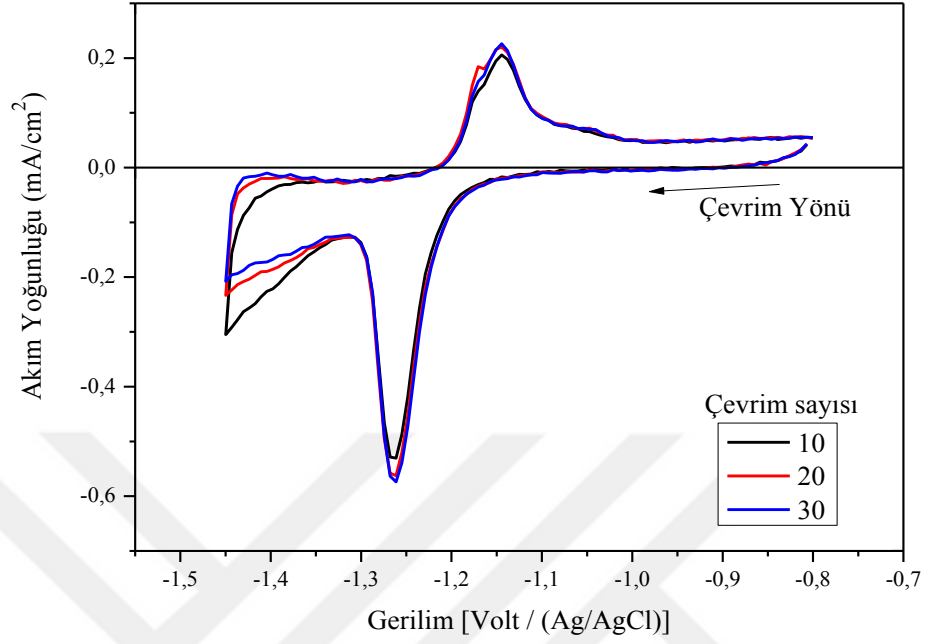
Çizelge 4.9. 1 katlı filmlerin 1 M KOH elektroliti içinde 20. çevrim sonundaki yük durumları

Filmin hazırlanmış sol	Giren yük (mC/cm²)	Çıkan yük (mC/cm²)	Film içerisinde kalan yük (mC/cm²)
Sol-A	2,07	1,72	0,35
Sol-B	2,98	1,11	1,87
Sol-C	0,99	0,17	0,82

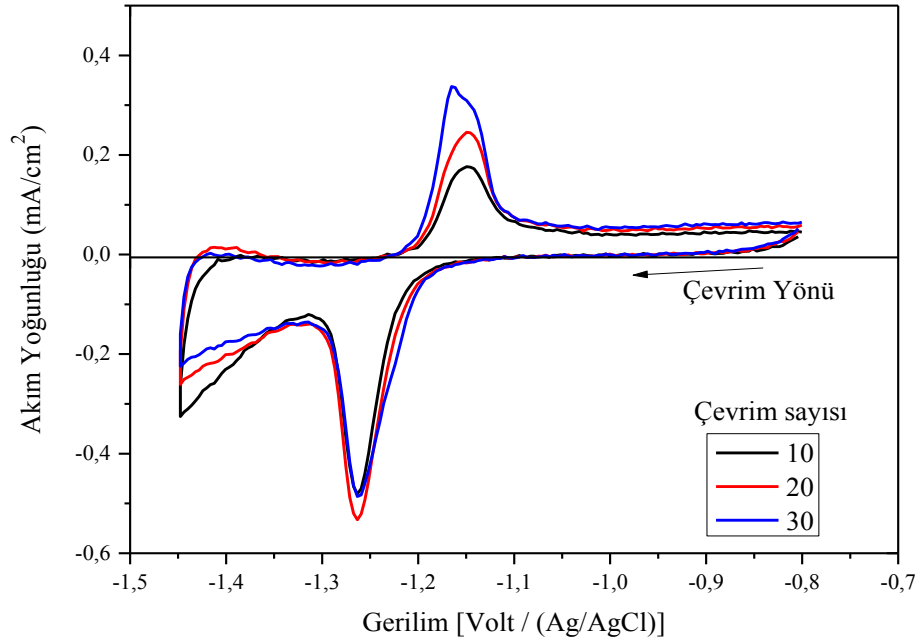
Çizelge 4.9. incelendiğinde, en fazla iyon çıkışının Sol-A ile hazırlanan filmlerde meydana geldiği görülmüştür. Filme giren iyonların %83'ü filmi terk etmiştir. Filmde iyon birikimi, Sol-C ile hazırlanan ince filmlerde en yüksek derecede olmuştur ve yüklerin sadece %17'si filmi terk etmiştir. Filmler elektrokromik ölçümlerden sonra şeffaftan koyu gri renge dönmüştür.

1 M KOH çözeltisi kullanılarak yapılan diğer çalışma ise, ITO üstüne kaplı 3 katlı filmler olmuştur. Bu filmlerin elektrokromik ölçümleri, tıpkı 1 katlı filmlerde olduğu gibi (-0,8) V – (-1,45) V aralığında gerçekleştirilmiştir. 3 katlı filmlere ait CV eğrileri Şekil 4.27., Şekil 4.28. ve Şekil 4.29.' da yer almaktadır.

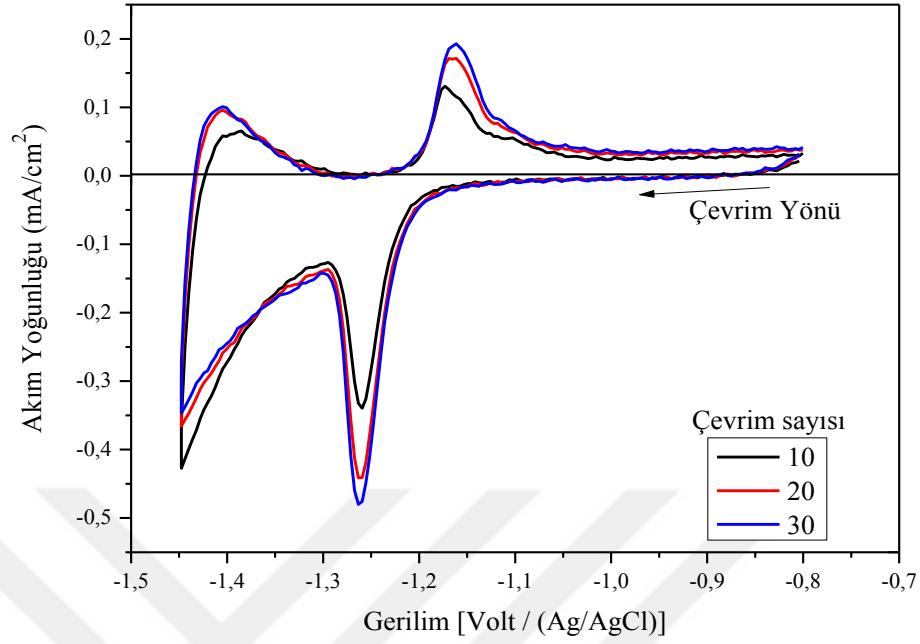
Tüm filmlerde bir anodik tepe ve bir katodik tepe gözlenmiştir. Katodik tepe -1,26 V'ta oluşmuştur. Çevrim sayısı artıkça katodik tepeye karşılık gelen akım yoğunluğu da artmaktadır. Filmlere her çevrimde daha fazla H⁺ girdiği, katodik tepenin şiddetinin artmasından ve eğriler arasında kalan alanın büyümesinden anlaşılmaktadır. Sol-A ile hazırlanan 3 katlı filmin 20. çevrim ve sonrasında neredeyse kararlı hale geldiği söylenebilir.



Şekil 4.27. Sol-A ile hazırlanan 3 katlı filmin 1 M KOH içerisinde CV ölçüm sonuçları



Şekil 4.28. Sol-B ile hazırlanan 3 katlı filmin 1 M KOH içerisinde CV ölçüm sonuçları



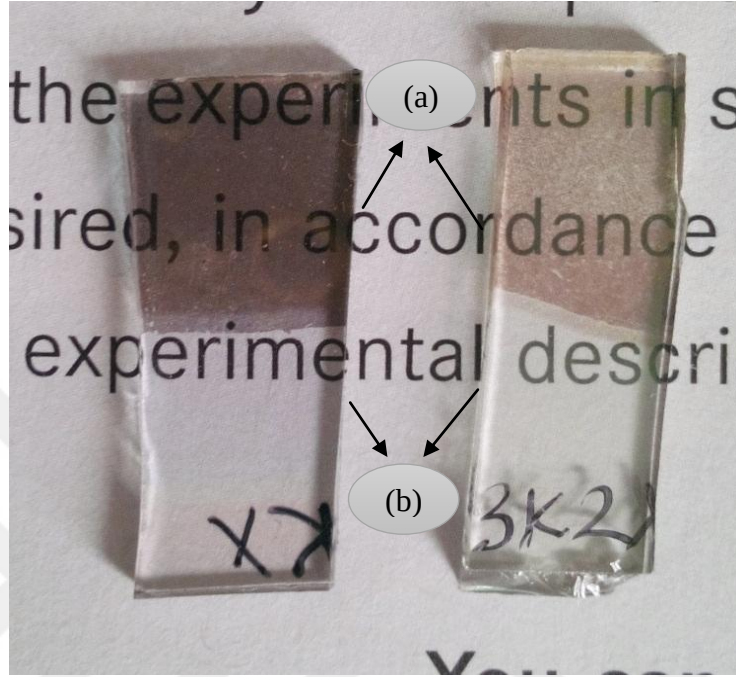
Şekil 4.29. Sol-C ile hazırlanan 3 katlı filmin 1 M KOH içerisinde CV ölçüm sonuçları

3 katlı filmlere giren yük miktarı 1 katlı filmlere göre daha fazla olmuştur. En fazla iyon girişi, 1 katlı filmlerdeki gibi Sol-B ile hazırlanan filmlerde gerçekleşmiş olup giren yüklerin %50'den fazlası filmi terk etmiştir. Sol-A ile hazırlanan filmlerde, diğer sollar ile hazırlanan filmlere göre daha az yük filmi terk etmiştir. Sol-A ile hazırlanan filmlerde 20. çevrim sonunda çıkan yük giren yükün %45'i civarındadır. En yoğun sol olan Sol-C ile hazırlanan ince filmlerde 20. çevrim sonunda kalan yük, diğer iki sol ile hazırlanan filmlere göre daha fazla olmuştur (Çizelge 4.10.).

Çizelge 4.10. 3 katlı filmin 1 M KOH elektroliti içinde 20. çevrim sonundaki yük durumları

Filmin hazırlandığı sol	Giren yük (mC/cm ²)	Çıkan yük (mC/cm ²)	Film içerisinde kalan yük (mC/cm ²)
Sol-A	2,32	1,05	1,27
Sol-B	2,83	1,46	1,37
Sol-C	2,67	1,27	1,40

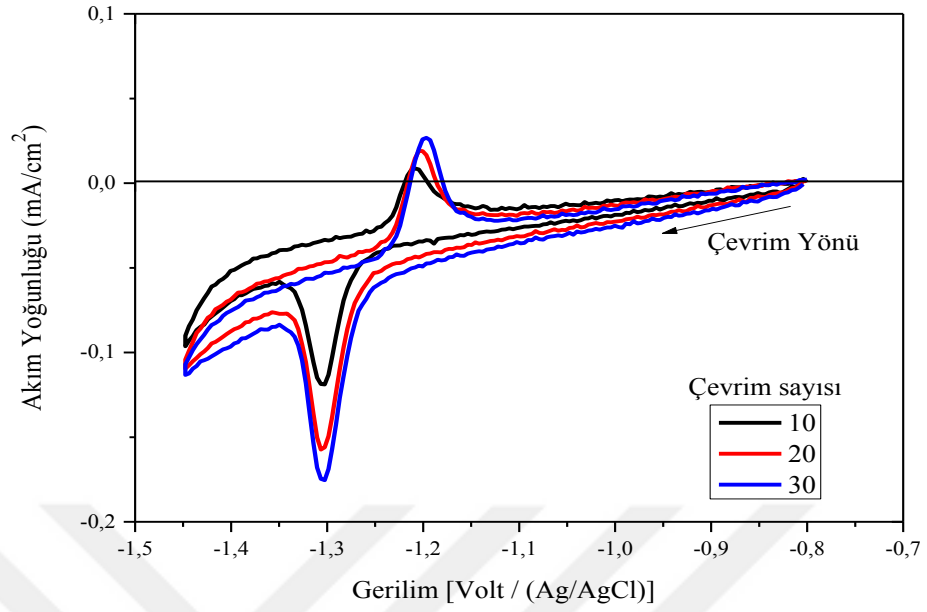
TiO₂ filmler şeffaf iken; 1 M Ag/AgCl sıvı elektrotu ve 1 M KOH elektroliti kullanılarak CV ölçümü yapıldığında filmler koyu gri rengini almaktadır. Şekil 4.30.'da; CV ölçümü yapılmış TiO₂ filmler beyaz bir zemin üzerinde görülmektedir.



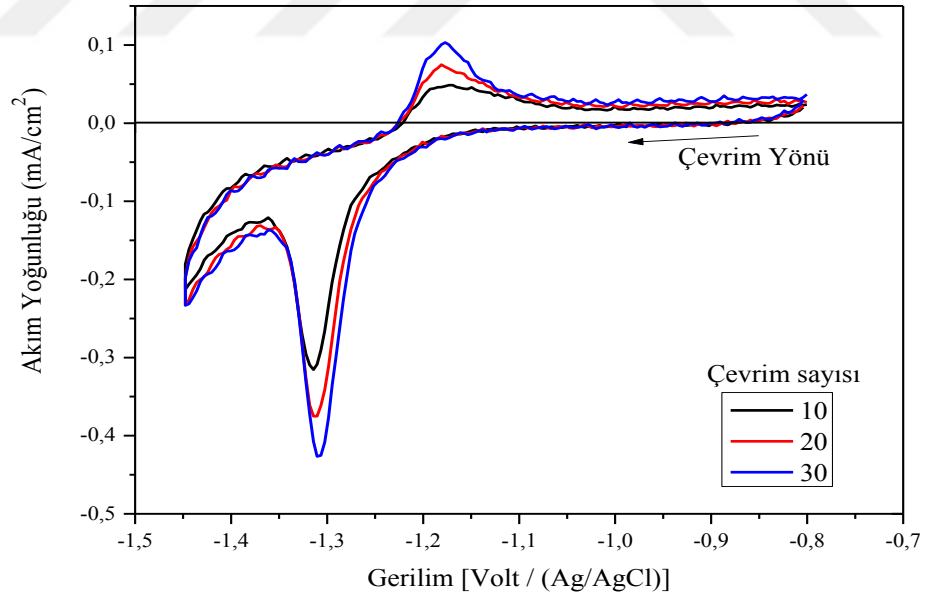
Şekil 4.30. Elektrokromik ölçümü yapılmış TiO₂ ince filmler (a) Ölçüm için sıvıya daldırılan kısım (b) sıvıya daldırılmayan kısım

4.4.2. 0,75 M KOH Elektroliti İçinde TiO₂ Filmlerin Elektrokromik Davranışı

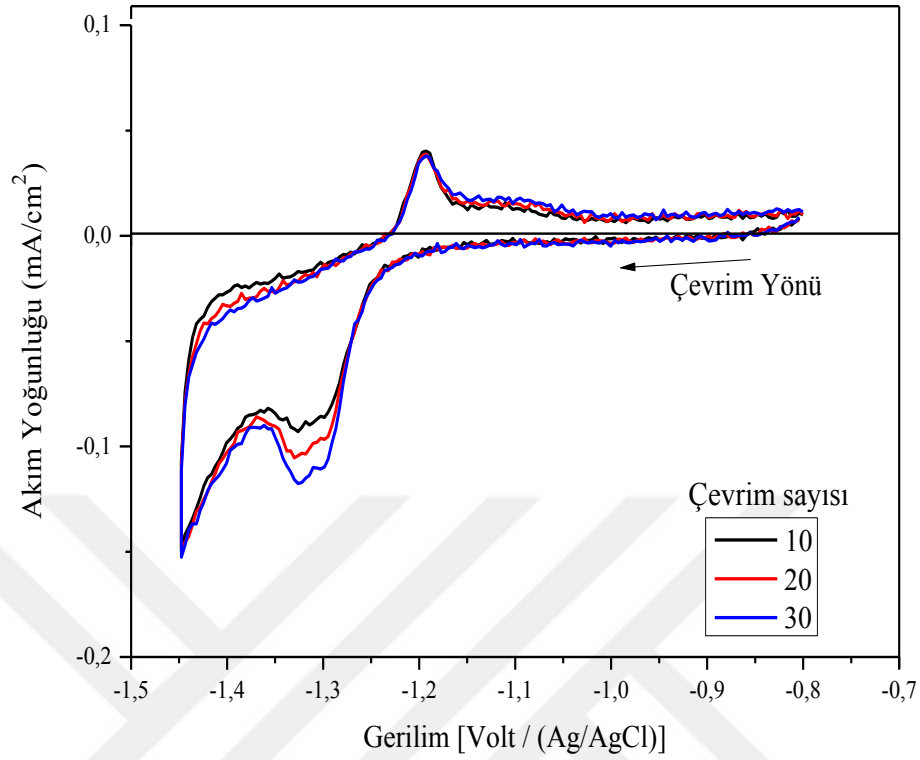
Şekil 4.31.'de, Sol-A ile hazırlanan 1 katlı TiO₂ filmin 0,75 M KOH elektroliti içerisindeki CV ölçüm grafiği görülmektedir. Yapılan deneylerde, bu filmlerin 20 mV/s tarama hızında tersinmez olarak renk değiştirdiği gözlenmiştir. Sol-B ve Sol-C ile hazırlanan filmlerde çevrim sayısı artıkça giren yük miktarı artmakta, ancak çıkan yük neredeyse hiç değişmemektedir. Ölçüm sonunda filmlerin içinde kalan yük miktarları Çizelge 4.11.' de verilmiştir. Şekil 4.31. ve Şekil 4.32.' te yer alan CV grafiklerinde çevrim sayısı artıkça hem anodik hem katodik tepenin değeri artmış, Şekil 4.33' te yer alan filmin sadece katodik tepelerinde artış olmuş, anodik tepe değişmemiştir.



Şekil 4.31. Sol-A ile hazırlanan 1 katlı filmin 0,75 M KOH içerisinde CV ölçüm sonuçları



Şekil 4.32. Sol-B ile hazırlanan 1 katlı filmin 0,75 M KOH içerisinde CV ölçüm sonuçları



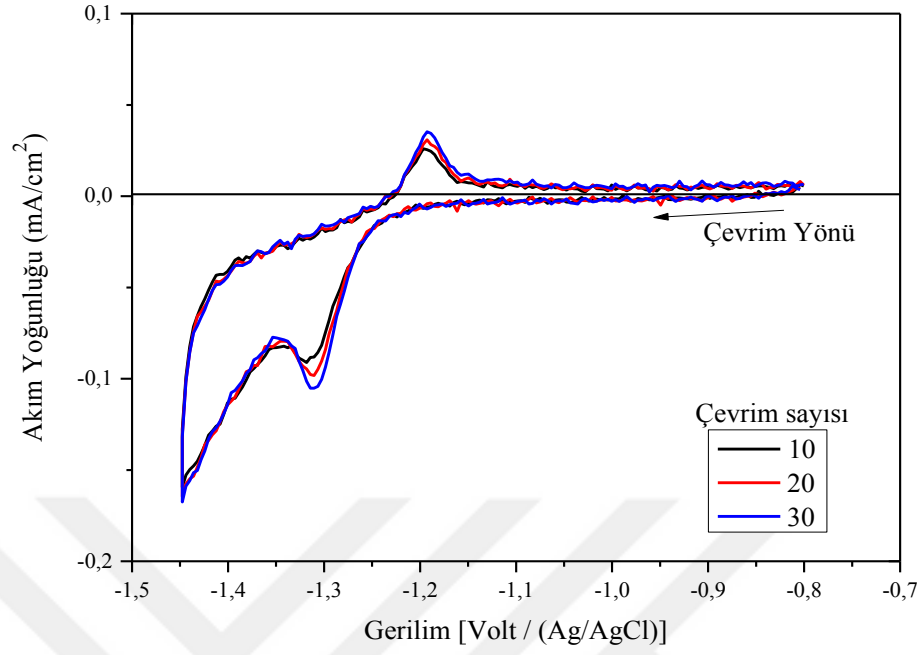
Şekil 4.33. Sol-C ile hazırlanan 1 katlı filmin 0,75 M KOH içerisinde CV ölçüm sonuçları

Çizelge 4.11. 1 katlı filmin 0,75 M KOH elektroliti içinde 20. çevrim sonundaki yük durumu

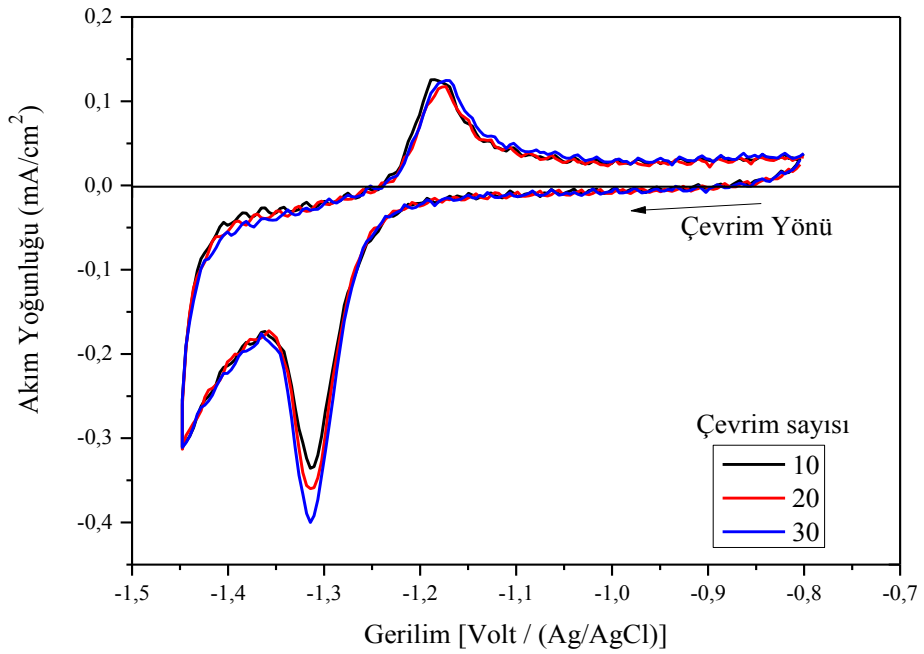
Filmin hazırlandığı sol	Giren yük (mC/cm ²)	Çıkan yük (mC/cm ²)	Film içerisinde kalan yük (mC/cm ²)
Sol-A	2,72	1,53	1,19
Sol-B	1,70	0,37	1,33
Sol-C	1,90	0,93	0,97

Çizelge 4.11.'de filmlere 20. çevrim sonunda giren ve çıkan yük miktarları gösterilmektedir. İyon giriş çıkışı açısından en verimli film Sol-A ile hazırlanan film olup giren iyonların %56,31'i filmi terk etmiştir. Filmlerde biriken H⁺ iyonları belirgin renk değişimlerine sebebiyet vermiştir.

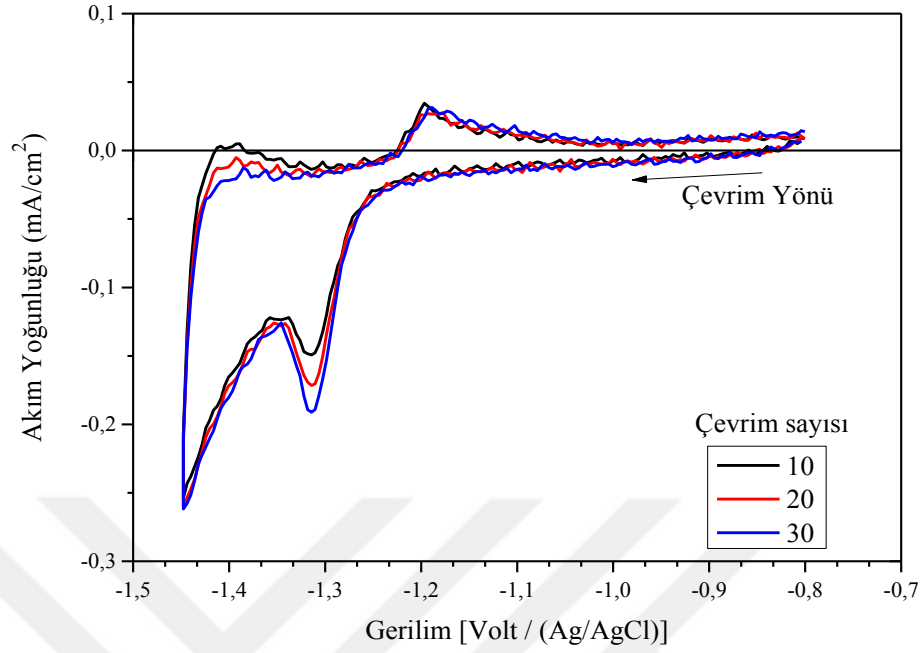
0,75 M KOH elektroliti kullanılarak yapılan diğer çalışma ise ITO üstüne kaplı 3 katlı filmler olmuştur. Bu filmlere (-0,8) V – (-1,45) V aralığında gerilim uygulanmıştır. 3 katlı filmlere ait CV eğrileri Şekil 4.34., Şekil 4.35. ve Şekil 4.36.' da yer almaktadır.



Şekil 4.34. Sol-A ile hazırlanan 3 katlı filmin 0,75 M KOH içerisinde CV ölçüm sonuçları



Şekil 4.35. Sol-B ile hazırlanan 3 katlı filmin 0,75 M KOH içerisinde CV ölçüm sonuçları



Şekil 4.36. Sol-C ile hazırlanan 3 katlı filmin 0,75 M KOH içerisinde CV ölçüm sonuçları

Çizelge 4.12. 3 katlı filmin 0,75 M KOH elektroliti içinde 20. çevrim sonundaki yük durumları

Filmin hazırlandığı sol	Giren yük (mC/cm ²)	Çıkan yük (mC/cm ²)	Film içerisinde kalan yük (mC/cm ²)
Sol-A	1,29	0,23	1,06
Sol-B	1,84	0,31	1,53
Sol-C	1,51	0,93	0,58

3 katlı filmlerde yüksek oranda H⁺ iyonu birikmiştir (Çizelge 4.12). Ayrıca her filme ait CV eğrileri birbirine yakın davranış sergilemiştir. Birbirine en yakın iyon giriş çıkışı Sol-C ile hazırlanan filmde gözlenmiş olup iyonların %61'i filmi terk etmiştir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında titanyum (IV) bütoksit, etanol, asetik asit başlangıç malzemeleri kullanılarak saf TiO_2 ince filmler üretilmiştir. Film kaplamak için sol-jel döndürerek kaplama yöntemi kullanılmış ve 2000 devir/dakika döndürme hızında 1 dakika boyunca kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Filmler, ITO ve Corning 2947 cam taşıyıcılar üstüne, farklı molaritedeki çözeltiler kullanılarak ve çeşitli katman sayılarına sahip olarak kaplanmışlardır. Çalışmalar sırasındaki gözlemler ve çalışmalar sonrasında elde edilen bulgular yorumlanmıştır. Çıkarılan sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

Yapılan XRD ölçümlerine göre, cam taşıyıcılar üstüne kaplanan ve sadece 500 °C’ de 1 saat tavllanmış 7 katlı filmlerde tepe görülmüştür. Filmler anataz yapıda olup kristal boyutu ortalama 17,44 nm civarındadır.

ITO üstünde yapılan kaplamaların XRD sonuçları incelendiğinde 500 °C’ de tavllanmış 1 katlı ve 3 katlı filmlerin de anataz yapıya sahip oldukları görülmüştür. Ayrıca 3 katlı filmlerin XRD tepelerinin şiddetinin 1 katlı filmlere göre daha fazla olduğu gözlenmiştir. Bu şiddet farkının (101) nolu düzlemde daha belirgin olduğu belirlenmiştir. 1 katlı filmlerin ortalama kristal boyutu 15,43 nm; 3 katlı filmlerin ortalama kristal boyutu 14,05 nm civarındadır.

Filmlerin SEM görüntüleri incelendiğinde filmlerin yüzeyinin düzgün olarak kaplandığı ve homojen yapıya sahip oldukları gözlenmiştir.

Cam taşıyıcılar üstüne kaplanmış saf TiO_2 filmlerin geçirgenlik grafikleri incelendiğinde filmlerin katman sayısı arttıkça grafiklerdeki tepe ve çukur sayısının da arttığı gözlenmiştir. Bu da kalınlığı artan filmler için beklenen bir sonuçtur. Filmler genel olarak yüksek geçirgenliğe sahiptir. TiO_2 filmler genel olarak yüksek geçirgenliğe sahiptir (Karunagaran, 2005). Filmlerin geçirgenliğinin ısıtma işlemin etkisiyle azaldığı, geçirgenlik grafiklerinde yer alan tepe ve çukurların kaydığı tespit edilmiştir. Yapılan ısıtma işlem sonucunda 363 nm civarında elde edilen maksimum geçirgenliğin 3 katlı filmler için %83’ten %71’e düştüğü belirlenmiştir.

Filmlerin soğurma grafiklerine bakıldığında kayda değer bir soğurma yapmadıkları gözlenmiştir. Filmlerin katman sayısı arttıkça 350 nm ve daha küçük dalga boyları için yaptıkları soğurmanın da arttığı belirlenmiştir. Ayrıca amorf filmlerin yasak enerji aralığının 4,06 eV ile 3,78 eV aralığında değiştiği görülmüştür. Filmlerde

katman sayısı artıkça filmlerin yasak enerji aralığının azaldığı gözlenmiştir. Filmlerin hazırlandığı solün yoğunluğunun artmasıyla yasak enerji aralığının da azalması bulunan bir başka sonuçtur. Anataz yapıya sahip 7 katlı film tıpkı amorf filmler gibi görünür bölgede kayda değer bir soğurma yapmamıştır ve bu filmin yasak enerji aralığı 3,82 eV olarak belirlenmiştir.

Filmlerin elektrokromik özellikleri incelenirken platin tel, 1 M Ag/AgCl elektrotu ve çeşitli konsantrasyonlarda KOH elektrolitleri kullanılmış olup; 20 mV/s tarama hızında alınan ölçüm sonuçlarına göre TiO₂ filmlerin elektrokromik özellik gösterdiği gözlenmiştir. İyon giriş çıkışı açısından en verimli film Sol-A ile hazırlanan ve 1 M KOH elektroliti içerisinde test edilen 1 katlı film olup giren iyonların %83'ü filmi terk etmiştir. En az verimli film ise 1 M KOH elektroliti içerisinde ölçümü yapılan Sol-C ile hazırlanan 1 katlı film olup giren iyonların sadece %17'si filmi terketmiştir.

Filmlerin elektrokromik olarak dayanıklı olduğu görülmüştür. Filmlerin yüksek verimlilikte EC oluşturulmak istenildiğinde farklı elektrolitlerin kullanılması önerilebilir.

Elde edilen sonuçlara göre sol-jel yöntemiyle fiziksel ve kimyasal koşulların değiştirilmesiyle, filmlerin optik, yapısal ve elektrokromik özelliklerinin kolayca kontrol edilebileceği görülmüştür. Sol-jel yöntemiyle elde edilen TiO₂ amorf filmlerin katodik elektrokromik özellik göstererek renginin hızlı bir şekilde şeffaftan koyu griye döndüğü gözlenmiştir. Sol-jel yöntemiyle iyi kalitede optik özellik taşıyan TiO₂ filmler üretmek mümkündür.

KAYNAKLAR

- Akkaya Arıer, Ü.Ö. ve Tepehan, F.Z., 2011. Influence of heat treatment on the particle size of nanobrookite TiO₂ thin films produced by sol–gel method. **Surface & Coatings Technology**, 206:37–42.
- Akyüz, H., 2008. Sol-Jel Yöntemiyle Hazırlanan Seramik İnce Filmlerin Dielektrik Özellikleri. Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- Balaban, M., 2006. ZrO₂ İnce Filmlerinin Elde Edilmesi, Daldırma-Kaplama Yöntemi İle Biriktirilmesi ve Karakterizasyonu. İTÜ Fizik Mühendisliği Bölümü Bitirme Çalışması.
- Bardakçı, S., 2007. Sol-jel Yöntemi İle Hazırlanan TiO₂ İnce Filmlerinin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- Başar Yüncü, F. S., 2012. Sol-Jel Yöntemiyle Katkısız Ve Boya Katkılı TiO₂ İnce Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- Baucke, F.G.K, 1987. Electrochromic mirrors with variable reflectance. **Sol. Energy Mater**,16:67-77.
- Bayansal, F., Çetinkara, H.A., Kahraman, S., Çakmak, H.M., Güder, H.S., 2012. Nano-structured CuO films prepared by simple solution methods: Plate-like, needle-like and network-like architectures. **Ceramics International**, 38:1859–1866.
- Berzelius J. J., 1815. Afhandlingar i Fysik. Kemi Och Mineralogie. Stockholm, 4: 263-294.
- Brinker, C.J. and Scherer, G.W., 1990. **Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. Academic Press Inc., 908 s, London.
- Bornside, D. E., Macosko, C. W., Scriven, L. E., 1997. Photocatalysis of TiO₂ as a semiconductor. **J. Imaging Tech**.13:122-129.
- Çelebican, Ö., 2009. Sol-Jel Yöntemiyle Biyoaktif Cam Malzemelerin Üretimi. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- De Freitas, L. V., De Freitas, A. P. B. R., 2013. **Multivariate Analysis in Advanced Oxidation Process**. Engineering and The Sciences., 264 s, London.

- Demirtaş, A., 2012. İnce TiO₂ ve Ag/ TiO₂ Filmlerin Sol-Jel Yöntemi İle CoCrMo Alaşımının Yüzeyine Kaplanması. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- Demiryont, H., Thompson, L.R., Collins, G.J., 1986. Optical properties of aluminum oxynitrides deposited by laser-assisted CVD. **Applied Optics**, 25(8):1311-1317.
- Ding, Z., Hu, X., Yue, P.L., Lu, G.Q., Greenfield, P.F., 1986. Synthesis of anatase TiO₂ supported on porous solids by chemical vapor deposition. **Catal Today**, 68:173-182.
- Dislich H., 1984. Coatings on glass, in glass science and technology. Uhlmann, D.R. & Kreidl, N.J., **Academic Press**, 2:252-282,
- Efendiler, H., 2006. TiO₂ İnce Filmler İle Kaplanmış Yüzeylerin *Staphylococcus Aureus*' a Karşı Fotokatalitik Bakterisidal Etkilerin İncelenmesi. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi.
- El-Maghraby, E.M., Nakamura, Y., Rengakuji, S., 2008. Composite TiO₂-SnO₂ nanostructured films prepared by spin-coating with high photocatalytic performance. **Catalysis Communications**, 9:2357-2360.
- Erkantar, H.B., 2007, ZnO:Cu Kaplanmış Amorf Camların Optik Özelliklerinin İncelenmesi. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- Fahmi, A., Minot, C., Silvi, B., Causa, M., 1993. Structure of titanium dioxide. **Physical Review** 47:717.
- Fujishima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T., 1999. **TiO₂ photocatalysis: Fundamentals and Applications**. BKC Inc Publishers, 176 s, Japan.
- Ghods, F.E., 1999. CeO₂-TiO₂ (CeO₂-ZrO₂) İnce Filmlerinin Oluşturulması, Optik, Yapısal Ve Bazı Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi.
- Gökgöz, E.E., 2010. Renklendirilmiş Organik-TiO₂ İle Kaplanmış Camların Yapısal, Optik Ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.

- Granqvist, C. G., 1995. **Handbook of Inorganic Electrochromic Materials**. Elsevier, 633 s, Amsterdam.
- Granqvist, C.G., Azens, A., Isidorsson J., Kharazi, M., Kullman,L., Lindström, T., Niklasson, G.A., C.G. Ribbing.; D.Rönnow.;M. Stromme Mattsson.;V. Veszele., 1997. Towards the smart window: progress in electrochromics. **Journal of Non-Crystalline Solids** 218:273-279.
- Gün, M., 2002. Yapı Malzemelerinin Sol-Jel Yöntemi İle Su İtici Kaplanması. Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- Gürakın, H. K., 2012. Elektrokromik Uygulamalar İçin İletken Polimer Elektrolitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. İÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- Hamid, M.A., Rahman, I.A., 2003. Preparation of titanium dioxide (TiO₂) thin films by sol gel dip coating method. **Malaysian Journal of Chemistry**, 5(1):086-091.
- Hou, Y.Q., Zhuang, D.M., Zhang, G., Zhao, M., Wu, M.S.,2003. Influence of annealing temperature on the properties of titanium oxide thin film. **App. Surface Sci.** 218:97-105.
- Hosseini, A., Icli, K. C., Güllü, H. H., 2013. Preparation and characterization of porous TiO₂ thin films by sol-gel method for Extremely Thin Absorber-ETA solar cell applications. **Turkish Journal of Science & Technology**, 8(2):69-79.
- Hu, Y., Yuan, C., 2005. Low-temperature preparation of photocatalytic TiO₂ thin films from anatase sols. **Journal of Crystal Growth**, 274:563–568.
- Kajitvichyanukul, P., Amornchat, P., 2005. Effects of diethylene glycol on TiO₂ thin film properties prepared by sol-gel process. **Sci. And Tech. of Mater**, 6:344-347.
- Karabay, I., Yüksel, S. A., Ongül, F., Öztürk, S., Aslı, M., 2011. Structural and optical characterization of TiO₂ thin films prepared by sol–gel process. **Acta Physica Polonica A**, 121:265-267.
- Karunakaran, B., Cchung, S.J., Suh, E.K., Mangalara, J., 2005. Dielectric and transport properties of magnetron sputtered titanium dioxide thin films. **Physica B**, 369:129-134.

- Karuppuchamy, S., Jeong, J.M., 2005. Super-hydrophilic amorphous titanium dioxide thin film deposited by cathodic electro deposition. **Mater.Chem. and Phys.**, 93:251-254.
- Karvinen, S., Hirva, P. ve Pakkanen, T.A., 2003. Ab initio quantum chemical studies of cluster models for doped anatase and rutile TiO₂. **Journal of Molecular Structure (Theochem)**, 626:271–277.
- Kaya, Ö., 2002. Characterization of TiO₂ Thin Films Prepared by Sol-Gel Processing. Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- Kaya, T., 2006. Sol-Jel Yöntemi ile ZrO₂-Al₂O₃ Seramik Kompozit Oksit Üretimi, Karakterizasyonu ve ZrO₂'nin Parametrik Etkilerinin İncelenmesi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- Klein, L. C., 1988. **Sol-gel Technology For Thin Films, Fibers, Preforms Electronics and Specialty Shapes**. Noyes Publication, 407 s, New Jersey.
- Leprince-Wang, Y., Yu-Zhang, K., 2001. Study of the growth morphology of TiO₂ thin films by AFM and TEM. **Surf. and Coat. Tech.**, 140:155-160.
- Mennig, M. and Schmidt, H., 2000. **Wet Coating Technology For Glass, Short Course, 3rd International Conference On Coatings On Glass, Maastricht, October 29-November 2.**
- Mo, S. D. ve Ching, W. Y., 1995. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide; rutile, anatase, **Physical Review B**, 51:23-32.
- Minami, T., Katata, N., Tadanaga, K., 1997. Formation process of super-water-repellent Al₂O₃ coating films with high transparency by the sol–gel method. **Journal of American Ceramic Society**, 3136:168-175.
- Özbey, P.E., 2004. Sol-Gel Yöntemiyle Hazırlanan SiO₂-TiO₂ Esaslı Yansıtıcı Kaplamalar. İ T Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- Pehlivan, E., 2007. Saf ve Katkılı Nb₂O₅ İnce Filmlerin Optik, Yapısal, Elektriksel Ve Elektrokromik Özellikleri. , İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi.

- Reilly, S., Arasteh, D., Selkowitz, S., 1991. Thermal and optical analysis of switchable window glazings. **Solar Energy Mater**, 22(1):1-14.
- Rino, J.P., Studart, N., 1999. Structural correlations in titanium dioxide. **Physical Review**, 59(2):6643-6649.
- Sakka, S., 1996. Sol-Gel Coating For Optical And Electronic Application In Structure And Bonding, In Optical And Electronic Phenomena In Sol-Gel Glasses And Modern Application, pp.1-49, Jorgensen, R. & Reisfeld, R., **Springer Publication**, New York.
- Schirmer, O.F., Witterbaur, V., Brandt, G., 1977. Structure and electronic properties of amorphous WO_3 . **J. Electrochem Soc**, 124:749-753
- Singh, D. P., Yadav, R. M., Singh, J., 2008. **Metal Oxide Nanostructures: Synthesis And Applications.**, American Scientific Publishers, 197 s, USA
- Sonawane, R.S., Hegde, S.G., Dongare, M.K., 2002. Preparation of titanium (IV) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip coating. **Mater.Chem. Phys.** 77:744-750.
- Sorar, İ., 2008. Katkılı Ve Katkısız Çinko Oksit (ZnO) İnce Filmlerin Hazırlanması Ve Karakterizasyonu. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi.
- Sorar, İ., Pehlivan, E., Niklasson, G. N., Granqvist, C. G., 2013. Electrochromism of DC magnetron sputtered TiO_2 thin films: role of deposition parameters. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 115:172-180.
- Svensson, J.S.E.M., Granqvist C.G., 1985. No visible electrochromism in high quality e-beam evaporated $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ films. **Applied Optics**, 24:2284-2285.
- Şam, E.D., 2006. Saf Ve Katkılı TiO_2 Filmlerin Optik, Yapısal Ve Fotoaktivite Özellikleri. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Taşkın, D., 2006 Sol-Gel Metoduyla Hazırlanan Metaloksit Filmlerin Yapısal Ve Elektriksel Karakterizasyonu. Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- Thomas, I.M., 1994. Optical Coating Fabrication, In Sol-Gel Optics Processing And Applications. (Klein, L.C.), **Kluwer Academic Publishers**, 592 s, London.
- Tıgılı, S., 2000. ZrO_2 ve TiO_2 İnce Filmlerinin Oluşturulması Ve Karakterizasyonu. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.

- Ting, C.C., Chen, S.Y., 1719. The Effect Of CO₂ On The Structure And Colour Of Silica Gel Derived Materials. **Jour. and Mater. Research**, 16:1712- 1719.
- Türhan, İ., 2000. TiO₂ ve Katkılı TiO₂ İnce Filmlerin Hazırlanması Ve Karakterizasyonu. İ T Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- Verma, A., Kar, M., Agnihotry, S. A., 2007. Aging effect of diethanolamine stabilized sol on different properties of TiO₂ films: electrochromic applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 91:1305-1312.
- Visente, G. S., Marales, A., Gutierrez M. T., 2001. Preparation and characterization of sol-gel TiO₂ antireflective coating for silicon. **Thin Solid Films**, 391:133-137
- Yoldas, B.E., Keeffe, T.W. O, 1975. Antireflective coatings applied from metal-organic derived liquid precursors. **Applied Optics**, 18:3133-3138.
- Walid, A.D., John, H.X., Yi-He, Z., Kaihong, Q., surface characterization of titania films prepared at low temperatures. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 351: 1486-1490.
- Wang, P.W., Sui, S., Wang, W., Durrer, W., 2005. Aluminum nitride and alumina composite film fabricated by DC plasma processes. **Thin Solid Film**, 295:142-146.
- Wood, D.L., Tauc, L., 1972. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, 5 (8):3144-3151.
- Zayim, E.O., 2002. Tungsten Oksit Ve Katkılı Tungsten Oksit İnce Filmlerin Hazırlanması Ve Karakterizasyonu. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi.

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Hatay'ın Antakya ilçesinde doğdu. İlkokul, ortaokul ve lise öğrenimimi Antakya ilçesinde tamamladı. 2007 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde öğrenim görmeye başladı. 2011 yılında mezun oldu. Aynı yıl Mustafa Kemal Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde yüksek lisans öğrenimine başladı. Halen bu bölümde öğrenimine devam etmektedir.

