

**RF MAGNETRON KOPARTMA TEKNİĞİ İLE BÜYÜTÜLEN
LiCoO₂ İNCE FİMLERİN OPTİK, ELEKTROKROMİK VE
YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**THE INVESTIGATION OF OPTICAL, ELECTROCHROMIC
AND STRUCTURAL PROPERTIES OF LiCoO₂ THIN FILMS
GROWN BY RF MAGNETRON SPUTTERING**

BUĞRAHAN ERBAR

Doç. Dr. ÖZLEM DUYAR COŞKUN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmenliğinin

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı için öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2020

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

07/ 09 / 2020

BUĞRAHAN ERBAR



YAYINLANMA FİKRİ MÜLKİYET HAKKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan “*Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge*” kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricince YÖK Ulusal Tez Merkezi / H. Ü. Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- ☐ Enstitü / Fakülte yönetim kurulu kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.
- ☐ Enstitü / Fakülte yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren ay ertelenmiştir.
- ☐ Tezim ile ilgili gizlilik kararı verilmiştir.

07/ 09 /2020



BUĞRAHAN ERBAR

ÖZET

RF MAGNETRON KOPARTMA TEKNİĞİ İLE BÜYÜTÜLEN LiCoO_2 İNCE FİMLERİN OPTİK, ELEKTROKROMİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Buğrahan ERBAR

Yüksek Lisans, Fizik Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Özlem DUYAR COŞKUN

EYLÜL 2020, 75 SAYFA

Dünya nüfusunun hızlı bir şekilde büyümesiyle, dünya çapında fosil enerji kaynaklarına ihtiyaç artmıştır. Fosil temelli enerji kaynaklarının kullanımı sonucunda dünya, küresel ısınma, sera etkisi, ozon tabakasının delinmesi gibi problemlerle karşı karşıyadır. Teknolojinin ilerlemesi ile birlikte alternatif ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelim başlamıştır. Elektrokromik malzemeler, bir elektriksel gerilim altında optik özelliklerini tersinir olarak değiştiren malzemelerdir. Elektrokromik malzemelerde görülen bu tersinir mekanizma elektrokromizm olarak adlandırılır.

LiCoO_2 , hali hazırda yeniden sarj edilebilen pillerde kullanılan bir malzemedir. Yüksek verimli kapasitör özelliği taşıyan LiCoO_2 malzemesinin, ince film formunun kullanım alanlarının araştırılması gereklidir. LiCoO_2 ince filmlerin katıhal elektrokromik cihazlarda kullanılabilmesi için, büyütme parametrelerinin elektrokromik özelliklerine ve renklenme mekanizmalarına nasıl etki ettiği tam olarak anlaşılmalıdır.

Bu alışmada, LiCoO_2 ince filmler RF magnetron kopartma tekniği ile cam alttaşlar üzerinde büyütülmüştür. Büyütülen LiCoO_2 ince filmlerin elektrokromik ve optik özelliklerine film kalınlığının, kısmi oksijen basıncının, plazma gücünün, alttaş sıcaklığının etkileri incelenmiştir.

Bu tez çalışmasında optik renklenme gözlenen örneklerin optik modülasyon ve renklenme verimlilikleri hesaplanmıştır. Yapısal zellikleri X-ışınları kırınımı ve atomik kuvvet mikroskobu ile tayin edilmiştir. Yüzey görüntüleri taramalı elektron mikroskobu ile alınmıştır. Örneklerin elektrokromik analizleri yapılırken, gerilim ve zamana bağlı akım çevrimsel voltametri ve kromamperometri ölçümleri alınmıştır. Elde edilen kromamperometri eğrilerinin altında kalan alanlar hesaplanarak elektrokimyasal çevrimler boyunca film yüzeyine giren ve çıkan yük miktarları hesaplanmıştır.

Tez kapsamında büyütülen LiCoO_2 ince filmlerin elektrokromik olarak zayıf renklenme göstermekle birlikte, elektrokimyasal prosesler boyunca gözlemlenen iyon giriş ve çıkış kapasitelerinden dolayı katıhal elektrokromik cihazlarda iyon iletken tabaka olarak kullanılabileceği n görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: LiCoO_2 ince filmler, RF magnetron kopartma, elektrokromizm, renklenme verimliliği, optik modülasyon.

ABSTRACT

THE INVESTIGATION OF OPTICAL, ELECTROCHROMIC AND STRUCTURAL PROPERTIES OF LiCoO_2 THIN FILMS GROWN BY RF MAGNETRON SPUTTERING

Buğrahan ERBAR

Master of Science, Physics Engineering Department

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Özlem DUYAR COŞKUN

SEPTEMBER 2020, 75 Pages

The rapid population growth on Earth has caused the need for fossil energy sources to increase worldwide. As a consequence of the use of fossil-based fuels, the earth is facing problems such as global warming, greenhouse effect and ozone layer depletion. With advances in technology, the tendency to use alternative and renewable energy sources have risen. Electrochromic materials are sources that can change optical properties under electrical voltage reversibly. This reversible mechanism that can be observed in electrochromic materials is called electrochromism.

LiCoO_2 is a material that is being used in rechargeable batteries. It is necessary to investigate the areas of use of the thin film form of the LiCoO_2 which has a large capacitor feature. How the deposition parameters affect the coloration mechanisms and the electrochromic features needs to be understood in order for LiCoO_2 thin films to be used in solid state electrochromic devices. In this study, LiCoO_2 thin films have been deposited on glass substrates using RF magnetron sputtering technique. The effects of the heat of the substrates, the plasma power, partial oxygen pressure and film thickness on the electrochromic and optical properties of the deposited LiCoO_2 thin films have been investigated.

In this thesis, the efficiencies of optical modulation and coloration of the samples that show optical coloration have been calculated. The structural properties have been

determined by X-ray diffraction and atomic force microscopy. The surface images have been taken by scanning electron microscope. While the electrochromic analysis of the samples were being performed, voltage and time dependent current cyclic voltammetry and chronoamperometry measurements have been performed. By calculating and taking into account the areas below the chronoamperometry curves, the amount of the ions that intercalated and deintercalated have been calculated.

While the LiCoO_2 thin films that have been deposited for this have shown weak electrochromical coloration, due to the ion intercalation and deintercalation capacities observed during electrochemical processes, it has been foreseen that they can be used as an ion conducting layer.

Key Words: LiCoO_2 thin films, RF magnetron sputtering, electrochromism, coloration efficiency, optical modulation.

TEŞEKKÜR

Bütün yüksek lisans sürecim ve tez çalışmam sırasında bana her türlü maddi ve manevi destek veren, sahip olduğu bilgileri benimle paylaşarak iyi bir mühendis olmamı sağlayan, yol gösteren ve her durumda beni teşvik eden, tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Özlem DUYAR COŞKUN' a,

Deneylerim sırasında verdiği bilgilerle, öğretileri ile her türlü yardımı esirgemeyen Dr. Mustafa COŞKUN' a

Yüksek lisans çalışmalarımı, "115M393 numaralı Akıllı Pencere Uygulamaları İçin SiO₂@VO₂@TiO₂ Nanotermokromik Kaplama Üretimi Ve Karakterizasyonu" adlı ve 118F070 numaralı "Yeni Nesil Bükülebilir Elektrokromik Kaplama/Cihaz Tasarım ve Hazırlanması" adlı TÜBİTAK 1001 Projeleri kapsamında desteklediği için TÜBİTAK' a

Çalışma sırasında filmlerin kalınlıklarını ölçen sayın Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK ve Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi çalışanlarına, XRD ve SEM ölçümlerini almama yardımcı olan Bilkent Üniversitesi UNAM ve çalışanlarına, ERASMUS+ programı çerçevesinde yüksek lisansımın bir kısmını Almanya' da yapmama olanak sağlayan Prof. Dr. Alexander HÖGELE' ye,

Deneylerim boyunca her türlü yardımı esirgemeyen başta Dr. Meltem CİNALİ' ye ve değerli İnce Film Hazırlama ve Karakterizasyon Laboratuvarı grup arkadaşlarıma,

Sosyal yaşamımda bana destek olan ve tez yazım sırasında beni teşvik eden tüm arkadaşlarıma, her zaman yanımda olan, maddi manevi desteklerini esirgemeyen aileme çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	7
2.1. Elektrokromik Aygıtlar.....	7
2.2. Elektrokromik Cihazları Karşılaştırmada Kullanılan Parametreler	9
2.3. LiCoO ₂ İnce Filmlere Giriş	10
3. LiCoO ₂ İNCE FİMLERİNİN HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ	14
3.1. LiCoO ₂ İnce Filmlerin Hazırlanması.....	14
3.1.1. Radyo Frekansı (RF) Magnetron Kopartma Yöntemi	15
3.2. İnce Filmlerin Karakterizasyonu	16
3.2.1. Optik Karakterizasyon	16
3.2.2. Yapısal Karakterizasyon	17
3.2.2.1. X-Işınları Kırınımı (XRD)	17
3.2.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	18
3.2.2.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).....	18
3.2.3. Elektrokimyasal Karakterizasyon	19
3.2.3.1. Çevrimsel Voltametri.....	20
3.2.3.2. Kronoamperometri	21
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	23
4.1. LiCoO ₂ İnce Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu	23
4.1.1. Film Kalınlığının Büyütülen LiCoO ₂ İnce Filmlerin Özelliklerine Etkisi	24

4.1.1.1. Film Kalınlığının 20 W Plazma Gücünde Büyütülen LiCoO ₂ İnce Filmlerin Özelliklerine Etkisi	24
4.1.1.2. Film Kalınlığının 40 W Plazma Gücünde Büyütülen LiCoO ₂ İnce Filmlerin Özelliklerine Etkisi	28
4.1.1.3. Film Kalınlığının 80 W Plazma Gücünde Büyütülen LiCoO ₂ İnce Filmlerin Özelliklerine Etkisi	35
4.1.1.4. Film Kalınlığının 120 W Plazma Gücünde Büyütülen LiCoO ₂ İnce Filmlerin Özelliklerine Etkisi	39
4.1.1.5. Film Kalınlığının 120 W Plazma Gücünde Argon ve Oksijen Çalışma Basıncında Büyütülen LiCoO ₂ İnce Filmlerin Özelliklerine Etkisi	47
4.1.2. Oksijen Kısmi Basıncının Büyütülen LiCoO ₂ İnce Filmlerin Özelliklerine Etkisi	51
4.1.3. Alttaş Sıcaklığının Büyütülen LiCoO ₂ İnce Filmlerin Özelliklerine Etkisi...	55
5. SONUÇLAR, YORUM VE TARTIŞMA	60
6. REFERANSLAR.....	71

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Elektrokromizmin bazı uygulamaları a) elektronik kontrol özelliği olan mimari cam, b) Prototip elektrokromik cam.	5
Şekil 2.1. 5 farklı katmandan oluşan bir ECD'nin şematik diyagramı [25].	7
Şekil 2.2. LiCoO_2 ' nin bir batarya içindeki konumu ve görevinin şematik gösterimi [52].	11
Şekil 2.3. LiCoO_2 ' nin kristal yapısının şematik gösterimi [21].	12
Şekil 2.4. LiCoO_2 ince filmlerin Li^+ konsantrasyonuna bağlı olarak görünür bölgedeki optik geçirgenliğindeki değişim.	13
Şekil 3.1. Kopartma tekniğinin şematik gösterimi	14
Şekil 3.2. Gelen ışığın malzeme yüzeyindeki davranışının şematik hali.	16
Şekil 3.3. Bir çevrimsel voltametri ölçümünde elde edilen tipik bir CV eğrisi.	21
Şekil 3.4. Tipik bir CA eğrisi.	22
Şekil 4.1. 20 W plazma gücünde büyütülen filmlerin a) optik geçirgenlik ve b) yansıtma spektrumları.	25
Şekil 4.2. 20 W plazma gücünde büyütülen LiCoO_2 ince filmlerin 0,01 M LiClO_4/PC çözeltisi içerisinde a) çevrimsel voltametri ve b) kronoamperometri eğrileri.	27
Şekil 4.3. 40 W plazma gücünde büyütülen filmlerin a) optik geçirgenlik ve b) yansıtma spektrumları.	29
Şekil 4.4. Akım yoğunluğunun uygulanan gerilime göre değişimleri (CV eğrileri)	30
Şekil 4.5. 40 W plazma gücünde farklı sürelerde büyütülen LiCoO_2 ince filmlerin 0,01 M LiClO_4/PC çözeltisi içinde ölçülmüş akım yoğunluğu değerlerinin zamana göre değişimleri	30
Şekil 4.6. LiCoO_2 _5 örneğinin örnek 0,01 M LiClO_4/PC çözeltisi içinde elde edilen CV eğrileri.	32
Şekil 4.7. LiCoO_2 _5 örneğinin örnek 0,01 M LiClO_4/PC çözeltisi içinde 10, 20 ve 30. CV çevrimler sonunda ölçülen kronoamperometri ölçümlerine ait eğriler.	32
Şekil 4.8. Büyütülmüş hali ile elektrokromik olarak renklenen LiCoO_2 _5 kodlu örneğinin renkli ve şeffaf durumlarındaki geçirgenlik spektrumu.	33
Şekil 4.9. LiCoO_2 _5 kodlu örneğinin yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.	34
Şekil 4.10. LiCoO_2 _5 kodlu örnek için alınan AFM görüntüsü.	35

Şekil 4.11. 80 W plazma gücünde farklı sürelerde büyütülen filmlerin a) optik geçirgenlik ve b) yansıtma spektrumları.	36
Şekil 4.12. Farklı sürelerde 80 W plazma gücünde büyütülen LiCoO ₂ ince filmlerin 0,01 M LiClO ₄ /PC çözeltisi içerisindeki çevrimsel voltametri eğrileri.....	37
Şekil 4.13. 80 W plazma gücünde farklı sürelerde büyütülen LiCoO ₂ ince filmlerin 0,01 M LiClO ₄ /PC çözeltisi içinde ölçülmüş akım yoğunluğu değerlerinin zamana göre değişimleri.	38
Şekil 4.14. 120 W plazma gücünde farklı sürelerde büyütülen filmlerin a) optik geçirgenlik ve b) yansıtma spektrumları.	40
Şekil 4.15. Farklı sürelerde 120 W plazma gücünde büyütülen LiCoO ₂ ince filmlerin CV eğrileri.....	41
Şekil 4.16. 120 W plazma gücünde, farklı sürelerde büyütülen LiCoO ₂ ince filmlerin CA eğrileri.....	41
Şekil 4.17. LiCoO ₂ _16 örneğinin örnek 0,01 M LiClO ₄ /PC çözeltisi içinde elde edilen CV eğrileri.....	43
Şekil 4.18. LiCoO ₂ _16 örneğinin örnek 0,01 M LiClO ₄ /PC çözeltisi içinde 10, 20 ve 30. CV çevrimler sonunda elde edilen CA eğrileri.	43
Şekil 4.19. 0,01 M LiClO ₄ /PC çözeltisi içinde elektrokromik olarak renklenmiş LiCoO ₂ _16 örneğinin renkli ve şeffaf durumlarındaki geçirgenlik spektrumu.	44
Şekil 4.20. LiCoO ₂ _16 örneğinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.	45
Şekil 4.21. LiCoO ₂ _16 örneğinin AFM ile alınan yüzey görüntüsü.....	46
Şekil 4.22. LiCoO ₂ _16 örneğinin XRD deseni.....	47
Şekil 4.23. 120 W plazma gücünde kaplama süreleri değiştirilerek hazırlanan filmlerin a)optik geçirgenlik ve b) yansıtma spektrumları.....	48
Şekil 4.24. Farklı sürelerde Argon ve Oksijen ortamında, 120 W plazma gücünde büyütülen LiCoO ₂ ince filmlerin CV eğrileri.....	49
Şekil 4.25. Argon ve Oksijen ortamında, 120 W plazma gücünde, farklı sürelerde büyütülen LiCoO ₂ ince filmlerin CA eğrileri.	50
Şekil 4.26. 40 W plazma gücünde farklı kısmi O ₂ çalışma basınçlarında büyütülen filmlerin a) optik geçirgenlik ve b) yansıtma spektrumları	52
Şekil 4.27. 20 mTorr Ar basıncında, 40 W kopartma gücünde, farklı kısmi kısmi O ₂ basınçlarında büyütülen LiCoO ₂ ince filmlerin CV eğrileri.....	53
Şekil 4.28. 20 mTorr Ar basıncında, 40 W kopartma gücünde, farklı kısmi kısmi O ₂ basınçlarında büyütülen LiCoO ₂ ince filmlerin CA eğrileri.....	54

Şekil 4.29. Alttaş sıcaklıkları değiştirilerek hazırlanan filmlerin optik a) geçirgenlik ve b) yansıtma spektrumları.	56
Şekil 4.30. Farklı alttaş sıcaklıklarında, büyütülen LiCoO_2 ince filmlerin CV eğrileri .	57
Şekil 4.31. Farklı alttaş sıcaklıklarında, büyütülen LiCoO_2 ince filmlere ait CA eğrileri.	58
Şekil 5.1. Kısmi Oksijen Basıncı ve Optik Geçirgenlik İlişkisi.	62



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. En yaygın kullanılan anodik/katodik malzemelerin elektrokromik süreçlerde renklenme durumları [21].	4
Çizelge 4.1. Film kalınlığı değiştirilerek 20 W plazma gücünde hazırlanan filmlerin büyütme parametreleri.	25
Çizelge 4.2. 20 W plazma gücünden büyütülen LiCoO_2 ince filmlerin 0,01 M LiClO_4/PC çözeltisi içinde ölçülmüş akım yoğunluğu değerlerinin zamana göre değişim eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal çevrimler boyunca malzemeye giren/çıkan yük miktarları.	27
Çizelge 4.3. Film kalınlığı değiştirilerek 40 W plazma gücünde hazırlanan filmlerin büyütme parametreleri.	28
Çizelge 4.4. 40 W plazma gücünde farklı sürelerde büyütülen LiCoO_2 ince filmlerin CA eğrilerinden elde edilen film yüzeyine giren/çıkan yük miktarları.	31
Çizelge 4.5. LiCoO_2 _5 kodlu örneğinin örnek 0,01 M LiClO_4/PC çözeltisi içinde 10, 20 ve 30. CV çevrimlerinden sonra ölçülen kronoamperometri ölçümlerine ait eğrilerden hesaplanan giren ve çıkan yük miktarları.	33
Çizelge 4.6. LiCoO_2 _5 kodlu örneğin 350 ve 550 nm dalga boylarındaki optik modülasyonu ve renklenme verimliliği.	33
Çizelge 4.7. 80 W plazma gücünde film kalınlığı değiştirilerek hazırlanan filmlerin büyütme parametreleri ve Stylus Profilometre ölçülen film kalınlıkları	36
Çizelge 4.8. Farklı sürelerde 80 W plazma gücünde büyütülen LiCoO_2 ince filmlerin 0,01 M LiClO_4/PC çözeltisi içinde ölçülmüş akım yoğunluğu değerlerinin zamana göre değişim eğrilerinden elde edilen giren/çıkan yük miktarları.	38
Çizelge 4.9. 120 W plazma gücünde film kalınlığı değiştirilerek hazırlanan filmlerin büyütme parametreleri ve Stylus Profilometre ile ölçülen film kalınlıkları.	39
Çizelge 4.10. Farklı sürelerde 120 W plazma gücünde büyütülen LiCoO_2 ince filmlerin 0,01 M LiClO_4/PC çözeltisi içinde ölçülmüş CA eğrilerinden elde edilen filmlere giren/çıkan yük miktarları.	42
Çizelge 4.11. LiCoO_2 _16 örneğinin 10, 20 ve 30. CV çevrimler sonunda ölçülen CA eğrilerden hesaplanan filme giren ve çıkan yük miktarları.	44

Çizelge 4.12. LiCoO ₂ _16 örneğın 550 ve 850 nm dalga boyunda optik modülasyonu ve renklenme verimliliğı.	44
Çizelge 4.13. 120 W plazma gücünde kaplama süreleri değıştirilerek hazırlanan filmlerin büyütme parametreleri ve 550 nm dalga boyunda filmlerin optik geçirgenlikleri.....	47
Çizelge 4.14. Argon ve Oksijen ortamında, 120 W plazma gücünde, farklı sürelerde büyütölen LiCoO ₂ ince filmlerin CA eğrilerinden elde edilen filme giren/çıkan yük miktarları.....	50
Çizelge 4.15. 40 W plazma gücünde Oksijen kısmi basıncı değıştirilerek hazırlanan filmlerin büyütme parametreleri ve filmlerin 550 nm dalga boyunda optik geçirgenlikleri.....	51
Çizelge 4.16. 20 mTorr Ar basıncında, 40 W kopartma gücünde, farklı kısmi kısmi O ₂ basınçlarında büyütölen LiCoO ₂ ince filmlerin CA eğrilerinden elde edilen filmlere giren/çıkan yük miktarları.....	54
Çizelge 4.17. Alttaş sıcaklıkları değıştirilerek hazırlanan filmlerin büyütme parametreleri ve 550 nm dalga boyunda filmlerin optik geçirgenlikleri.....	55
Çizelge 4.18. Farklı alttaş sıcaklıklarında, 40 W plazma gücünde büyütölen LiCoO ₂ ince filmlerin CA eğrilerinden elde edilen filmlere giren/çıkan yük miktarları.....	58
Çizelge 5.1. Optik geçirgenlik yüzdelerinin en yüksek olduğı LiCoO ₂ ince filmler....	64
Çizelge 5.2. Optik yansıtırma yüzdelerinin en yüksek olduğı LiCoO ₂ ince filmler.	64
Çizelge 5.3. Giren ve çıkan toplam yük miktarlarının en çok olduğı LiCoO ₂ film örnekleri.....	69

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

n	Kırma İndisi
k	Sönüm Sabiti
d	Film Kalınlığı
α	Soğurma Sabiti
E_g	Optik Bant Aralığı

Kısaltmalar

EC	Elektrokromik
ECD	Elektrokromik Cihaz (Aygıt)
ΔT	Optik Modülasyon
CE	Renklenme Verimi
OD	Optik Yoğunluk
CV	Çevrimsel Voltametri
CA	Kronoamperometri
Qa	Anodik Yük
Qc	Katodik Yük
RT	Oda Sıcaklığı
RF	Radyo Frekansı
XRD	X-Işını Kırınımı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
ITO	İndiyum Kalay Oksit

1. GİRİŞ

Geçmişten günümüze kadar insanlık ateşi, ilk olarak yeme ihtiyacını gidermek daha sonrada bulunduğu ortamı ısıtmak amacı ile kullanmaya başlamıştır. Bu amaç doğrultusunda yıllar geçtikte petrol ve kömür gibi fosil temelli yakıtlar temel enerji kaynaklarına dönüşmüşlerdir [1]. Dünya nüfusunun her yıl katlanarak artması ile birlikte, günümüzde bu tür fosil temelli enerji kaynakları dünya çapında en çok kullanılan enerji türü olmuştur. Bu tip yakıtların kullanımı ile küresel ısınma, ozon tabakasının incilmesi hatta delinmesi, çevresel atık ve kirlilikler gibi birçok sorun ortaya çıkmaktadır. Yaşadığımız gezegenin devamlılığı için, alternatif ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelimler başlamıştır [2]. Gün geçtikçe alternatif enerji tabanlı teknolojilere duyulan ilgi artmıştır. Amerika’ da yapılan bir çalışmada, sadece binalarda kullanılan toplam enerjinin % 30’ unun pencere camlarından bir kayıp olduğu tespit edilmiştir. Söz konusu enerji kaybının önlenmesi için, alternatif enerji tabanlı teknolojilerden yararlanılması gerekmektedir [3].

Bahsedilen bu kaybın temelinde, binalarda kullanılan camların iç ve dış çevre arasında tam bir koruma sağlayamadığından kaynaklı; ısı alışverişine dayanan enerji kayıpları yatmaktadır. Bu kaybın önüne geçebilmek için, binaların pencerelerinde akıllı camlar kullanılmalıdır [4]. Akıllı camlar, bir dış uyaran etkisinde optik ve ısı mekanizması özelliklerini değiştirebilen yeni teknolojik ürünlerdir. Akıllı cam teknolojileri sayesinde, enerji kaybında düşüşlerin olacağı ve böylece milyar dolar mertebelerinde maddi kazanç sağlanabileceği öngörülmüştür. Geleneksel bina camları yerine kullanabilen, akıllı camların, estetik olarak geleneksel camlardan farkı yoktur. Akıllı camlar, yüksek ısı yalıtımı özellikleri yanında, bulunduğu ortamı güneşten gelen bazı zararlı ışıklardan da korumaktadır. Akıllı camların sahip olduğu özellikler sayesinde hem ısınma, hem de aydınlatmaya harcanan bütçelerin düşürülmesini sağlamaktadır [3-7].

Dünyada hızla artan insan popülasyonu ve gelişen teknolojiler nedeniyle mevcut olan enerji kaynaklarımız hızla tükenmektedir. Söz konusu bu enerji kaynaklarının başında fosil yakıtlar gelmektedir. Fosil yakıtların artan hava kirliliği, sera gazı etkisi, küresel ısınma gibi çevreye verdiği zararlar insanoğlunun varlığını tehdit etmektedir. Bu nedenle bilim insanları alternatif enerji kaynakları arayışına yönelmiş ve çevreyi kirliletmeyen, sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji kaynakları konularındaki

araştırmalarını arttırmışlardır. Kullanılan enerjinin daha tasarruflu ve etkin kullanımı ile ilgili çalışmalar yürütülmektedir [8-10].

Enerji kaynaklarının verimli kullanımına ait teknolojiler içerisinde, “Akıllı Malzemeler” terimi günlük hayatımıza dahi çok yaygın olarak girmiştir. Bu bağlamda son yıllarda özellikle çok gelişmiş lkeler “Kromik Malzemeler” üzerinde bilimsel araştırma-geliştirme projelerine çok yüksek bütçeli yatırımlar yapmaya başlamışlardır. Kromik malzemeler binaların pencere sistemlerindeki, araba ve uçak camlarındaki çok çeşitli uygulamaları ile günlük hayatımızda yer almaya başlamıştır. Kromizm, Yunanca “chroma” renk anlamına gelen sözcükten türemiş bir terimdir. Kromik malzemeler ışık, sıcaklık, basınç, elektrik alan, manyetik alan ve pH değişimi gibi bir dış etki ile optik özellikleri değişebilen malzemelerdir. Optik zelliklerin değişimi bu malzemelerin optik geçirgenlik, yansıtma ve soğurma özelliklerindeki değişimlerin bir sonucudur [11-13].

Güneşten gelen ışınların veya ortamda bulunan ışığın etkisi ile optik özellikleri kendiliğinden değişen malzemeler fotokromik malzemeler olarak bilinirler. Sıcaklık değişimi ile renk değiştirebilen malzemeler termokromik, basınçla renk değiştirebilen malzemeler piezokromik, uygulanan elektrik alanla renk değiştiren malzemeler elektrokromik, manyetik alanla renk değiştirebilen malzemeler ise manyetokromik malzemeler olarak adlandırılırlar [14-16].

Elektrokromik malzemeler, pencere sistemlerinde, kara ve hava taşıtlarının camlarında, taşınabilir ekranlarda, savunma sanayi ve hava-uzay çalışmalarında kullanım potansiyeline sahiptir. Elektrokromik malzemeler, malzeme üzerine uygulanan bir gerilim ile optik özelliklerinin değiştirilerek tersinir, renklenme/şeffaflaşma süreçlerinin elde edilebildiği malzemelerdir [15-16].

Elektrokromik malzemeler akıllı camlar, aynalar, bazı kaplamalar ve sensörlerde kullanılabilmektedir. Ticari pazar payının en büyük elemanı akıllı camlardır. Akıllı camlar, camlar üzerine kaplanan 5-6 katmandan oluşan, binalarda kullanılan enerjinin % 40 oranında tasarruf sağlayacağı öngörülen uygulamaları içermektedir. Bu uygulamalar da genellikle elektrokromik ve düşük yayıcı kaplamalar birlikte kullanılmaktadır [13, 17-19].

Elektrokromizm, potansiyel fark uygulanan bir malzemenin tersinir olarak renk değiştirmesidir. Elektrokromizm’in tarihçesi 1700’ l yıllara kadar dayanır. O yıllarda Johann Jacob Diesbach’ın yapmış olduğu “Prusya Mavisi” olarak adlandırılan pigment sentezi, elektrokromizmin ilk örneğidir. 1961’ de ise, John R. Platt, The Journal of

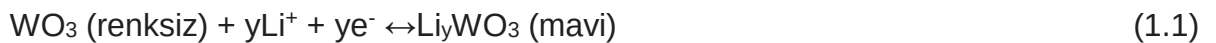
Chemical Physics dergisinde elektrokromik renk değiştirmenin mekanizmalarını açıklayan teorik çalışmalarını yayınlamıştır. Tungsten, Krom, Kobalt, Vanadyum gibi geçiş metallerinin oksitlerine küçük yarıçaplı, yüksek mobiliteye sahip Hidrojen (H), Lityum (Li), Sodyum (Na) gibi alkali metallerin bir elektrik alan altında girişi (interkalasyonu) sağlandığında, söz konusu malzemelerde elektrokromizm olayı gözlenir. Oluşan renk değişimleri, kullanılan malzemelerin karakteristik özelliklerine doğrudan bağlıdır. En yaygın olarak kullanılan elektrokromik malzemeler nikel oksit, tungsten oksit, titanyum oksit, vanadyum oksit, krom oksit ve kobalt oksittir. İyon girişi ile renklenen malzemeler katodik, iyon çıkışı ile renklenen malzemeler ise anodik malzemeler olarak isimlendirilirler [14-16,19, 20].

Elektrokromik (EC) malzemelerin avantajları şu şekilde sıralanabilir:

- Malzemeler zerine uygulanan elektriksel potansiyel değerleri düşüktür (1-5V).
- 12-48 saate kadar uzayabilen hafıza özelliği gösterebilirler. Dolayısı ile sürekli g uygulanmasını gerektirmezler.
- Yansıtıcı elektrokromik uygulamalarında kullanılan yapılar ayna gibi yansıtma özelliği gösterebilirler.

Özellikle mimari camlarda kullanılan elektrokromik kaplamaların şeffaf durumlarında % 50-70, renkli durumlarında ise % 10 - 25 aralığında optik geçirgenlik göstermesi hedeflenmektedir.

En yaygın olarak kullanılan katodik malzemelerden biri olan WO₃ için, Li⁺ iyonlarının renklenme sırasında malzeme içine girişi Eşitlik 1.1 ile verilmektedir.



Çizelge 1.1' de en yaygın olarak kullanılan katodik ve anodik elektrokromik malzemeler ile bu malzemelerin şeffaf ve renkli durumları için genellikle gözlemlenen renk değişimleri verilmiştir.

Çizelge 1.1. En yaygın kullanılan anodik/katodik malzemelerin elektrokromik süreçlerde renklenme durumları [21].

Elektrokromik olarak renklenme	Metal Oksit	Renksiz Hali	Renkli Hali
Anodik	Nb_2O_5	Şeffaf	Kahverengi
	TiO_2	Şeffaf	Mavi
	V_2O_5	Şeffaf	Kahverengi/Yeşil
	NiO	Şeffaf	Kahverengi
Katodik	$Ir(OH)_3$	Şeffaf	Mavi-Siyah
	WO_3	Şeffaf/Açık Mavi	Koyu Mavi
	RhO_2	Açık Sarı	Koyu Yeşil
	CoO_2	Kırmızı	Gri-Siyah
	$Cu(OH)_2$	Şeffaf	Koyu kahverengi

Geçmişte elektrokromik malzemeler ve aygıtlar birçok kez incelenmiştir. 1993 yılına kadar elektrokromik malzemeler ve elektrokromik aygıtlar (Electrochromic Devices (ECD)) üzerine yapılmış pek çok değerli çalışma, Granqvist'in yazmış olduğu kitapta özetlenmiştir ve bu çalışmalar şimdiye kadar çok sayıda atıf almıştır [22].

Aygıt temelli çalışmalar özellikle 2002 yılından itibaren ivme kazanmıştır. Elektrokromik ince filmler genellikle termal buharlaştırma, lazerli biriktirme, kopartma, elektro-biriktirme, sol jel gibi yöntemler kullanılarak büyütülmektedirler [23].

Chromogenics, Magna Donnelly, Murakami-Kaimedo, Nikon gibi firmalar çok kısa sürelerde uygulanan gerilim ile renklenen ve şeffaflaşan yani cevap süresi çok kısa olan elektrokromik camlar üretmek için çalışmaktadırlar. Elektrokromik camlar, en çok arabaların camlarında ve aynalarında, motosiklet kasklarında, uçak camlarında ve günlük hayatımızda kullandığımız bilgisayar, cep telefonu gibi cihazların ekranlarında kullanılmaktadır. Şekil 1.1' de bazı uygulamaların fotoğrafları görülmektedir [13].



Şekil 1.1 Elektrokromizmin bazı uygulamaları a) elektronik kontrol özelliği olan mimari cam, b) Prototip elektrokromik cam.

Tungsten oksit malzemesinin elektrokromik olarak renklendiğinin bulunmasından sonra, kobalt oksit ve nikel oksit malzemelerinin optik, yapısal ve elektrokromik özellikleri araştırılmaya başlanmıştır. Bu araştırmanın altında yatan asıl sebep, çalışılan bu oksit malzemelerin elektrokromik cihazlarda karşıt elektrot olmaya ne kadar uygun olup olmadıklarıdır. Kobalt oksit malzemesinin, katıhal elektrokromik cihazlarda çalışırken düşük iyon interkalasyonu ve düşük şarj kapasitesi gösterdiği rapor edilmiştir. Rombohedral kristal sistemine sahip kobalt oksitin, bu özelliklerini iyileştirmek amacıyla, kobalt oksitin yapısına kübik kristal sistemine sahip Li^+ iyonları katılanmıştır. Bu katılanma sonucunda, iyon interkalasyonunda daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. LiCoO_2 , yeniden sarj edilebilir bataryalarda kullanılan bir katot malzemedir. Bu nedenle literatürde batarya uygulamalarında kullanılan LiCoO_2 ' in elektrokimyasal özellikleri çok iyi bilinmektedir. LiCoO_2 , yıllar içinde bilim insanlarının çokça ilgisini çeken bir malzeme olmuştur. Bu malzemenin, düşük maliyetli olmasına rağmen elektrokimyasal süreçlerde yüksek verim elde edilebilmesi insanları bu malzeme ile ilgili çalışmaya teşvik etmiştir. Ayrıca yüksek termodinamik kararlılığı sayesinde, kimyasal yollarla görece düşük sıcaklıklarda elde edilmesi daha kolaydır. Elektrokimyasal potansiyeli oldukça yüksek olan bu malzeme, ince film bataryalarda kullanabilmek amacı ile ince film formunda büyütülmeye başlanmıştır [32-40]. Daha sonraki araştırmalarda katıhal elektrokromik cihazlara uygunluğu test edilmiştir. LiCoO_2 ince filmler, sprey piroliz, atlamalı lazer, sol-jel ve reaktif kopartma teknikleri ile büyütülebileceği görülmüştür. Farklı yöntemlerle elde edilen bu filmlerin elektrokimyasal özellikleri incelendiğinde, büyütme parametrelerinin elektrokimyasal

özellikleri üzerinde çok büyük bir etkisi olduğu görülmüştür. Aynı zamanda sol-gel ve piroliz gibi kimyasal yöntemlerde elde edilen filmlerin yüzey boyunca tam olarak homojen olmadığı ve stokiometrik oranlarının kararsız olduğu tespit edilmiştir [24, 38]. Kopartma yöntemi ile büyütülen bu filmlerin özelliklerinin, kopartma parametrelerine bağlılığı literatürde eksik kalan ve araştırılmaya çok açık olan bir bölümdür. Bu tez çalışmasında, reaktif ve reaktif olmayan kopartma yöntemleri ile büyütülen LiCoO_2 ince filmlerin optik, elektrokromik ve yapısal özelliklerine, film kalınlığı, gaz çalışma basınç miktarı, kopartma gücü ve alttaş sıcaklığı gibi kopartma parametrelerinin nasıl etki ettiği araştırılması amaçlanmıştır.



2. GENEL BİLGİLER

2.1. Elektrokromik Aygıtlar

Elektrokromik aygıtlar yarım hücre ve tam hücre olmak üzere iki temel konfigürasyona sahiptir. Yarım hücre, elektrokromik bir katmanın özelliklerini incelemek amacıyla kullanılan konfigürasyondur.

Elektrokromik aygıtlar iki yarım hücreden meydana gelmektedir. Dolayısıyla bir elektrokromik cihazda iki adet elektrot bulunması gereklidir. Bahsi geçen iki elektrot renklenme ve şeffaflaşma sırasında birbirlerini tamamlayıcı olarak çalışırlar. Bu tamamlayıcı çalışma yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının birbirini takip etmesi ile oluşur. Elektrotlardan birinde yükseltgenme reaksiyonları gerçekleşirken, bir diğerinde indirgenme tepkimeleri gerçekleşir böylece renklenme/şeffaflaşma süreçleri gözlenir. Renklenme/şeffaflaşma olayı, elektrokromik tabakalara giren ve çıkan yüklerin bir sonucudur [24]. Şekil 2.1' de tam konfigürasyon beş farklı katmandan oluşan bir ECD'nin şematik diyagramı görülmektedir.



Şekil 2.1. 5 farklı katmandan oluşan bir ECD'nin şematik diyagramı [25].

Elektrokromik cihazlar, bir alttaş üzerinde çok katlı film büyütülerek oluşturulabileceği gibi iki şeffaf alttaş arasında büyütülen ince film tabakaları ile de elde hazırlanabilir. İki alttaş kullanılarak hazırlanan cihazlar lamine yapılar olarak adlandırılır [26].

Genellikle beş tabakadan oluşan elektrokromik cihazların en orta tabakasında optik olarak şeffaf ve iyon iletimi sağlayan bir tabaka bulunmaktadır. İyon iletken tabakanın yanlarında ise, cihazı renklendirmeye yarayan katodik ve anodik tabakalar mevcuttur.

Bahsi geçen bu üçlü tabaka yapısı elektriksel iletkenliği sağlayan şeffaf-iletken tabakaların aralarına konumlandırılmıştır.

Alttaşların üzerine kaplanan şeffaf iletken tabaka, elektrokromik cihaz üzerine dış potansiyelin uygulanmasını sağlar. Tipik olarak şeffaf iletken tabakalar kalay oksit katkılı indiyum oksit (ITO) filmler veya flor katkılı indiyum oksit (FTO) filmler olarak seçilirler. Ayrıca bu iletken tabakaların yüzey dirençleri düşük olmalıdır. Şeffaf iletken tabakalar, cihazın renklenme/şeffaflaşma süreçlerinde optik olarak şeffaf kalmalı, renklenmeye katkı sağlamamalıdır. Böylece elektriksel iletkenlik daha başarılı gerçekleşir [27].

Bir elektrokromik cihazda renklenme/şeffaflaşma süreçlerinin meydana geldiği yer elektrokromik tabakalardır. Elektrokromik tabakalar, tabakaya giren veya çıkan iyonlar ile renklenirler. Bu tabakada bir iyon çıkışı gerçekleştiğinde bir renklenme gözüküyorsa böyle malzemeler anodik, bu tabakaya iyon girişi ile bir renklenme oluşuyorsa bu malzemeler katodik olarak adlandırılır [22]. En çok bilinen elektrokromik malzemeler geçiş metallerinin oksitleridir. Geçiş metallerinin oksitlerine ek olarak, bazı polimerler (Prusya mavisi ve vialogen gibi) elektrokromik tabakalar olarak da kullanılır. Malzemenin kristal yapısı, gözenekliliği, tanecik boyutu, yapı kusurları gibi özellikleri kaplamanın elektrokromik performansını etkilemektedir [28].

İyon iletken tabaka, bir elektrokromik cihazda bulunan iyon yönünden zengin ve iyonların hareketini sağlayan bir katmandır. İyon iletken tabaka, iyonların serbestçe hareket etmesini sağlayan bir malzeme olarak seçilmelidir. İyonların da elektrokromik tabakanın içine girecek kadar küçük olması gereklidir. Bu nedenle, H^+ ve Li^+ gibi küçük bir iyon çapına sahip iyonlar tercih edilir. İyon iletken tabaka sıvı, jel veya katı formda olabilir. İyon iletkenliği yüksek olan malzemeler seçilirse renklenme/şeffaflaşma süreçlerinin daha hızlı olması sağlanır. Ayrıca bu katmanlar elektronlar için bir bariyer etkisi görmektedirler ve elektronların cihaz içinde dağılıp, kısa devre yapmasını engellemektedirler [29].

Elektrokromik cihazlar küçük gerilimler altında renk değişimi gösteren yeni nesil teknolojik ürünler olduğundan, bu tür cihazlardaki renklenme süreci tamamen cihaz içindeki iyonların ve elektronların cihazın içinde bulunan katmanları arasında veya sıvı elektrolit ile aralarında oluşan hareketlerin bir sonucudur. Bir cihaz durağan durumda

iken iyonların genelde bulundukları yerler iyon iletimi sağlayan tabaka veya asıl renklenmenin görüldüğü elektrokromik tabakadır.

Renklenme süreci bir elektrokromik cihazın şeffaf iletken katmanlarına uygulanan gerilimler sonucunda oluşan elektrik alan ile başlar. İyonlar, elektrik alanın yönünde hareket ederken, elektronlar tam tersi yönde hareket ederler. Elektronlar, elektrik alanın etkisi ile yükçe pozitif duruma geçen iletken tabakadan, yine negatif yüklerle yüklenmiş iletken tabakaya hareket ederler. Bahsi geçen bu iyonlar ve elektronlar elektrokromik tabakada karşılaştıklarında renklenme/şeffaflaşma denilen süreçler başlamış olur [13, 22, 24].

2.2. Elektrokromik Cihazları Karşılaştırmada Kullanılan Parametreler

Elektrokromik cihazları birbiri ile karşılaştırırken veya bir cihazı kendi içinde değerlendirirken bazı parametreler temel alınır.

İlk olarak değerlendirilmesi gereken parametre, elektrokromik malzemelerin **optik modülasyonu**dur ve ΔT ile gösterilir. Bir elektrokromik cihazın renklenme/şeffaflaşma süreçlerindeki optik geçirgenlik farkından elde edilir. Cihaz şeffaflaştığında ölçülen optik yüzde geçirgenlik değeri T_b ile ve cihaz renklendiğinde ölçülen optik yüzde geçirgenlik değeri ise T_c ile verilir. Bu değer belli dalga boyları için veya spektrumlar için hesaplanabilir.

$$\Delta T = T_b - T_c \quad (2.1)$$

Optik yoğunluk $\Delta OD(\lambda)$ ile verilir, renklenme/şeffaflaşma süreçlerinde belli bir dalga boyunda ölçülen optik geçirgenlik değerlerinin oranlarının logaritması alınarak bulunur.

$$\Delta OD(\lambda) = \log [T_b(\lambda)/T_c(\lambda)] \quad (2.2)$$

Renklenme verimi, $CE(\lambda)$ olarak verilir. Optik yoğunluğun, cihaz içindeki birim iyon değişim miktarına göre optik yoğunluğun nasıl değiştiğini gösteren bir parametredir.

$$CE(\lambda) = \Delta OD/\Delta Q \quad (2.3)$$

Bir elektrokromik cihazın renklenme/şeffaflaşma sürecine **elektrokromik çevrim** denir. **Çevrim sayısı** ise, bir elektrokromik cihazın kaç kere renklenme/şeffaflaşma süreci geçirdiğini gösteren bir parametredir. Çevrim sayısı, bir elektrokromik cihazın ne kadar ömrü olduğunu değerlendirmede kullanılır. **Çevrim ömrü**, elektrokromik

cihazların kaç çevrim sonunda bozulmadan kaldığını göstermektedir. Bir cihazın, yüksek çevrim ömürlü olması istenen bir özelliktir.

Bir elektrokromik cihazın, renksiz durumdan, renkli duruma geçmesi ya da renkli durumdan renksiz duruma geçmesi için gereken zamana **cevap verme zamanı** denir. Söz konusu iki durum için oluşan cevap süreleri birbirlerine eşit olmayabilir. Çünkü bir elektrokromik cihaza giren ve çıkan iyonların hızları birbirlerine eşit değildir. Cevap verme süresi, **anahtarlanma süresi** olarak adlandırılır. Bu süre, cihaza uygulanan gerilimin büyüklüğüne, iyonların büyüklüğüne, elektrolitin molaritesine, kaplama kalınlığına ve iyon iletkenliğine bağlıdır.

Bir elektrokromik cihazın renklendiği veya şeffaflaştığı durumlarda, optik özelliklerini değiştirmeden kararlı kalmasına hafıza etkisi denir. Mimari camlarda kullanılan camlarda hafıza etkisinin yüksek olması hedeflenmektedir. Bu sayede enerji tasarrufu da sağlanır [22, 24, 30].

2.3. LiCoO₂ İnce Filmlere Giriş

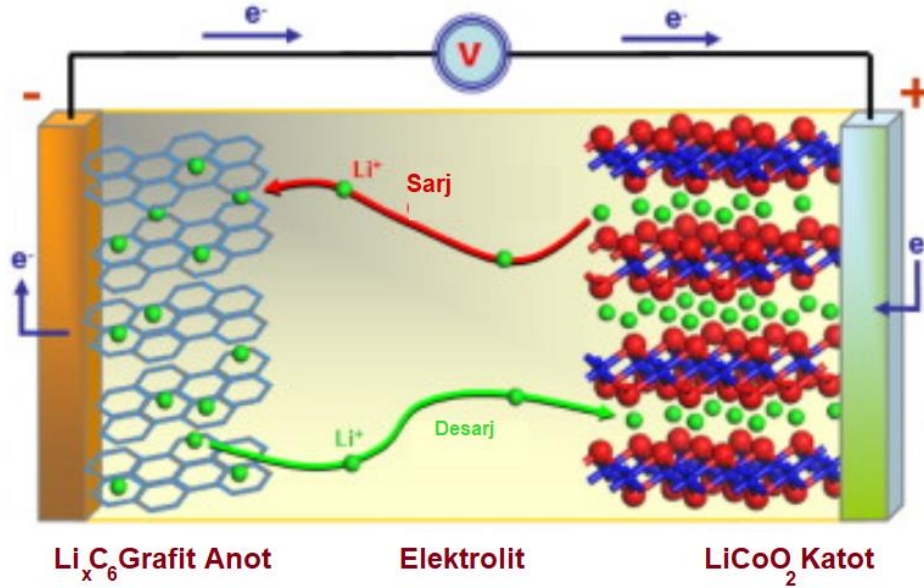
Alternatif enerji teknolojileri arasında son dönemde en popüler olan konulardan birisi yeniden şarj edilebilen bataryalardır. Yeniden şarj edilebilen lityum katkılı bataryalarda genellikle LiCoO₂, LiNiO₂, LiMnO₂ gibi katot malzemeleri kullanılmaktadır. Kobalt oksit, anodik elektrokromik bir malzeme olması nedeni ile elektrokromik aygıtlarda karşıt elektrot olarak kullanımı mümkün olan bir malzemedir. Kobalt oksitin, elektrokromik özelliklerini geliştirmek için Li⁺ iyonları farklı metotlarla malzeme içerisine katılanmıştır. LiCoO₂ bütün solar spektrumda oldukça şeffaftır [21,31].

Tekrar tekrar kullanılabilen şarj edilebilir bataryalarda katot malzemesi olarak sıkça LiCoO₂ kullanılır. Bu tip katoda sahip bataryalar uzun ömürlü, yüksek enerji kapasiteli ve yüksek kararlıdırlar. Bir katot malzemesi seçilirken aşağıda verilen özelliklere sahip olması istenmektedir:

- Molekül ağırlığının düşük olması,
- Yüksek tepkime enerjisi,
- Lityumun hızlı reaksiyona katılması,
- Şarj-desarj'ın çift taraflı olması,
- İletkenliğin yüksek olması,
- Katot yapısının oluşan tepkimeler sonucunda hızlıca değişmemesi,

- Batarya içinde iletkenliği sağlayan sıvıda çözünmemesi,
- Ucuz, hızlı ve kolay elde edilmesi.

LiCoO_2 katot malzemesi olarak bir batarya içinde ilk kez 1990 yılında Sony Energytec firması tarafından kullanılmıştır. Katot malzemesi olarak çok iyi özelliklerinden dolayı LiCoO_2 'nin elektrokimyasal özellikleri ayrıntılı olarak incelenmektedir [32-35]. Şekil 2.2' de LiCoO_2 ' in bir batarya içindeki görevi şematik olarak gösterilmiştir.

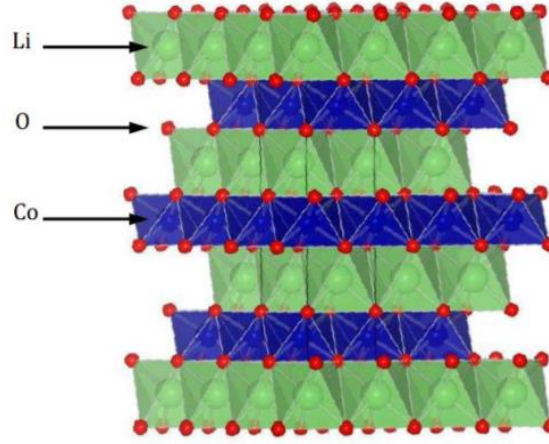


Şekil 2.2. LiCoO_2 ' nin bir batarya içindeki konumu ve görevinin şematik gösterimi [52].

LiCoO_2 ince filmler 100 x 100 x 20 mikrometre ölçülerine sahip mikrobatoryalarda kullanılarak uzun ömürlü sensörlerde, kimlik kartlarında, hava-uzay (aerospace) teknolojisi gibi birçok uygulamalarda güç desteği sağlamaktadırlar. Bu tür boyutları küçültülmüş aygıtlarda, silikon bir çip üzerine buhar biriktirme yöntemleri ile doğrudan transfer edilen bu bataryalar aygıtların hemen yanına yerleştirilerek aygıtı çalıştırmaya yarayacak olan gücün teminini sağlarlar. Bu tür bataryalar genellikle Li anodundan, LiPON elektrotundan ve LiCoO_2 katodundan oluşur [36].

LiCoO_2 tabakalı bir yapıya sahiptir. Tabakalı yapısı sayesinde lityum iyonları kolaylıkla yapıya nüfuz edebilmektedirler. LiCoO_2 ilk bulunan katot malzemelerinden olup, hala özellikleri geliştirilip sanayi ve endüstride kullanılmaktadır. Şekil 2.3' de görüldüğü gibi LiCoO_2 rombohedral ($\alpha\text{-NaFeO}_2$) kristal sisteminde R3-m uzay grubuna sahiptir. Hücre parametreleri $a=b=2,815 \text{ \AA}$ ve $c=14,05 \text{ \AA}$ 'dır. LiCoO_2 malzemesinin en büyük sorunu zaman geçtikçe elektrokimyasal performansındaki kayıptır. Bu kaybın nedeni, birim

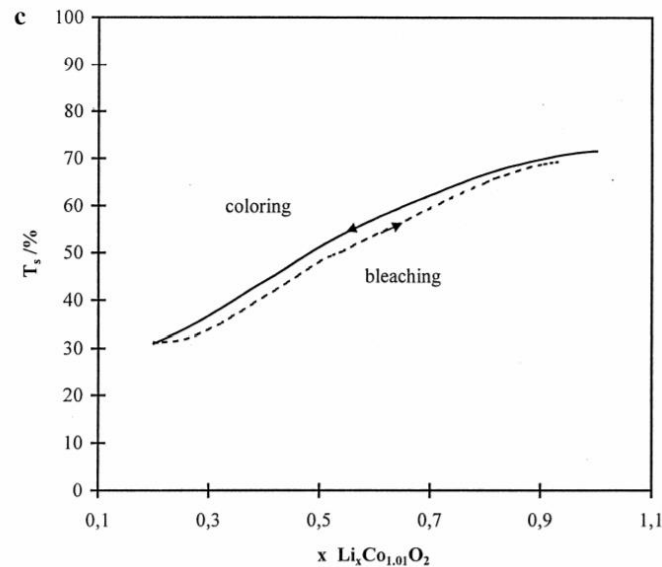
hücresinin kristal sisteminin değişmesidir. Zamanla tabakalar arasında artan Lityum konsantrasyonu ile c örgü parametresi büyür ve kristal sistemi monoklinik kristal yapısına dönüşür, böylece batarya işlevini yerine getirememeye başlar, performansı kaybı oluşur [21, 31, 37-41].



Şekil 2.3. LiCoO₂' nin kristal yapısının şematik gösterimi [21].

LiCoO₂ katılar elektronik bant sınıflandırmasına göre yarıiletken bir özellik gösterirler. Fakat yapıda artan Li⁺ konsantrasyonu ile birlikte metal/iletken faza geçiş gözlenmektedir.

Franc Svegli ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada LiCoO₂'in optik ve elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmada, Li⁺ konsantrasyonu değişimi ile örneklerin optik geçirgenliğinin değişimi gözlenmiştir. Şekil 2.4' de Li⁺ konsantrasyonuna bağlı olarak optik geçirgenlikteki değişim gösterilmiştir. Yapıdaki Li⁺ konsantrasyonu arttıkça filmler şeffaflaşmış ve optik geçirgenlikleri % 73' lere kadar ulaşılmıştır [38].



Şekil 2.4. LiCoO_2 ince filmlerin Li^+ konsantrasyonuna bağılı olarak görünür bölgedeki optik geçirgenliğindeki değışim.

Başka bir çalışmada, reaktif kopartma tekniğı ile hazırlanan LiCoO_2 ince filmlerin büyütölmesi sırasında oksijen gazının ortamdaki miktarı arttırıldığında, filmlerin yüzey pürüzlölüğünün arttığı, atomik kuvvet mikroskopu (AFM) ölçümleri ile tespit edilmiştir. Söz konusu örnekler için LiCoO_2 'nin LiNiO gibi anodik renklendiğı görölmüştür, fakat bu renklenmenin daha zayıf olduğı dile getirilmiştir. LiCoO_2 'nin de tam konfigürasyona sahip bir ECD' de LiNiO gibi WO_3 ile birlikte karşıt elektrot olarak kullanılabileceğı öne sürölmüştür. LiCoO_2 ince filmlerin renklenebildiğı fakat büyütölmüş haldeki şeffaflığından daha geçirgen hale geçemediğı söylenmiştir. Bunun sebebi, Li^+ iyonlarının malzemeyi terkettikten sonra Li^+ iyonlarından kalan boşlukların Kobalt atomları tarafından işgal etmesi yüzünden olduğunu belirlenmiştir [42].

LiCoO_2 ince filmler farklı şekillerde hazırlanabilirler. RF magnetron kopartma, sol-jel, daldırmalı ve döndürmeli kaplama, elektrokimyasal biriktirme, kimyasal buhar biriktirme, piroliz ile püskürtme bunlardan bazılarıdır.

Bu çalışmada kapsamında LiCoO_2 ince filmler RF Magnetron Kopartma tekniğı kullanılarak büyütölmüş ve özellikleri incelenmiştir.

3. LiCoO₂ İNCE FİMLERİNİN HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

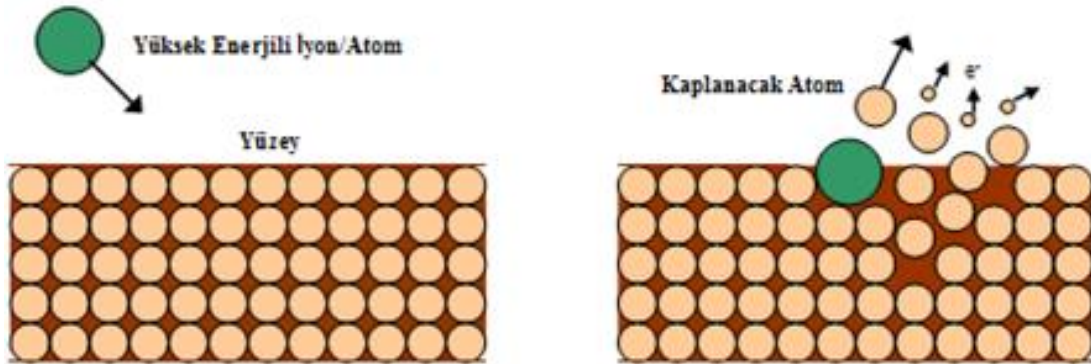
LiCoO₂ ince filmler, Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü İnce Film Hazırlama ve Karakterizasyon Laboratuvar'ında bulunan RF Magnetron Kopartma sistemi kullanılarak hazırlanmıştır.

Film örnekleri, % 99,98 saflıkta katı LiCoO₂ hedef kullanılarak, hem reaktif hem de reaktif olmayan yöntemlerle büyütülmüştür. Film büyütme işlemi sırasında, kopartma gazı olarak Argon, reaktif gaz olarak Oksijen gazı kullanılmıştır. Argon kısmi basıncına, Argon/Oksijen gazı oranına ve toplam kopartma basıncına bağlı olarak büyütülen filmlerin optik, yapısal ve elektrokromik özellikleri incelenmiştir.

3.1. LiCoO₂ İnce Filmlerin Hazırlanması

İnce film hazırlama teknikleri fiziksel buhar biriktirme yöntemleri ve kimyasal buhar biriktirme yöntemleri olarak iki ana başlık altında toplanabilir. Kimyasal buhar biriktirme yöntemleri, genel olarak çok yüksek sıcaklıklarda kimyasal parçalanmayı temel alır. Bu tür biriktirmelerde genellikle kompleks kimyasal tepkimeler ve zehirli gazlar oluşmaktadır [59].

Fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinde ise, bir kaynaktan kopan/kopartılan atomları kontrollü olarak bir alttaş üzerinde biriktirilirler. Kopartma yöntemi, ısı buharlaştırma, lazerli biriktirme, epitaksiyel büyütme teknikleri fiziksel buhar biriktirme tekniklerindendir [43].



Şekil 3.1. Kopartma tekniğinin şematik gösterimi.

Kopartma tekniği bir vakum ortamında iyonlaştırılmış soygaz atomlarının bir hedef malzemeye bombardımanı sonucunda hedef malzemeden kopartılan atomların, bir yüzeyde biriktirilmesiğir. Bu yöntemle, bir kalınlık monitörü yardımı ile istenilen kalınlıklarda ince film üretimi yapılabilmektedir. Kopartma yönteminde doğru akım ve alternatif akım kullanılabilir. Doğru akım kopartma yönteminde hedef malzeme iletken olmalıdır. Alternatif akımın kullanıldığı kopartma tekniğinde ise hem yalıtkan hem de iletken hedefler kullanılabilir [44].

3.1.1. Radyo Frekansı (RF) Magnetron Kopartma Yöntemi

Bir vakum ortamında bulunan nötr gaz atomları, sıcaklık veya bir radyasyon ile uyarıldıklarında son yörüngelerindeki elektronları kaybederek pozitif iyonlara dönüşürler. Vakum ortamında pozitif iyonlar ve serbest elektronlardan oluşmuş olan gaz bulutu plazma olarak adlandırılır. Plazmada bulunan elektronlar ve iyonlar, elektrik alanlar tarafından hızlandırılıp, hedef malzeme üzerine çarptırılmak üzere yönlendirilir.

Elektrik alanı ek olarak sabit mıknatısların oluşturduğu manyetik alandan da yararlanır. Manyetik alanın yardımı ile vakum içinde bulunan elektronların yörüngeleri heliks hale gelir. Bu sayede elektronların, hedef yüzeye çarpma olasılıkları artar ve böylece hedef üzerindeki iyon yoğunluğu ve hedef malzeme yakınındaki Ar^+ miktarı da artar. Bunun bir sonucu olarak, daha hızlı ve daha düşük gaz basınçlarında plazma oluşturmak mümkün olur. Aynı zamanda oluşturulan manyetik alan, hedeften kopan ikincil elektronları plazmaya kazandırarak, alttaşın ısınmasını engeller.

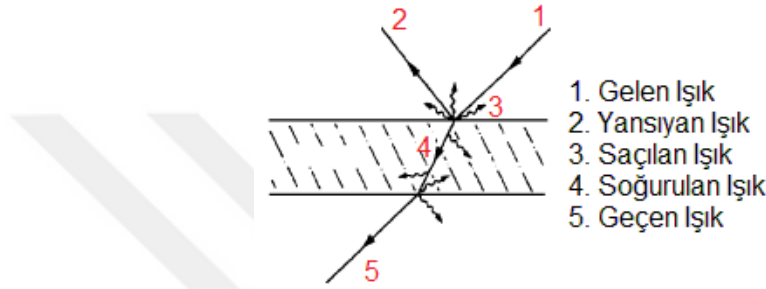
Elektrik alanlar tarafından hızlandırılan ve manyetik alan etkisinde bulunan bu iyon ve elektronlar sahip oldukları enerjileri hedef yüzeyinde bulunan atom veya moleküllere aktararak bu yapıların yüzeyden ayrılmasını sağlamaktadırlar.

Bu yöntemde RF güç kaynağının kullanılmasının en büyük sebebi, yalıtkan malzemelerden oluşturulan hedeflerden ince film üretebilmektir. Genellikle 13,56 MHz'lik bir RF güç kaynağı kullanılarak, hedefe bir alternatif akım uygulanmış olur. Bu akım sayesinde, hedef malzemenin bulunduğu magnetron kaynağının anodunun ve katodun polaritesi (kutuplanması) devamlı değişmektedir. Böylece hedef yüzeyin yüklenmemesi sağlanır [29,44].

3.2. İnce Filmlerin Karakterizasyonu

3.2.1. Optik Karakterizasyon

Bir ışık, bir malzeme üzerine düşürüldüğünde bir kısmı malzeme tarafından yansıtılır veya geçirilir. Bir başka olasılık ise malzemenin bu dalgayı soğurması veya saçılıma uğratmasıdır. Şekil 3.1' de gelen ışığın bir yüzey üzerinde gösterdiği davranış gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Gelen ışığın malzeme yüzeyindeki davranışının şematik hali.

Bir malzemenin optik geçirgenliği (T) malzemeden geçen ışığın şiddetinin $[I(T)]$ malzemeye, gelen ışığın şiddetine (I_0) oranı olarak verilmektedir.

$$T = \frac{I(T)}{I_0} \quad (3.1)$$

Bu malzemenin optik yansıtması (R), yansıyan ışığın şiddetinin $[I(R)]$, gelen ışığın şiddetine (I_0) oranı olarak verilmektedir.

$$R = \frac{I(R)}{I_0} \quad (3.2)$$

Saçılma ve soğrulma yoksa $T+R=1$ olarak verilmektedir. Soğrulmanın olduğu durumlarda, soğrulma (A) ile verilir, bu eşitlik $T+R+A=1$ şeklinde kullanılır.

Bir ışığın vakumdaki hızının (c), bir ortamdaki hızına oranına (v), o ışığın kırma indisini vermektedir. Kırma indisi (n) ile gösterilmekte olup, ışığın bir malzeme içerisindeki yayılımını ifade eder.

$$n = \frac{c}{v} \quad (3.3)$$

Bir ışık bir ortama girdiğinde birim mesafede ne kadar soğrulduğu ortamın, soğrulma katsayısı (a) ile belirlenir. +z yönünde yayılmakta olan bir ışık olduğu varsayılın, bu +z yönündeki ışığın şiddeti $I(z)$ olarak verilir. Bu ışığın şiddetinin, dz mesafesindeki değişimi eşitlik (3.4) ile verilir.

$$dI = -a I(z)dz \quad (3.4)$$

(3.4) eşitliğinin her iki tarafının integrali alındığında, Beer yasası olarak da bilinen eşitlik elde edilir.

$$I(z) = I_0 e^{-az} \quad (3.5)$$

Bu tez kapsamında büyütülen ince filmlerin s ve p polarizasyonlarında (350-1100) nm dalga boylarına karşı optik geçirgenlik ve yansıtma ölçümleri, Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği İnce Film Hazırlama ve Karakterizasyon Laboratuvarında bulunan Aquila nkd-8000 fotospektrometre cihazı ile alınarak, filmlerin optik geçirgenlik ve optik yansıtma yüzdeleri hesaplanmıştır.

3.2.2. Yapısal Karakterizasyon

3.2.2.1. X-Işınları Kırınımı (XRD)

X ışınları kırınım yöntemi, bir malzemenin kristal yapısını belirlemekte kullanılan bir tekniktir. Tahribatsız, yani örnekler zarar vermeyen bu yöntemin temel prensibi, bir malzemenin üzerine gönderilen X ışınlarının, malzeme içindeki atomlar arası düzlemlerde kırınıma uğrayarak saçılmasıdır. Kırınıma uğrayan X ışınlarının, özel bir dedektör yardımı ile hangi açılarda kırınıma uğradığı tespit edilir. Bu bilgi, her malzeme için farklıdır. X ışınları bir malzeme üzerine düşürüldüğünde, X ışınlarının komşu iki düzlem arasında saçıldığı varsayıldığında, saçılan demetler arasında bir yapıcı girişim oluşturması gerekmektedir. Bunun tek yolu oluşan yol farkının, dalga boyunun tam katları olması gerekir. Bu bilgiler ışığında, Bragg Yasası ortaya koyulmuş olur [45].

X ışınları kırınım yöntemi ile bir malzemenin kristal veya amorf olduğu, kristal ise hangi kristal sisteminde ve hangi uzay grubunda bulunduğu belirlenebilir. Kristal sistemi tayini yanı sıra, malzemenin tanecik büyüklüğü de elde edilebilmektedir.

Bu tez kapsamında ince filmlerin X ışınları kırınım ölçümleri, Bilkent Üniversitesi UNAM' da bulunan XRD-MPD cihazı kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen kırınım desenlerinden kristal yapı tayini yapılmıştır.

3.2.1.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Bir malzemenin taneciklerinin yakından incelenmesi gerektiğinde, optik mikroskoplar yeterli olmamaktadır. Bunun yerine elektronların dalga özelliklerini kullanarak mikrometreden nanometre mertebelerine kadar yakın görüntü verebilen taramalı elektron mikroskopları kullanılır.

Bir taramalı elektron mikroskobunun temel prensibi, bir vakum ortamında bulunan flamanda üretilen elektronlar, elektrik alan ve manyetik alanın yardımı ile odaklandırılarak ve hedef malzeme üzerine hızlandırılmasıdır. Elektronların, hedef malzeme üzerine bombardıman edilir. Bu elektronların yüzeye çarpması ile ortaya geri saçılan elektronlar, ikincil elektronlar ve karakteristik X ışınları ortaya çıkar. Bu atom altı parçacıklar özel dedektörler tarafından algılanarak, büyütme oranına bağlı olarak örneklerden görüntü alınır [46].

Taramalı elektron mikroskobu tanecik görüntüleme dışında, örneklerin yüzey topografyasını aynı zamanda bilinmeyen yapıların X ışınlarından toplanan verileri ile element ve bileşik analizi yapılabilir.

Bu tez kapsamında ince filmlerin yüzeyleri, Bilkent Üniversitesi UNAM' da bulunan SEM cihazı ile görüntülenmiştir. Elde edilen yüzey görüntülerinden filmlere ait yüzey özellikleri belirlenmiştir.

3.2.1.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu, bir malzemenin yüzey özelliklerinin üç boyutlu olarak analiz edilmesini sağlayan bir yöntemdir. Bu yöntemin temel prensibi, cantilever adı verilen mikrofabrikasyon iğne şeklinde bir ucun örnek üzerinde, yaylı bir sistem yardımı ile gezdirilerek ürünü çekme-itme yöntemine dayanmaktadır.

Atomik kuvvet mikroskobu ile yüzey özelliklerini araştırmak istenen bölgenin üzerine lazer düşürülür. Lazer demetinin yüzeyden yansıyan ışınlarının oluşturduğu değişiklikler, uç bölgenin pozisyonunu belirler. Yansıyan ışınlar, bir fotodiyot sensör tarafından toplanır ve bir sinyale dönüştürülür. Bu sinyal işlenerek, yüzeyin görüntüsüne ulaşılır.

Atomik kuvvet mikroskopunun bir diğer işlevi ise, yüzeyde bulunan parçacıkların ve taneciklerin şekil ve büyüklüklerini belirlemek ve yüzeyin pürüzlülüğü hakkında bilgi elde edilmesidir [47,48].

Bu tez kapsamında ince filmlerin yüzeyleri, Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği İnce Film Hazırlama ve Karakterizasyon Laboratuvarı'nda bulunan XE 100E Park System AFM cihazı ile görüntülenmiştir. Elde edilen yüzey görüntülerinden filmlere ait yüzey özellikleri ve ortalama yüzey pürüzlülükleri bulunmuştur.

3.2.3. Elektrokimyasal Karakterizasyon

Kimya biliminin alt dallarından biri olan elektrokimya, bir malzemenin bir elektrik enerjisi ile etkileştiğinde ortaya çıkan kimyasal proseslerin tamamını incelemektedir. Aynı zamanda elektrokimya, elektrik enerjisi ve kimyasal enerji arasındaki enerji dönüşümlerini de konu almaktadır. Bir malzemeye gerilim veya akım uygulandığında oluşan elektriksel nicelikler ölçülerek kimyasal parametrelerle ilişkisi sağlanır.

Bir malzemenin elektrokimyasal özellikleri incelenmek istendiğinde iki farklı deney sistemi hazırlanabilir. Bunlar galvanik ve elektrolitik hücre düzenekleri olarak isimlendirilir. Aralarındaki tek fark dışarıdan bir güç kaynağı eklentisidir [49].

Bir hücre genel olarak, elektriksel iletkenliği olan sulu veya su benzeri çözeltiler gibi türleri olan elektrolit ve elektrolitlerin içine batırılarak kimyasal reaksiyonların oluşmasını sağlayan elektrot adlı levhalardan oluşur. Yükseltgenme tepkimelerinin gerçekleştiği pozitif kutuplu elektrot anot olarak ve indirgenme tepkimelerinin gerçekleştiği negatif kutuplu elektrot ise katot olarak isimlendirilir [50].

Bir elektrokimyasal tepkimenin gerçekleşmesi için, elektrolit içinde bulunan iyonların elektrik alan uygulaması ile yüklerin taşınması gerekmektedir. Çözeltiye bir gerilim uygulandığı zaman, iyonlar bir çözelti içinde yer değiştirmeye başlar. Bunun sonucu olarak bir elektrik akımı oluşur. Bu akım, elektrokimyasal niceliklerle ifade edilir.

Bir malzemenin bir çözelti içinde gerilimin nasıl değiştiği araştırılmak isteniyorsa voltometrik tekniklerinin kullanması gerekmektedir. Fakat bir malzemenin elektrokimyasal süreçler boyunca akımın nasıl değiştiği incelenmek isteniyorsa galvanik yöntemler kullanılmalıdır [29,51].

Bu tez kapsamında ince filmlerin elektrokimyasal özelliklerini incelemek için, Hacettepe Üniversitesi İnce Film Hazırlama ve Karakterizasyon Laboratuvarında bulunan üçlü elektrot sistemi kullanılarak dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri teknikleri kullanılmıştır.

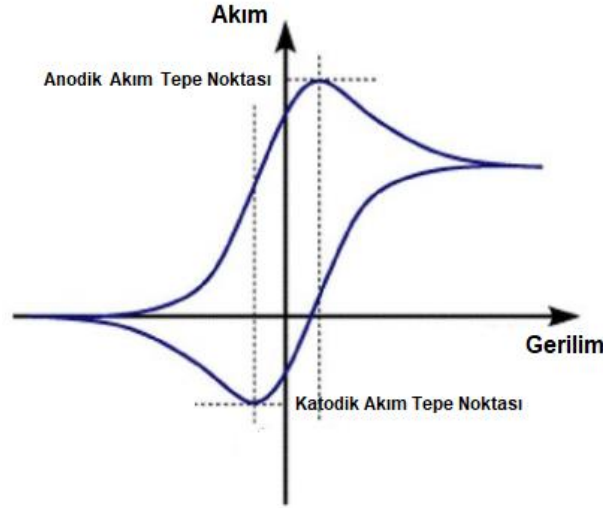
3.2.3.1. Çevrimsel Voltametri

Elektrokimyasal süreçler boyunca akımın nasıl değiştiği incelenmek isteniyorsa, hücreye uygulanan gerilim belirli tarama hızlarında artırılır veya azaltılır. Eğer gerilim sürekli artırılıyor veya azaltılıyorsa, lineer voltametri olarak adlandırılır. Uygulanan gerilim, bir süre sonra belli bir tarama hızında ilk değerine geri dönmesi sağlanırsa bu çevrimsel voltametri olarak isimlendirilir.

Elektrokimyasal süreçler boyunca oluşan yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerini analiz etmenin bir yolu çevrimsel voltametri yöntemini kullanarak CV denilen, çevrimsel voltametrimin İngilizcesi cyclic voltametry'nin baş harflerinden oluşturulmuş, akım-gerilim eğrilerinin elde edilmesidir. CV eğrileri genel olarak, bir elektrokimyasal hücrede oluşan akımın, hücreye uygulanan gerilimin fonksiyonu olarak ifade edilmesidir.

CV eğrileri kullanılarak elektrokimyasal özellikleri incelenen bir malzemenin, anodik veya katodik tepe noktalarını, akım yoğunluğunu, malzemeye giren ve çıkan yük miktarları ve iyon depolama yüzdeleri belirlenir [25,29].

Çevrimsel voltametri tekniğinde, redoks yani yükseltme ve indirgenme tepkimeleri tersinir olarak gerçekleşir. Hücreye, gerilim uygulanmaya başladığında yükseltgenme reaksiyonları oluşur ve hücrede oluşan akım yavaş yavaş artmaya başlar. Belli bir tarama hızında uygulanan ileri yönde uygulanan gerilim ile bir noktada akım maksimuma ulaşır. Bu nokta anodik tepe akımı noktası olarak adlandırılır. Anodik tepe noktasına ulaşan akım daha fazla büyüyemez ve yavaş yavaş azalmaya başlar. Başlangıçta belirlenen belli bir gerilim değerine ulaşıldıktan sonra tarama hızı ters yöne kaydırılarak gerilim ters yöne çevrilir. Gerilimin ters yönde uygulanması ile hücrede daha önce yükseltgenen bileşenler elektron alarak indirgenmeye başlarlar. Belli bir süre sonra bu sefer hücrede oluşan akım ters yönde zirve yapar, bu zirve noktası katodik tepe akımı olarak adlandırılır. Negatif yönde tepe noktasını gören akım daha fazla artamaz ve uygulanan gerilim başlangıç değerine gelene kadar azalmaya devam eder. Şekil 3.3' de bir çevrimsel voltametri ölçümünde elde edilen tipik bir CV eğrisi gösterilmiştir.

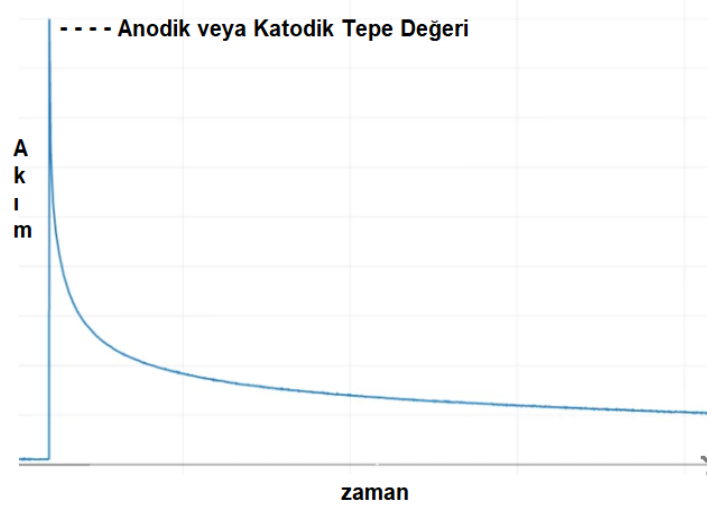


Şekil 3.3. Bir çevrimsel voltametri ölçümünde elde edilen tipik bir CV eğrisi.

3.2.3.2. Kronoamperometri

Kronoamperometri, elektrokimyasal bir hücreye zamana bağlı basamak potansiyeli uygulandığında oluşan zamana bağlı akımın nasıl değiştiğini ölçmek için kullanılır. Bu ölçümden, kronoamperometrinin İngilizcesi choroamperometry kelimesinden türetilerek adlandırılan CA eğrileri elde edilir. CA eğrilerinde görünen akım değerleri zamana bağlı anodik veya katodik akım değerlerini verir. CA eğrilerinin x-ekseninin altında kalan alanlar integral fonksiyonu ile toplanarak malzemeye giren ve çıkan yük miktarları elde edilir.

Bir kronoamperometri ölçümü şu şekilde gerçekleşir. Hücreye pozitif ve negatif basamak gerilimleri uygulanarak, ölçümü yapılmak istenen malzemenin bağlı olduğu çalışma elektrotundan akım değerleri okunur. Okunan ilk akım değerleri, malzemelerin yüzeyinde oluşan redoks tepkimeleri yüzünden yüksektir. Fakat bir süre sonra malzeme içinde oluşan difüzyondan kaynaklı akım değerleri değişmeye başlar. Bu akım, difüzyona bağlı olarak bir azalış eğilimi gösterir [12,29]. Şekil 3.4' de tipik bir CA eğrisi verilmiştir.



Şekil 3.4. Tipik bir CA eğrisi.

LiCoO₂ ince filmlerin elektrokromik özelliklerini incelemek için 0,01 M LiClO₄/PC çözeltisi kullanılarak üç elektrot sistemi ile çevrimsel voltametri (CV) ve krontamperometri (CA) ölçümleri Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği İnce Film Hazırlama ve Karakterizasyon Laboratuvarında bulunan CH Instruments marka, CH-6005D model elektrokimyasal analizör ile alınmıştır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. LiCoO₂ İnce Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Bu çalışmada RF Magnetron Kopartma yöntemi ile hazırlanan LiCoO₂ ince filmlerin, optik ve elektrokimyasal özelliklerine, film kalınlığının, çalışma basıncının, kopartma gücünün ve alttaş sıcaklığının etkileri araştırılmıştır.

LiCoO₂ ince filmlerin büyütülmesi için, hedef malzeme olarak %99.98 saflıkta yalıtkan disk şeklinde 2 inç çapında LiCoO₂ kullanılmıştır. Vakum kazanı, $(2,5-3.0 \times 10^{-6})$ Torr temel basınca kadar düşürülmüştür. Alttaşlar istenilen sıcaklığa getirildikten sonra, turbo moleküler pompanın önünde yer alan ve sisteme açılan kelebek vana bir miktar kapatılarak çalışma odasının basıncı 10^{-5} Torr mertebelerine getirilmiştir. Vakum kazanına RF güç ünitesi yardımı ile plazma oluşturmak için Argon ve Oksijen gazları gönderilmiştir. Hedef üzerinde biriken kirliliklerden ve oksit tabakasından kurtulmak için 5-6 dakikalık ön kopartma işleminden sonra, hedef ile alttaş tutamağı arasındaki plaka açılarak alttaşlar belirli sürelerle LiCoO₂ ile kaplanmıştır. LiCoO₂ ince filmler büyütülürken kopartma parametrelerinden film kalınlığının, çalışma basıncının, kopartma gücünün ve alttaş sıcaklığı değiştirilerek farklı tür ve gruplarda örnekler hazırlanmıştır.

LiCoO₂ filmlerin optik geçirgenlik ve yansıtma spektrumları (350 – 1100 nm) dalga boyu aralığında Aquila marka nkd-8000 spektrofotometre ile s ve p polarizasyonlarında cam alttaşlar üzerinde büyütülen örnekler kullanılarak ölçülmüştür. Elde edilen spektrumlardan, yüzde optik geçirgenlik ve yüzde optik yansıtma değerleri bulunmuştur. Büyütülen bazı örneklerin film kalınlıkları Stylus Profilometre ile ölçülmüştür. LiCoO₂ ince filmlerin elektrokromik özelliklerinin incelenmesi için 0,01 M LiClO₄/PC çözeltisi kullanılarak üç elektrot sistemi ile çevrimsel voltametri (CV) ve kronoamperometri (CA) ölçümleri alınmıştır. Ölçümlerde referans elektrot olarak Ag/AgCl_(KOH) ve karşıt elektrot olarak Pt elektrot kullanılmıştır. Yapılan ölçümler için +2,25 V ve –2,25 V gerilim aralığı ve tarama hızı 20 mV/s olarak seçilmiştir. Akım yoğunluğunun uygulanan gerilime göre değişimleri CV eğrileri ve akım yoğunluğunun zamana karşı değişimleri de CA eğrileri olarak gösterilmiştir. Çevrimsel voltametri eğrilerinde yatay eksen Ag/AgCl elektrotu referans alındığında uygulanan gerilimi, düşey eksen ise akım yoğunluğunu ifade eder. Elektrokimyasal süreçler boyunca elektrokromik renkleme gösteren filmlerin (350 – 1100 nm) dalga boyu aralığında optik

soğurma ölçümleri alınmıştır. Optik soğurma katsayısı (A) ile yüzde optik geçirgenlik (% T) ile verilir. Elde edilen soğurma katsayıları, Eşitlik 4.1' i kullanılarak, yüzde optik geçirgenlik cinsine çevrilmişlerdir. Ölçümler, eş zamanlı CHI marka elektrokimyasal analizör ve Hitachi Diode Array U-0080D spektrofotometre cihazları ile indiyum kalay oksit üzerinde büyütülen örnekler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

$$\%T = (10^{-A} \times 100) \quad (4.1)$$

LiCoO₂ filmlerin yapısal özelliklerini incelemek için Bilkent Üniversitesi UNAM'da bulunan XRD – MPD cihazı kullanılarak 10 ile 90 derece arasında X-ışını kırınım desenleri elde edilmiştir. Elde edilen kırınım desenleri ile kristal yapı tayini yapılmıştır. Bilkent Üniversitesi UNAM'da bulunan taramalı elektron mikroskobu cihazı ile filmlerin yüzeyleri görüntülenmiştir. Elde edilen görüntülerle yüzey özelliklerinin nasıl değiştiği belirlenmiştir. Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği İnce Film Laboratuvarı' nda bulunan XE 100E Park System atomik kuvvet mikroskobu cihazı kontakt modda çalıştırılarak, üç boyutlu yüzey topografyası incelenmiş ve ortalama film pürüzlülükleri bulunmuştur.

4.1.1. Film Kalınlığının Büyütülen LiCoO₂ İnce Filmlerin Özelliklerine Etkisi

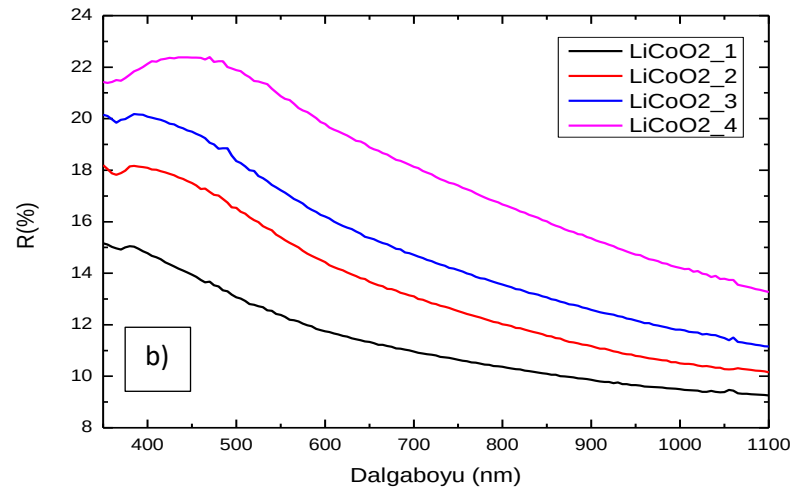
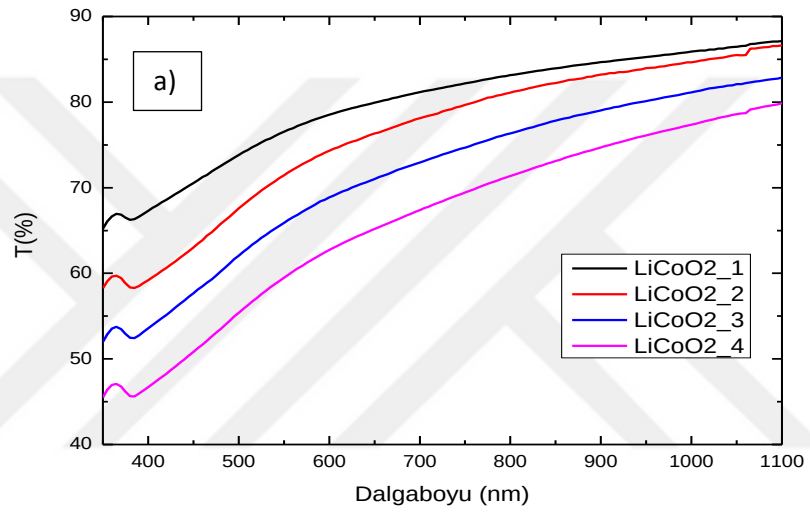
Film kalınlığının LiCoO₂ filmler üzerindeki etkisini incelemek için oda sıcaklığında, 10 mTorr basınç altında sırası ile 20 W, 40 W, 80 W ve 120 W plazma güçlerinde, farklı sürelerde isolab, corning, n-tipi silikon ve 20 Ohm yüzey direncine sahip indiyum kalay oksit kaplanmış alttaşlar üzerinde dört farklı grup örnek büyütülmüştür. İndiyum kalay oksit ince filmler, yüksek iletkenliğe sahip, görünür bölgede oldukça şeffaf olan bir malzeme türüdür [27].

4.1.1.1. Film Kalınlığının 20 W Plazma Gücünde Büyütülen LiCoO₂ İnce Filmlerin Özelliklerine Etkisi

Film kalınlığının optik ve elektrokimyasal özelliklere olan etkisini incelemek için oda sıcaklığında 20 W plazma gücünde, 10 mTorr Argon basıncı altında sırası ile 30, 45, 60 ve 75 dakika boyunca dört farklı film büyütülmüştür. Hazırlanan örneklerin büyütme koşulları Çizelge 4.1' de verilmiştir. Farklı sürelerde kaplanan filmlerin optik geçirgenlik ve yansıtma spektrumları Şekil 4.1' deki gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Film kalınlığı değiştirilerek 20 W plazma gücünde hazırlanan filmlerin büyütme parametreleri.

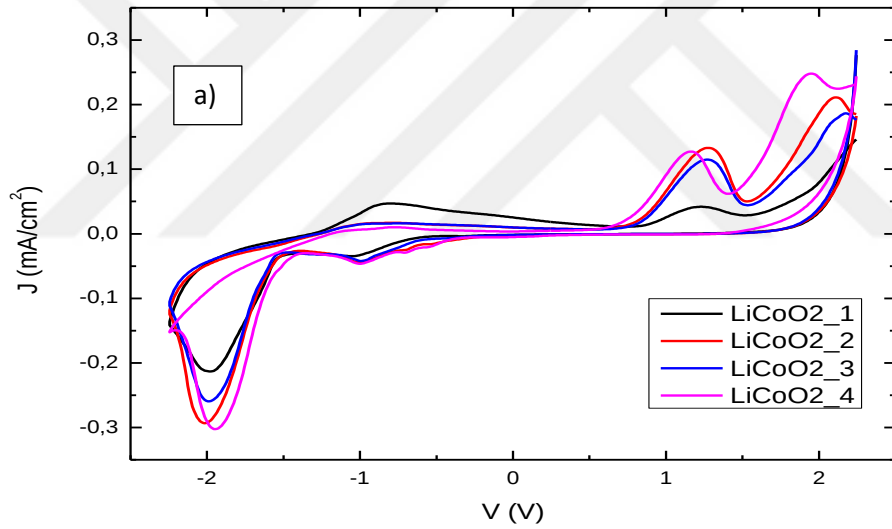
Örnek Kodu	Argon Basıncı P_{Ar} (mTorr)	Plazma Gücü P (W)	Büyütme Süresi t (dak)
LiCoO ₂ _1	10	20	30
LiCoO ₂ _2	10	20	45
LiCoO ₂ _3	10	20	60
LiCoO ₂ _4	10	20	75

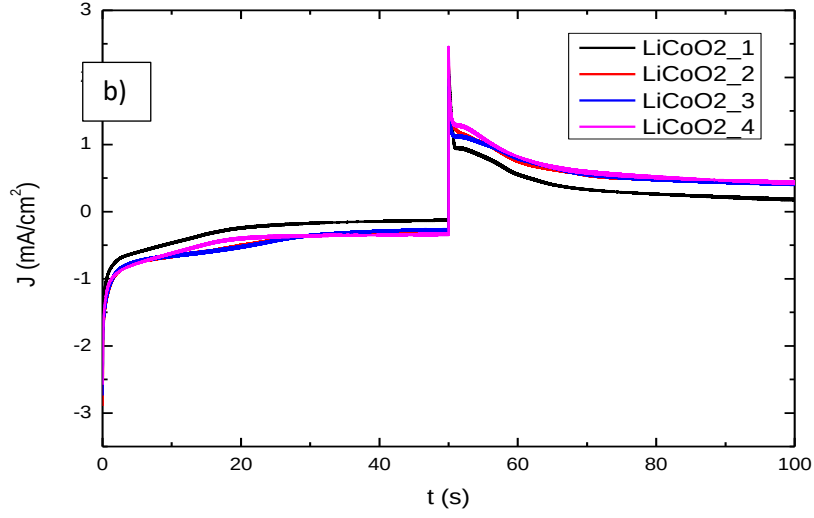


Şekil 4.1. 20 W plazma gücünde büyütülen filmlerin a) optik geçirgenlik ve b) yansıtma spektrumları.

Oda sıcaklığında, 10 mTorr Argon basıncı altında, 20 W plazma gücünde, farklı sürelerde büyütülen örneklerin optik geçirgenlik ve yansıtma spektrumları incelendiğinde, en optik geçirgen örneğin LiCoO₂_1 olduğu görülmüştür. Film kalınlığı arttıkça, optik geçirgenlik düşmüştü; optik yansıtmanın ise büyümüştü. Kaplama süresi arttırıldıkça, yapıdaki boşlukların dolmasıyla, yapı içerisindeki kusurların artmasıyla, yapının tabakalı hale gelmesiyle gelen ışığın saçılmasına ya da soğrulmasına neden olmuştur [29]. Bu durum, geçirgenliğin düşüşüne neden olmuştur.

Akım yoğunluğunun uygulanan gerilime göre değişimleri (CV eğrileri) ve akım yoğunluğunun zamana karşı değişimleri de (CA eğrileri) Şekil 4.2' de gösterilmiştir. Farklı sürelerde 20 W plazma gücünde kaplanan LiCoO₂ ince filmlerin 0,01 M LiClO₄/PC çözeltisi içinde ölçülmüş, CA eğrilerinden elde edilen film üzerine giren ve çıkan yük miktarları Çizelge 4.2' de gösterilmiştir.





Şekil 4.2. 20 W plazma gücünde büyütülen LiCoO₂ ince filmlerin 0,01 M LiClO₄/PC çözeltisi içerisindeki a) çevrimsel voltametri ve b) kronoamperometri eğrileri.

Çizelge 4.2. 20 W plazma gücünden büyütülen LiCoO₂ ince filmlerin 0,01 M LiClO₄/PC çözeltisi içinde ölçülmüş akım yoğunluğu değerlerinin zamana göre değişim eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal çevrimler boyunca malzemeye giren/ çıkan yük miktarları.

Örnek Kodu	ΔQ_A (mC/cm ²)	ΔQ_C (mC/cm ²)
LiCoO ₂ _1	14,90	18,89
LiCoO ₂ _2	24,79	30,80
LiCoO ₂ _3	24,53	30,69
LiCoO ₂ _4	23,90	32,65

Elektrokimyasal özellikler incelendiğinde ise tüm örnekler için +2,25 V ile -2,25 V arasında gerilim uygulandığında katodik yüklerin, anodik yüklerden daha fazla olduğu görülmektedir. Yapısına en çok miktarda yük sokabilen ve çıkabilen örneğin, 75 dakika boyunca büyütülen LiCoO₂_4 kodlu örnek olduğu tespit edilmiştir. Bu örneğin en geniş CV eğrisine sahip olması da bu durumu kanıtlamaktadır. Giren ve çıkan yük miktarlarının en az olduğu örnek ise, LiCoO₂_1 kodlu örnektir. Büyütülen örneklerin hiç birinde elektrokromik bir renklenme veya renksizleşme gözlenmemiştir, dolayısıyla

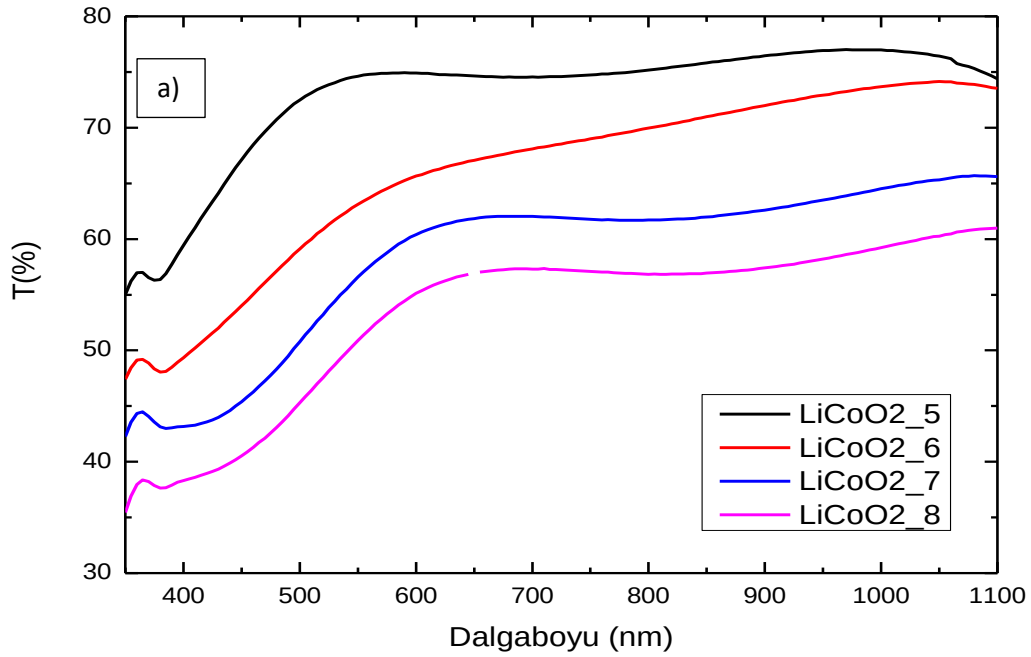
uygulanan potansiyel farklarında herhangi bir optik modülasyon da hesaplanamamıştır.

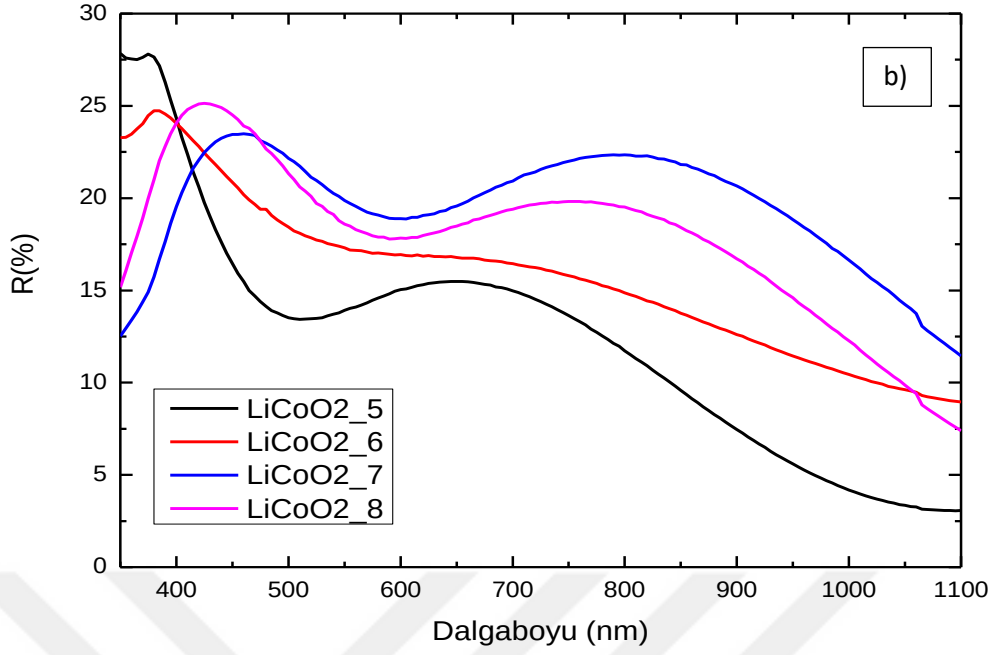
4.1.1.2. Film Kalınlığının 40 W Plazma Gücünde Büyütülen LiCoO₂ İnce Filmlerin Özelliklerine Etkisi

Film kalınlığının optik ve elektrokimyasal özelliklere olan etkisi incelemek için oda sıcaklığında 40 W plazma gücünde, 10 mTorr Argon basıncı altında sırası ile 15, 30, 45 ve 60 dakika boyunca dört farklı film büyütülmüştür. Hazırlanan örneklerin hangi koşullarda büyütüldüğü ve film kalınlıkları Çizelge 4.3' de verilmiştir. Farklı sürelerde kaplanan filmlerin optik geçirgenlik ve yansıtma spektrumları Şekil 4.3' de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Film kalınlığı değiştirilerek 40 W plazma gücünde hazırlanan filmlerin büyüme parametreleri.

Örnek Kodu	Argon Basıncı P_{Ar} (mTorr)	Plazma Gücü P (W)	Büyütme süresi t (dak)	Kalınlık d (nm)
LiCoO ₂ _5	10	40	15	15,82
LiCoO ₂ _6	10	40	30	75,5
LiCoO ₂ _7	10	40	45	100,0
LiCoO ₂ _8	10	40	60	134,0

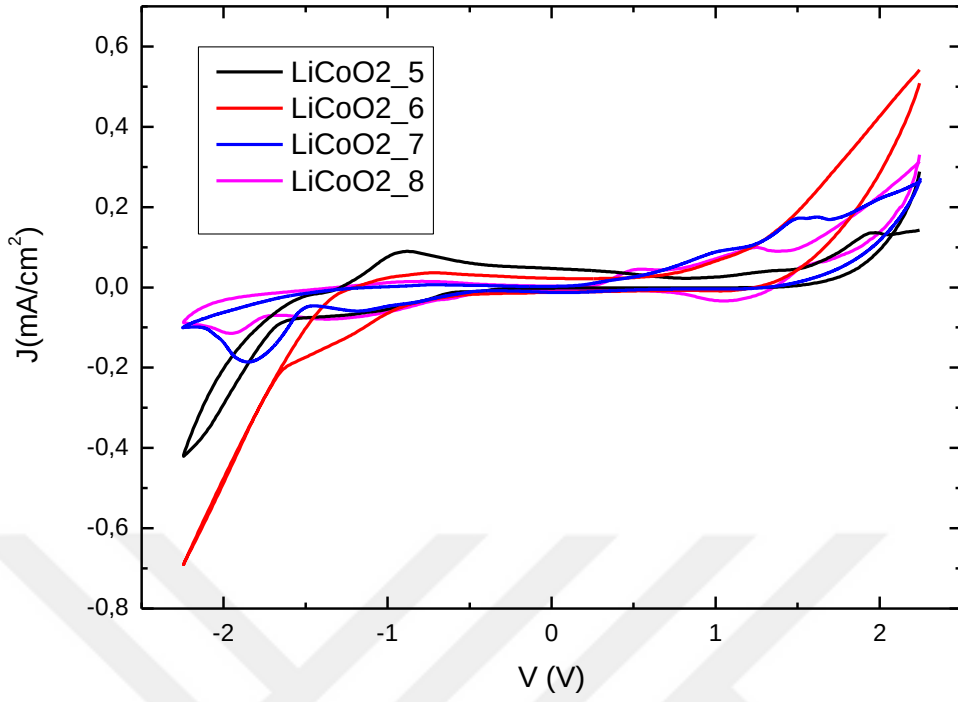




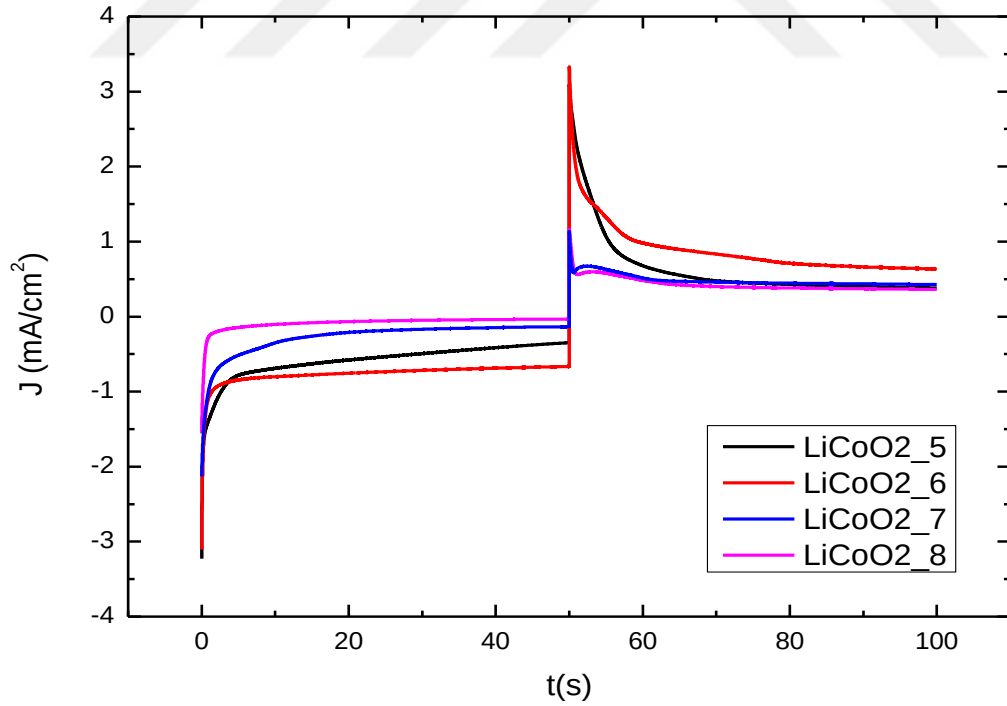
Şekil 4.3. 40 W plazma gücünde büyütülen filmlerin a) optik geçirgenlik ve b) yansıtma spektrumları.

Oda sıcaklığında, 10 mTorr Argon basıncı altında, 40 W plazma gücünde, farklı sürelerde büyütülen örneklerin optik geçirgenlik ve yansıtma spektrumları incelendiğinde, en optik geçirgen örneğin LiCoO₂_5 kodlu örnek olduğu görülmüştür. Film kalınlığı arttıkça, optik geçirgenliğin azaldığı görülmüştür. Filmlerin büyüme süresi ile optik geçirgenliğin azaldığı görülmektedir. Fakat optik yansıtma spektrumları incelendiğinde, optik yansıtmanın görünür bölgede en fazla olduğu LiCoO₂_7 kodlu örnektir. Film kalınlığının artışı, filmlerin daha fazla metalik özellik göstermelerine sebep olmuştur.

Akım yoğunluğunun uygulanan gerilime göre değişimleri (CV eğrileri) Şekil 4.4' de, akım yoğunluğunun zamana karşı değişimleri de (CA eğrileri) Şekil 4.5' de gösterilmiştir. Farklı sürelerde 40 W plazma gücünde kaplanan LiCoO₂ ince filmlerin 0,01 M LiClO₄/PC çözeltisi içinde ölçülmüş, CA eğrilerinden elde edilen filme giren ve çıkan yük miktarları Çizelge 4.4' de gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Akım yoğunluğunun uygulanan gerilime göre değişimleri (CV eğrileri).



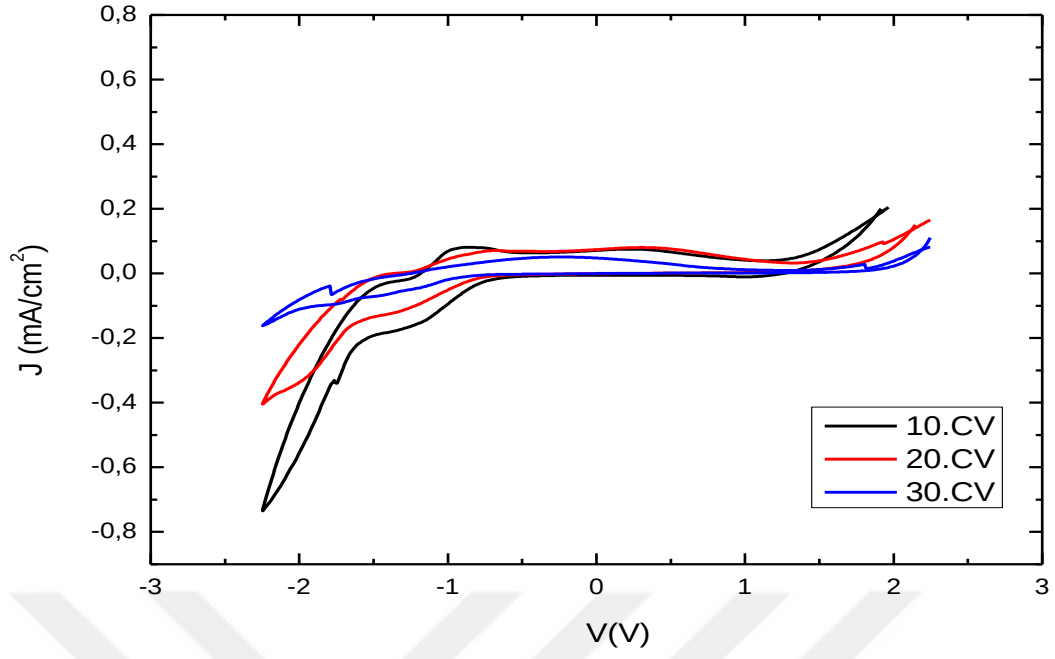
Şekil 4.5. 40 W plazma gücünde farklı sürelerde büyütülen LiCoO_2 ince filmlerin 0,01 M LiClO_4/PC çözeltisi içinde ölçülmüş akım yoğunluğu değerlerinin zamana göre değişimleri.

Çizelge 4.4. 40 W plazma gücünde farklı sürelerde büyütülen LiCoO₂ ince filmlerin CA eğrilerinden elde edilen film yüzeyine giren/ çıkan yük miktarları.

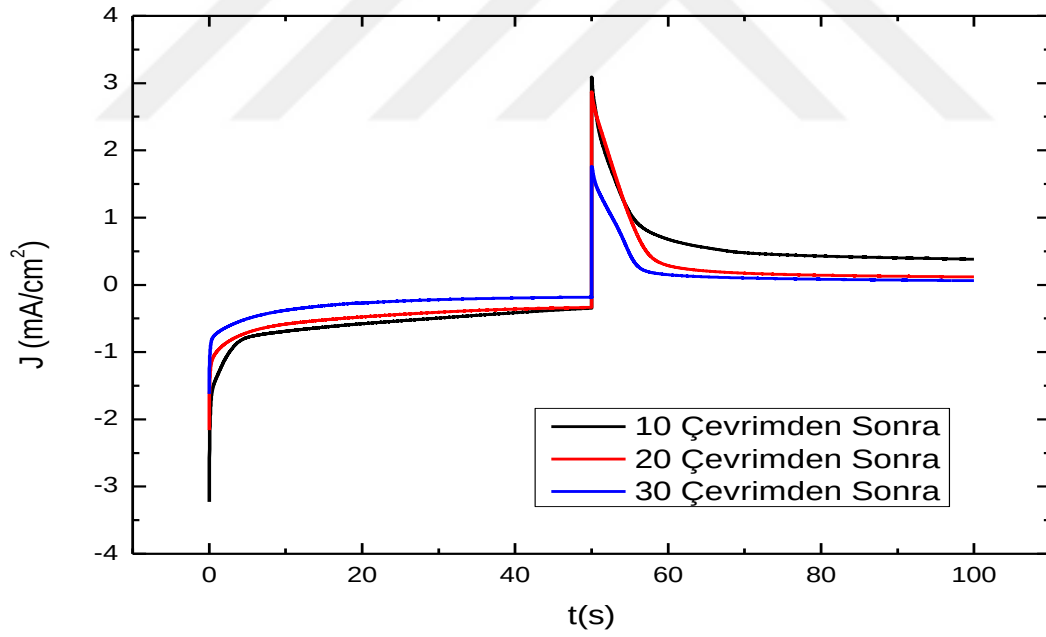
Örnek Adı	ΔQ_A (mC/cm ²)	ΔQ_C (mC/cm ²)
LiCoO ₂ _5	29,22	31,25
LiCoO ₂ _6	38,10	44,10
LiCoO ₂ _7	13,58	24,16
LiCoO ₂ _8	4,12	21,35

Elektrokromik özellikler incelendiğinde ise tüm örnekler için +2,25 V ile -2,25 V arasında gerilim uygulandığında katodik yüklerin, anodik yüklerden daha fazla olduğu görülmüştür. Film yüzeyine giren ve çıkan en çok yük miktarları 30 dakika boyunca büyütülen LiCoO₂_6 kodlu örneğine aittir. En az giren ve çıkan yük miktarı ise LiCoO₂_8 kodlu filmidir. Büyütülen örneklerin biri hariç diğer örneklerde gözle görülebilir bir elektrokromik renklenme gözlenmemiştir, ayrıca uygulanan potansiyel farklarında herhangi bir optik modülasyon da hesaplanamamıştır. Elektrokromik renklenme veya renksizleşme sadece LiCoO₂_5 kodlu örnekte görülmüştür.

Elektrokromik renklenme gösteren bu örneğe ait 10, 20, 30. CV eğrileri Şekil 4.6' da verilmiştir. Aynı örneğe ait 10, 20 ve 30. CV çevrimlerinden sonunda ölçülen kronoamperometri ölçümlerine ait eğriler ise Şekil 4.7' de verilmiştir. CA eğrilerinden elde edilen giren ve çıkan yük miktarları Çizelge 4.5' de verilmiştir. Renkli/şeffaf durumların optik geçirgenlik spektrumu Şekil 4.8' de verilmiştir. Çizelge 4.6' da bu örneğin 350 ve 550 nm dalga boyundaki renklenme verimi ve optik modülasyon değerleri verilmiştir.



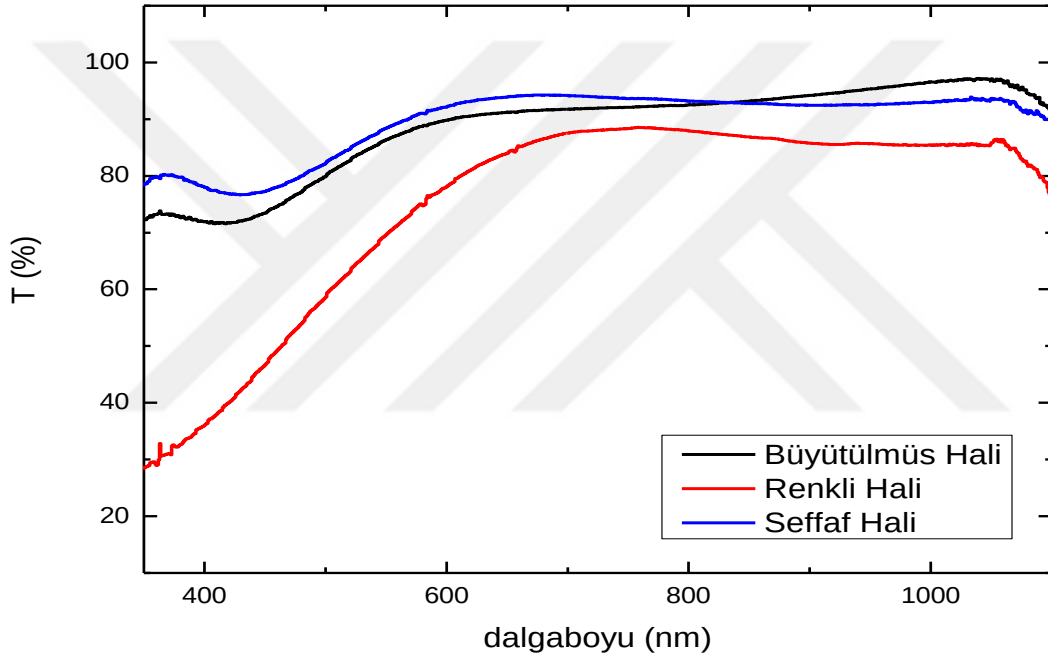
Şekil 4.6. LiCoO₂_5 örneğinin örnek 0,01 M LiClO₄/PC çözeltisi içinde elde edilen CV eğrileri.



Şekil 4.7. LiCoO₂_5 örneğinin örnek 0,01 M LiClO₄/PC çözeltisi içinde 10, 20 ve 30. CV çevrimler sonunda ölçülen kronoamperometri ölçümlerine ait eğriler.

Çizelge 4.5. LiCoO₂_5 kodlu örneğinin örnek 0,01 M LiClO₄/PC çözeltisi içinde 10, 20 ve 30. CV çevrimlerinden sonra ölçülen kronoamperometri ölçümlerine ait eğrilerden hesaplanan giren ve çıkan yük miktarları.

Çevrim Sayısı	ΔQ_A (mC/cm ²)	ΔQ_C (mC/cm ²)
10. CV sonunda	29,22	31,25
20. CV sonunda	24,53	18,09
30. CV sonunda	14,89	9,89

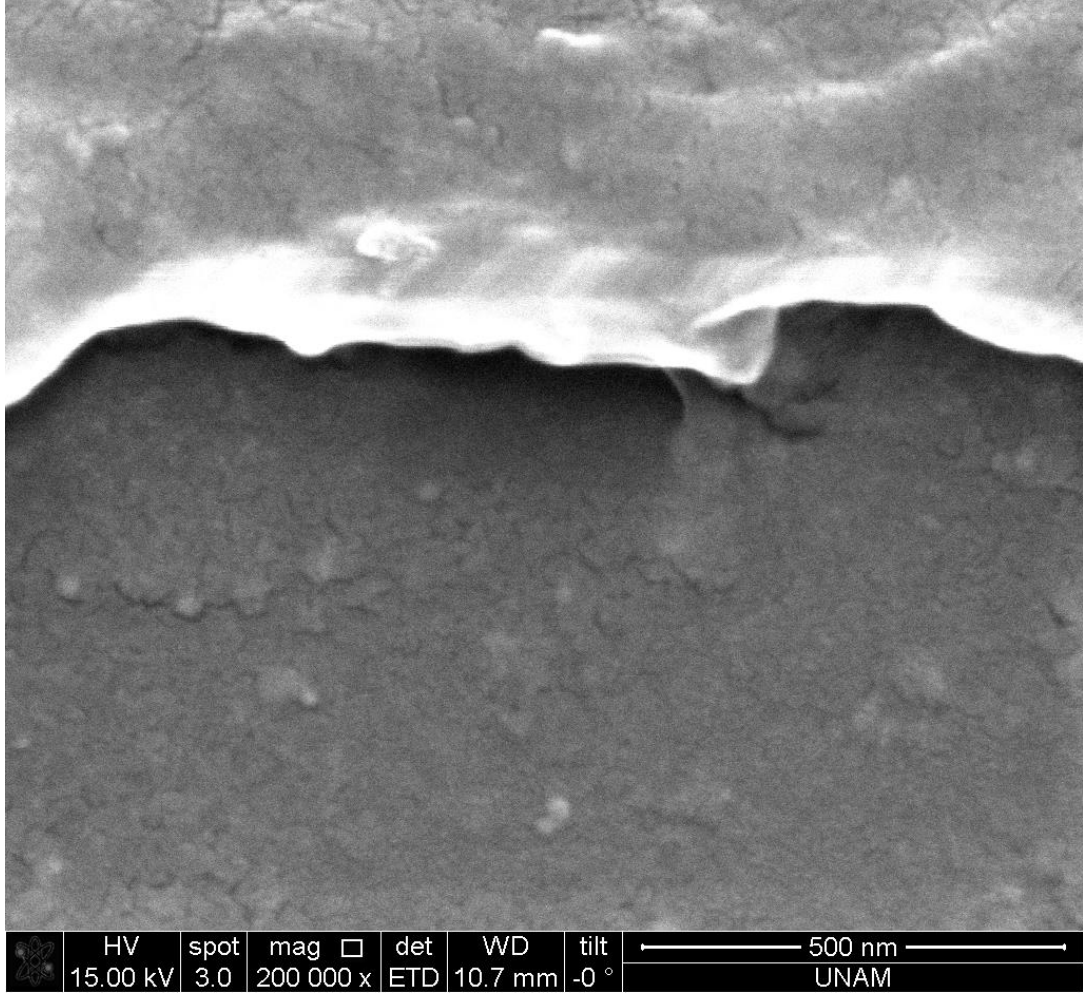


Şekil 4.8. Büyütülmüş hali ile elektrokromik olarak renklenen LiCoO₂_5 kodlu örneğinin renkli ve şeffaf durumlarındaki geçirgenlik spektrumu.

Çizelge 4.6. LiCoO₂_5 kodlu örneğin 350 ve 550 nm dalga boylarındaki optik modülasyonu ve renklenme verimliliği.

Dalga Boyu (nm)	ΔT (%)	CE (cm ² /C)
350	50,00	14,98
550	18,73	3,55

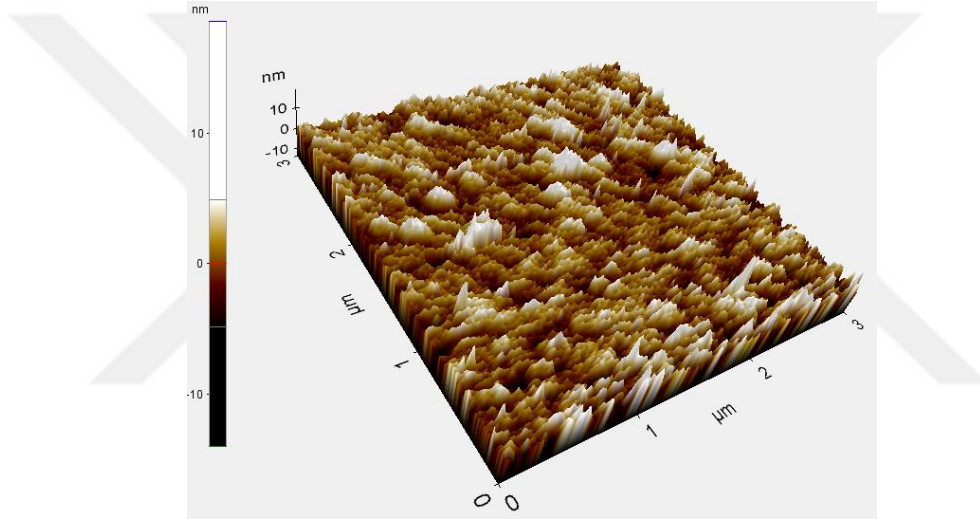
LiCoO₂_5 örneğinin yüzeyini görüntülemek için taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Örnek, cihazın vakum odasına yerleştirilmeden önce, görüntüleme esnasında oluşacak olan elektriksel yüklenmeyi ve iletkenliği sağlayarak daha iyi kalitede görüntüler alabilmek için, örneğin yüzeyi Au-Pt alaşımı ile kalınlığı maksimum 10 nm olacak şekilde kaplanmıştır. LiCoO₂_5 örneğinin yüzey görüntüsü Şekil 4.9 ' da verilmiştir.



Şekil 4.9. LiCoO₂_5 kodlu örneğinin yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.

LiCoO₂_5 örneğinin yüzeyi taramalı elektron mikroskobu ile incelendiğinde, yapıların süresiz büyüdüğü, düzensiz boşlukların olduğu görülmüştür. Filmin homojen olmadığı ve belli bir kalınlıktan sonra tabakalı yapıya geçiş yaptığı saptanmıştır. Ayrıca filmin yüzeyinde, eşit büyüklüklere sahip olmayan adacıklar büyümüştür.

LiCoO₂_5 örneğinin yüzey topografyası özelliklerini incelemek için laboratuvarımızda bulunan atomik kuvvet mikroskobu kullanılmıştır. Ölçümler sırasında sistem kontakt modda çalıştırılmıştır. $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ boyutunda ölçümler alınmış ve örneklerin yüzey özellikleri gözlenmiş ve yüzey pürüzlülükleri bulunmuştur. LiCoO₂_5 örneğinin üç boyutlu AFM görüntüsü Şekil 4.10' da verilmiştir. Örnek atomik kuvvet mikroskobu ile yüzeyi incelendiğinde, örneğin yüzeyinin pürüzlü olduğu, homojen olmadığı, çeşitli yüksekliklere sahip yapıların ve adacıkların olduğu görülmüştür. Filmin ortalama pürüzlülüğün 2,53 nm olarak hesaplanmıştır. Bu bilgiler, elektron mikroskobu ile elde edilen bilgileri destekleyici niteliktedir.



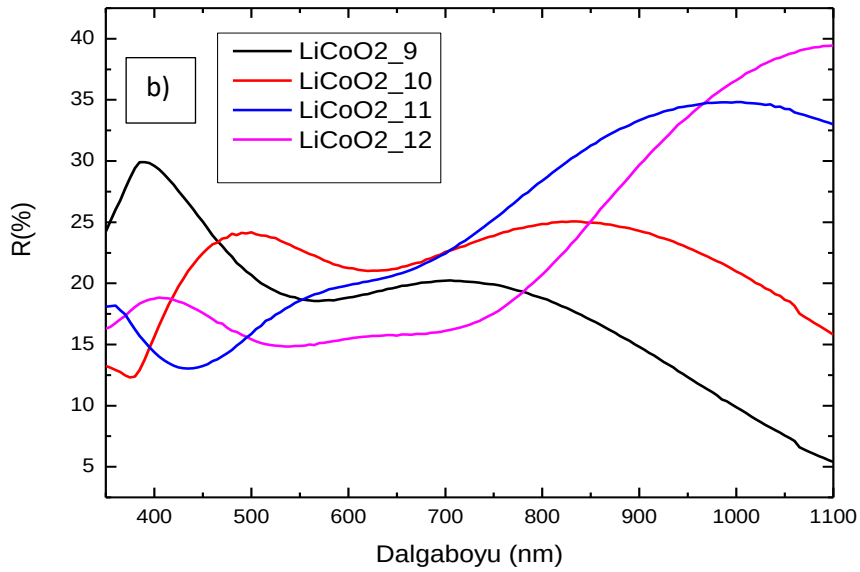
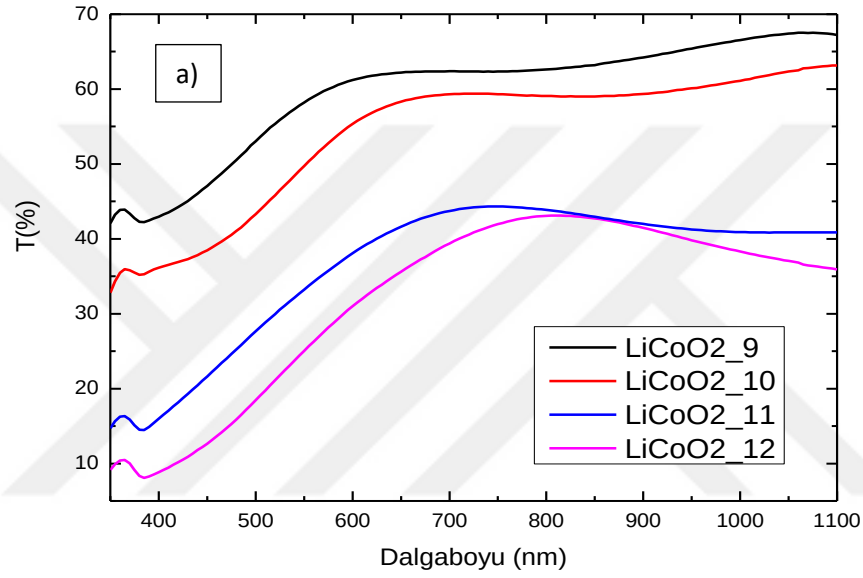
Şekil 4.10. LiCoO₂_5 kodlu örnek için alınan AFM görüntüsü.

4.1.1.3. Film Kalınlığının 80 W Plazma Gücünde Büyütülen LiCoO₂ İnce Filmlerin Özelliklerine Etkisi

Film kalınlığının optik ve elektrokimyasal özelliklere olan etkisi incelemek için oda sıcaklığında 80 W plazma gücünde, 10 mTorr Argon basıncı altında sırası ile 15, 30, 45 ve 60 dakika boyunca dört farklı film büyütülmüştür. Örneklerin hangi koşullarda hazırlandığı ve film kalınlıkları Çizelge 4.7' de verilmiştir. Farklı sürelerde kaplanan filmlerin optik geçirgenlik ve yansıtma spektrumları Şekil 4.11' de gösterilmiştir.

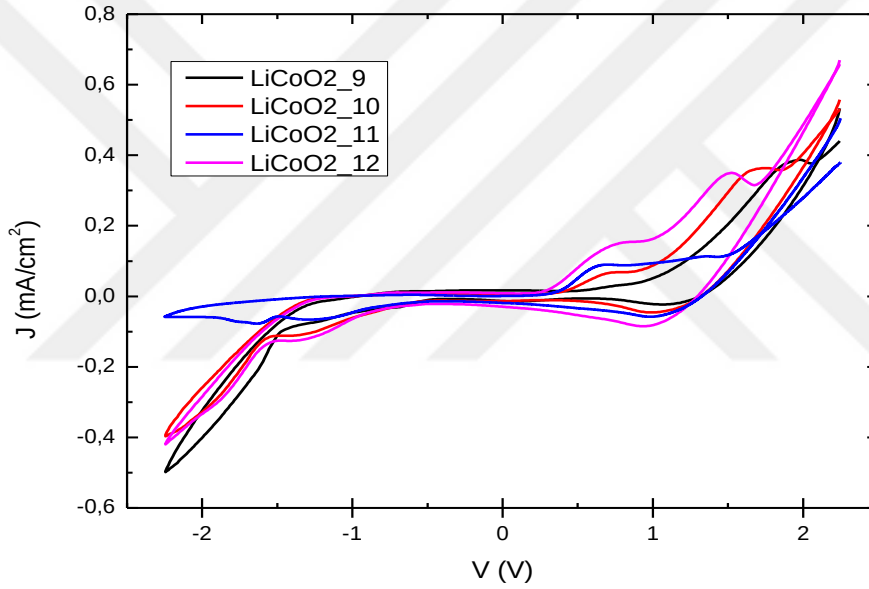
Çizelge 4.7. 80 W plazma gücünde film kalınlığı değiştirilerek hazırlanan filmlerin büyütme parametreleri ve Stylus Profilometre ölçülen film kalınlıkları.

Örnek Kodu	Argon Basıncı P_{Ar} (mTorr)	Plazma Gücü P (W)	Büyütme süresi t (dak)	Kalınlık d (nm)
LiCoO ₂ _9	10	80	15	44
LiCoO ₂ _10	10	80	30	95
LiCoO ₂ _11	10	80	45	150
LiCoO ₂ _12	10	80	60	243

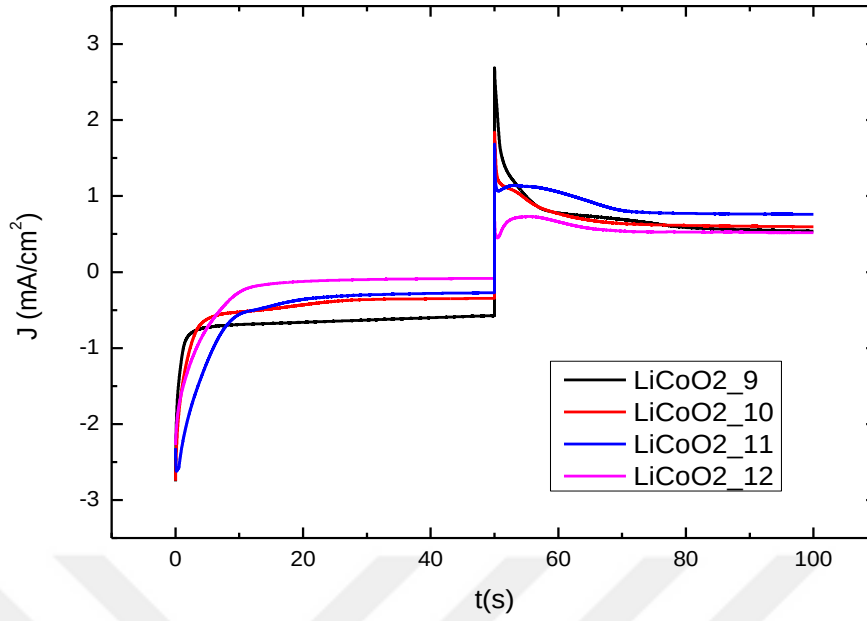


Şekil 4.11. 80 W plazma gücünde farklı sürelerde büyütülen filmlerin a) optik geçirgenlik ve b) yansıtma spektrumları.

Oda sıcaklığında, 10 mTorr Argon basıncı altında, 80 W plazma gücünde, farklı sürelerde büyütülen örneklerin optik geçirgenlik ve yansıtma spektrumları incelediğinde, optik olarak en geçirgen örneğin LiCoO₂_9 olduğu görülmüştür. Film kalınlığı arttıkça, optik geçirgenliğin azaldığı görülmüştür. Büyütme süresinin artışı, filmlerin daha kalın olmasına, yapıdaki boşlukların dolmasına ve örneğin ışığı daha az geçirmesine sebep olmuştur. 95 nm film kalınlığına sahip örneğin görünür bölgede, 243 nm kalınlığına sahip örneğin ise kızıl ötesi bölgede optik yansıtmasının en yüksek olduğu görülmektedir. Örneklerle ait CV eğrileri Şekil 4.12’ de, CA eğrileri Şekil 4.13’ de gösterilmiştir. CA eğrilerinden elde edilen filme giren/çıkan yük miktarları Çizelge 4.8’ de verilmiştir.



Şekil 4.12. Farklı sürelerde 80 W plazma gücünde büyütülen LiCoO₂ ince filmlerin 0,01 M LiClO₄/PC çözeltisi içerisindeki çevrimsel voltametri eğrileri.



Şekil 4.13. 80 W plazma gücünde farklı sürelerde büyütülen LiCoO₂ ince filmlerin 0,01 M LiClO₄/PC çözeltisi içinde ölçülmüş akım yoğunluğu değerlerinin zamana göre değişimleri.

Çizelge 4.8. Farklı sürelerde 80 W plazma gücünde büyütülen LiCoO₂ ince filmlerin 0,01 M LiClO₄/PC çözeltisi içinde ölçülmüş akım yoğunluğu değerlerinin zamana göre değişim eğrilerinden elde edilen giren/ çıkan yük miktarları.

Örnek Kodu	ΔQ_A (mC/cm ²)	ΔQ_C (mC/cm ²)
LiCoO ₂ _9	33,55	35,99
LiCoO ₂ _10	24,09	34,97
LiCoO ₂ _11	11,88	25,75
LiCoO ₂ _12	24,72	40,59

+2,25 V ile -2,25 V arasında örneklere gerilim uygulandığında katodik yüklerin, anodik yüklerden daha fazla olduğu görülmüştür. 15 dakika boyunca büyütülen LiCoO₂_9 kodlu örneğin yapısına giren ve çıkan yük miktarları birbirine neredeyse eşittir. En az giren ve çıkan yük miktarı ise LiCoO₂_11 kodlu örneğe aittir. Örneklerin CV eğrisi genişliklerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Büyütülen örneklerin elektrokromik

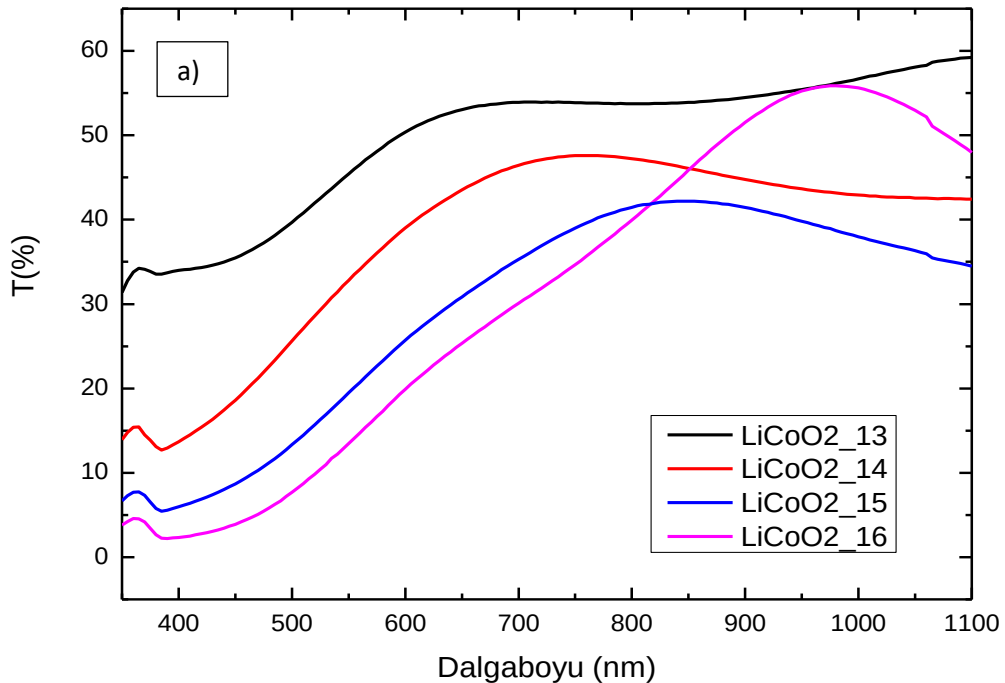
renklenme veya renksizleşme göstermediği, uygulanan potansiyel farklarında herhangi bir optik modülasyon vermediğinden anlaşılmıştır.

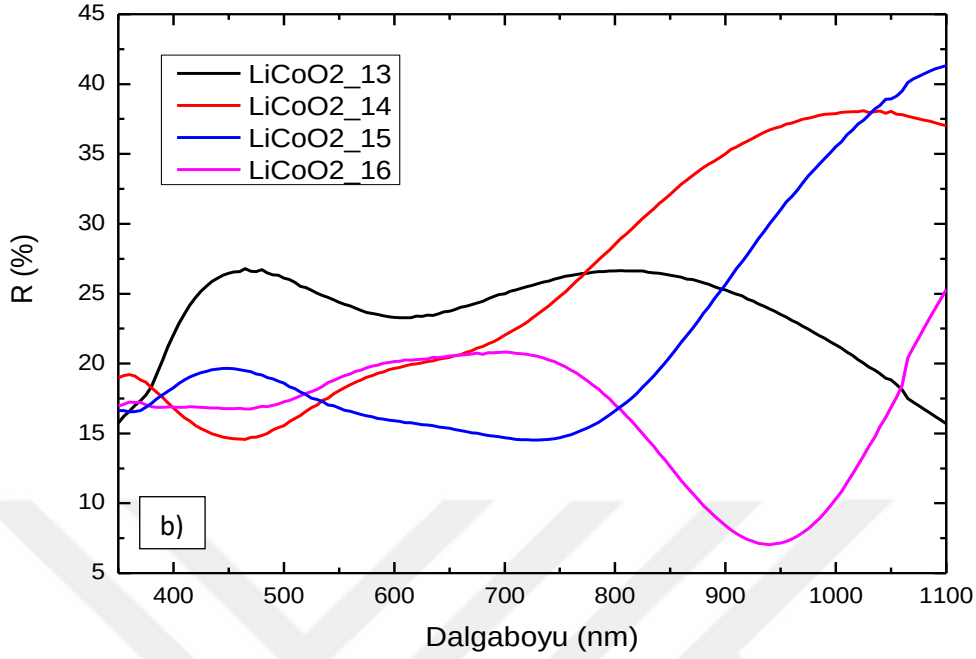
4.1.1.4. Film Kalınlığının 120 W Plazma Gücünde Büyütülen LiCoO₂ İnce Filmlerin Özelliklerine Etkisi

Film kalınlığının optik ve elektrokimyasal özelliklere olan etkisi incelemek için oda sıcaklığında 120 W plazma gücünde, 10 mTorr Argon basıncı altında sırası ile 15, 30, 45 ve 60 dakika boyunca dört farklı film büyütülmüştür. Hazırlanan örneklerin büyütme koşulları ve film kalınlıkları Çizelge 4.9’ da verilmiştir. Farklı sürelerde kaplanan filmlerin optik geçirgenlik ve yansıtma spektrumları Şekil 4. 14’ de gösterilmiştir.

Çizelge 4.9. 120 W plazma gücünde film kalınlığı değiştirilerek hazırlanan filmlerin büyütme parametreleri ve Stylus Profilometre ile ölçülen film kalınlıkları.

Örnek Kodu	Argon Basıncı P _{Ar} (mTorr)	Plazma Gücü P (W)	Büyütme süresi t (dak)	Kalınlık d (nm)
LiCoO ₂ _13	10	120	15	110
LiCoO ₂ _14	10	120	30	157
LiCoO ₂ _15	10	120	45	234
LiCoO ₂ _16	10	120	60	303

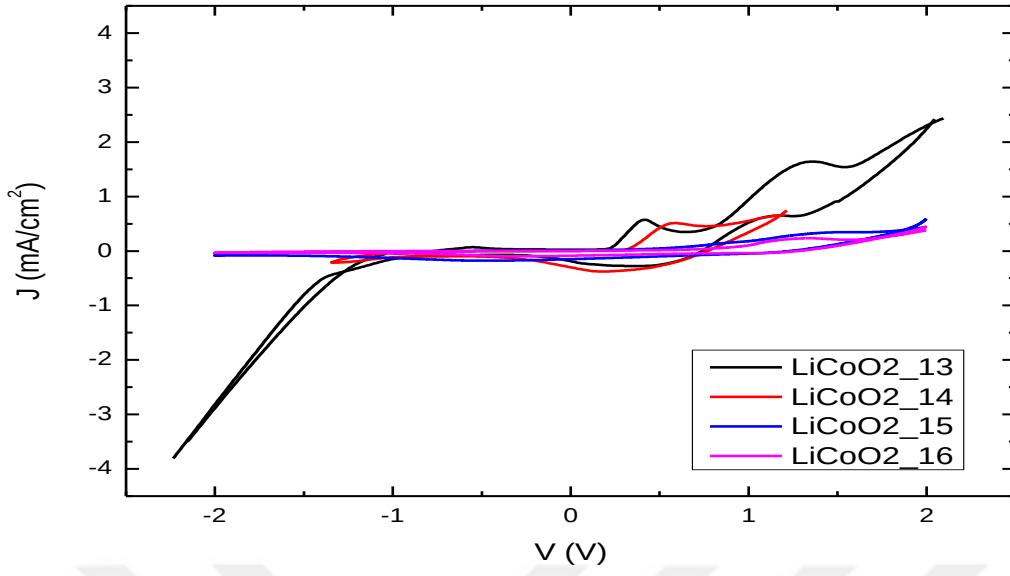




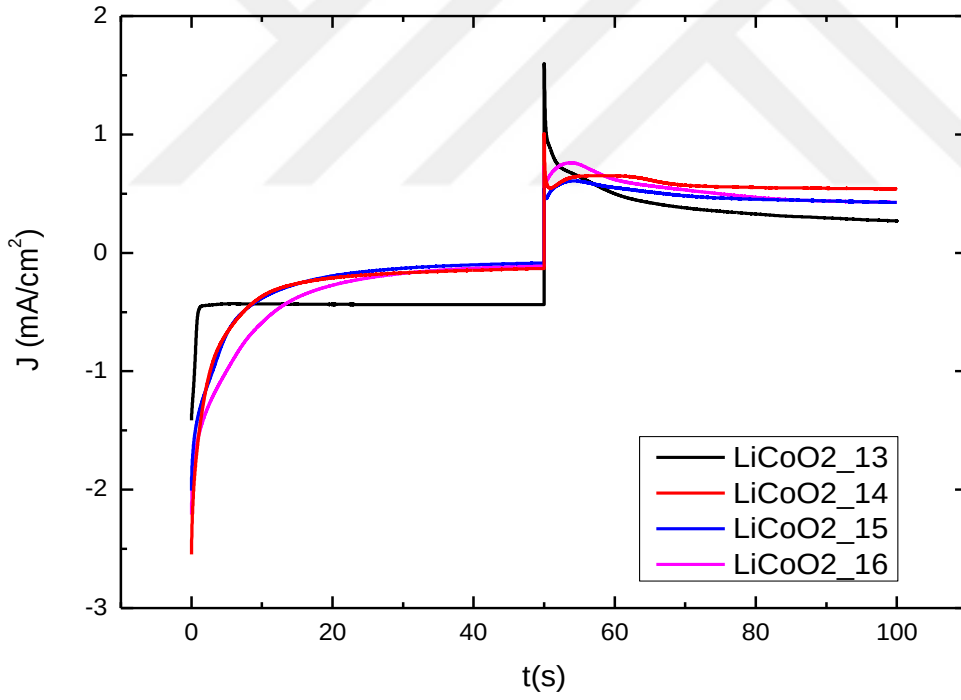
Şekil 4.14. 120 W plazma gücünde farklı sürelerde büyütülen filmlerin a) optik geçirgenlik ve b) yansıtma spektrumları.

Oda sıcaklığında, 10 mTorr Argon basıncı altında, 120 W plazma gücünde, farklı sürelerde büyütülen örneklerin optik geçirgenlik ve yansıtma spektrumları incelediğinde, en optik geçirgen örneğin LiCoO₂_13 kodlu örneğin olduğu görülmüştür. LiCoO₂_16 örneğin ise kızıl ötesi bölgede optik geçirgenliği artarak % 50 'ye ulaşmıştır. Film kalınlığı arttıkça, optik geçirgenliğin düştüğü görülmüştür. İnce filmler hazırlanırken, daha uzun sürelerde büyütme yapıldığında, film kalınlığı arttığı için buna bağlı olarak film yüzeyindeki boşluklar hedeften kopan atomlarla daha çok dolmuştur ve yapısal kusurlar artmıştır. Buna bağlı olarak, ışık yüzeye geldiğinde, film yüzeyden yansımaya ve/veya film tarafından soğrulmaya başlamıştır, böylece örneklerin optik geçirgenlikleri düşmüştür. LiCoO₂_13 örneği görünür bölgede en yüksek optik yansıtma sahip iken, LiCoO₂_14-15 örnekleri kızılötesi bölgede daha yüksek optik yansıtma göstermişlerdir.

Bu gruba ait filmlerin CV eğrileri Şekil 4.15' de, CA eğrileri Şekil 4.16 'da gösterilmiştir. CA eğrilerinden elde edilen filme giren/çıkan yük miktarları Çizelge 4.10' da verilmiştir.



Şekil 4.15. Farklı sürelerde 120 W plazma gücünde büyütülen LiCoO₂ ince filmlerin CV eğrileri.



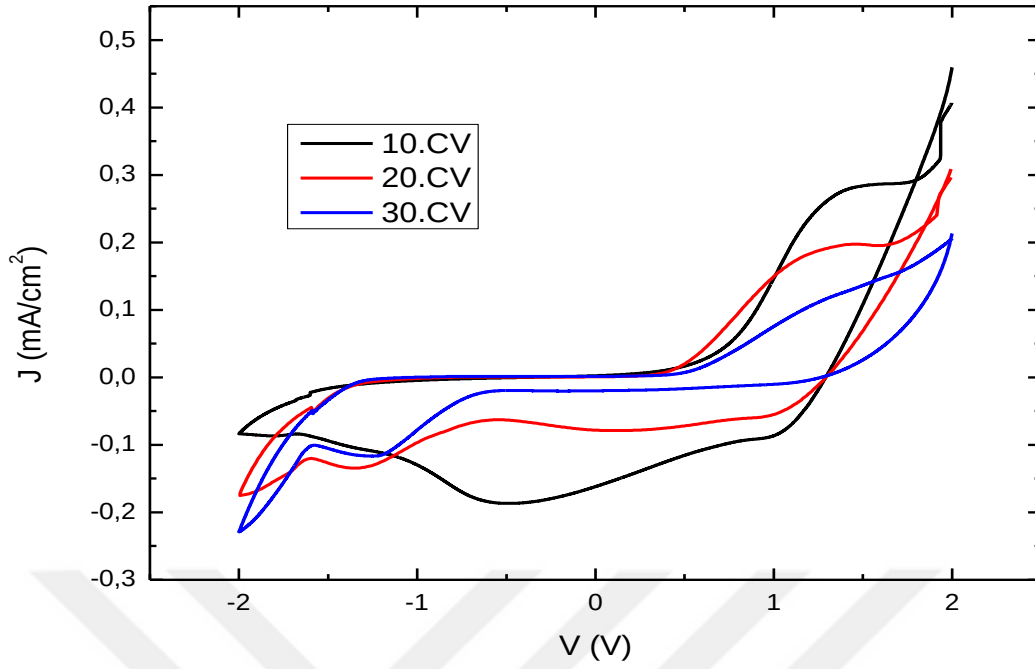
Şekil 4.16. 120 W plazma gücünde, farklı sürelerde büyütülen LiCoO₂ ince filmlerin CA eğrileri

Çizelge 4.10. Farklı sürelerde 120 W plazma gücünde büyütülen LiCoO₂ ince filmlerin 0,01 M LiClO₄/PC çözeltisi içinde ölçülmüş CA eğrilerinden elde edilen filmlere giren/çıkan yük miktarları.

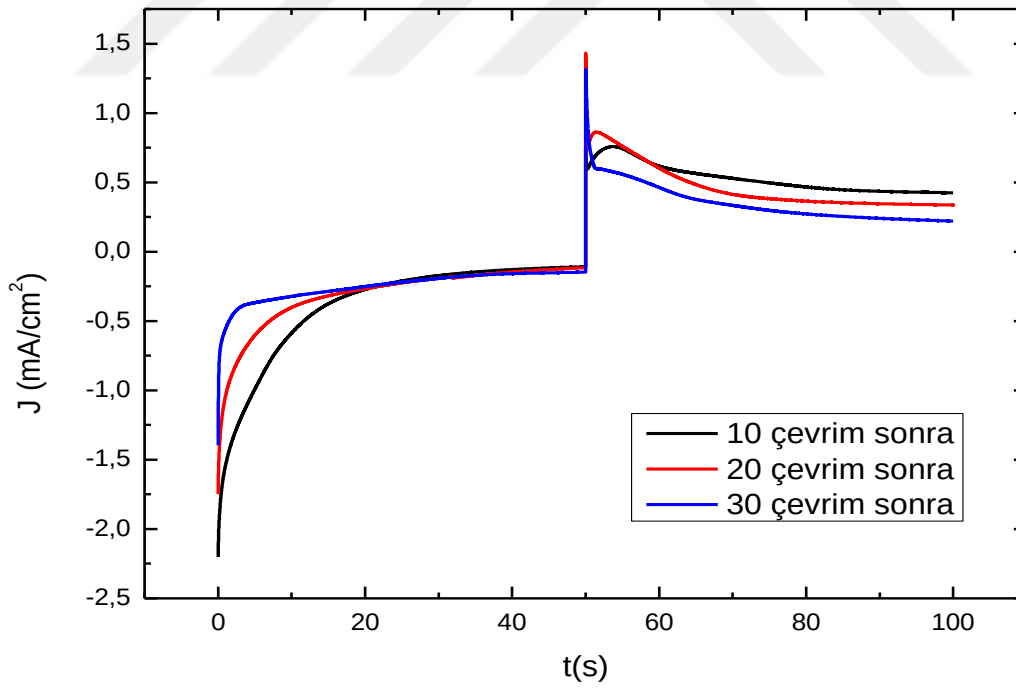
Örnek Kodu	ΔQ_A (mC/cm ²)	ΔQ_C (mC/cm ²)
LiCoO ₂ _13	22,24	20,40
LiCoO ₂ _14	19,28	26,46
LiCoO ₂ _15	14,39	24,27
LiCoO ₂ _16	15,85	28,35

Elektrokimyasal özellikler incelendiğinde ise, elektrokimyasal hücreye bir gerilim uygulandığında bir örnek dışında diğer film örnekleri için katodik yüklerin, anodik yüklerden daha fazla olduğu görülmüştür. Giren ve çıkan yük miktarları 15 dakika boyunca büyütülen LiCoO₂_13 örnek için birbirine neredeyse eşittir. En düşük giren ve çıkan yük miktarı ise, LiCoO₂_15 kodlu örneğe aittir. Büyütülen örneklerden üçünün elektrokromik özellik göstermediği, uygulanan potansiyel farklarında herhangi bir optik modülasyon vermediğinden anlaşılmıştır. Elektrokromik renklenme sadece LiCoO₂_16 örneğinde gözlenmiştir.

Bu örneğe ait 10, 20, 30. CV eğrileri Şekil 4.17' de verilmiştir. Aynı örneğe ait 10, 20 ve 30. CV çevrimlerinden sonunda ölçülen CA eğrileri ise, Şekil 4.18' de verilmiştir. CA eğrilerinden elde edilen giren ve çıkan yük miktarları Çizelge 4.11' de verilmiştir. Elektrokimyasal çevrim boyunca oluşan renkli/şeffaf durumların optik geçirgenlik spektrumları Şekil 4.19' da verilmiştir. Çizelge 4.12' de bu örneğin 550 ve 850 nm dalgaboyunlarındaki renklenme verimi ve optik modülasyon değerleri verilmiştir.



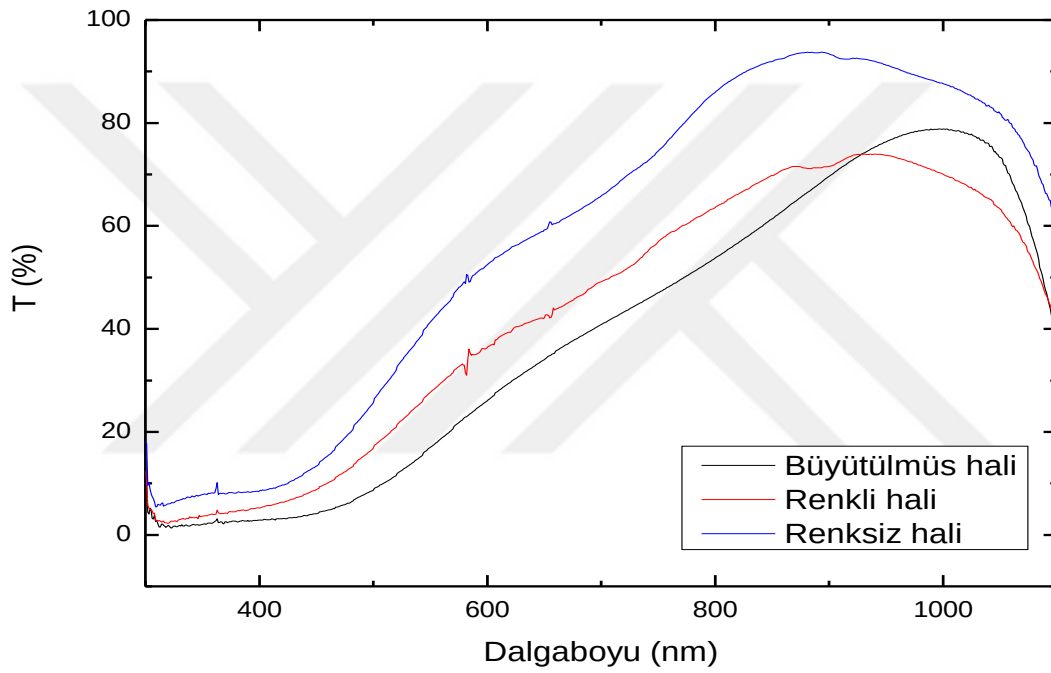
Şekil 4.17. LiCoO₂_16 örneğinin örnek 0,01 M LiClO₄/PC çözeltisi içinde elde edilen CV eğrileri.



Şekil 4.18. LiCoO₂_16 örneğinin örnek 0,01 M LiClO₄/PC çözeltisi içinde 10, 20 ve 30. CV çevrimler sonunda elde edilen CA eğrileri.

Çizelge 4.11. LiCoO₂_16 örneğinin 10, 20 ve 30. CV çevrimler sonunda ölçülen CA eğrilerden hesaplanan filme giren ve çıkan yük miktarları.

Çevrim Sayısı	ΔQ_A (mC/cm ²)	ΔQ_c (mC/cm ²)
10.CV Sonunda	19,28	20,46
20.CV Sonunda	15,28	23,23
30.CV Sonunda	12,40	17,42



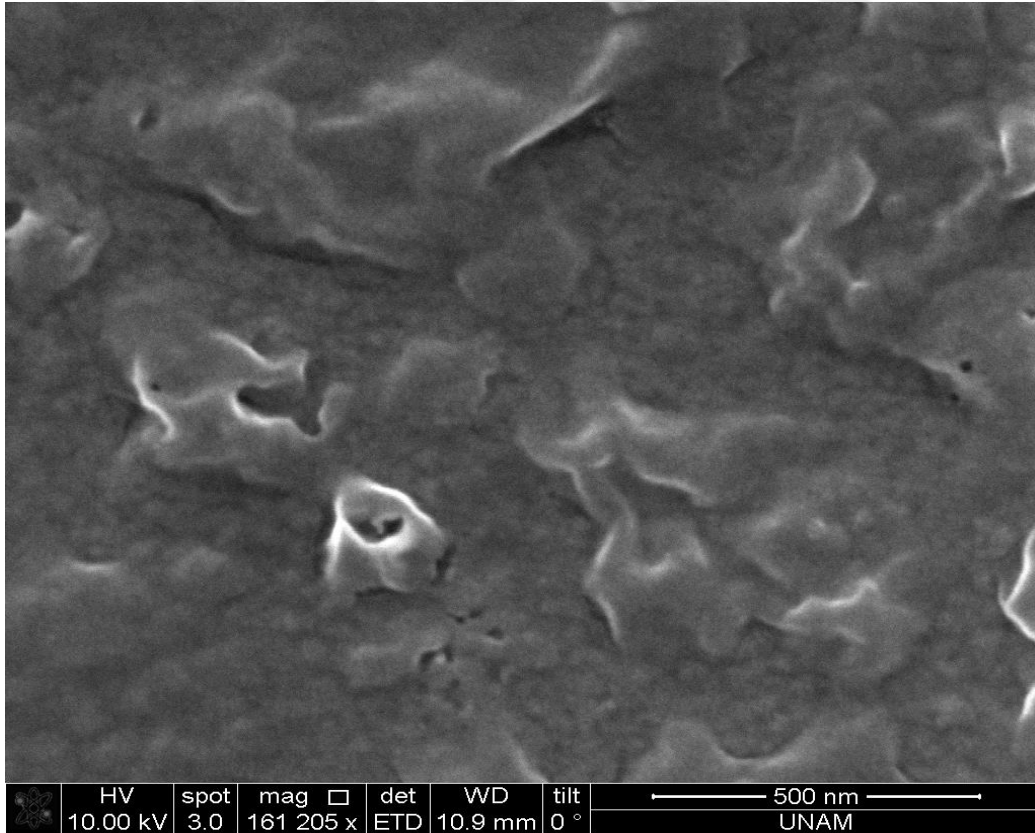
Şekil 4.19. 0,01 M LiClO₄/PC çözeltisi içinde elektrokromik olarak renklenen LiCoO₂_16 örneğinin renkli ve şeffaf durumlarındaki geçirgenlik spektrumu.

Çizelge 4.12. LiCoO₂_16 örneğin 550 ve 850 nm dalga boyunda optik modülasyonu ve renklenme verimliliği.

Dalga Boyu (nm)	ΔT (%)	CE (cm ² /C)
550	13,70	6,17
850	23,08	6,53

Oda sıcaklığında 120 W plazma gücünde, 10 mTorr Argon basıncı altında 60 dakika boyunca büyütülen LiCoO_2 _16 adlı örneğin 0,01 M LiClO_4/PC çözeltisi içinde elektrokromik özellikleri incelendiği zaman, CV eğrilerinin her çevrim sonunda biraz daha daraldığı buna bağlı olarak giren ve çıkan yük miktarlarının da azaldığı görülmüştür. Çözelti içinde +2,25 V, -2,25 V gerilim aralığında renklenenen örneğin 550 nm dalga boyunda optik modülasyonu 13,7, 850 nm dalga boyunda 23,08 olarak bulunmuştur. Örneğin ilk büyütülmüş hali ile şeffaflaştırılmış halinin optik geçirgenliklerinin birbirine çok yakın olduğu görülmüştür. Elektrokimyasal çevrimler boyunca örneğin büyütüldüğü ilk halindeki rengini biraz kaybettikten sonra renkli ve şeffaf duruma geçtiği gözlemlenmiştir.

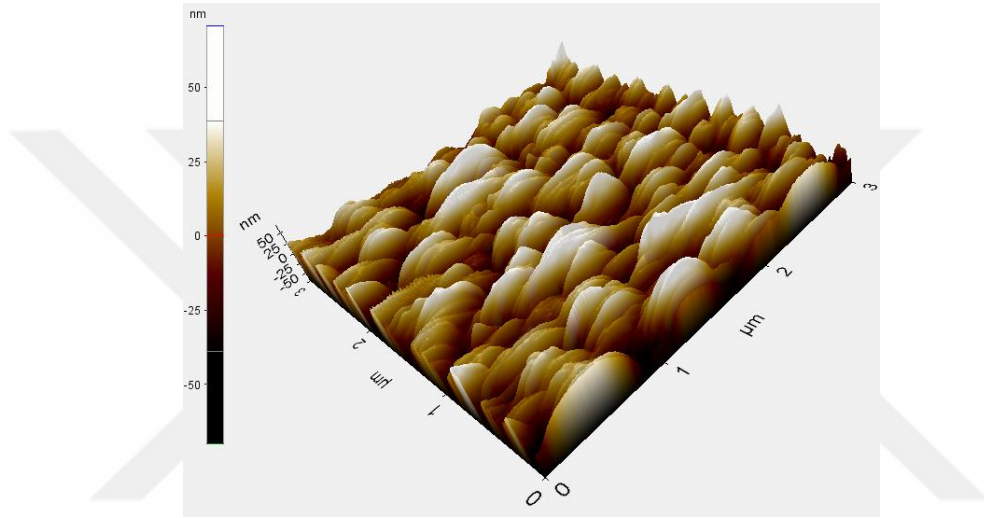
LiCoO_2 _16 örneğinin yüzeyini görüntülemek için, taramalı elektron mikroskopu kullanılmıştır. LiCoO_2 _16 örneğinden elde edilen görüntü Şekil 4.20’ de verilmiştir. Film yüzeyi incelendiğinde film üzerinde, irili ufaklı yapıların ve düzensiz boşlukların olduğu görülmüştür. Filmin homojen olmadığı ve belli bir kalınlıktan sonra tabakalaştığı hatta tabakaların üst üste gelerek çatlaklar oluştuğu saptanmıştır.



Şekil 4.20. LiCoO_2 _16 örneğinin taramalı elektron mikroskopu görüntüsü.

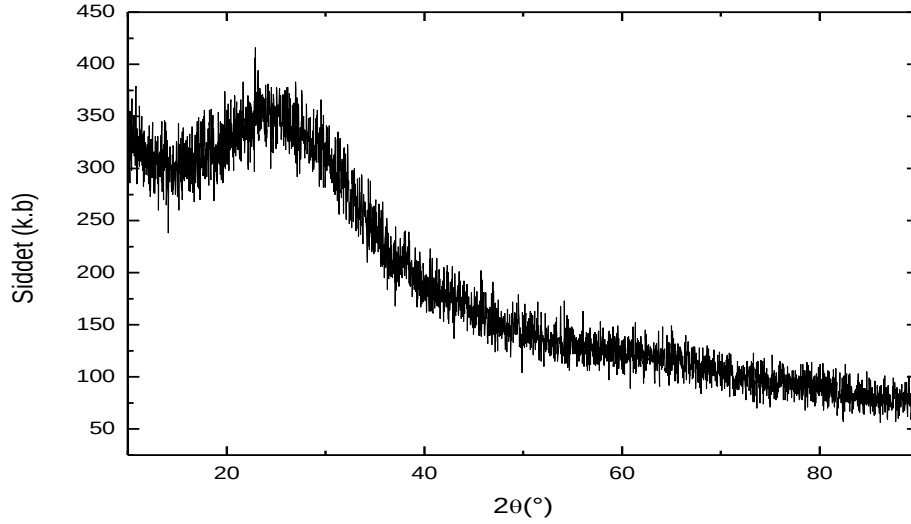
LiCoO₂_16 örneğinin yüzey topografyası özelliklerini incelemek için atomik kuvvet mikroskobu kullanılmıştır. LiCoO₂_5 örneğinin üç boyutlu AFM görüntüsü Şekil 4.21’ de verilmiştir. AFM görüntülerine göre film yüzeyinin çok pürüzlü olduğunu, homojen olmadığını, çeşitli yüksekliklere sahip yapıların ve adacıkların oluştuğu görülmüştür. Ortalama pürüzlülüğün 19,77 nm olarak hesaplanmıştır.

120 W plazma gücünde 60 dakika boyunca büyütülen LiCoO₂_16 örneğinin yüzeyleri SEM ve AFM ile incelendiğinde elde edilen bilgilerin birbirlerini desteklediği görülmüştür.



Şekil 4.21. LiCoO₂_16 örneğinin AFM ile alınan yüzey görüntüsü.

LiCoO₂_16 örneğinin yapısal özelliklerini incelemek için MPD-XRD cihazı kullanılmıştır. LiCoO₂_16 örneğinin XRD deseninin görüntüsü Şekil 4.22’ de verilmiştir. XRD desenine göre, LiCoO₂_16 kodlu örneğin herhangi bir pik vermediği için amorf olduğu, kristalleşmiş bir yapısının olmadığı anlaşılmıştır.



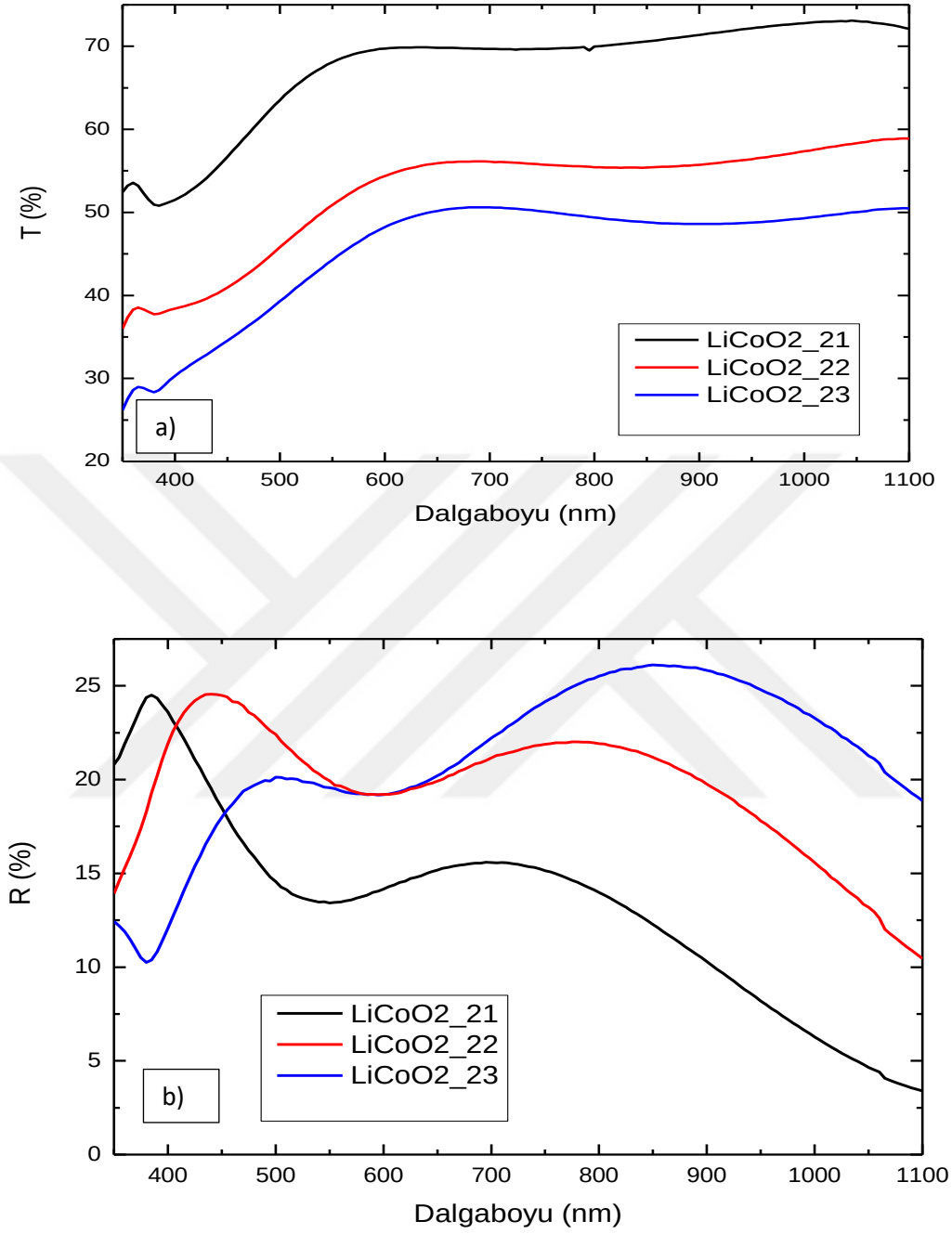
Şekil 4.22. LiCoO₂_16 örneğinin XRD deseni.

4.1.1.5. Film Kalınlığının 120 W Plazma Gücünde Argon ve Oksijen Çalışma Basıncında Büyütülen LiCoO₂ İnce Filmlerin Özelliklerine Etkisi

Film kalınlığının optik ve elektrokimyasal özelliklere olan etkisi incelemek için oda sıcaklığında 120 W kopartma gücünde, 20 mTorr Argon basıncı ve 5 mTorr Oksijen basıncında 15, 30 ve 45 dakika boyunca üç farklı film büyütülmüştür. Hazırlanan örneklerin hangi koşullarda büyütüldüğü ve 550 nm dalga boyundaki optik geçirgenlik değerleri Çizelge 4.13' de verilmiştir. Farklı sürelerde kaplanan filmlerin optik geçirgenlik ve yansıtma spektrumları Şekil 4.23' de gösterilmiştir.

Çizelge 4.13. 120 W plazma gücünde kaplama süreleri değiştirilerek hazırlanan filmlerin büyütme parametreleri ve 550 nm dalga boyunda filmlerin optik geçirgenlikleri

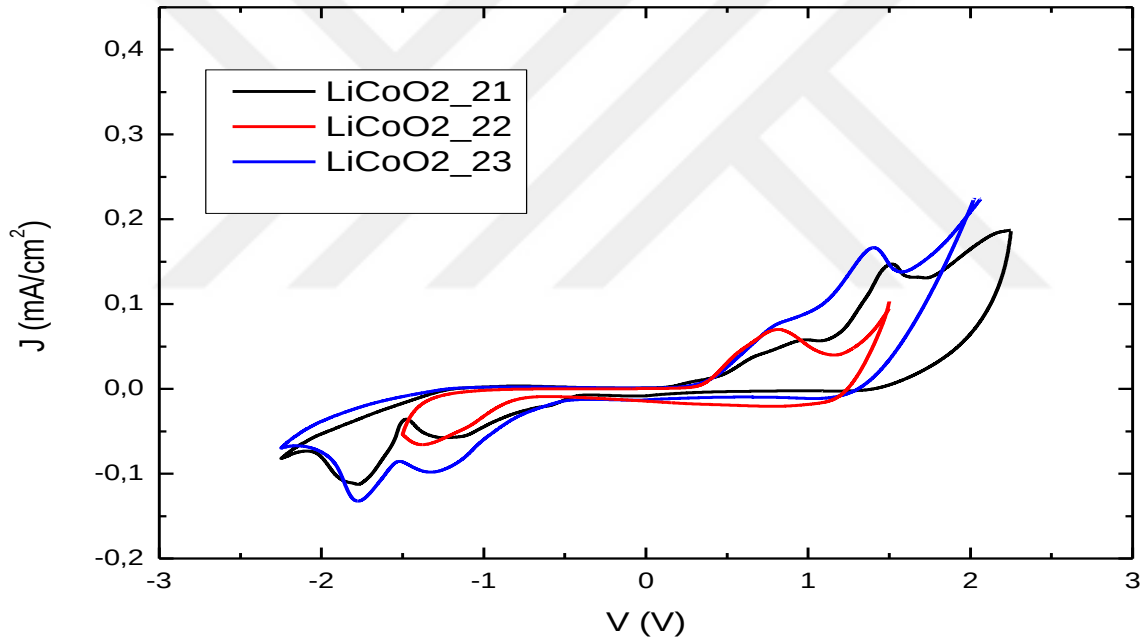
Örnek Kodu	Argon ve Kısmi Oksijen Basıncı P_{Ar} (mTorr) P_{O_2} (mTorr)	Plazma Gücü P (W)	Büyütme süresi T (dak)	550 nm' de Optik Geçirgenlik T (%)
LiCoO ₂ _21	P_{Ar} =20 mTorr P_{O_2} = 5 mTorr	120	15	68,09
LiCoO ₂ _22	P_{Ar} =20 mTorr P_{O_2} = 5 mTorr	120	30	50,88
LiCoO ₂ _23	P_{Ar} =20 mTorr P_{O_2} = 5 mTorr	120	45	44,27



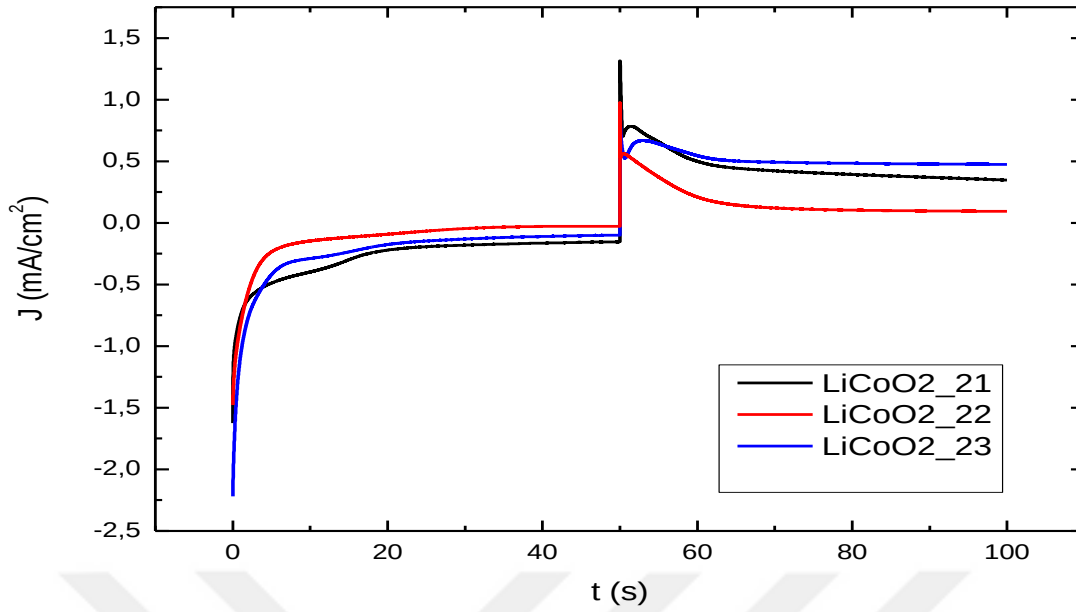
Şekil 4.23. 120 W plazma gücünde kaplama süreleri değiştirilerek hazırlanan filmlerin a)optik geçirgenlik ve b) yansıtma spektrumları.

Oda sıcaklığında, 20 mTorr Argon basıncı ve 5 mTorr Oksijen çalışma basıncı altında, 120 W plazma gücünde, farklı sürelerde büyütülen örneklerin optik geçirgenlik ve yansıtma spektrumları incelendiğinde, en optik geçirgen örneğin LiCoO₂_21 olduğu görülmüştür. Film kalınlığı arttıkça, optik geçirgenliğin düştüğü bilgisine ulaşılmıştır. Film kalınlığı arttıkça, optik geçirgenliğin düştüğü belirlenmiştir. En kalın LiCoO₂_23 örneği görünür bölgede ve kızıl ötesi bölgede en yüksek optik yansıtma sahip iken, en ince örnek kızılaltı bölgede en düşük optik yansıtma sahiptir.

Akım yoğunluğunun uygulanan gerilime göre değişimi (CV eğrileri) Şekil 4.24' de, akım yoğunluğunun zamana karşı değişimi (CA eğrileri) Şekil 4.25 ' de gösterilmiştir. CA eğrilerinden elde edilen filme giren ve çıkan yük miktarları Çizelge 4.14' de gösterilmiştir.



Şekil 4.24. Farklı sürelerde Argon ve Oksijen ortamında, 120 W plazma gücünde büyütülen LiCoO₂ ince filmlerin CV eğrileri



Şekil 4.25. Argon ve Oksijen ortamında, 120 W plazma gücünde, farklı sürelerde büyütülen LiCoO₂ ince filmlerin CA eğrileri.

Çizelge 4.14. Argon ve Oksijen ortamında, 120 W plazma gücünde, farklı sürelerde büyütülen LiCoO₂ ince filmlerin CA eğrilerinden elde edilen filme giren/çıkan yük miktarları.

Örnek Kodu	ΔQ_A (mC/cm ²)	ΔQ_C (mC/cm ²)
LiCoO ₂ _21	13,70	22,52
LiCoO ₂ _22	6,16	8,36
LiCoO ₂ _23	11,76	25,65

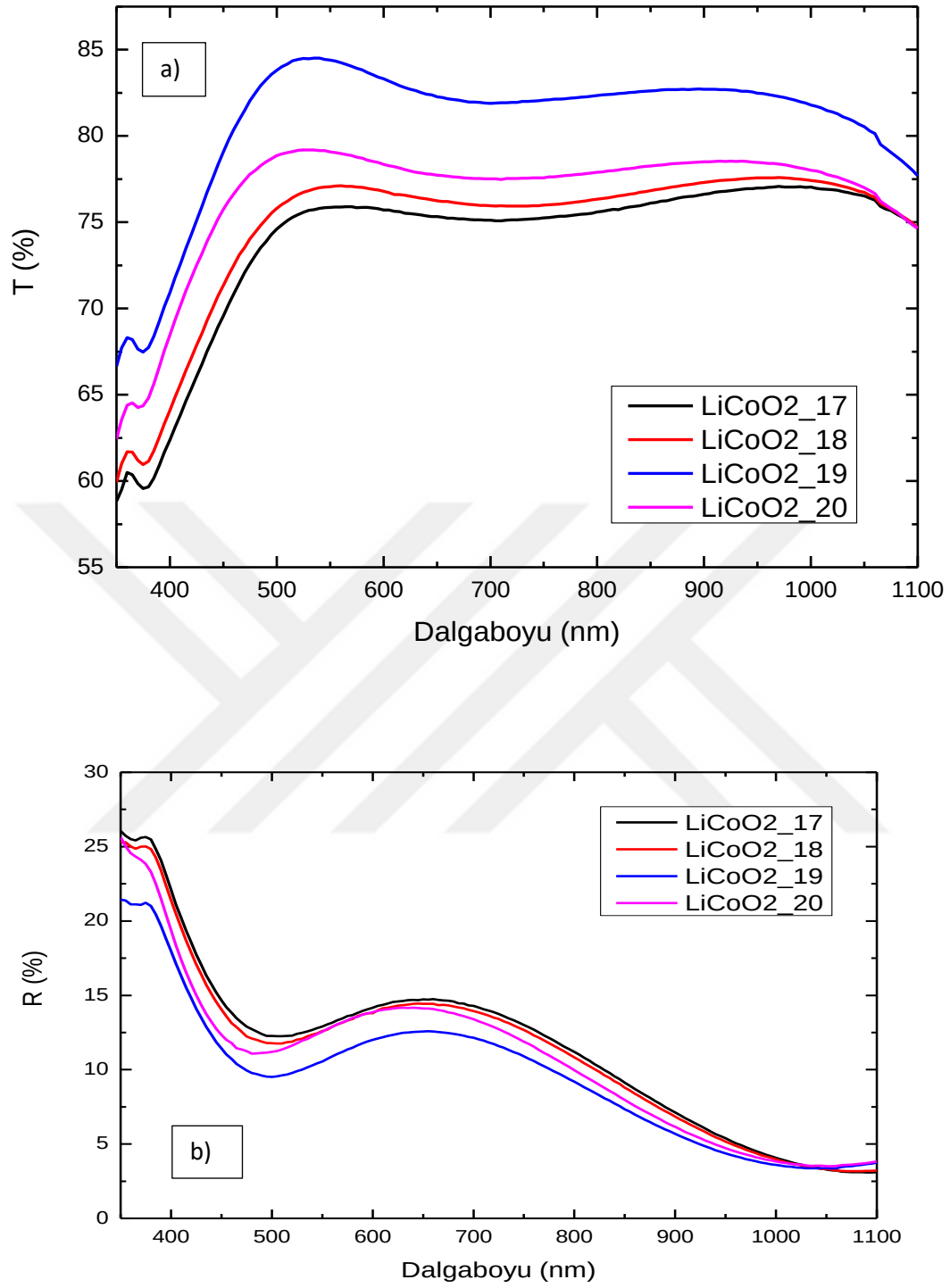
Elektrokimyasal özellikler incelendiğinde katodik yüklerin, anodik yüklerden daha fazla olduğu görülmüştür. En fazla yük giriş çıkışının olduğu örnek 45 dakika boyunca büyütülen LiCoO₂_23 kodlu örnek olmuştur. Bu örneğin en geniş CV eğrisine sahip olması bu bilgiyi desteklemektedir. En az giren ve çıkan yük miktarı ise LiCoO₂_22 örneğine aittir. Büyütülen örneklerin ölçülebilir bir elektrokromik renklenme veya renksizleşme göstermediği, uygulanan potansiyel farklarında herhangi bir optik modülasyon vermediğinden anlaşılmıştır.

4.1.2. Oksijen Kısmi Basıncının Büyütülen LiCoO₂ İnce Filmlerin Özelliklerine Etkisi

Oksijen kısmi basıncının LiCoO₂ filmler üzerindeki etkisini incelemek için oda sıcaklığında, 40 W plazma gücünde, 30 dakika boyunca, 20 mTorr Argon basıncına ek olarak, sırası ile 1,2 mTorr, 2,3 mTorr, 3 mTorr ve 5 mTorr Oksijen basıncı ekleyerek, optik ölçümler için isolab, corning, elektrokromik ölçümler için 20 Ohm yüzey dirence sahip ITO kaplı alttaşlar üzerine dört farklı örnek büyütülmüştür. Hazırlanan örneklerin hangi koşullarda büyütüldüğü ve 550 nm dalga boyundaki optik geçirgenlik değerleri Çizelge 4.14' de verilmiştir. Farklı Oksijen çalışma basınçlarında kaplanan filmlerin optik geçirgenlik ve yansıtma spektrumları Şekil 4.26' da gösterilmiştir.

Çizelge 4.15. 40 W plazma gücünde Oksijen kısmi basıncı değiştirilerek hazırlanan filmlerin büyütme parametreleri ve filmlerin 550 nm dalga boyunda optik geçirgenlikleri

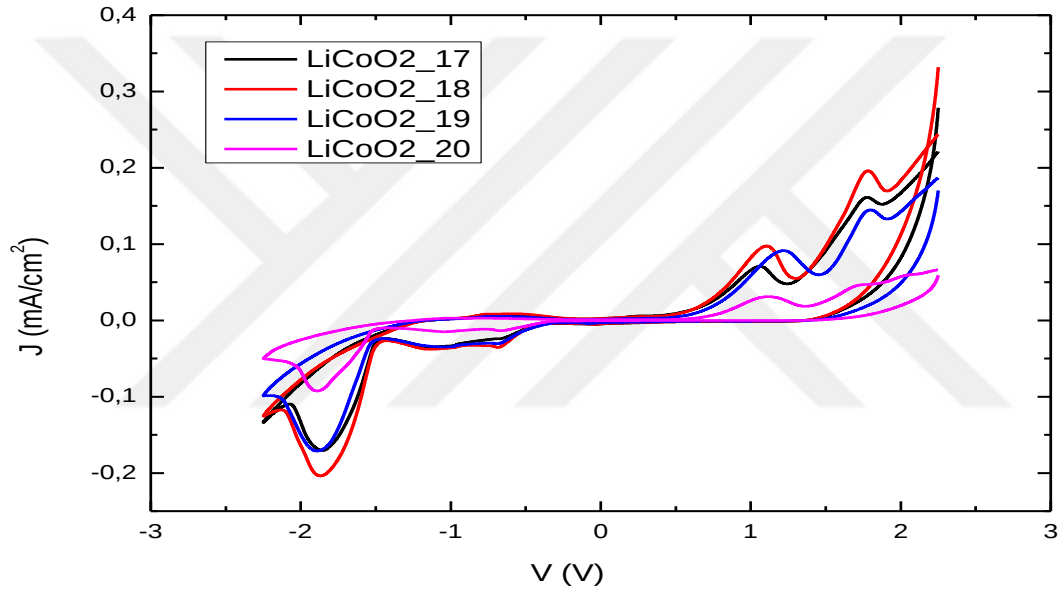
Örnek Kodu	Argon ve Kısmi Oksijen Basıncı P _{Ar} (mTorr) P _{O2} (mTorr)	Plazma Gücü P (W)	Büyütme süresi t (dak)	550 nm' de Optik Geçirgenlik T (%)
LiCoO ₂ _17	P _{Ar} =20 mTorr P _{O2} = 1.2 mTorr	40	30	75,90
LiCoO ₂ _18	P _{Ar} =20 mTorr P _{O2} = 2.3 mTorr	40	30	77,06
LiCoO ₂ _19	P _{Ar} =20 mTorr P _{O2} = 3mTorr	40	30	84,40
LiCoO ₂ _20	P _{Ar} =20 mTorr P _{O2} = 5 mTorr	40	30	79,08



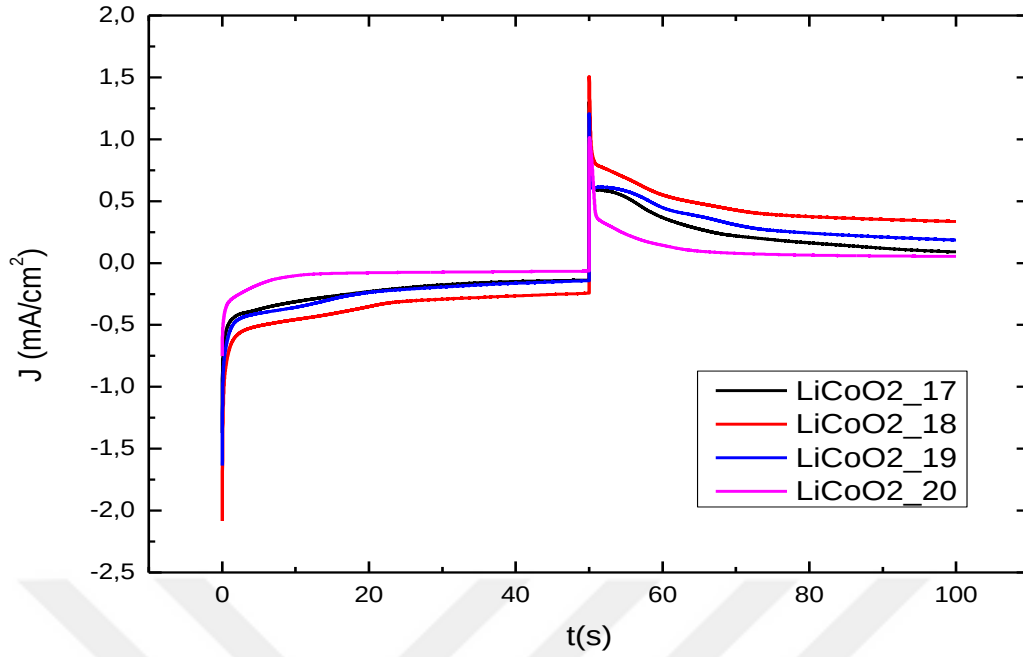
Şekil 4.26. 40 W plazma gücünde farklı kısmi O₂ çalışma basınçlarında büyütülen filmlerin a) optik geçirgenlik ve b) yansıtma spektrumları

Oda sıcaklığında, farklı Oksijen çalışma basınçlarında 40 W kopartma gücünde 30 dakika boyunca büyütülen örneklerin optik geçirgenlik ve yansıtma spektrumları incelediğinde, optiksel olarak en geçirgen örneğin LiCoO₂_19 olduğu görülmüştür. Ortamda belli bir miktardan fazla oksijen varlığının, filmlerdeki boşluklara dolup, optik geçirgenliklerini düşürürken optik yansıtma miktarını yükselttiği tespit edilmiştir.

Akım yoğunluğunun uygulanan gerilime göre değişimi (CV) eğrileri Şekil 4. 27' de, akım yoğunluğunun zamana karşı değişimi (CA) eğrileri Şekil 4.28' de gösterilmiştir. CA eğrilerinden elde edilen filme giren ve çıkan yük miktarları Çizelge 4.16' da gösterilmiştir.



Şekil 4.27. 20 mTorr Ar basıncında, 40 W kopartma gücünde, farklı kısmi O₂ basınçlarında büyütülen LiCoO₂ ince filmlerin CV eğrileri.



Şekil 4.28. 20 mTorr Ar basıncında, 40 W kopartma gücünde, farklı kısmi kısmi O₂ basınçlarında büyütülen LiCoO₂ ince filmlerin CA eğrileri.

Çizelge 4.16. 20 mTorr Ar basıncında, 40 W kopartma gücünde, farklı kısmi kısmi O₂ basınçlarında büyütülen LiCoO₂ ince filmlerin CA eğrilerinden elde edilen filmlere giren/çıkan yük miktarları.

Örnek Adı	ΔQ_A (mC/cm ²)	ΔQ_C (mC/cm ²)
LiCoO ₂ _17	11,65	12,36
LiCoO ₂ _18	18,07	22,82
LiCoO ₂ _19	12,79	16,35
LiCoO ₂ _20	4,97	5,63

Elektrokimyasal özellikler incelendiğinde, +2,25 V / -2,25 V arasında gerilim uygulandığında katodik yüklerin, anodik yüklerden daha fazla olduğu görülmüştür. LiCoO₂_18 kodlu örneğin, yapısına giren ve çıkan yük miktarının en fazla olduğu film örneği olduğu görülmüştür. En az giren ve çıkan yük miktarı ise LiCoO₂_20 örneğine aittir. Ortamda oksijenin varlığının artması ile yapıdaki boşluklar oksijen atomları ile dolmaya başlamış olabilir, bu yüzden yapıya giren iyon giriş ve çıkışları olumsuz etkilenmiş olabilir. Büyütülen örneklerin elektrokromik renklenme veya renksizleşme

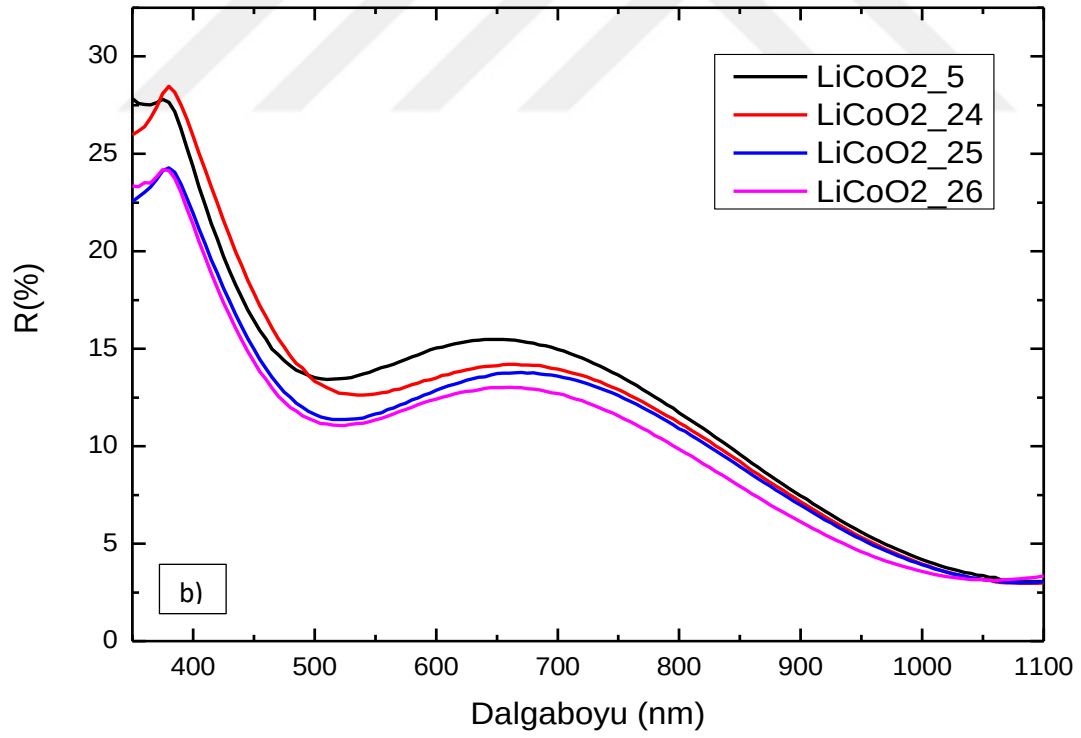
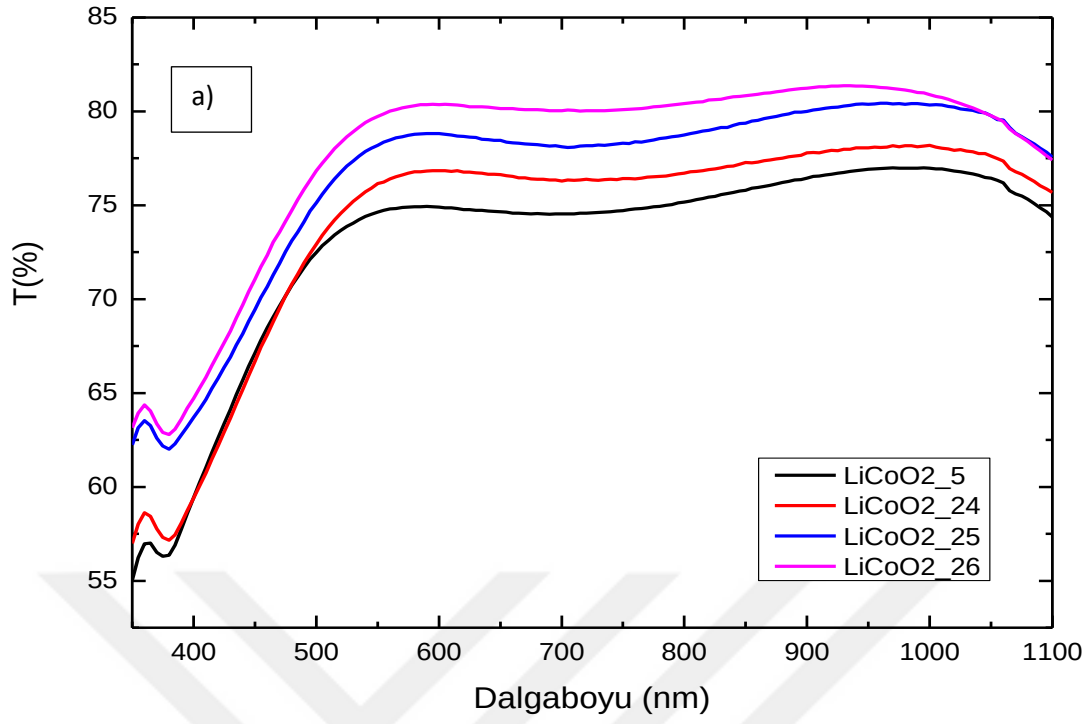
göstermediği, uygulanan potansiyel farklarında herhangi bir optik modülasyon vermediğinden anlaşılmıştır.

4.1.3. Altaş Sıcaklığının Büyütülen LiCoO₂ İnce Filmlerin Özelliklerine Etkisi

Altaş sıcaklığının optik ve elektrokimyasal özelliklere olan etkisi incelemek için 40 W plazma gücünde, 10 mTorr Argon basıncı altında sırası ile 15 dakika boyunca, oda sıcaklığında, 100, 200 ve 300 °C altaş sıcaklığında olmak üzere dört farklı film büyütülmüştür. Hazırlanan örneklerin hangi koşullarda büyütüldüğü ve 550 nm dalga boyundaki optik geçirgenlik değerleri Çizelge 4.17’ de verilmiştir. Farklı altaş sıcaklıklarında kaplanan filmlerin optik geçirgenlik ve yansıtma spektrumları Şekil 4.29’ da gösterilmiştir.

Çizelge 4.17. Altaş sıcaklıkları değiştirilerek hazırlanan filmlerin büyütme parametreleri.ve 550 nm dalga boyunda filmlerin optik geçirgenlikleri.

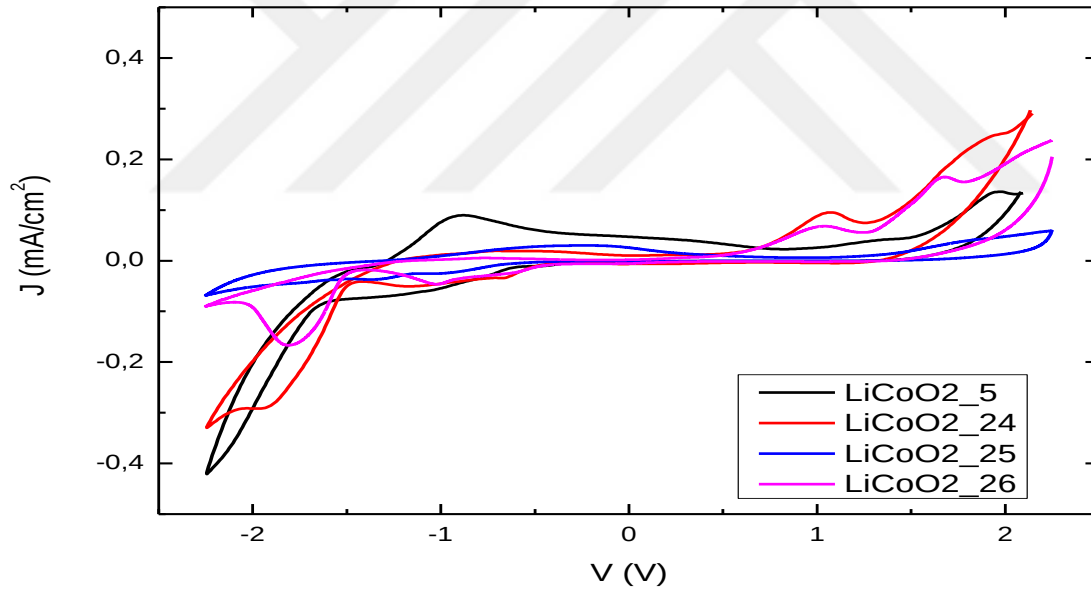
Örnek Adı	Argon Çalışma Basıncı P_{Ar} (mTorr)	Sputter Gücü P (W)	Kaplama Süresi t (dak)	Sıcaklık T (°C)	Geçirgenlik (550 nm’ de) $T(\%)$
LiCoO ₂ _5	10	40	15	Oda Sıcaklığı	74,00
LiCoO ₂ _24	10	40	15	100	76,80
LiCoO ₂ _25	10	40	15	200	78,81
LiCoO ₂ _26	10	40	15	300	80,36



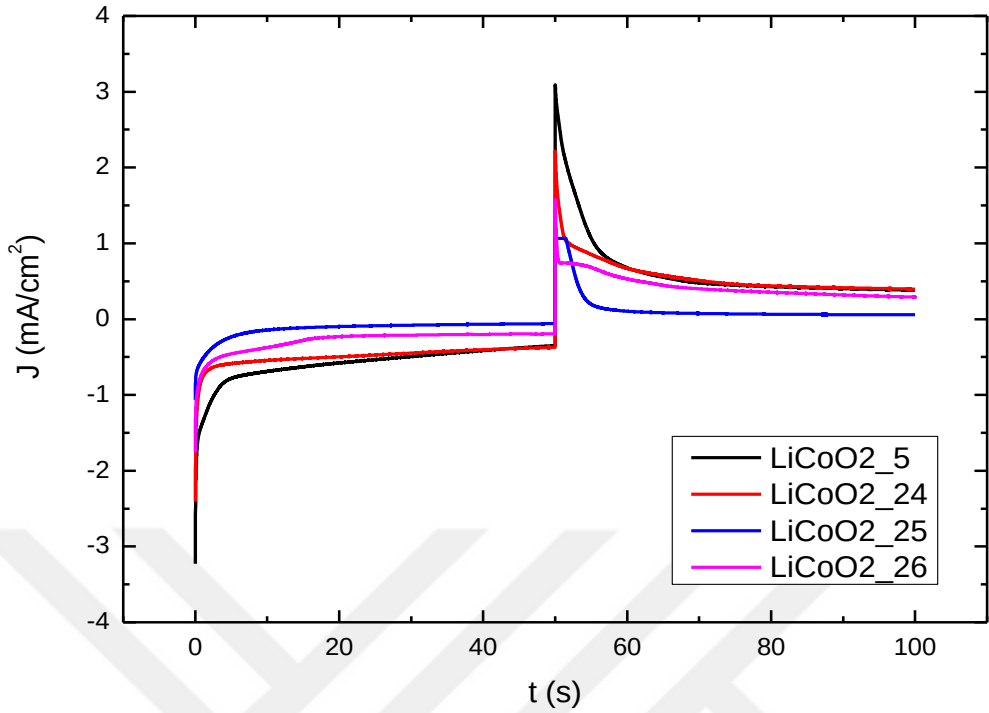
Şekil 4.29. Alttaş sıcaklıkları değiştirilerek hazırlanan filmlerin optik a) geçirgenlik ve b) yansıtma spektrumları.

10 mTorr Argon çalışma basıncında, 40 W plazma gücü ile aynı sürelerde oda sıcaklığı 100, 200, 300 °C alttaş sıcaklığında olmak üzere dört farklı örnek büyütülmüştür. Filmlerin optik geçirgenlik spektrumları incelendiğinde, filmlerin görünür bölgede % 74-80 arası optik geçirgen olduğu, 300 °C’ de büyütülen örneğin optik geçirgenliğinin en yüksek olduğu görülmüştür. Oda sıcaklığında büyütülen örneğin optik geçirgenliğinin ise en düşük olduğunu gözlenmiştir. Alttaş sıcaklığının artırılması, kopartılan atomların alttaş yüzeyinde kararlı denge pozisyonlarına ulaşmalarının olasılığını daha yükseltir [24,56]. Optik geçirgenlik eğrileri incelendiğinde, sıcaklık artışının optik yansıtma değerlerini de düşürdüğü görülmüştür. Alttaş sıcaklığı yükseltildikçe, filmlerin spektrum boyunca optik geçirgenlikleri yükselirken, optik yansıtmaları da yükselmiştir.

Örneklerin CV eğrileri Şekil 4.30’ da, CA eğrileri ise Şekil 4. 31’ de gösterilmiştir. CA eğrilerinden hesaplanan malzemeye giren ve çıkan yük miktarları Çizelge 4.18’ de gösterilmiştir.



Şekil 4.30. Farklı alttaş sıcaklıklarında, büyütülen LiCoO₂ ince filmlerin CV eğrileri.



Şekil 4.31. Farklı alttaş sıcaklıklarında, büyütülen LiCoO₂ ince filmlere ait CA eğrileri.

Çizelge 4.18. Farklı alttaş sıcaklıklarında, 40 W plazma gücünde büyütülen LiCoO₂ ince filmlerin CA eğrilerinden elde edilen filmlere giren/çıkan yük miktarları.

Örnek Adı	ΔQ_A (mC/cm ²)	ΔQ_C (mC/cm ²)
LiCoO ₂ _5	29,22	31,25
LiCoO ₂ _24	24,46	27,89
LiCoO ₂ _25	6,32	6,77
LiCoO ₂ _26	14,21	21,43

Elektrokimyasal özellikler incelendiğinde ise tüm örnekler için +2,25 V ile -2,25 V arasında gerilim uygulandığında katodik yüklerin, anodik yüklerden daha fazla olduğu görülmüştür. Giren ve çıkan yük miktarları en çok oda sıcaklığında 15 dakika boyunca büyütülen LiCoO₂_5 örnek için hesaplanmıştır. Bu örnek aynı zamanda en geniş CV eğrisine sahiptir. En az giren ve çıkan yük miktarı ise LiCoO₂_25 örneğine aittir. Büyütme sırasında alttaş sıcaklığının artışı, yüzeye giren ve çıkan yük miktarlarını olumsuz yönde etkilemiştir. Sıcaklık artışı ile filmin yapısında oluşan kusur merkezleri

ve çatlaklar düzelir ve yapı daha düzenli hale gelmeye başlar. Bu durum elektrokimyasal özellikleri olumsuz yönde etkiler. Bunun en büyük sebebi yapıda, yapıya girecek veya çıkacak iyonlar için yeterli boşlukların, sıcaklık artışı ile azalmasıdır [24,56]. Oda sıcaklığında büyütülen LiCoO_2 _5 elektrokromik renklenme ve şeffaflaştırma gösterirken, alttaş sıcaklığı yükseltilerek büyütülen tüm örneklerde herhangi bir renklenme/renksizleşme durumu gözlenmemiştir. LiCoO_2 _5 kodlu örneğin elektrokromik ve yapısal özellikleri tezin daha önceki bölümlerinde anlatılmıştır.



5. SONUÇLAR, YORUM VE TARTIŞMA

Yeniden kullanılabilir bataryalarda katot malzemesi olan LiCoO_2 kararlı, yapısal olarak kolay bozunmayan, kolay ulaşılabilir ve maliyeti düşük bir malzemedir. Yapılan çalışmalar, LiCoO_2 'nin üzerine bir gerilim uygulandığı zaman optik özelliklerinin değiştiğini ve elektrokromik olarak renklendiğini literatürde alan bir bilgidir [9]. Bu tez kapsamında LiCoO_2 ince filmler RF Magnetron Kopartma sistemi ile hazırlanmıştır ve kopartma parametrelerinin filmlerin özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. RF Magnetron Kopartma sistemi ile ince filmler farklı kopartma gücüne, farklı çalışma basıncında, farklı alttaş sıcaklıklarında, farklı kalınlarda büyütülmüşlerdir.

Bu çalışmada, LiCoO_2 ince filmler RF magnetron kopartma tekniği ile cam alttaşlar üzerine büyütülmüştür. Büyütülen LiCoO_2 ince filmlerin; film kalınlığının, kısmi oksijen basıncının, alttaş sıcaklığının elektrokromik ve optik özelliklere olan etkisi araştırılmıştır.

Film kalınlığının optik ve elektrokimyasal özelliklere olan etkisi incelemek için oda sıcaklığında 20 W, 40 W, 80 W, 120 W plazma gücünde, 10 mTorr Argon çalışma basıncında 15, 30, 45, 60 ve 75 dakika gibi farklı sürelerde farklı film örnekleri büyütülmüştür.

20 W plazma gücünde, 10 mTorr Argon basıncı altında farklı sürelerde büyütülen örneklerin optik geçirgenlik eğrileri incelendiğinde, görünür bölgede örneklerin %60-80 arası optik geçirgen olduğunu; en ince örneğin, optik geçirgenliğinin en yüksek olduğu ve en kalın örneğin ise optik yansıtmasının en yüksek olduğu görülmektedir. Film kalınlığı arttıkça, optik geçirgenliğin düştüğü ancak optik yansıtmanın yükseldiği gözlemlenmiştir.

40 W plazma gücünde, 10 mTorr Argon basıncı altında farklı sürelerde dört farklı örnek büyütülmüştür. Film büyüme oranları dakikada (1 - 2.3 nm) arasında değişmiştir. Büyütülen örneklerin optik geçirgenlik eğrileri incelendiğinde, görünür bölgede örneklerin % 55-75 arası optik geçirgen olduğu, en ince örneğin optik geçirgenliğinin en yüksek olduğu görülmüştür. Film kalınlığı arttıkça, optik geçirgenliğin düştüğü görülmüştür. 100 nm kalınlığa sahip örneğin görünür bölgeden itibaren optik yansıtmasının en yüksek olduğu görülmektedir. Film kalınlığı arttıkça yapıdaki oksijen

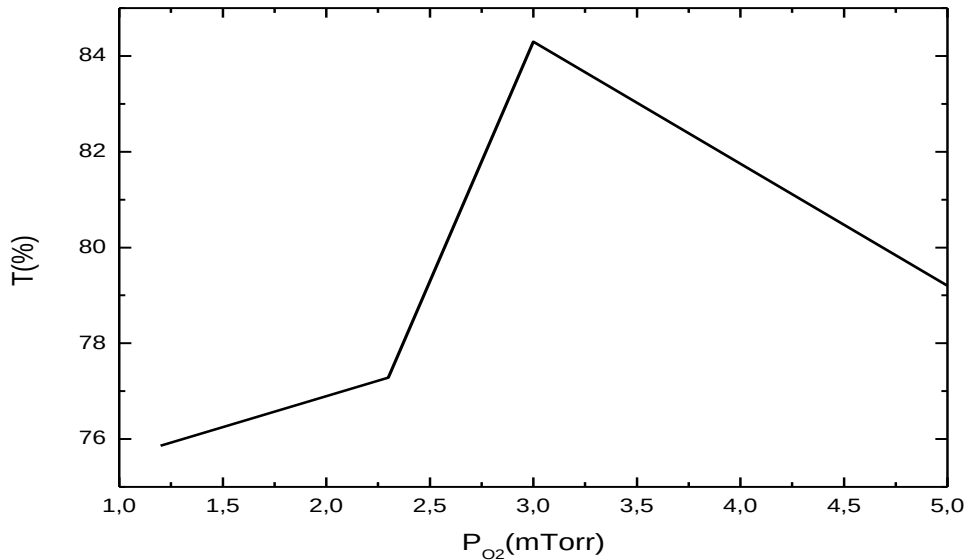
miktarının azaldığı ve oksijen atomlarının yerlerine kobalt atomları doldurduğu için, örnekler metalik film davranışı gösteriyor olarak yorumlanabilir.

80 W plazma gücünde, 10 mTorr Argon basıncı altında farklı sürelerde dört farklı örnek büyütülmüştür. Film büyüme oranları dakikada (3 - 4 nm) arasında değişmiştir. Büyütülen örneklerin optik geçirgenlik eğrilerine bakıldığında, görünür bölgede filmlerin % 25-60 arası optik geçirgen olduğu, en az film kalınlığına sahip filmin optik geçirgenlik yüzdesinin en yüksek olduğu görülmüştür. Film kalınlığı arttıkça, optik geçirgenliğin düştüğü tespit edilmiştir. Film kalınlığı arttıkça yapıdaki boşlukların dolması ile aynı zamanda yapıdaki kusurların artışı, gelen ışığın yüzey üzerinde daha çok soğurulması ve saçılmasına neden olur [57-58]. Yaklaşık 95 nm kalınlığa sahip örneğin görünür bölgede, 243 nm kalınlığa sahip örneğin kızıl ötesi bölgesinde optik yansıtmasının en yüksek olduğu görülmektedir. Kızıl ötesi dalga boyunu esas alan teknolojik uygulamalarda bu örnek kullanılabilir. Bu grupta elde edilen örneklerin optik yansıtmaları kalınlıktan bağımsız olarak değişmiştir. Hazırlanan filmlerin aynı stokiometrik oranlarda büyüemedikleri için gelen ışığı aynı miktarda soğuramadıkları düşünülebilir.

10 mTorr Argon çalışma basıncında 120 W plazma gücü ile farklı sürelerde dört farklı film hazırlanmıştır. Film büyüme oranları dakikada (5 - 7 nm) arasında değişmiştir. Filmlerin optik geçirgenlik spektrumları incelendiğinde, görünür bölgede filmlerin % 10-50 arası optik geçirgenliklerinin değiştiği, en ince örneğin optik geçirgenliğinin en yüksek olduğu görülmüştür. Film kalınlığı arttıkça, optik geçirgenliğin düştüğü tespit edilmiştir. Fakat yaklaşık 303 nm kalınlığa sahip örneğin kızıl ötesi bölgede % 50 optik geçirgen olduğu görülmektedir. LiCoO_2 _13 kodlu örneğin görünür bölgede en yüksek optik yansıtma sahip iken, LiCoO_2 _14-15 kodlu örneklerin kızılötesi bölgede daha yüksek optik yansıtma gösterirler.

20 mTorr Argon çalışma basıncında, 5 mTorr kısmi basıncında 120 W plazma gücü ile farklı sürelerde üç farklı örnek büyütülmüştür. Filmlerin optik geçirgenlik eğrilerine incelendiğinde, görünür bölgede filmlerin % 35-70 arası optik geçirgenliğe sahip olduğu, grup içinde film kalınlıklarının en düşük olduğu ve filmlerin optik geçirgenliğinin en yüksek olduğu görülmüştür. Film kalınlığının, optik geçirgenlik yüzdesini olumsuz etkilediği görülmüştür. En kalın LiCoO_2 _23 kodlu örneğin görünür bölgede ve kızıl ötesi bölgede en yüksek optik yansıtma sahip iken, en ince örnek kızılaltı bölgede en düşük optik yansıtma sahip olduğu belirlenmiştir.

20 mTorr Argon çalışma basıncına ek olarak eklenen (1,2), (2,3), 3 ve 5 mTorr kısmi oksijen basınçlarında 40 W plazma gücünde ile aynı sürelerde dört farklı film büyütülmüştür. Optik geçirgenlik spektrumları incelendiğinde, görünür bölgede filmlerin % 75-85 arası optik geçirgenlik verdikleri, 3 mTorr kısmi oksijen basıncının kullanıldığı örneğin yüzde optik geçirgenliğinin en yüksek olduğu, bu miktardan daha fazla oksijen kullanıldığında optik geçirgenliğin düştüğü görülmüştür. En az oksijen basıncının kullanıldığı örneğin geçirgenliğinin ise en düşük olduğu tespit edilmiştir. Literatürde kısmi oksijen basıncının daha az kullanımı ile daha optik geçirgen filmlerin elde edildiği belirtilmiştir. Bu durum düşük oksijen basınçlarında büyütülen örneklerde, kusur merkezlerinin daha az oluşundan kaynaklanır. Ortamdaki oksijenin fazlalığında ise, yapıda kobalt boşluklarının yoğunluğu artar, burada oluşan mikro kusurlar stres alanlarına ve gelen ışığın saçılmasına sebep olur [57-60]. Şekil 5.1' de verilen kısmi oksijen basıncı ve geçirgenlik ilişkisi grafiğine bakıldığında 3 mTorr kısmi oksijen kullanıldığında en yüksek optik geçirgenlik elde edildiği, bu miktardan fazla oksijen kullanıldığında geçirgenliğin düştüğü görülmüştür. 3 mTorr kısmi oksijenle büyütülen örneğin tüm spektrum boyunca diğer örneklerden optik yansıtıcılığının düşük olduğu gözlenmiştir. Diğer örneklerin optik yansıtıcılık yüzdeleri ise birbirlerine çok yakındır. Bu örnekler görünür bölgede, kızıl ötesi bölgesine göre daha yüksek optik yansıtmaya sahiptirler.



Şekil 5.1. Kısmi Oksijen Basıncı ve Optik Geçirgenlik İlişkisi.

10 mTorr Argon çalışma basıncında, 40 W plazma gücü ile aynı sürelerde fakat farklı alttaş sıcaklarında dört farklı örnek büyütülmüştür. Filmlerin optik geçirgenlik eğrileri incelendiğinde, görünür bölgede filmlerin % 74 - 80 arası optik geçirgen olduğu gözlenmiştir. Optik geçirgenliğin en yüksek olduğu örneğin 300 °C' de büyütülen örnek olduğu gözlenirken, oda sıcaklığında büyütülen örneğin görünür bölgede en yüksek optik yansıtıma sahip olduğu gözlenmiştir. Alttaş sıcaklığının artışı, optik geçirgenliği yükseltirken, optik yansıtmayı da düşürmüştür. Bunun sebebi alttaş sıcaklığının artışı ile kopartılan atomların alttaş üzerinde kendileri için en uygun denge noktalarına yerleşerek, daha sıkı paketli yapıları oluşturmalarıdır. Bu sayede yapıda mikro kusurlar ve örgü hataları daha az meydana gelir. Böylece filmin yüzeyine gelen gelen ışık, film yüzeyinden daha az saçılır, yansıtılır ve/veya filmde daha az miktarda soğrulur [24,56].

Genel olarak büyütülen filmlerin, optik geçirgenlik ve yansıtma eğrileri incelendiği zaman, optik geçirgenliğin film kalınlığı artışı ile düştüğü gözlenmiştir. Kaplama süresinin uzatılması, film yüzeyinde oluşan boşlukların daha çok atomlarla dolmasıyla, yapı içerisindeki kusurların artmasıyla, yapının tabakalı hale gelmesiyle gelen ışığın saçılmasına ya da soğrulmasını sağlamıştır. Bu durum, optik geçirgenliğin düşmesine ve optik yansıtmanın yükselmesine neden olmuştur. Kalınlığın artışı ile örneklerin optik yansıtımalarının değişimi arasında bir ilişki kurulamamıştır. Bu nedenle filmlerin aynı stokiometrik oranlarda büyüemedikleri ve böylece örneklerin farklı optik soğurganlıklara sahip olabilecekleri düşünülmüştür. Farklı kopartma güçlerinde, büyütme süresi en kısa olan örnekler optik olarak en geçirgen olurken, bütün spektrumda büyütme süresi en uzun olan örnekler optik olarak en yansıtıcı örnekler olmuşlardır. Optik yansıtma ve geçirgenlikleri 600 nm dalga boyunda en yüksek olan örnekler Çizelge 5.1 ve 5.2' de verilmiştir.

Çizelge 5.1. En yüksek optik yansıtmaaya sahip olan LiCoO₂ ince filmler.

Optik Yansıtmanın En Yüksek Olduğu Örnekler	Argon Basıncı P_{Ar} (mTorr)	Plazma Gücü P (W)	Büyütme Süresi t (dak)	600 nm Dalga Boyunda Yüzde Optik Yansıtma Değeri (%R)
LiCoO ₂ _4	10	20	75	19,78
LiCoO ₂ _7	10	40	45	18,60
LiCoO ₂ _10	10	80	30	21,22
LiCoO ₂ _13	10	120	15	23,30
LiCoO ₂ _17	P _{Ar} = 20 mTorr P _{O2} = 1.2 mTorr	40	30	14,20
LiCoO ₂ _23	P _{Ar} =10 mTorr P _{O2} = 5 mTorr	120	45	19,10

Çizelge 5.2. Optik geçirgenlikleri en yüksek olan LiCoO₂ ince filmler.

Optik Geçirgenliğin En Yüksek Olduğu Örnekler	Argon Basıncı P_{Ar} (mTorr)	Plazma Gücü P (W)	Büyütme Süresi t (dak)	600 nm Dalga Boyunda Yüzde Optik Geçirgenlik Değeri (%T)
LiCoO ₂ _1	10	20	30	78,60
LiCoO ₂ _5	10	40	15	74,77
LiCoO ₂ _9	10	80	15	61,38
LiCoO ₂ _13	10	120	15	50,20
LiCoO ₂ _19	P _{Ar} =20 mTorr P _{O2} = 3 mTorr	40	30	83,28
LiCoO ₂ _21	P _{Ar} =10 mTorr P _{O2} = 5 mTorr	120	15	69,73

Çizelge 5.1 ve 5.2 incelendiğinde tüm örnekler arasında en yüksek optik geçirgen örneğin LiCoO₂_19, en yüksek optik yansıtmaya sahip olan örneğin LiCoO₂_13 olduğu görülmüştür.

Film kalınlığının LiCoO₂ ince filmlerin elektrokimyasal ve elektrokromik özelliklerine olan etkisini incelenmek için üç elektrot sistemi kullanılarak çevrimsel voltametri (CV) ve kronoamperometri (CA) ölçümleri alınmıştır. CA eğrilerinin altında kalan uygun alanlar toplanarak, filmlere giren ve çıkan yük miktarları hesaplanmıştır. Elektrokromik renklenme veya renksizleşme gösteren örneklerin, optik modülasyonlarını ve renklenme verimlerini bulabilmek için elektrokromik çevrimler sırasında optik soğurma ölçümleri alınarak, filmlerin renkli ve renksiz durumlarındaki optik geçirgenlikleri hesaplanmıştır.

20 W plazma gücünde büyütülen örneklerin CV eğrileri incelendiğinde, en geniş CV eğrisinin 75 dakika boyunca büyütülen LiCoO₂_4 örneğine ait olduğu görülmüştür. CV eğrilerinin alanlarının artması, filmlerin yük depolama kapasitelerinin de arttığı anlamına gelmektedir. En ince örnek için katodik ve anodik pik konumları net görülememektedir. Diğer örnekler için farklı konumlarda anodik ve katodik pikler gözükmemektedir. Yaklaşık +1.90 V ve +1.25 V gerilim değerlerinde iki anodik pikin olduğu görülmüştür. Bu oluşan pikler, lityum iyonlarının deinterkalasyonunun artışı ile ilişkilendirilir [38]. Lityum iyonlarının yapıdan ayrılmasını telafi etmek için, yapı içinde bulunan kobalt atomları bir elektron kaybederek yükseltgenir. CA eğrileri incelendiğinde, filmlerin yapılarına soktukları iyonlarını tamamen çıkaramadığı anlaşılmaktadır. CA eğrilerinin altında kalan alanlar hesaplandığında, yapısına en çok iyon giren ve çıkan LiCoO₂_4 kodlu örneklerdir. 45, 60, 75 dakikada büyütülen örneklerin sonuçlarının birbirlerine yakın olduğu görülmüştür. Büyütülen örneklerde elektrokromik bir renklenme gözlenmemiştir.

40 W plazma gücünde, farklı kalınlıklarda büyütülen örneklerin CV eğrileri incelendiğinde, en geniş CV eğrisinin 30 dakika boyunca büyütülen LiCoO₂_6 örneğine ait olduğu görülmektedir. Aynı zamanda bu örneğin yük depolama kapasitesi diğer örneklerle göre daha yüksektir. Örneklerin farklı gerilim değerlerinde oluşan anodik ve katodik pikleri pek belirgin değildir. CA eğrileri incelendiğinde filmlere giren Li⁺ iyonlarının yapıdan tam olarak çıkamadıkları görülmüştür. CA eğrilerinin altında kalan alanlar toplandığında, yapısına en çok yük girişi ve çıkışı kapasitesine sahip örneğin LiCoO₂_6 nolu örnek olduğu belirlenmiştir. 60 dakikada büyütülen örnekte

elektrokromik çevrimler boyunca giren iyonların çok azı geri çıkmıştır. Film kalınlığındaki artışın, 75 nm' den büyük olduğu filmlerde iyon giriş çıkış kapasitelerinin olumsuz etkilendiği görülmüştür. Hazırlanan örnekler arasında 15 dakika büyütülen LiCoO_2_5 örneğinde elektrokromik bir renklenme ve renksizleşme gözlenmiştir. LiCoO_2_5 örneği daha detaylıca incelendiğinde, her bir çevrim sonunda CV eğrilerinin daraldığı, yani örneğin yük depolama kapasitesinin düştüğü gözlenmiştir. Aynı zamanda her bir çevrim sonunda eğrilerin daha yüksek bir gerilimde çevrimi tamamlama davranışı gösterdiği belirlenmiştir. CA eğrileri incelendiğinde, her çevrim sonunda daha az miktarda yük girişi ve çıkışının olduğu görülmektedir. 20. CV ile beraber örneğin içine giren yüklerden daha fazla yük çıkışı olduğu görülmektedir. Hem CV eğrilerinin daralması, hem de daha fazla yük çıkışının olması filmlerin yaşlandığının göstergesidir [22,60]. Büyütülmüş hali ile elektrokromik olarak renklenen LiCoO_2_5 örneğinin renkli ve şeffaf durumlarındaki geçirgenlik spektrumu incelendiğinde, 350 nm dalga boyunda örneğin optik modülasyonu % 50,0 renklenme verimliliği ise 14,98 cm^2/C , 550 nm dalga boyundaki optik modülasyonu % 18,7 ve renklenme verimliliği ise 3,55 cm^2/C olarak hesaplanmıştır. Bu örneğin anodik olarak renklendiği gözlenmiştir. Aynı örneğin SEM cihazı ile yüzey özellikleri incelendiğinde, birçok adacıklı yapıların büyüdüğü, yüzeyinin kısmen homojen olduğu ve katmanlı bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Üç boyutlu AFM görüntüsünde ise, yapıda çok sayıda irili ufaklı parçacıkların büyüdüğü görülmüş, ortalama yüzey pürüzlülüğü 2,53 nm olarak hesaplanmıştır.

80 W plazma gücünde, film kalınlıkları değiştirilerek büyütülen filmlerin CV eğrileri incelendiğinde, en geniş CV eğrilerinin 15 ve 60 dakika boyunca büyütülen LiCoO_2_9 ve LiCoO_2_{12} örneklerine ait oldukları görülmektedir. Bu örneklerin farklı konumlarda anodik ve katodik pikleri mevcutken, diğer iki örneğin pikleri belirgin değildir. Oluşan piklerin belirgin ve keskin olması, o gerilim aralığında yükseltme veya indirgenme tepkimelerinin daha fazla gerçekleştiği anlamına gelmektedir [37,38]. CA eğrileri değerlendirildiğinde, LiCoO_2_9 örneğine giren yüklerin neredeyse tamamının çıkabildiği tespit edilmiştir. Aynı zamanda CA eğrilerinin altında kalan alanlar hesaplandığında yapısına en çok iyon giren ve çıkan örneğin yine LiCoO_2_9 örneği olduğu belirlenmiştir. Bu örnek dışında kalan filmlerin yapılarına soktuğu iyonları tam tersinir olarak geri çıkaramadıkları görülmüştür. Film kalınlığının artmasının filmlerin yük çıkarma kapasitelerini olumsuz etkilediği görülmüştür. Film yüzeyinde boşluk ve

çatlakların az olmasının, örneklerin iyon giriş ve çıkış kapasitelerini olumsuz etkilediği literatürde yer alan bir bilgidir [38]. Buna göre, 80 W plazma gücünde film kalınlığı arttırıldıkça, film yüzeyindeki boşlukların azaldığı düşünülebilir. Elektrokimyasal süreçler boyunca 80 W kopartma gücünde büyütülen filmlerden hiçbiri elektrokromik bir renklenme veya renksizleşme göstermemiştir.

120 W plazma gücünde büyütülen örneklerin CV eğrileri incelendiğinde, en geniş CV eğrisinin 15 dakika boyunca büyütülen LiCoO₂_13 örneğine ait olduğu görülmektedir. CV eğrilerinin alanları arttıkça örneklerin daha fazla yük giriş çıkışına imkan verdikleri anlaşılır [26]. LiCoO₂_13 ve LiCoO₂_14 örneklerinin anodik pikleri belirgin iken, diğer örneklerin hem CV eğrileri dardır, hem de anodik katodik pikleri belirgin değildir. Bunun sebebi, film kalınlığının çok artışı yüzünden, iyonların interkalasyon ve deinterkalasyonlarının zorlaşması aynı zamanda redoks tepkimelerinin daha az gerçekleşmesidir [22,38]. CA eğrileri incelendiğinde, LiCoO₂_13 örneğinin yapısına giren yüklerden daha çok yük çıkardığı görülmüştür. Bu örnekte aynı zamanda daha çok anodik tepkimeler meydana gelmiştir. En çok miktarda iyon sokan ve çıkaran örneğin LiCoO₂_14 olduğu belirlenmiştir. 60 dakikada büyütülen örneğe giren iyonları çıkaramadığı tespit edilmiştir. Film kalınlığının artışı yük çıkarma kapasitelerini olumsuz etkilerken, yük sokma kapasitelerini iyileştirdiği görülmüştür. Büyütülen örneklerde sadece 303 nm kalınlığa sahip LiCoO₂_16 örneğinde elektrokromik bir renklenme ve renksizleşme süreci gözlenmiştir. LiCoO₂_16 örneği daha ayrıntılı incelendiğinde, CV eğrilerinin her bir çevrim sonucunda daha da daraldığı yani yük depolama kapasitesinin düştüğü gözlenmiştir. Aynı zamanda örneğin her bir çevrim ile anodik ve katodik piklerini kaybetmeye başladığı belirlenmiştir. Yani yapıda daha az birbirini takip eden redoks tepkimeleri oluşmuştur. CA eğrileri incelendiğinde, her çevrim sonunda daha az miktarda yük çıkışının olduğu görülmektedir. Büyütülmüş hali ile elektrokromik olarak renklenen LiCoO₂_16 örneğinin renkli ve şeffaf durumlarındaki geçirgenlik spektrumu incelendiğinde, 550 nm dalga boyunda örneğin optik modülasyonu % 13,7 ve renklenme verimliliği ise 6,17 cm²/C olarak hesaplanmıştır. 850 nm dalga boyunda ise optik modülasyonun % 23,1 ve renklenme verimliliğinin ise 6,53 cm²/C olduğu hesaplanmıştır. Kimyasal çevrim boyunca bu örneğin renkli halinin geçirgenlik değeri büyütüldüğü halindeki geçirgenlik değerinden daha yüksektir. Bunun sebebi örneğe giren yüklerin aynı aktiflikle dışarıya çıkaramıyor oluşundan kaynaklanabilir. Aynı örneğin SEM ile yüzey topoğrafyası incelendiğinde, örnek

yüzeyinde birçok adacıklı yapıların olduğu, yüzeyinin homojen olmadığı ve katmanlı bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Üç boyutlu AFM görüntüsünde ise yapıda çok sayıda irili ufaklı parçacıkların büyüdüğü, ortalama yüzey pürüzlülüğün 19,73 nm olduğu tespit edilmiştir. XRD kırınım deseni incelendiğinde, hiçbir kırınım piki vermeyişinden dolayı büyütülen filmin amorf yapıda büyüdüğü belirlenmiştir.

20 mTorr Argon çalışma basıncında, 5 mTorr kısmi oksijen basıncında 120 W plazma gücü ile farklı sürelerde büyütülen örneklerin CV eğrileri incelendiğinde, en geniş CV eğrisinin 15 dakika boyunca büyütülen LiCoO₂_23 örneğine ait olduğu görülmektedir. Tüm örneklerin anodik pikleri belirgin iken, 30 dakika boyunca büyütülen örneğin katodik piki belirgin değildir. CA eğrileri incelendiğinde, tüm örneklerin katodik yüklerinin anodik yüklerden daha çok olduğu görülmüştür. Örneğe en çok miktarda iyon giriş ve çıkışı LiCoO₂_21 ve LiCoO₂_23 nolu örneklerde olmuştur. LiCoO₂_22 örneğinin, yük giriş ve çıkış kapasitesinin diğer örneklerden düşük olduğu, bunun sebebinin belli bir kalınlık aralığında yapıdaki boşlukların oksijen atomları tarafından doldurulması ve girecek yükler için daha az boşluğun kalmasıdır.

Kısmi oksijen basıncının elektrokimyasal özelliklere etkisini araştırmak için büyütülen filmlerin CV eğrileri incelendiğinde, en geniş CV eğrisinin 3 mTorr kısmi oksijen basıncı ile büyütülen LiCoO₂_19 örneğine ait olduğu görülmektedir. 5 mTorr' da büyütülen örnek ise en dar CV eğrisine sahiptir. Bunun sebebi ortamdaki oksijen fazlalığı olabilir. Oksijen fazlalığında filmdeki boşluklar oksijenle daha çok dolarak, yapıya girecek veya çıkacak iyonlara yer kalmamaktadır. Filmlerin anodik ve katodik pikleri belirgindir. Kısmi oksijen miktarının artışı ile anodik pikler potizif yönde kayma yapmıştır. Bir başka deyişle, filmlerin yapısından iyon çıkarmak için daha yüksek gerilimin uygulanması gerektiği anlaşılmıştır. CA eğrileri incelendiğinde, tüm örneklerin katodik yüklerinin anodik yüklerden daha çok olduğu görülmüştür. CA eğrilerinin altında kalan alanlar toplanarak hesaplandığında, yapısına en çok iyon giren ve çıkan örneğin LiCoO₂_18 olduğu gözükmemektedir. LiCoO₂_20 örneğinin en düşük yük miktarlarına sahip olması yine yapıdaki fazla oksijenin, yüklerin girecekleri boşlukları doldurmasından kaynaklanmış olabilir.

Büyütme sırasında alttaş sıcaklığının etkisini incelemek için hazırlanan filmlerin CV eğrileri incelendiğinde, en geniş CV eğrilerinin oda sıcaklığı ve 100° C derecede büyütülen örneklerle ait olduğu görülmektedir. Sıcaklık artışı ile CV eğrilerinin daraldığı gözlenmiştir. Bunun sebebi alttaş sıcaklığının artışı ile koparılan atomların alttaş

yüzeyindeki denge pozisyonlarını daha kolay bularak daha sıkı paketli yapılar olarak büyüyebilmesidir. Kusur merkezleri azalarak daha düzenli yapılar elde edilir [56]. Oda sıcaklığı ve 100 °C alttaş sıcaklığında büyütülen filmlerin anodik ve katodik pikleri belirgindir. CA eğrileri incelendiğinde, tüm örneklerin katodik yüklerinin anodik yüklerden daha çok olduğu görülmüştür. En çok iyon giriş ve çıkışı olan örneğin LiCoO₂_5' dir. LiCoO₂_25 örneğinin en düşük yük miktarlarına sahip olması filmin daha düzenli ve sıkı paketli bir yapıya sahip olamasından kaynaklanabilir.

Hazırlanan tüm filmlerin CA ölçümleri değerlendirildiğinde, CA ölçümü sırasında filmlere giren ve çıkan toplam yük miktarlarının en yüksek olduğu örnekler Çizelge 5.3' de verilmiştir.

Çizelge 5.3. Giren ve çıkan toplam yük miktarlarının en yüksek olduğu LiCoO₂ film örnekleri.

Giren ve çıkan toplam yük miktarlarının en çok olduğu LiCoO₂ film örnekleri	ΔQ_A (mC/cm²)	ΔQ_c (mC/cm²)
LiCoO ₂ _4	23,90	32,65
LiCoO ₂ _6	38,10	44,10
LiCoO ₂ _9	33,55	35,99
LiCoO ₂ _14	19,28	26,46
LiCoO ₂ _23	11,76	25,65

Çizelge incelendiğinde, 30 dakika boyunca 10 mTorr Argon çalışma basıncı ve 40 W koparma gücü kullanılarak hazırlanan LiCoO₂_6 örneğinin en çok giren ve çıkan yük oranı görülmemiştir. Büyütülen örneklerin CA ölçümleri sonucunda katodik yüklerin, anodik yüklerden hep fazla olduğu görülmüştür.

Özet olarak bu tez çalışmasında LiCoO₂ ince filmler RF magnetron kopartma tekniği ile büyütülerek bazı kopartma parametrelerinin, büyütülen filmlerin optik, elektrokromik ve yapısal özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. LiCoO₂ ince filmlerin, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde optik olarak geçirgen oldukları ve film kalınlığının fazla olduğu örneklerin optik yansıtımalarının da arttığı gözlenmiştir. LiCoO₂ ince filmlerin yakın kızılötesi bölgede belirgin olarak değişen optik özellikleri nedeni ile aynı zamanda kızılötesi aygıtlarda ve uygulamalarda da kullanılabileceği düşünülmektedir. LiCoO₂ ince filmlerin elektrokromik özellikleri incelendiğinde,

LiCoO₂' in zayıf bir elektrokromik malzeme olduğu, film kalınlığına bağılı olarak hem anodik hem de katodik olarak renklenebileceğı gözlenmiştir. Renklenme ve renksizleşme gözlenen örneklerde görünür bölgede daha düşük optik modülasyon hesaplanmıştır. Büyütülen filmlerin elektrokimyasal çevrimler boyunca yük giriş ve çıkış kapasitelerinin yüksek olduğı gözlenmiştir. Bu sayede LiCoO₂ ince filmlerin, katıhal elektrokromik cihazlarda iyon iletken tabaka veya elektrokromik cihazlarda karşıt elektrot olarak kullanılabileceğı öngörülmektedir.

Tez çalışmasından elde edilen çıktıların bir kısmı, uluslararası kongrelerde sözlü bildiri ve ulusal çalıştaylarda poster olarak sunulmuştur [53-55]. Yapılan çalışmalardan elde edilen çıktılar, bu konuda yapılan projelere ve literatüre bilimsel katkı sağlayacaktır.



6. REFERANSLAR

- [1] Backholm, J., Electrochromic properties of iridium oxide based thin films, Ph.D. Thesis, Uppsala University, Uppsala, **(2008)**.
- [2] E. Cuce, C.-H. Young, S.B. Riffat, Thermal performance investigation of heat insulation solar glass: a comparative experimental study, *Energy and Buildings*, 86 **(2015)** 595-600.
- [3] Chi-Ping Li, Colin A. Wolden, Anne C. Dillon, Robert C. Tenent, "Electrochromic films produced by ultrasonic spray deposition of tungsten oxide nanoparticles", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 99 **(2012)** 50–55.
- [4] Pehlivan Bayrak, I., Functionalization of polymer electrolytes for electrochromic windows, Ph.D. Thesis, Uppsala University, Uppsala, **(2013)**.
- [5] G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, "Electrochromics for smart windows: Thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these", *Journal of Materials Chemistry*, 17 **(2007)** 127–156.
- [6] S. Papaefthimiou, G. Leftheriotis, and P. Yianoulis, "Advanced electrochromic devices based on WO₃ thin films", *Electrochimica Acta*, 46 **(2001)** 2145–2150.
- [7] S.E. Selkowitz, M. Rubin, E.S. Lee, R. Sullivan, "A review of electrochromic window performance factors", Lawrence Berkeley National Laboratory, presented at SPIE International Symposium on Optical Materials Technology for Solar Energy Conversion XIII, Freiberg, Germany, **(1994)**.
- [8] C.M. Lampert, *Materials Today*, March **(2004)** 28.
- [9] S.K. Deb, *Applied Optics Supplementary*, 3 **(1969)** 192.
- [10] R. Johnson, D. Connel, S. Selkowitz, D. Arasteh, Lawrence Berkeley Laboratory Report LBL-20080 **(1985)**.
- [11] P.R. Somani, S. Radhakrishnan, *Materials Chemistry and Physics* 77 **(2001)** 117-133.
- [12] S. Demirel "Reaktif RF Magnetron Kopartma Yöntemi Kullanılarak Hazırlanan WO₃ İnce Filmlerin Optik, Yapısal ve Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi" Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, **(2014)**.
- [13] C.G. Granqvist, *Sol. En. Mat. Solar Cells* 32 **(1994)** 369.
- [14] H. Lu, *Journal of Alloys and Compounds* 465 **(2008)** 429.
- [15] C. Chananonawathorn, S. Pudwat, M. Horprathum al., *Procedia Engineering* 32 **(2012)** 752.
- [16] Lampert, C. M. , Large-area smart glass and integrated photovoltaics, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 76 **(2003)** 489–499
- [17] Georg, A. , Georg, A., Graf, W., Wittwer, V., Switchable windows with tungsten oxide, *Vacuum*, 82 **(2008)** 730–735.
- [18] Lampert, C. M , Chromogenic Switchable Glazing: Towards the Development of the Smart Window, in Conference Proceedings of Window Innovations, **(1995)**.
- [19] K.J. Patel, C.J. Panchal, M.S. Desai, P.K. Mehta, *Materials Chemistry and Physics* 124 **(2010)** 884.

- [20] E. Washizu, A. Yamamoto, Y. Abe, M. Kawamura, K. Sasaki "Optical and electrochromic properties of RF reactively sputtered WO₃ films" Solid State Ionics 165 **(2003)** 175-180.
- [21] S.Aktaş, Bitmiş Li-İyon İkincil Pillerinden Metalik Değerlerin Geri Kazanımı ve Fray-Frathing-Chen Cambridge Prosesi ile Metalik Kobalt Üretimi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, **(2017)**.
- [22] C. G. Granqvist, Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Elsevier **(2002)** 339-378.
- [23] P. R. Somani, S. Radhakrishnan "Electrochromic materials and devices: present and future" Materials Chemistry and Physics 77 **(2002)** 117-133.
- [24] G. Atak "NiO İnce Filmi Bazlı Elektrokromik Kaplama/ Cihaz Tasarımı, Hazırlanması ve Karakterizasyonu" , Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, **(2017)**.
- [25] G.Wei, T. E. Haas, R. B. Goldner "Thin Films of Lithium Cobalt Oxide" Solid State Ionics 58 **(1992)** 115-122.
- [26] F. Dollinger, F. Nehm, L. Müller-Meskamp, K. Leo, "Laminated aluminum thin-films as low-cost opaque moisture ultra-barriers for flexible organic electronic devices" Organic Electronics, 46 **(2017)** 242-246.
- [27] Ö. Yüzüak, Ö. D. Coşkun, "The effect of annealing on the structural, electrical, optical and electrochromic properties of indium-tin-oxide films deposited by RF magnetron sputtering technique" OPTIK, 142 **(2017)** 320-326.
- [28] Niklasson, G. A., Granqvist, C. G., Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these, Journal of Materials Chemistry, 17 **(2007)** 127-156.
- [29] G. Atak, O. D. Coskun, "Fabrication of an all solid-state electrochromic device using zirconium dioxide as an ion-conducting layer," Thin Solid Films, 664 **(2018)** 70-78.
- [30] Lampert, C. M., Failure and Degradation Modes in Selected Solar Materials: A Review, **(1989)**.
- [31] N. Akın "Modifiye Edilmiş Grafitin Lityum İyon Pillerinde Anot Malzemesi Olarak Kullanımının İncelenmesi" , Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, **(2015)**.
- [32] Cho, J., Losego, M., Zhang, H. et al. Electrochemically tunable thermal conductivity of lithium cobalt oxide. Nat Commun 5 **(2014)** 4035.
- [33] Ma, Y., Chen, M., Yan, Y., Wei, Y., Liu, W., Zhang, X., Zhang, X. (2020). Annealing of LiCoO₂ films on flexible stainless steel for thin film lithium batteries. Journal of Materials Research, 35 **(2019)** 31-41.
- [34] Young-Il Jang, Nancy J. Dudney, Douglas A. Blom, Lawrence F. Allard "High-Voltage Cycling Behavior of Thin-Film LiCoO₂ Cathodes" The Electrochemical Society, 149 (2002) 11.
- [35] S. Tang, Z. Wang, H. Guo, J. Wang, X. Li, G. Yan," Systematic parameter acquisition method for electrochemical model of 4.35 V LiCoO₂ batteries", Solid State Ionics, 343 **(2019)** 115083.

- [36] F. M. Alamgir, a,b,* E. Strauss,a M. denBoer,a,* S. Greenbaum,a,*,z J. F. Whitacre, "LiCoO₂ Thin-Film Batteries Structural Changes and Charge Compensation " Journal of The Electrochemical Society, A845-A849 **(2005)**.
- [37] E. L. Miller and R. E. Rocheleau, "Electrochemical and electrochromic behaviour of reactively sputtered nickel oxide", J. Electrochem. Soc.144 **(1997)** 1995.
- [38] F. Švegl, B.Orel and V.Kaučič "Electrochromic properties of lithiated Co-oxide (Li_xCoO₂) and Ni-oxide (Li_xNiO₂) thin films prepared by the sol–gel route" S. Energy vol. 68 **(2000)** 523-540.
- [39] P. R. Somani, S. Radhakrishnan "Electrochromic materials and devices: present and future" Materials Chemistry and Physics 77 **(2002)** 117–133.
- [40] Lampert, C. M., The state-of-the-art of switchable glazing and related electronic products. In 42nd Technical Conference Proceedings, Society of Vacuum Coaters 197 **(1999)**.
- [41] Giron, J.-C. , et al., Electrochromic Automotive Sunroofs. In Proceedings of Glass Processing Days 460 **(2003)**.
- [42] M. Rubin, K. von Rottkay, S.-J. Wen, N. Ozer, J. Slack "Optical Indices of Lithiated Electrochromic Oxides" Presented at SPIE's International Symposium on Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XV, Freiburg, Germany. In the proceedings. LBNL Publication 3941 **(1996)**.
- [43] Ohring, M., Materials Science of Thin Films. Elsevier, **(2001)**.
- [44] H. S. Nalwa, Handbook of Thin Films Materials, Volume 5: Nanomaterials and magnetic thin films, Academic Press, **(2002)**.
- [45] A. Baiser, Concepts of modern physics, Tata McGraw Hill Education, 6th edition, **(2003)**.
- [46] W.Zhou, R. Apkarian, Z. L. Wang, D. Joy, Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM), Scanning microscopy for nanotechnology, Springer Science & Business Media, pp. 1-40, **(2006)**.
- [47] Teaching & Learning Packages, University of Cambridge, erişim tarihi 2020, www.doitpoms.ac.uk/tlplib/afm/intro.php
- [48] M. Roposo, Q.Ferreria, P. Riberio, A guide for atomic force microscopy analysis of soft condensed matter, Modern research and educational topics in microscopy, 1 **(2007)** 758-769.
- [49] Bard, A. J. , Faulkner, L. R., Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Edition. Wiley, **(2001)**
- [50] Instruments, S. , Understanding Electrochemical Cells.
- [51] B. Wang, J. B. Bates, F. X. Hart, B. C. Sales, R. A. Zuhr, J. D. Robertson "Characterization of Thin-Film Rechargeable Lithium Batteries with Lithium Cobalt Oxide Cathodes." J. Electrochem. Society, 143 **(1996)** 10.
- [52] Xia, Hui & Luo, Zhentao & Xie, Jianping. "Nanostructured LiMn₂O₄ and their composites as high-performance cathodes for lithium-ion batterie". Progress in Natural Science. 22 **(2012)** 72–584.
- [53] B. Erbar, Ö. D. Coşkun, M. Coşkun. "Optical and Structural Properties of RF Sputtered LiCoO₂ Thin Films". Sözlü sunum. Türk Fizik Derneği 34. Uluslararası Fizik Kongresi **(2018)** Bolu, Muğla.

- [54] B. Erbar, Ö. D. Coşkun. "Optical, Electrochromic and Structural Properties of LiCoO₂ Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering". Sözlü sunum. EuroasiaTech, 1. Uluslararası Bilim, Mühendislik ve Teknoloji Kongresi **(2018)** Ankara.
- [55] B. Erbar, Ö. D. Coşkun. "RF Magnetron Kopartma Tekniği ile Hazırlanan LiCoO₂ İnce Filmlerin Optik, Elektrokromik ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi". Poster sunumu. Bilkent Üniversitesi, 24. Ulusal Yoğun Madde Fiziği Toplantısı **(2018)** Ankara.
- [56] Ai, L. , Fang, G. , Yuan, L. , Liu, N. , Wang, M. , Li, C. , Zhang, Q. , Li, J. , Zhao, X. Influence of substrate temperature on electrical and optical properties of p-type semitransparent conductive nickel oxide thin films deposited by radio frequency sputtering, *Applied Surface Science*, 254 **(2008)** 2401–2405.
- [57] Liu, H., Zheng, W., Yan, X., Feng, B., Studies on electrochromic properties of nickel oxide thin films prepared by reactive sputtering, *Journal of Alloys and Compounds*, 462 **(2008)** 356–361.
- [58] Lu, Y. M., Hwang, W. S., Yang, J. S., Chuang, H. C., Properties of nickel oxide thin films deposited by RF reactive magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 420–421 , **(2002)** 54–61.
- [59] Peter M. Martin, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition), William Andrew Publishing **(2010)**.
- [60] Monk, P.M.S. & Mortimer, R.J. & Rosseinsky, David. Electrochromism and Electrochromic Devices. *Electrochromism and Electrochromic Devices* **(2007)**.



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/~~DOKTORA~~ TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 01/10/2020

Tez Başlığı / Konusu: RF Magnetron Kopartma Yöntemi ile Büyütülen LiCoO₂ İnce Filmlerin Optik, Elektrokromik ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 70 sayfalık kısmına ilişkin, 01/10/2020 tarihinde ~~şahsım~~/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 4' dür.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/dâhil
- 3- 5 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama **Esasları'nda** belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

01.10.2020

Adı Soyadı: BUĞRAHAN ERBAR

Öğrenci No: N17128229

Anabilim Dalı: FİZİK MÜHENDİSLİĞİ

Programı: FİZİK MÜHENDİSLİĞİ

Statüsü: ☒ Y.Lisans ☐ Doktora ☐ Bütünleşik Dr.

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Doç. Dr. Özlem DUYAR COŞKUN

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı: Buğrahan Erbar

Doğum Yeri: Ankara

Medeni Hali: Bekar

E-posta: bugrahanerbar1993@gmail.com

Eğitim

Lise: Kurtuluş Anadolu Lisesi 2007 – 2011

Lisans: Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü 2011 – 2017

Yüksek Lisans : : Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü Dalı 2017 – 2020

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce (İleri), Almanca (Orta)

İş Deneyimi

TÜBİTAK 1001 Projesi, Bursiyer Proje Asistanı, Proje No: 115M393, 2018 – 2019

TÜBİTAK 1001 Projesi, Bursiyer Proje Asistanı, Proje No: 118F393, 2019 – 2020

Munich Ludwig Maximillian University, Laboratuvar Sorumlusu 2019

Deneyim Alanları

İnce Film Büyütme ve Karakterizasyonu, İnce Film Optiği, Elektrokromizm, TMDs, 2 Boyutlu Malzeme Üretimi ve Karakterizasyonu, Vakum Sistemleri, Nanoparçacık Üretimi.

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

Buğrahan Erbar, Özlem Duyar Coşkun, Mustafa Coşkun. “Optical and Structural Properties of RF Sputtered LiCoO₂ Thin Films”. Sözlü sunum. Türk Fizik Derneği 34. Uluslararası Fizik Kongresi (2018) Bolu, Muğla.

Buğrahan Erbar, Özlem Duyar Coşkun, “Optical, Electrochromic and Structural Properties of LiCoO₂ Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering”. Sözlü sunum. EuroasiaTech, 1. Uluslararası Bilim, Mühendislik ve Teknoloji Kongresi (2018) Ankara.

Buğrahan Erbar, Özlem Duyar Coşkun,. “RF Magnetron Kopartma Tekniği ile Hazırlanan LiCoO₂ İnce Filmlerin Optik, Elektrokromik ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi”. Poster sunumu. Bilkent Üniversitesi, 24. Ulusal Yoğun Madde Fiziği Toplantısı (2018) Ankara.