Bor Nitrür (BN) ince film ara katmanlar üzerine üretilen yüksek performanslı elektronik uygulamaların geliştirilmesi ve özelliklerinin incelenmesi

Reza MOHAMMADİGHAREHBAGH

DOKTORA TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Ocak 2023

Investigation and development of BN interlayer thin film for application in high performance electronics

Reza Mohammadigharehbagh

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Physics

January 2023

Bor Nitrür (BN) ince film ara katmanlar üzerine üretilen yüksek performanslı elektronik uygulamaların geliştirilmesi ve özelliklerinin incelenmesi

Reza MOHAMMADİGHAREHBAGH

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği Uyarınca

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Enerji ve Plazma Fiziği Bilim Dalında

DOKTORA TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. Suat PAT

Ocak 2023

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Suat PAT danışmanlığında hazırlamış olduğum "Bor Nitrür (BN) ince film ara katmanlar üzerine üretilen yüksek performanslı elektronik uygulamaların geliştirilmesi ve özelliklerinin incelenmesi" başlıklı Doktora tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallarına uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 12/01/2023

Reza MOHAMMADİGHAREHBAGH

İmza

ÖZET

Bor, karbon ailesinin kardeşi olarak bilinir. Bu yüzden araştırmacılar tarafından beyaz karbon olarak adlandırılmıştır. Dünyanın 70% bor rezervlerinin Türkiyede bulunduğu açıktır. Ancak uygulama alanı olarak bu malzeme daha çok dezenfekte alanında kullanılmaktadır. Bu malzeme benzersiz özelliklere sahiptir ve dünya her geçen güne göre daha farklı alanlarda kullanımı rapor edilir. Bu yüzden bu tez çalışmasında BN bir ince film olarak iletken İTO ve FTO kaplı cam üzerine kaplanmıştır. Daha sonra ise katkısız, ZnO ve SnO_2 katkılı titanyum dioksit (TiO_2) ince filmleri BN katmanlar üzerine üretilmiştir. Bu araştırmada toplam 6 örnek seçilmiştir. Bu araştırma asıl hedef ise BN ara katmanların katkısız ve katkılı TiO_2 ince film üzerindeki elektrkromik performansını değerlendirmektir. Bu nedenle iki farklı özelliklere sahip İTO ve FTO alttaş olarak seçilmiştir. BN, katkısız ve katkılı TiO_2 filmleri termiyonik vakum ark (TVA) tekniği ile kaplanmıştır.

Üretilen tüm ince filmlerin yapısal, optiksel ve yüzeysel özellikleri sırasıyla fourier transform kızılötesi spektrometre (FTİR), ultraviyole-görünür (UV-Vis) spektrofotometre, Filmetriks ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ölçüm cihazları ile gerçekleşmiştir. Daha sonra BN ara katmanların, katkısız ve katkılı TiO_2 ince film üzerindeki etki geçirgenlik (T%), soğurma (A), Urbach enerjisi (E_u), optiksel yasak enerji aralığı (E_g), kalınlık, pürüzlülük, yansıma (R) ve kırılma indisi (n) gibi önemli parametreleri elde ederek incelenmiştir. Yapısal ölçümler sonucunda TiO_2 ve BN fazları tespit edilmiştir. Hazırlanan yapıların tersinirlik, renklenme verimliliği, fototopik kontrast oranı ve geçirgenlik farkı gibi elektrokromik özellikleri hesaplandıktan sonra karşılaştırılmıştır. Tüm elektrokromik analizlerde üç elektrot düzeneği ve iki farklı molariteye (0,1 ve 1M) sahip sıvı elektrolit ($LiClO_4$-PC) kullanılmıştır.

Son olarak üretilen katkısız ve katkılı TiO_2/BN ince filmlerin elektrokromik (EK) performansı literatürde mevcut araştırmalar ile karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak üretilen yapıların elektrokimyasal, yüzeysel, ve optiksel ölçümlerden elde edilen ve hesaplanan parametrelerin kullanılan katkı malzemesi, elektrolit molaritesi ve seçilen alttaşın özelliklerine bağlı olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: BN, TiO_2, TVA, fiziksel özellikler, elektrokromik

SUMMARY

Boron is known as the carbon family sibling. For this reason, it was well-known as white carbon by researchers. The world's 70% boron reserves are located in Turkey. However, as an application area, this material is mostly used in the disinfection area. The material has unique properties and utilization in different areas is reported to the world each passing day. Therefore, in this thesis, BN was coated as a thin film on the conductive ITO and FTO coated glasses. Then, undoped, ZnO and SnO_2-doped titanium dioxide (TiO_2) thin films were coated on the BN layers. A total of 6 samples were selected for these structures. The main goal of this research is to investigation and evaluation of the electrochromic performance of BN interlayers upon the undoped and doped TiO_2 thin films. For this reason, ITO and FTO with different properties were selected as a substrate. BN, undoped and doped TiO_2 films are coated with thermionic vacuum arc (TVA) technique.

Structural, optical and surface properties of the all prepared thin films were studied via fourier transform infrared spectrometer (FTIR), ultraviolet-visible (UV-Vis) spectrophotometer, Filmetrics and atomic force microscope (AFM) measurement devices, respectively. Then, the impact of transmittance (T%), absorption (A), Urbach energy (E_u), optical band gap (E_g), thickness, roughness, reflection (R), and refractive index (n) of the BN interlayers on the undoped and doped TiO_2 thin film was investigated. As a result of the structural measurements, TiO_2 and BN phases were revealed. The electrochromic properties such as reversibility, coloration efficiency, phototopic contrast ratio and transmittance difference of the prepared structures were calculated and afterward compared. Three electrode configuration and liquid electrolyte ($LiClO_4$-PC) with two different molarities (0.1 and 1M) were used in all electrochromic analyzes.

Finally, the electrochromic (EC) performance of the prepared undoped and doped TiO_2/BN thin films was compared with the studies available in the literature. As a result, it was determined that the parameters obtained and calculated from electrochemical, surface, and optical measurements of the prepared structures depend on the dopant material, electrolyte molarity as well as the substrate properties.

Keywords: BN, TiO_2, TVA, physical properties, electrochromic

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET ..... **vi**
SUMMARY ..... **vii**
TEŞEKKÜR ..... **viii**
İÇİNDEKİLER ..... **ix**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **xi**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xvi**
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ ..... **xvii**
1. GİRİŞ ve AMAÇ **1**
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI **2**
2.1. Bor Nitrür (BN) 2
2.2. Bor Nitrürün Faz Kararlılığı 3
2.3. Bor Nitrürün Çeşitli Nano-Morfolojileri 4
2.4. Yapısal Özellikler 5
2.5. Teorik Yönler 5
2.6. Deneysel Yönler 7
2.7. BN Malzemesini Sentez Teknikleri 8
2.7.1. Mekaniksel Eksfoliasyon 8
2.7.2. Yer Değiştirme Reaksiyonları 9
2.7.3. Yüksek Enerjili Elektron Işıması 10
2.7.4. Kimyasal Eksfoliasyon (Sonikasyon) 10
2.7.5. Islak Kimyasal Reaksiyonlar 11
2.7.6. Bilyalı Öğütme (Ball Milling) 11
2.8. Titanyum Dioksit (TiO_2) 12
2.9. TiO_2 Yapısal Özellikleri 15
2.9.1. TiO_2 Polimorflarının Elektrokimyasal Davranışı 17
2.10. Elektrokromizm ve Elektrokromik (EC) 20
3. MATERYAL ve YÖNTEM **24**
3.1. Materyal 24
3.2. Kaplama Tekniği 24
3.2.1. Vakum ark tanımı ve konfigürasiyonları 24
3.2.2. Termiyonik vakum ark yönteminin düzeneği 25
3.3. Karakterizasyon Teknikleri 28
3.3.1. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) 28
3.3.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTİR) 30

3.4. Optiksel Özellikler 31
3.4.1. UV-Vis-NİR Spektrofotometre 31
3.4.2. İnterferometre Filmetriks 38
3.5. Elektrokimyasal Özellikler 40
3.5.1. Elektrokimyasal Tekniklerin Bileşenleri 40
3.5.2. Döngüsel Voltametri (CV) 43
3.5.3. Kronoamperometri (CA) 45
3.5.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EİS) 47
3.5.5. Elektrokromik ölçümlerin hesaplanması 50
4. BULGULAR ve TARTIŞMA 52
4.1. Yüzeysel Özellikler 52
4.1.1. Alttaşların (İTO/cam ve FTO/cam) Yüzeysel Özellikleri 52
4.1.2. BN Ara Katmanların (BN/İTO/cam ve BN/FTO/cam) Yüzeysel Özellikleri 54
4.1.3. Katkısız TiO_2 (TiO_2/BN/İTO ve TiO_2/BN/FTO) İnce Filmlerin Yüzeysel Özellikleri .. 56
4.1.4. ZnO Katkılı TiO_2 (TiO_2:ZnO/BN/İTO ve TiO_2:ZnO/BN/FTO) İnce Filmlerin Yüzeysel Özellikleri 58
4.1.5. SnO_2 Katkılı TiO_2 (TiO_2:SnO_2/BN/İTO ve TiO_2:SnO_2/BN/FTO) İnce Filmlerin Yüzeysel Özellikleri 60
4.2. Optiksel Özellikler 64
4.2.1. BN İnce Filmlerin Soğurma ve Geçirgenlik Davranışları 64
4.2.2. Katkısız ve Katkılı TiO_2/BN İnce Filmlerin Soğurma ve Geçirgenlik Davranışları 71
4.3. Yapısal Özellikler 80
4.4. Elektrokimyasal ve Elektrokromik Özellikler 82
4.4.1. Döngüsel Voltametri (CV) 82
4.4.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi (EİS) 90
4.4.3. Kronoampermetre (CA) 98
4.4.4. Tekrarlanan Kronoampermetre (RCA) 99
4.4.5. Kronokolometri (CC) 102
4.4.6. İnce filmlerin Elektrokromik ve İyonu-Optiksel Hesaplamaları 106
5. SONUÇ ve ÖNERİLER 112
KAYNAKLAR DİZİNİ 114

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

2. 1. 2D, 1D ve 0D BN nanoyapılarının yapısal modelleri. Bir nanotabakanın veya nanohalkaların kenarı zikzak (B- veya N-kenarlı) veya koltuk (BN çift kenarlı) olabilir 5

2. 2. a ve b) h-BN katmanların, c ve d) grafit tabakaların istifleme sıralarındaki farkı gösteren yapısal modelleri. Yüksek oranda kristalleşmiş grafit, bir Bernal (AB) istifleme dizisine sahipken, h-BN, N atomlarının üzerinde B atomları ile istiflenir ve bunun tersi de geçerlidir (AA0 istifleme). B ve N atomları arasındaki tutarsızlık dikkate alınmazsa, h-BN'nin bir AA istifleme düzenine sahip olduğu söylenir. İki katmanlı h-BN kenarının, e) bozulmamış, f) rahat modellerinin enine kesit ve plan görünümü 6

2. 3. a) BN nano tabakalarının düşük büyütmeli TEM ve b) HRTEM görüntüleri, c) BN'nin altıgen yapısının örgü görüntüsü, d) atomik katmanlar arasında mükemmel AA0 kaydını ve e) dönüşü veya düzensizliği gösteren BN katmanlarının ED desenleri atomik katmanlar arasında istifleme, f) düz zikzak kenarlı bir deliği gösteren büyük, iki katmanlı bir BN tabakanın dairesel karanlık alan STEM görüntüsü, g) büyütülmüş BN kenarındaki tek tek atomlar (kırmızı noktalarla işaretlenmiştir). Bir distorsiyon, kenarda bir eğrilik oluşturarak zikzak kenar atomlarını delikten uzağa çeker 8

2. 4. Mekanik eksfoliasyon yöntemi ile üretilen nano tabakaların SEM görüntülerini ve bunlara karşılık gelen eksfolasiyon mekanizmaları 9

2. 5. a) düşük büyütme, b) iki atomik katmana sahip bir BN tabakasının HRTEM görüntüsü, c) çok katmanlı bir BN sayfasının HRTEM görüntüsü, 13.8° döndürülmüş bir BN katmanının başka bir BN tabaka ile örtüştüğü yapısal bir modele dayanan simüle edilmiş görüntüleri 11

2. 6. TiO_2'nin a) Rutil ve b) anataz kristal yapılarının gösterimi, mavi Titanyum, ve kırmızı ise oksijen iyonlarını temsil eder. Bu malzemede Rutil hücre mesafeleri a = b = 4,49 Å, c = 3,01 Å, ve anataz için: a = b = 3,77 Å, c = 9,56 Å 13

2. 7. pH'ın bir fonksiyonu olarak TiO_2 üzerindeki enerji bantları. Rutildeki iletkenlik bandı (CB) (siyah kesikli) çizgisinin, tüm pH'larda tersine çevrilebilir hidrojen potansiyeli H^+/H_2 (gri çizgi) üzerine bindirildiğine dikkat ediniz 14

2. 8 a) Rutil, b) Anataz ve c) TiO_2-(B) fazlarının kristal yapıları 16

2. 9. Rutil fazındaki tetragonal yapı 20

2. 10. Atmosferin üstünde ve Dünya'nın yüzeyinde güneş ışınım spektrumu 22

2. 11. Üç tip elektrokromik cihazın şeması 23

3. 1. TVA sistemini tek pota ve elektron tabancalı düzeneği 27

3. 2. Atomik kuvvet mikroskobunun prensibini açıklayan şema 29

3. 3. Optik sistemin Şeması 32
3. 4. tez çalışmasında kullanılan UNİCO 4802 UV-Vis spektrofotometre 33
3. 5. bir numuneden geçen ışığın geçirgenliğini 34
3. 6. İletken, yarı iletken ve yalıtkanlar için optiksel yasak enerji (E_g) gösteren bir bant aralığı diyagramı 36
3. 7. Filmetriks F20 ölçüm cihazı 39
3. 8. Elektrokimyasal ölçüm sırasında bir faradaik süreci 41
3. 9. Elektrokimyasal ölçüm için tipik bir üç elektrot: çalışma elektrotu (kaplanan katmanlı ince filmler), yardımcı elektrot (Pt tel), ve referans elektrot (Ag/AgCl) konfigrasiyonu 42
3. 10. Tipik bir CV grafiği 44
3. 11. Bir çift potansiyel adım tekniğinde zamanın bir fonksiyonu 46
3. 12. Tipik bir Nyquist grafiği 48
3. 13. Nyquist grafiğinde kinetik olarak kontrol edilmiş ve kütle olarak kontrollü bölgeler 49
4. 1. a, b) İTO ve c, d) FTO kaplı cam alttaşların iki, üç boyutlu ve e) kristal boyut görüntüleri 53
4. 2. BN ince filmlerin a, b) İTO/cam ve c, d) FTO/cam alttaş üzerine iki ve üç boyutlu görüntüleri ve e) yüzey kristal boyutları, BİC: BN/İTO/cam ve BFC: BN/FTO/cam 55
4. 3. katkısız TiO_2 tabakaların a, b) BN/İTO/cam ve c, d) BN/FTO/cam alttaşlar üzerindeki iki, üç boyutlu görüntüleri ve e) yüzeysel kristal boyut dağılım, TBİ: TiO_2/BN/İTO/cam ve TBF: TiO_2/BN/FTO/cam 57
4. 4. ZnO katkılı TiO_2 (TiO_2:ZnO) tabakaların a, b) BN/İTO/cam ve c, d) BN/FTO/cam alttaşlar üzerine profil, iki ve üç boyut görüntüleri ve e) kristal boyut dağılım, TZBİ: TiO_2:ZnO/BN/İTO/cam, TZBF: TiO_2:ZnO/BN/FTO/cam 59
4. 5. SnO_2 katkılı TiO_2 (TiO_2:SnO_2) filmlerin a, b) BN/İTO/cam ve c, d) BN/FTO/cam alttaşlar üzerineki yüzey profili, iki ve üç boyut görüntüleri ve e) kristal boyut dağılım, TSBİ: TiO_2:SnO_2/BN/İTO/cam, TSBF: TiO_2:SnO_2/BN/FTO/cam 62
4. 6. BN ara katmanların İTO ve FTO üzerindeki a, b) soğurma ve c, d) geçirgenlik gibi optiksel özellikleri, BİC: BN/İTO/cam ve BFC: BN/FTO/cam, (1) kodlu film üzerine katkısız TiO_2, (2) kodlu örnekler üzerine ZnO katkılı TiO_2 ve (3) kodlu örnekler üzerine SnO_2 katkılı TiO_2 ince filmer kaplanacaktır 65
4. 7. BN ince filmlerin İTO/cam ve FTO/cam üzerindeki soğurma ve geçirgenlik gibi optiksel spektrumların karşılaştırması, BİC: BN/İTO/cam ve BFC: BN/FTO/cam, (1) kodlu film üzerine katkısız TiO_2, (2) kodlu örnekler üzerine ZnO katkılı TiO_2 ve (3) kodlu örnekler üzerine SnO_2 katkılı TiO_2 ince filmer kaplanacaktır 66
4. 8. BN tabakalrının İTO ve FTO kaplı cam altlıkların üzerindeki n (λ) eğrileri BİC: BN/İTO/cam ve BFC: BN/FTO/cam, (1) kodlu film üzerine katkısız TiO_2, (2) kodlu

örnekler üzerine ZnO katkılı TiO_2 ve (3) kodlu örnekler üzerine SnO_2 katkılı TiO_2 ince filmer kaplanacaktır 67
4. 9. BN katmanların İTO ve FTO kaplı cam altlıkların üzerindeki R (λ) eğrileri BİC: BN/İTO/cam ve BFC: BN/FTO/cam, (1) kodlu film üzerine katkısız TiO_2, (2) kodlu örnekler üzerine ZnO katkılı TiO_2 ve (3) kodlu örnekler üzerine SnO_2 katkılı TiO_2 ince filmer kaplanacaktır 68
4. 10. BN ara katmanların İTO/cam ve FTO/cam alttaşlar üzerindeki R (λ) ve n (λ) karşılaştırması, BİC: BN/İTO/cam ve BFC: BN/FTO/cam, (1) kodlu film üzerine katkısız TiO_2, (2) kodlu örnekler üzerine ZnO katkılı TiO_2 ve (3) kodlu örnekler üzerine SnO_2 katkılı TiO_2 ince filmer kaplanacaktır 70
4. 11. a, d) Katkısız, b, e) ZnO ve c, f) SnO_2 katkılı TiO_2 incce filmlerin soğurma ve geçirgenlik gibi önemli optiksel spektrumların dalgaboyuna karşı eğrileri 72
4. 12. BN/İTO/cam ve BN/FTO/cam alttaşlar üzerine büyütülen katkısız ve katkılı TiO_2 ince filmlerin karşılaştırmaslı olarak a, b) soğurma (A) ve c, d) geçirgenlik (T%) spektrumları 74
4. 13. Katkısız ve katkılı (ZnO ve SnO_2) TiO_2 filmlerin a, b, c) n(λ) ve d, e, f) R(λ) eğrileri 75
4. 14. BN/İTO ve BN/FTO altlıklar üzerine biriktirlen katkısız ve katkılı (ZnO ve SnO_2) TiO_2 ince filmlerin karşılaştırmalı olarak a, b) n(λ) ve c, d) R(λ) kıyaslanması 76
4. 15. a) Katkısız, b) ZnO ve c) SnO_2 katkılı ve TiO_2 ince filmlerin iki farklı altlık üzerindeki foton enerjisine (hv) karşı optiksel yasak enerji (E_g) eğrileri 77
4. 16. a) katkısız, b) ZnO ve c) SnO_2 katkılı ve TiO_2 ince filmlerin iki farklı altlık üzerindeki foton enerjisine (hv) karşı Ln (α) ve lineer fitlemesi 78
4. 17. a) katkısız, b) ZnO ve c) SnO_2 katkılı TiO_2 ince filmlerin İTO ve FTO kaplı cam altlıklar üzerindeki FTİR ölçümlerin eğrileri 80
4. 18. a) BN/İTO (0,1M $LiClO_4$), b) BN/FTO (0,1M $LiClO_4$), c) BN/İTO (1M $LiClO_4$), d) BN/FTO (0,1M $LiClO_4$) üzerindeki katkısız TiO_2 ince filmlerin farklı tarama hızlarındaki CV döngüleri 83
4. 19. a) BN/İTO (0,1M $LiClO_4$), b) BN/FTO (0,1M $LiClO_4$), c) BN/İTO (1M $LiClO_4$), d) BN/FTO (1M $LiClO_4$) üzerindeki ZnO katkılı TiO_2 ince filmlerin farklı tarama hızlarındakı CV döngüleri 84
4. 20. a) BN/İTO (0,1M $LiClO_4$), b) BN/FTO (0,1M $LiClO_4$), c) BN/İTO (1M $LiClO_4$), d) BN/FTO (1M $LiClO_4$) altlıklar üzerine üretilen SnO_2 katkılı TiO_2 ince filmlerin farklı tarama hızlarındaki CV döngüleri 86
4. 21. Döngüsel voltametri (CV)'den hesaplanan iç alan miktarların tarama hızına bağlı olarak gelişimi a)TiO_2/BN/İTO ve FTO/cam, b) TiO_2:ZnO/BN/İTO ve FTO/cam, c) TiO_2:SnO_2/BN/İTO ve FTO/cam 88

4. 22. Hesaplanan tarama hızına göre spesifik kapasitans eğrileri a)TiO_2/BN/İTO ve FTO/cam, c) TiO_2:ZnO/BN/İTO ve FTO/cam, e) TiO_2:SnO_2/BN/İTO ve FTO/cam ve b,d,f) malzemlerin büyütülmesi 89
4. 23. a) TiO_2/BN/İTO ve TiO_2/BN/FTO katmanlı yapıların iki farklı (0,1M ve 1M) sıvı elektrolit ($LiClO_4$-PC) içindeki empedans spektroskopisi ve b, c) bu spektrumun büyütülmesi 90
4. 24. a) ZnO katkılı TiO_2 ince filmleri BN/İTO ve BN/FTO (0,1M ve 1M sıvı $LiClO_4$-PC elektrolit) ve b) sadece BN/FTO (0,1M ve 1M) sıvı $LiClO_4$-PC elektrolit içindeki Nyquist eğrileri 91
4. 25. SnO_2 katkılı TiO_2 ince filmlerin a) BN/İTO ve BN/FTO (0,1M ve 1M $LiClO_4$-PC elektrolit) alttaşlar üzerindeki Nyquist eğrileri ve b) spektrumun büyütülmesi 92
4. 26. Katkısız TiO_2/BN filmlerin İTO/cam ve FTO/cam altlıklar ve seçilen iki farklı elektrolit ile ölçülen nyquist eğrilerin fitlemesi ve fitleme sonucunda eşdevre 94
4. 27. ZnO katkılı TiO_2/BN filmlerin İTO/cam ve FTO/cam altlıklar ve seçilen iki farklı elektrolit ile ölçülen nyquist eğrilerin fitlemesi ve eşdeğer devresi 95
4. 28. SnO_2 katkılı TiO_2/BN filmlerin İTO/cam ve FTO/cam altlıklar ve seçilen iki farklı elektrolit ile ölçülen nyquist eğrilerin fitlemesi ve eşdeğer devresi 97
4. 29. İTO/cam ve FTO/cam üzerine kaplanan katkısız ve katkılı TiO_2/BN katmanlı yapılan iki farklı elektrolit içerisindeki kronoamperomere-zaman çizelgeleri, a) 0,1M ve 1M $LiClO_4$-PC elektrolit içerisinde katkısız TiO_2/BN filmleri, b) 0,1M ve 1M $LiClO_4$-PC elektrolit içerisinde ZnO katkılı TiO_2/BN filmleri, c) 0,1M ve 1M $LiClO_4$-PC elektrolit içerisinde SnO_2 katkılı TiO_2/BN filmleri 99
4. 30. İTO ve FTO kaplı cam altlıklar üzerine biriktirlen katkılı ve katkısız TiO_2/BN katmanların 0,1 molarite elektrolitte tekrarlanan kronoamperometre (RCA) analizler 100
4. 31. İTO ve FTO kaplı cam altlıklar üzerine biriktirlen katkısız ve katkılı TiO_2/BN katmanların 0,1 molarite elektrolitte tekrarlanan kronoamperometre (RCA) sonuçların karşılaştırması, a) İTO üzerine biriktirlen katkısız ve katkılı TiO_2/BN, b) FTO üzerine biriktirlen katkısız ve katkılı TiO_2/BN, c, d) RCA eğrilerin büyütülmesi 101
4. 32. a) İTO (0,1M ve 1M), b) FTO (0,1M ve 1M), c) İTO, FTO (0,1M), d) İTO, FTO (1M) kaplı cam altlıklar üzerine üretilen TiO_2/BN ince filmlerin kronokolomtre ölçümleri 103
4. 33. a) İTO (0,1M ve 1M), b) FTO (0,1M ve 1M), c) İTO, FTO (0,1M), d) İTO, FTO (1M) kaplı cam altlıklar üzerine üretilen ZnO katkılı TiO_2/BN ince filmlerin kronokolomtre ölçümleri 104
4. 34. a) İTO (0,1M ve 1M), b) FTO (0,1M ve 1M), c) İTO, FTO (0,1M), d) İTO, FTO (1M) kaplı cam altlıklar üzerine üretilen SnO_2 katkılı TiO_2/BN ince filmlerin kronokolomtre ölçümleri 105

4. 35. İTO ve FTO kaplı cam üzerine üretilen a) katkısız TiO_2/BN, b) ZnO katkılı TiO_2/BN ve c) SnO_2 katkılı TiO_2/BN ince filmlerin $\Delta T(\%)$-λ eğrileri 107
4. 36. İTO ve FTO kaplı cam üzerine üretilen a) katkısız TiO_2/BN, b) ZnO katkılı TiO_2/BN ve c) SnO_2 katkılı TiO_2/BN ince filmlerin dalga boyuna karşı fototopik kontrast oranı (PCR) eğrileri 108
4. 37. İTO ve FTO kaplı cam üzerine üretilen a) katkısız TiO_2/BN, b) ZnO katkılı TiO_2/BN ve c) SnO_2 katkılı TiO_2/BN ince filmlerin ΔOD-λ eğrileri 109
4. 38. İTO/cam ve FTO/cam üstüne üretilen a) katkısız TiO_2/BN, b) ZnO katkılı TiO_2/BN ve c) SnO_2 katkılı TiO_2/BN ince filmlerin dalga boyuna karşı renklenme verimliliği (CE) eğrileri 110

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

2. 1. h-BN ve grafitin kristalografik parametreleri 5
2. 2. TiO_2'nin avantajları ve dezavantajları 15
2. 3. TiO_2'nin üç farklı yapısal çeşit, uzay grubu ve örgü parametreleri 17
2. 4. TiO_2 polimorflarının farklı Li yerleşme davranışlarının temel özellikleri 20
3. 1. TVA tekniği ile üretilen BN, katkısız, ZnO ve SnO_2 katkılı TiO_2 ince filmlerin parametreleri 28
4. 1. Tez çalışmasında kullanılan İTO ve FTO kaplı cam altlıkların AFM cihazı ile ölçülen yüzeysel parametreleri 54
4. 2. Bu çalışmada kullanılan İTO/cam ve FTO/cam altlıklar üzerine kaplanan BN katmanların AFM cihazı ile ölçülen yüzeysel parametreleri 56
4. 3. Bu araştırmada BN/İTO/cam ve BN/FTO/cam altlıklar üzerine kaplanan katkısız TiO_2 katmanların AFM cihazı ile ölçülen yüzeysel parametreleri 58
4. 4. Bu araştırmada BN/İTO/cam ve BN/FTO/cam altlıklar üzerine kaplanan ZnO katkılı TiO_2 katmanların AFM cihazı ile ölçülen yüzeysel parametreleri 60
4. 5. Bu araştırmada BN/İTO/cam ve BN/FTO/cam altlıklar üzerine kaplanan SnO_2 katkılı TiO_2 katmanların AFM cihazı ile ölçülen yüzeysel parametreleri 63
4. 6. TVA yöntemi ile üretilen katkısız ve katkılı TiO_2, ve BN ara katmanların tüm ve görünür spektrum aralıktakı ortalama soğurma ve geçirgenlik değerleri 71
4. 7. Döngüsel voltametri (CV) eğrilerinin iç kısmının alan hesaplamaları 87
4. 8. İTO ve FTO kaplı cam alttaşlar üzerine üretilen katkılı ve katkısız TiO_2/BN filmlerin nyquist eğrilerin fitleme sonucunda elde edilen parametreler 98
4. 9. Kronokolorometriden elde edilen giriş ve çıkış yapan yük miktarları 106

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
µ	Mikro
D_{Li}	Lityum difüzsyon katsayısı
V	Volt
A	Amper
s	Saniye
T	Geçirgenlik
A	Soğurma
n	Kırılma indisi
R	Yansıma
d	Kalınlık
α	Soğurma katsayısı
hv	Foton enerjisi
E_g	Yasak enerji aralığı
E_u	Urbach enerjisi
λ	Dalga boyu
nm	Nanometre
υ	Tarama hızı
Ω	Ohm
Z	Empedans
Å	Angstrom
eV	Elektron volt
K_{et}	Heterjen oranı
M	Molarite
m	Çözünmüş metalin kütlesi
I	Akım
t	Zaman
Aw	Atom birim ağırlığı
n	Elektronun mol sayısı
F	Faraday sabiti

$\bar{e}$	Elektron
E_0	Hücrenin standart elektrot potansiyeli
R	ideal gaz sabiti
T	Mutlak sıcaklık
C_O	Yükseltgenmiş numunelerin konsantrasyonunu
C_R	İndirgenmiş numunelerin konsantrasyonunu
R_s	Çözelti direnci
CPE	Sabit faz elemanı
E_{pa}	Yükseltgenme voltaj değerleri
E_{pc}	İndirgenme voltaj değerleri
I_{pa}	Yükseltgenme voltajına karşılık akım değeri
I_{pc}	İndirgenme voltajına karşılık akım değeri
A	Elektrotun alanı
C	Reaktant malzemenin konsantrasyonu
K	Kelvin

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar	Açıklama
BN	Bor nitrür
TiO_2	Titanyum dioksit
ZnO	Çinko oksit
SnO_2	Kalay oksit
B	Bor
N	Azot
h-BN	altıgen bor nitrür
c-BN	Kübik bor nitrür
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
HRTEM	Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu
BNNK	Bor nitrür nano katmanlar
VB	değerlik bandı
CB	İletim bandı
İTO	İndiyum kalay oksit
FTO	Flor katkılı kalay oksit
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
FTİR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
XRD	X-ışını kırınımı
UV	Ultraviyole
Vis	Görünür
NİR	Yakın kızılötesi
RMS	Pürüzlülük
Skr	Kurtosis
Ssk	Skewness
O_2	Oksijen
PVD	Fiziksel Buhar Biriktirme
CVD	Kimyasal Buhar Kaplama
Gr	Grafen

TVA	Termiyonik Vakum Ark
WE	Çalışan elektrot
CE	Karşıt elektrot
RE	Referans elektrot
Ag/AgCl	Gümüş/Gümüş Klorür
R	İndirgene reaksiyonu
O	Yükseltgenme reaksiyonu
CV	Çevrimsel voltametri
CA	Kronoamperometre
RCA	Tekrarlanan kronoamperometre
CC	Kronokolumetre
EİS	Elektrokimyasal empedans spektroskopi
TBİ	TiO_2/bor nitrür/indiyum kalay oksit
TBF	TiO_2/bor nitrür/flor katkılı kalay oksit
TZBİ	ZnO katkılı TiO_2/bor nitrür/indiyum kalay oksit
TZBF	ZnO katkılı TiO_2/bor nitrür/flor katkılı kalay oksit
TSBİ	Kalay oksit katkılı TiO_2/bor nitrür/indiyum kalay oksit
TSBF	Kalay oksit katkılı TiO_2/bor nitrür/flor katkılı kalay oksit
SCE	Doymuş kalomel elektrot
AC	Alternatif akım
DFT	Yoğunluk-fonksiyonel teori
GGA	Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı
LDA	Yerel yoğunluk yaklaşımı

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Bor nitrür (BN) malzemesi seramik malzemeler arasında en önemli malzemelerden birisidir. Bu malzeme üstün özelliklerinden araştırmacılar tarafından ilgi görmektedir. BN malzemesinin yapısal, mekaniksel ve diğer fiziksel özellikleri karbon ailesine benzerdir. Ancak tek fark, BN elektriksel olarak yalıtkan iken karbon iletkendir (Ahmed vd. 2007). Bu yüzden farklı endüstri alanında sanayi tarafından ilgi çekmiştir. BN malzemesi ortam şartlarına göre çeşitli kristal yapılarda oluşur ve bu yüzden fiziksel özellikleri bu kristal yapılara göre değişir. Bu kristal yapılardan en önemli iki yapı altıgen ve kübik yapılardır (Golberg vd. 2010). Ayrıca, BN katmanında mevcut bor ve azot sayısı sonuç BN filmin özelliklerini etkiler. Örneğin altıgen (h-BN) yapıda oluşan filmler mekaniksel olarak daha esnek iken, optiksel olarak geniş bir yasak eneji aralığına sahipler ve bu nedenle yasak bant aralığı elektronik aygıtlarda kullanılırlar. Ancak kübik (c-BN) kristal yapısında oluşan filmler ise mekaniksel olarak elmastan sonra dünyanin ikinci sert malzemesi olarak bilinirler. c-BN özellikle sanayide sert kaplama malzemesi olarak sürekli kullanılmaktadır (Jiang vd. 2015).

Bor reservin 70%'i Türkiye'de bulunmaktadır. Ancak bor türü malzemeler daha çok dezenfektan gibi alanlarda kullanılır. Bu tür malzemelere yeni kullanım alanı kazandırmak ülke için büyük bir avantaj sayılır. Ek olarak son yıllarda bu malzeme çok düşük toksisitesinden ve insan sağlığına zarar vermediğinden tıp benzeri alanlarda kullanmaya başlamıştır. Ancak enerji alanında veya optiksel olarak kullanımı çok yeni sayılır. BN çok homojen ve düzğün yüzeye sahip olduğundan elektronik ve optiksel alanlarında önemli rol oynaması açıktır. Bu yüzden bir ara katman olarak kullanımı enerji depolama, elektrokimyasal ve elektrokromik alanlarında aktif olarak bir avantaj sağlar.

Bu avantajları göz önünde bulundurarak BN filmleri bir ara katman olarak iletken katmanlar üzerine büyütülmüştür. Daha sonra katkılı ve katkısız TiO_2 filmeleri etken tabaka olarak üretilmiştir. Bu araştırmada kaç farklı amaç düşünülmüştür;

- BN malzemesine yeni bir kullanım alanı yaratmak
- BN malzemesini bir ara katman olarak kullanımı ve
- BN ve farklı bir oksit malzeme arasındaki yapışma gibi farklı özelliklerin incelenmesi'dir

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Bor Nitrür (BN)

Bor nitrür (BN) malzemesi eşit sayıda Bor (B) ve Nitrojen (N) atomundan oluşturulur. Bu materyaller daha önce sadece sentetik olarak kabul edilirken, son zamanlarda doğada da keşfedilmiştir (Dobrzhinetskaya vd. 2014). BN'nin ilk sentezi 1842'de Balmain (Balmain 1842) tarafından erimiş H_3BO_3 ve potasyum siyanür (KCN) arasındaki reaksiyon kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 1960'ların başına kadar bu malzemeyi tozlar ve sıcak preslenmiş şekiller halinde stabilize etmek mümkün değildi. Bununla birlikte, modern işleme teknolojisi BN'yi çeşitli şekillerde kullanılan ekonomik olarak uygun fiyatlı gelişmiş bir malzeme haline getirmiştir.

Bor nitrür benzer şekilde yapılandırılmış karbon örgülere, izoelektronik olan üç farklı kristal formuna sahiptirler. Bunlar, grafit benzeri altıgen BN (h-BN), elmas benzeri kübik BN (c-BN) ve wurtzit BN (w-BN)'dir. Bu kristal yapılar arasında h-BN, standart koşullar altında en kararlı BN faz iken, c-BN, üstün sertliği ile bilinir (Tian vd. 2013). c-BN'e benzer şekilde, w-BN yapısı sp^3-hibritlenmiş B ve N atomlarından inşa edilmiştir, ancak komşu BN_3 veya NB_3 tetrahedronları farklı bir açıda istiflenmiştir (Sōma vd. 1974). h-BN, grafit gibi tipik bir katmanlı yapıya sahiptir. İki boyutlu (2B) bir katman içinde değişen B ve N atomları güçlü B–N kovalent bağları yoluyla birbirine bağlanır; 2B katmanlar ise zayıf van der Waals kuvvetleri tarafından bir arada tutulur. Grafit durumundan farklı olarak, h-BN'deki ara katman istifleme modeli, bitişik katmanlardaki N atomlarının tam olarak üstünde veya altında oturan ardışık her BN katmanındaki B atomlarını gösterir. Bu tür yapısal özellikler B-N bağlarının polaritesini yani kovalent B-N bağlarının kısmen iyonik karakterini ifade eder. sp^2-hibritlenmiş B–N, σ bağlarındaki elektron çiftleri daha yüksek elektronegatiflikleri nedeniyle N atomlarıyla daha sınırlıdır; ve N p_z orbitalindeki yalnız elektron çifti, grafit katmanların C-C bağları boyunca eşit olarak katkıda bulunan ve eşit olarak dağılmış elektronların aksine, B p_z orbitaliyle yalnızca kısmen yer değiştirir. Grafit ile yapısal bir benzerlik nedeniyle, h-BN taban düzlem boyunca ve ona dik anizotropi, yüksek mekanik mukavemet, termal iletkenlik ve iyi yağlama gibi ortak özellikleri paylaşır. Öte yandan h-BN'nin benzersiz yapısal özellikleri ona birçok başka önemli elektriksel, optik ve kimyasal özellikler kazandırır. Örneğin, BN'nin π bağlarındaki azaltılmış elektron delokalizasyonu büyük bir optiksel yasak enerji aralığına neden olur ve malzemenin

elektriksel olarak yalıtkan doğasına ve renksiz görünümüne yol açar. Bu özellikler h-BN'yi yalıtkan ve termal olarak iletken dolgu maddeleri, derin ultraviyole ışık kaynakları, dielektrik katmanlar, kozmetik ürünler, mikrodalgada şeffaf kalkanlar, vb. olarak çok kullanışlı kılar (Jiang vd. 2015). Ayrıca, h-BN, termal ve kimyasal olarak oldukça kararlıdır ve diğer kristal yapılara kıyasla yaygın olarak kullanılır (Paine ve Narula 1990).

Bu malzeme dayanıklı yüksek sıcaklık potalar, oksitlenme önleyici yağlayıcılar, ve koruyucu kaplamalar gibi sanayi ve endüstri alanlarında kullanılır. Fiziksel veya kimyasal olarak akıllı işlevselleştirme yoluyla bir malzemeden birçok yeni özelliğin ortaya çıkması beklenir. Bunun h-BN durumunda da geçerli olduğu kanıtlanmıştır. Özellikleri uyarlanabilir ve birçok yeni özellik ve uygulama bu işlevselleştirme yoluyla doğrudan oluşturulabilir. Bununla birlikte, h-BN'nin yüksek kimyasal kararlılığı/inertliği modifikasyonlarını engeller. Bu, BN yapılarını hem fiziksel hem de kimyasal olarak işlevselleştirmek için ilgili girişimleri zorlu bir araştırma konusu haline getirir.

2.2. Bor Nitrürün Faz Kararlılığı

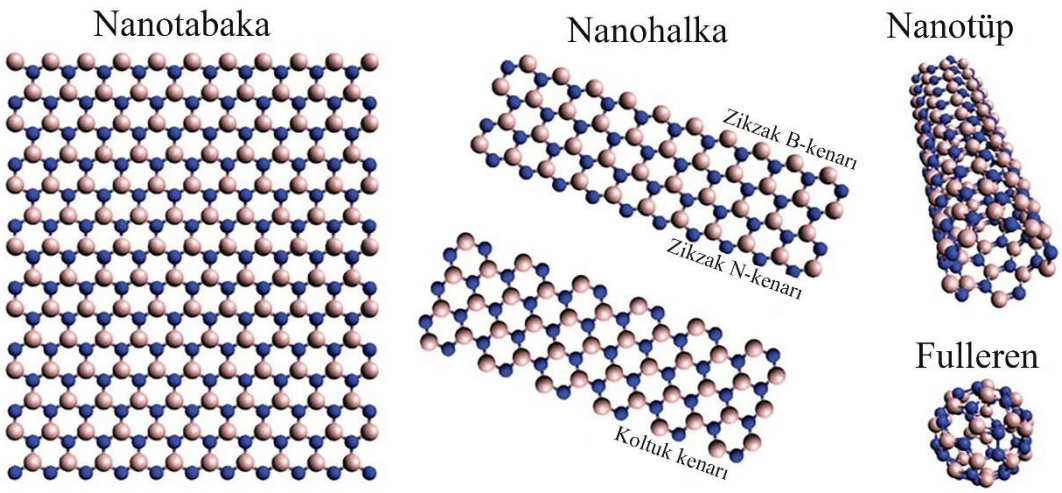
BN ile ilgili tartışılan konulardan biri, ana allotroplarının, yani c-BN ve h-BN'nin göreceli kararlılığıdır. c-BN ise sp^3 hibritlenmiş B-N bağlarına sahip yoğun bir faz iken, h-BN ise sp^2 hibritlenmiş bağlara sahip düşük yoğunluklu bir fazdır. 1990'ların başına kadar, h-BN'nin standart koşullarda c-BN'den termodinamik olarak daha kararlı olduğuna inanılıyormuş (ancak yüksek basınçlarda, karbonun grafit ve elmas fazlarına benzer şekilde durum tersine dönmüştür). Bu öncül, BN sentezinin genellikle h-BN oluşumuyla sonuçlanması gerçeğiyle desteklenmiştir. Ancak, sonraki analiz ve ölçümler artık genel olarak kabul edilen farklı bir sonuç yani sıfır basınçta c-BN, nispeten yüksek sıcaklıklara kadar termodinamik olarak kararlı fazı ile sonuçlanmıştır (Sokołowska ve Wronikowski 1986; Solozhenko vd. 1999; Will vd. 2000). c-BN kristal yapısından h-BN'ye dönüşüm sıcaklığı uzun süre tartışma konusu olmuştur. Will ve arkadaşları kinetiğin bu konuda belirleyici bir faktör olduğunu ve "c-BN'den h-BN'ye" dönüşümün saflık, tane boyutu ve kusur konsantrasyonu gibi malzeme parametrelerine güçlü bir şekilde bağlı olduğunu göstermiştir (Will vd. 2000).

Standart koşullarda BN'deki kübik fazın kararlılığı, çoğu yoğunluk-fonksiyonel teori (DFT) çalışması tarafından desteklenmiştir (Furthmüller vd. 1994; Mosuang ve Lowther 2002; Yu vd. 2003). Bununla birlikte, genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) ve yerel

yoğunluk yaklaşımı (LDA) hesaplamalarına dayalı olarak h-BN kristal yapısı, c-BN'e kıyasla daha kararlı olduğunu tahmin eden teorik çalışmalar vardır (Ahmed vd. 2007; Topsakal vd. 2009). Son zamanlarda, DFT yönteminin içsel eksikliklerinin BN sisteminde yer alan küçük enerji farklılıkları için kritik hale geldiği ve bu yöntemin tam olarak tutarlı ve kesin bir resim sağlayamadığı öne sürülmüştür. Bunun yerine, periyodik yerel Møller-Plesset ikinci mertebeden pertürbasyon teorisinin (MP2) uygulanması, nispi kararlılık sırasını tersine çevirir ve kübik fazı tercih eder. Bu, BN polimorflarının nispi stabilitesi için uzun menzilli elektron korelasyonunun belirleyici olduğunu gösterir, dolayısıyla bu miktarın değerlendirilmesi için dağılımın fiziksel olarak doğru tanımı çok önemlidir (Halo vd. 2011).

2.3. Bor Nitrürün Çeşitli Nano-Morfolojileri

1991 yılında karbon nanotüplerin tanımlanması (Oberlin vd. 1976), petek benzeri yapılara dayalı diğer tek boyutlu (1B) nanoyapılar üzerinde kapsamlı teorik ve deneysel çalışmalara katkı sağlamıştır. Bu malzemeler içerisinde katmanlı altıgen BN (h-BN) yer almıştır. Saf bor nitrür nanotüplerin başarılı sentezi ilk olarak 1995'te rapor edilmiştir (Chopra vd. 1995). Daha sonra nanoteller, nanofiberler ve nanoçubuklar gibi diğer tek boyutlu BN nanomalzemeleri sentezlenmiştir (Zhang vd. 2006; Qiu vd. 2009). Ayrıca, C_{60} bucky toplarından (Kroto vd. 1985) esinlenerek, sıfır boyutlu (0B) iç içe ve tek katmanlı sekizyüzlü BN fulleren sentezi üzerindeki ilk etkili deneyler 1998'de rapor edilmiştir (Stephan vd. 1998). Daha sonra, 2004 yılında (Novoselov vd. 2004), grafenin yükselişi ve ardından tek ve çok katmanlı grafit nano tabakalar üzerindeki araştırma ilerlemesi, 2B BN muadillerinin varlığı ve kararlılığı hakkında merak uyandırmıştır (Golberg vd. 2010). Birkaç ay sonra h-BN nano katmanlar başlangıçta nanomeşler (Corso vd. 2004) olarak hazırlandı ve bundan bir yıl sonra serbest duran 2B BN pulları BN kristallerinden soyulmuştur (Novoselov vd. 2005). Ek olarak, değişken uzunluklara ancak dar genişliklere sahip nanotabakalar olarak tanımlanan BN nanoşeritler, orijinal olarak 2008 yılında içi boş nanoşeritler olarak üretilmiştir (Chen vd.). 0B, 1B ve 2B BN nanoyapılarının yapısal modelleri Şekil 2.1'de gösterilmektedir.



Şekil 2. 1. 2D, 1D ve 0D BN nanoyapılarının yapısal modelleri. Bir nanotabakanın veya nanohalkaların kenarı zikzak (B- veya N-kenarlı) veya koltuk (BN çift kenarlı) olabilir (Pakdel vd. 2014)

2.4. Yapısal Özellikler

Bir h-BN katmanı, C atomlarının alternatif B ve N atomları ile tamamen dizilmiş bir grafen katmanı olarak gösterilebilir. Grafene benzer şekilde, her h-BN katmanında atomlar güçlü kovalent bağlarla birbirine bağlanırken, katmanlar arasında zayıf van der Waals kuvvetleri vardır. h-BN ve grafitin kristalografik parametreleri çizelge 2.1'de özetlendiği gibi verilmiştir (Pauling 1966).

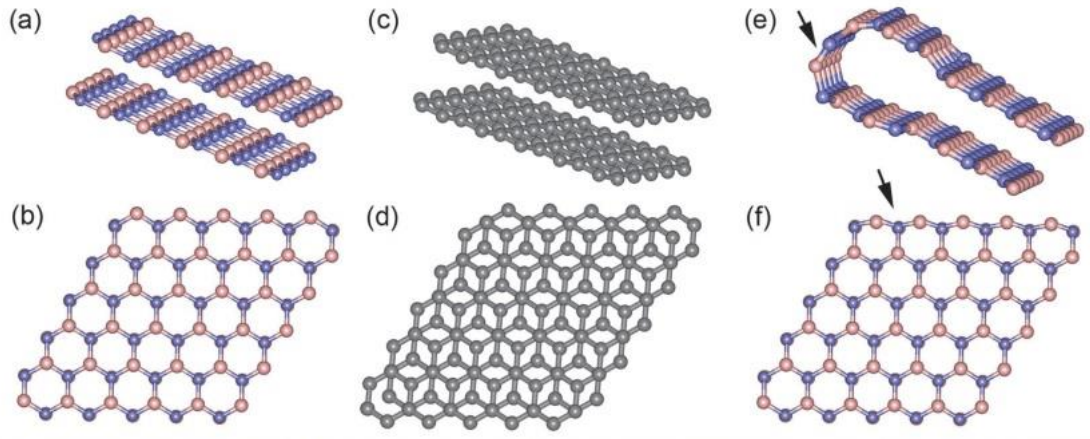
Çizelge 2. 1. h-BN ve grafitin kristalografik parametreleri

Malzeme	Kristal yapı	En yakın komşu ile mesafesi (nm)	Örgü parametreleri (nm)	Tabakalar arası uzaklık (nm)
h-BN	Altıgen	0,144	a: 0,250 c: 0,666	0,333
grafit	Altıgen	0,142	a: 0,246 c: 0,670	0,335

2.5. Teorik Yönler

Popüler tek katmanlı grafenin aksine, B-N'nin kendine özgü istifleme özellikleri nedeniyle bunlara karşılık gelen diğer BN fazları nadiren gözlemlenmiştir. h-BN'deki komşu düzlemlerin altıgenleri üst üste bindirilir, yani B ve N atomları c-ekseni boyunca ard arda

(AA′ istiflemesi) dizilirken, grafitte ise yarım altıgen kaydırılırlar (AB istiflemesi). Bu istifleme şeması şekil 2.2a–d'de gösterilmiştir (Zhi vd. 2009).



Şekil 2. 2. a ve b) h-BN katmanların, c ve d) grafit tabakaların istifleme sıralarındaki farkı gösteren yapısal modelleri. Yüksek oranda kristalleşmiş grafit, bir Bernal (AB) istifleme dizisine sahipken, h-BN, N atomlarının üzerinde B atomları ile istiflenir ve bunun tersi de geçerlidir (AA0 istifleme). B ve N atomları arasındaki tutarsızlık dikkate alınmazsa, h-BN'nin bir AA istifleme düzenine sahip olduğu söylenir. İki katmanlı h-BN kenarının, e) bozulmamış, f) rahat modellerinin enine kesit ve plan görünümü (Pakdel vd. 2014)

AB initio moleküler dinamik simülasyonları bir B-N bağına kıyasla olması istenmeyen bir N-N veya B-B bağı ile ilişkili gereken enerji miktarı değerlendirmek için gerçekleştirilmiştir. Yalıtılmış bir h-BN tabakasından başlayarak, eğer iki komşu B ve N atomu değiştirilirse (yani, iki B-B bağı ve iki N-N bağı oluşturulur) bu ters yerleşim kusurunun hesaplanan enerji miktarı atomik gevşemeden sonra 7,1 eV'tür (Blase vd. 1998). Ayrıca, B ve N'nin elektro-negatifliklerindeki farklılık nedeniyle, B–N bağları, grafit yapılardaki C–C bağlarının aksine kısmen iyoniktir. Bu fenomen kenarlarda/uçlarda sarkan bağların sayısını azaltarak ve engellenme etkisini azaltarak (yani, enerji açısından daha uygun B-N bağları yerine B-B ve N-N bağları oluştuğunda) minimum yarı kararlı bir enerjiye katkıda bulunur. Bu yüzden çok katmanlı BN oluşumu tüm yapıyı stabilize eder (Rau ve Schock 1999; Golberg ve Bando 2001).

Son zamanlarda gerçekleşen bir DFT çalışmasında, kovalent ara katman B-N bağlarının bitişik BN çift katmanları arasında kendiliğinden oluştuğunu ve şekil 2.2e ve f'de gösterildiği gibi katlanmış tek katmanlı BN'ye benzer bir yapıyla sonuçlandığını ileri

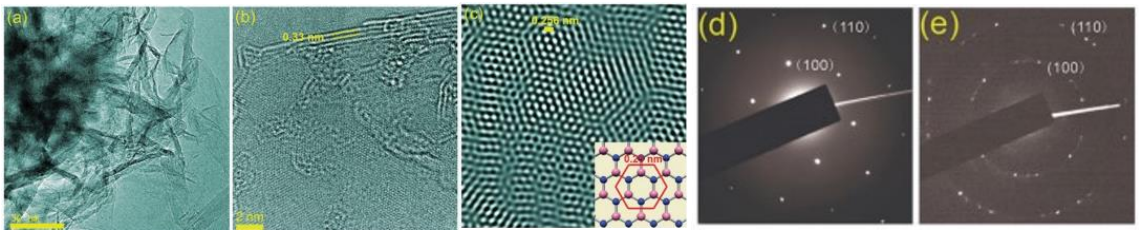
sürmüştür. Hesaplanan yapısal gevşemeler, çift katmanlı zikzak kenarı boyunca katmanlar arası kovalent bağların oluşmasına neden olarak "kapalı" bir köşe sonlandırmasına yol açmıştır. Hesaplamalar köşelerde oluşan her bir ara katman bağı için -4,9 eV'lik bir enerji kazanımı öngörmüştür. Düzlem dışı yöndeki bu ara katman bağları yığın malzeme içindeki katman ve düzlem içi sp^2 hibritleştirilmiş bağlara benzer biçimde kovalenttır. Bu yapıda köşelerdeki eğrilik, σ ve π simetri durumları arasında hibritlenmeye yol açar (Alem vd. 2012).

Van der Waals ile düzeltilmiş DFT yaklaşım hesaplamaları bitişik BN katmanlarının, bir 0,7 eV yasak enerji aralığı azalmasına rağmen belirli enerjik olarak uygun yönlerle birlikte AA′ istiflenme türünden AB istiflenme türünden birine (örneğin bitişik katmanlardaki B-N halkalarında merkezlenmiş N) serbestçe değişebileceğini göstermiştir. Teorik hesaplamalar van der Waals kuvvetlerinin ana rolünün, BN katmanlarını belli bir mesafede sabitlenmiş olduğunu, buna karşın elektrostatik kuvvetlerin optimal istifleme modunu ve katmanlar arası kayan oluklamayı belirlediğini ortaya koymuştur (Marom vd. 2010).

2.6. Deneysel Yönler

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) araştırmaları tipik çok katmanlı nano tabakalarda katmanların, h-BN (002) düzlemlerinde düzlemler arası aralığın özelliği olan ~ 0,33-0,34 nm ara katman mesafesi ile sıralandığını ortaya koymuştur. Şekil 2.3a'da bir termal kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemiyle üretilen BN nano tabakalarının düşük büyütmeli bir TEM görüntüsünü gösterir (Pakdel vd. 2013). Bu şekil elektron demetine neredeyse şeffaf olan çok ince nano tabakalardan oluşan kompakt bir BN ağını gösterir. Nano tabakaların içsel bükülmesi ve kaydırılması şekil 2.3a'da görülebilir. Karanlık kısımlar genellikle geriye katlanmış nano tabakaların enine kesitleridir. Şekil 2.3b'de örgü saçaklarının 0,33 nm ara katman aralığı ile gözlemlenebildiği BN nano tabakalarının yüksek çözünürlüklü TEM (HRTEM) görüntüsüdür. BN'nin altıgen yapısı şekil 2.3c'deki örgü görüntüsünde görülebilir. Bitişik beyaz noktalar arasındaki boşluk h-BN'nin (100) örgü sabitine ve h-BN'deki B–B veya N–N atom ayrımlarına karşılık gelen yaklaşık 0,25 nm'dir (Wang vd. 2012). Bu nedenle beyaz noktalar tek tek atomlardan ziyade altıgen halkalara karşılık gelir. Bununla birlikte, son zamanlardaki sapma düzeltilmiş TEM teknikleri, BN nano tabakalarındaki bireysel B ve N atomlarını bile tanımlayabilir (Mitome vd. 2012). Şekil

2.3d ve e'de BN nano tabakalarının tipik elektron kırınım modellerini gösterir. Şekil 2.3d'deki altıgen desen, B ve N atom düzenlemesinin altı katlı simetrisini gösterir.



Şekil 2. 3. a) BN nano tabakalarının düşük büyütmeli TEM ve b) HRTEM görüntüleri (Pakdel vd. 2013), c) BN'nin altıgen yapısının örgü görüntüsü (Wang vd. 2012), d) atomik katmanlar arasında mükemmel AA0 kaydını ve e) dönüşü veya düzensizliği gösteren BN katmanlarının ED desenleri atomik katmanlar arasında istifleme (Qin vd. 2011), f) düz zikzak kenarlı bir deliği gösteren büyük, iki katmanlı bir BN tabakanın dairesel karanlık alan STEM görüntüsü, g) büyütülmüş BN kenarındaki tek tek atomlar (kırmızı noktalarla işaretlenmiştir). Bir distorsiyon, kenarda bir eğrilik oluşturarak zikzak kenar atomlarını delikten uzağa çeker (Alem vd. 2012)

2.7. BN Malzemesini Sentez Teknikleri

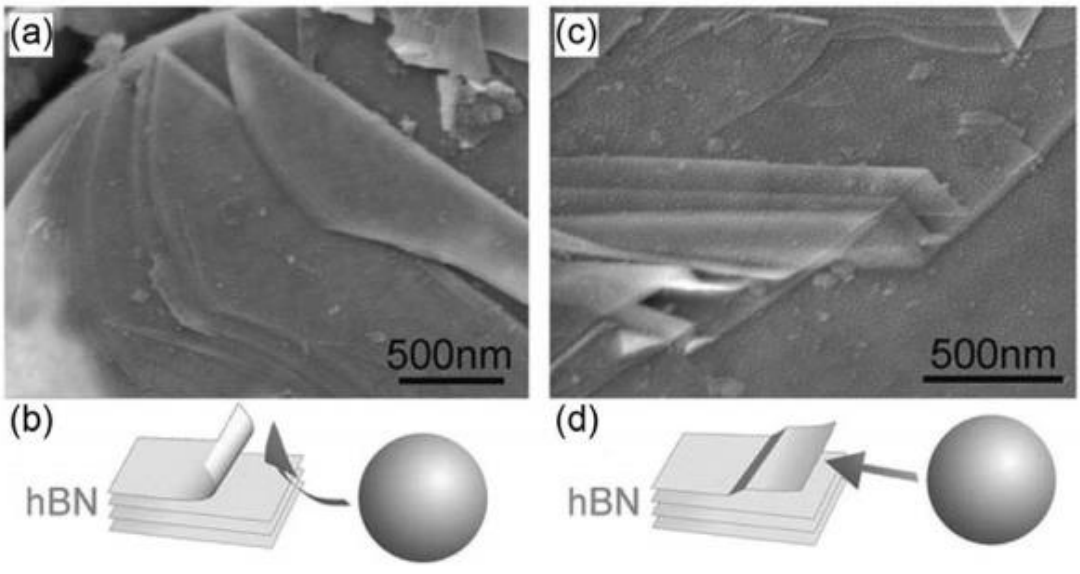
İki boyutlu BN nanoyapılarını sentezlemek için çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Bunların çoğu hafif modifikasyonlarla grafen katmanların ve şeritlerin büyütülmesi için kullanılan iyi bilinen tekniklere benzerdir. Bu bölümde bu yöntemler özet şekilde tartışılacaktır.

2.7.1. Mekaniksel Eksfoliasyon

Atomik BN tabakalarını elde etmek için öncü prosedür, mekanik soyma veya mekanik yarılma olarak da bilinen mekanik eksfoliasyon tekniğidir. Bu yöntem ilk olarak 2004 (Novoselov vd. 2004) yılında grafen tek katmanlarını izole etmek için kullanılmıştır ve birkaç ay sonra BN, $NbSe_2$ ve MoS_2 gibi diğer birçok katmanlı bileşiğe başarıyla uygulanmıştır (Novoselov vd. 2005). Bu yöntemde, BN katmanları yapışkan bantla soyulur ve daha sonra bir alt tabakaya (örneğin Si/SiO_2) yapıştırılır ve basit bir optik mikroskop kullanılarak tanımlanabilir. Bu yöntemle elde edilen nanotabakalar, iyi bir kalınlık ve yanal boyut kombinasyonuna sahiptir. Bu özelliker sayesinde oluşan yapıyı fizik ve optoelektronik alanındaki temel çalışmalar için uygun hale getirir (Meyer vd. 2009; Gorbachev vd. 2011).

Bununla birlikte grafen örneğinin aksine, bu teknik birkaç katmanlı ve tek katmanlı BN'yi oluşturmada etkili olmamıştır. Bu kısmen, BN taban düzlemleri arasındaki daha güçlü kenar-kenar (lip-lip) etkileşimlerinden yani komşu katmanların atomları arasında köprüler olarak kimyasal bağların oluşumundan kaynaklanabilir.

Bu fenomen köşelerdeki sarkan bağların sayısını azaltarak minimum yarı kararlı bir enerji oluşumunda katkıda bulunur; bu yüzden çok katmanlı BN oluşumu tüm yapıyı kararlı hale getirir (Blase vd. 1999). BN'nin mekanik eksfoliasyonuna yönelik başka bir yaklaşım, soyma yoluyla doğrudan çekme kuvvetleri yerine kesme kuvvetlerinin kullanılmasıdır. Aslında mekanik soyma sırasında çekme kuvveti, bitişik BN katmanları arasındaki zayıf van der Waals bağını kolayca kırar ve kuvvetli sp^2 bağlı düzlem içi yapıyı sağlam bırakır. Bir kesme kuvveti de benzer bir etkiye sahip olabilir. 2011 yılında bir N_2 atmosferi altında hafif kesme kuvvetleri yoluyla bir BN toz öncüsünden BN nano tabakaları üretmek için hafif bir ıslak bilyeli öğütme işlemi kullanılmıştır (Li vd. 2011). Bu süreçte bilye darbelerini ve öğütme kirlenmesini azaltmak için öğütme maddesi olarak benzil benzoat ($C_{14}H_{12}O_2$) kullanılmıştır. Şekil 2.4'de bu yöntemle üretilen nano tabakaların SEM görüntülerini ve bunlara karşılık gelen soyma mekanizmalarını gösterir.



Şekil 2. 4. Mekanik eksfoliasyon yöntemi ile üretilen nano tabakaların SEM görüntülerini ve bunlara karşılık gelen eksfolasiyon mekanizmaları (Li vd. 2011)

2.7.2. Yer Değiştirme Reaksiyonları

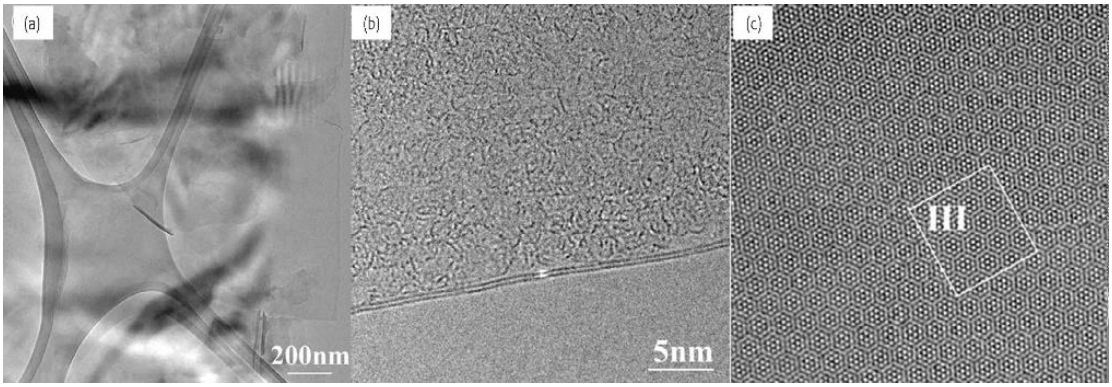
Bu yöntemde belirli bir kimyasal bileşikteki bir atom veya fonksiyonel grup başka bir atom veya grup ile değiştirilir. Bir dizi deneyde B_2O_3 tozu başlangıç malzeme olarak molibden oksit (MoO_3) ve ardından grafen katmanlarla kaplanmış üstü açık bir grafit potaya yerleştirilmiştir. Pota 30 dakika boyunca 1650°C'de akan bir N_2 atmosferinde tutulmuştur. Daha sonra malzeme grafen katmanlar altından toplanmıştır. Kalan C katmanlarını çıkarmak ve saf BN elde etmek için 30 dakika boyunca 650°C'de havada ortamında ısıtılmıştır (Han vd. 2012).

2.7.3. Yüksek Enerjili Elektron Işıması

Bağımsız BN tek katmanları bir TEM içinde katman katman püskürtme işlemi kullanılarak kontrollü enerjili elektron ışımasıyla üretilmiştir. Başlangıçta BN nano-pulları ve tozları daha az sayıda katmana sahip BN tabakaları elde etmek için mekaniksel bölünmeye tabi tutulmuştur. Daha sonra yoğun elektron ışını ışınlaması ile tek tabakalara inceltilmiştir. Bu işlemde birkaç nanometre çapında gelen elektron ışını numuneye odaklanır ve ışın yoğunluğu yüksek bir değere ayarlanmıştır. Numune üzerindeki elektron ışınının manuel olarak taranmasıyla, BN nano-pulları (birkaç nanometre kalınlığında) en üst katmandan başlayarak tek katman BN elde edilene kadar katman katman yakılmıştır (Jin vd. 2009; Meyer vd. 2009).

2.7.4. Kimyasal Eksfoliasyon (Sonikasyon)

Tek kristalli bir h-BN'den tek ve birkaç katmanlı nano tabakaların kimyasal çözeltiden türetilmiş bir yöntemle hazırlanması ilk önce Han ve arakdaşları (Han vd. 2008) tarafından gerçekleştirilmiştir. h-BN kristali birkaç katmanlı h-BN tabakalarına ayrılmak için organik bir çözelti içinde sonikasyona tabi tutulmuştur. Şekil 2.5'de elde edilen BN nano katmanların (BNNK) tipik TEM görüntülerini gösterilmiştir. Daha sonra güçlü bir sonikasyon santrifüjü yoluyla, güçlü bir polar çözücü içinde dağılmış BN parçacıklarından, BN nano tabakaların eksfoliasyonu gerçekleştirilmiştir (Zhi vd. 2009). Çözücü, polar molekülleri ve BN yüzeyi arasındaki güçlü etkileşimler nedeniyle soyulmayı kolaylaştırır. 2-10 nanometre kalınlığındaki saf BNNK'larin miktarı miligram seviyelerine ulaşılmıştır. BNNK oluşumunu ilerletmek için kimyasal eksfoliasyon yöntemlerinde farklı çözücüler kullanılmıştır (Warner vd. 2010; Wang vd. 2011).



Şekil 2. 5. a) düşük büyütme, b) iki atomik katmana sahip bir BN tabakasının HRTEM görüntüsü, c) çok katmanlı bir BN sayfasının HRTEM görüntüsü, 13.8° döndürülmüş bir BN katmanının başka bir BN tabaka ile örtüştüğü yapısal bir modele dayanan simüle edilmiş görüntüleri (Pakdel vd. 2012)

2.7.5. Islak Kimyasal Reaksiyonlar

BNNK'lar, 2010 yılında Rao'nun (Nag vd. 2010) grubunda borik asit (H_3BO_3) ve üre ($CO(NH_2)_2$)'nin 900 °C'da N_2 gaz akışı altında kimyasal reaksiyonları ile sentezlenmiştir. Aşağıdaki reaksiyonlar nedeniyle birkaç katmanlı BN tabakaları oluşmuştur:

$$2H_3BO_3 \rightarrow B_2O_3 + 3H_2O \quad (2.1)$$

$$CO(NH_2)_2 \rightarrow NH_3 + HNCO \quad (2.2)$$

$$B_2O_3 + 2NH_3 \rightarrow 2BN + 3H_2O \quad (2.3)$$

Bu çalışmada reaksiyona giren malzemelerin konsantrasyonundaki değişiklikler yoluyla katman sayısını kontrol ettiklerini iddia etmişlerdir. Yani, reaksiyon karışımındaki üre konsantrasyonunun artmasıyla tabakaların kalınlığı azalmıştır.

2.7.6. Bilyalı Öğütme (Ball Milling)

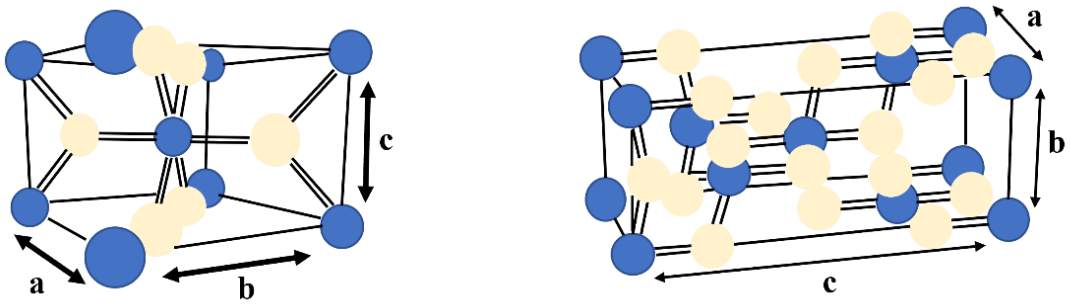
Li ve arkadaşları (Li vd. 2011) tarafından bir N_2 gaz atmosferi altında h-BN tozlarının bilyeli öğütülmesinden yüksek verimli BN nano katmanları elde edilmiştir. Bilyalı öğütme koşullarını yüksek kaliteli BNNK'ların üretilmesiyle sonuçlanan hafif kesme kuvvetleri oluşturacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Öğütülmüş numuneler benzil benzoat ile

seyreltilmiştir ve ince BN tabakaları üretmek için yarım saat sonikasyona tabi tutulmuştur (şekil 2.4). Bu çalışmayı yönlendiren grup yöntemlerinin herhangi bir katmanlı malzemeden nano tabakalar üretmek için uygulanabileceğini belirtmemiştir.

2.8. Titanyum Dioksit (TiO_2)

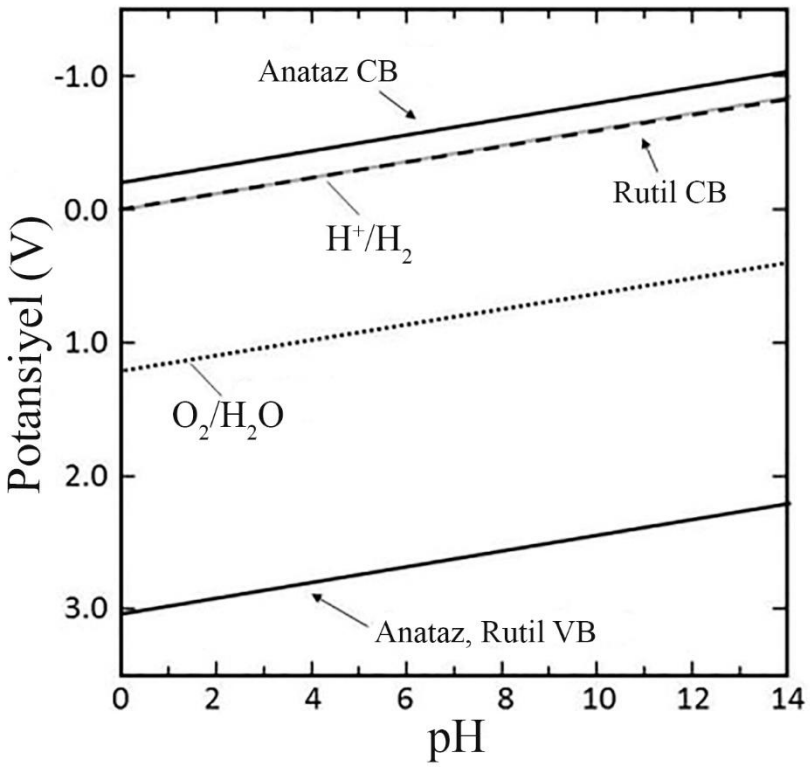
TiO_2 doğada brokit, anataz ve rutil olmak üzere üç farklı polimorf formda bulunur (şekil 2.6). Bu malzemenin diğer beş yüksek basınçlardan oluşan fazları aşağıda rapor edilmiştir: TiO_2 II veya srilankite, kurşun oksit yapısının ortorombik, kübik florit tipi, pirit tipi, monoklinik baddeleyit tipi, cotunnite tipi polimorfleridir. Bu malzemenin tüm kristal yapıları arasında en çekici yapı ise genellikle diğerlerinden daha yüksek performans ve aktivite sergilediği için yarı kararlı anatazdır (Luttrell vd. 2014). Brokit fazı oksijenden yoksun bir faz olarak tanımlanabilir ve anataza benzer şekilde normal koşullarda rutil'e göre termodinamik olarak daha az kararlıdır. Bu yarı kararlı kristal yapı ise yüksek sıcaklıklarda (600 °C–800 °C) rutil fazına dönüşebilir (Huang vd. 1997; Leng vd. 2003). Elektrokromik ve elektrokimyasal uygulamaları için titanyum dioksit malzemesinin sadece Rutil ve Anataz kristal yapıda olması istenilir.

Titanyum dioksitin tam dönüşüm sıcaklığı, parçacıkların boyutu, üretim koşulları veya yapısal kusurların varlığı gibi birçok parametreye güçlü bir şekilde bağlıdır (Gouma ve Mills 2001). Bu malzeme de yük taşıyıcıların hareketliliği (mobility) daha iyi kristalleşme nedeniyle rutil fazında en yüksektir, ancak anataz fazında aktif reaksiyon merkezleri olarak görev yapan oksijen boşlukları gibi daha fazla kusur bölgesine sahip olduğundan, reaksiyonlarda yük taşıyıcıların daha etkin kullanımını gösterir. Anataz fazında bulunan TiO_2 malzemesi bu fazı oluştururken baskın doğal kusurlara (genellikle oksijen boşlukları) sahip n-tipi bir yarı iletken örneğidir (Gordon vd. 2012). Bu malzemenin anataz, brokit ve rutil gibi farklı kristal yapıda bulunan optiksel yasak enerji (E_g) aralıkları sırasıyla ~ 3,2 eV, ~ 3,1 eV ve ~ 3,0 eV'dir (Di Paola vd. 2013; Luttrell vd. 2014). Tüm TiO_2 kristal yapılarında valans bandın (VB) enerji seviyesi aynı iken (pH 7'de EVB = 2,64 V) (Sakthivel ve Kisch 2003), iletkenlik bandın (CB) konumu kristal formuna bağlı olarak değişiklik göstermiştir. Bu malzemede optiksel soğurma farklı elektron geçiş süreçlerinden etkilenir ve bu yüzden anataz kristal yapıda dolaylı geçiş meydana gelirken, rutil kristal fazında ise doğrudan geçiş gerçekleşir.



Şekil 2. 6. TiO_2'nin a) Rutil ve b) anataz kristal (Uberuaga ve Bai 2011) yapılarının gösterimi, mavi Titanyum, ve kırmızı ise oksijen iyonlarını temsil eder. Bu malzemede Rutil hücre mesafeleri a = b = 4,49 Å, c = 3,01 Å, ve anataz için: a = b = 3,77 Å, c = 9,56 Å

Titanyum dioksit yüksek kırılma indisi (anataz kristal yapı için: 2,45, rutil fazı için: 2,70 (Yuwono vd. 2004) ve toksik malzemeler türüne girmemesi gibi avantajlardan dolayı fotokatalitik, kendi kendini temizleyen ve bir dış mekan boya bileşeni gibi farklı alanlarda kullanılmıştır (Komornicki vd. 2013; Banerjee vd. 2015). TiO_2'nin diğer popüler uygulama alanları arasında gaz sensörleri (Lin vd. 1997), optik (van Hal vd. 2003) veya seramik (Katayama vd. 1990), hava temizleme ve su arıtma, kendi kendini sterilize eden kaplamalar, güneş yardımlı suyu ayırma ile hidrojen üretimi, boyaya duyarlı güneş pilleri ve elektrokromik alanlarını saymak mümkündür. Bu malzeme geniş bir pH aralığında (yani 1–14 arası) bile kimyasal olarak kararlıdır ve bu nedenle zorlu koşullarda kullanılması şiddetle tavsiye edilmiştir (Bosc vd. 2006). Ancak, bu malzemenin yük taşıyıcıların hızlı bir şekilde yeniden birleşmesi (Choi vd. 2002) ve ışık soğurunumun sadece UV aralığı (~ 3,0–3,2 eV) ile sınırlanması malzemenin çeşitli alanlarda kullanımını kısıtlamıştır.



Şekil 2. 7. pH'ın bir fonksiyonu olarak TiO_2 üzerindeki enerji bantları. Rutildeki iletkenlik bandı (CB) (siyah kesikli) çizgisinin, tüm pH'larda (Fujishima vd. 2008) tersine çevrilebilir hidrojen potansiyeli H^+/H_2 (gri çizgi) üzerine bindirildiğine dikkat ediniz

TiO_2'nin yasak bant kenarları, suyun indirgeme seviyesi ile iyi bir şekilde eşleşir bu yüzden genel olarak su ayırma reaksiyonunu sürdürebilir (şekil 2.7). Her iki Rutil ve Anataz fazlarında değerlik bandı enerjileri tüm pH değerlerinde suyu yaklaşık 1,8 V ile oksitlemek için yeterince pozitif olan aynı potansiyelde bulunur. Rutil fazının iletim bandı enerjisi esasen tüm pH değerlerinde tersinir hidrojen potansiyeli ile çakışırken, Anataz fazı için olan 0,2 V ile daha negatiftir (Fujishima vd. 2008). Bu yüzden indirgeme reaksiyonu Anataz fazı üzerinde Rutil kristal yapıya göre daha kolay gerçekleşir. Bununla birlikte, TiO_2'nin geniş optiksel yasak bant (E_g) aralığı (Rutil için 3,0 eV ve Anataz için 3,2 eV) güneş ışığı soğurum verimliliğini engellemektedir. Katkılanmamaış titanyum dioksit güneş spektrumunun yalnızca yaklaşık %4 olan UV kısmını soğurabilir. Anataz (E_g = 3,2 eV) kristal yapının, Rutil (E_g = 3,0 eV) fazı ile karşılaştırıldığında daha büyük deneysel E_g aralığına rağmen, Anataz fazının fotokatalitik performansının daha üstün olduğu yaygın olarak bildirilmiştir. Bu daha yüksek bir lokalize durum yoğunluğuna ve bunun sonucunda yüzeyde adsorbe edilen hidroksil (OH) radikallerine ve Anataz kristal yapısında diğerine göre daha yavaş yük

taşıyıcı rekombinasyonuna atfedilir (Hanaor ve Sorrell 2011). Bu özelliği sayesinde bu malzeme elektrokimyasal yolu ile enerji depolama ve elektrokromik uygulamalarında etkin olarak kullanılmıştır. Bunlara ek olarak malzeme yapısında bulunan oksijen boşlukları nedeniyle genellikle n-tipi bir yarı iletken olarak elektrokromik elektrotu olarak daha yüksek renklndirme verimliliği göstermiştir (Beranek 2011). Aslında bir nano-boyutta ince filmin, elektrokromik performansını arttırmak için en önemli parametrelerden birisi ise o malzemede daha fazla oksijen boşluğu yaratmaktır.

Çizelge 2. 2. TiO_2'nin avantajları ve dezavantajları

Avantajlar	**Dezavantajlar**
Yüksek foto-kimyasal kararlılık	Geniş bant aralığından (3,2 eV) güneş ışığı toplamasını sınırlar
Biyo-uyumlu ve toksik olmayan malzeme	Fotojenlenmiş yük taşıyıcıların hızlı rekombinasyonu (~ 1 µs)
Fotokorozyona karşı yüksek kararlılık	
Bol ve ucuz (ölçeklenebilir)	
Su redoks potansiyellerini birbirine bağlayan bant kenarları	

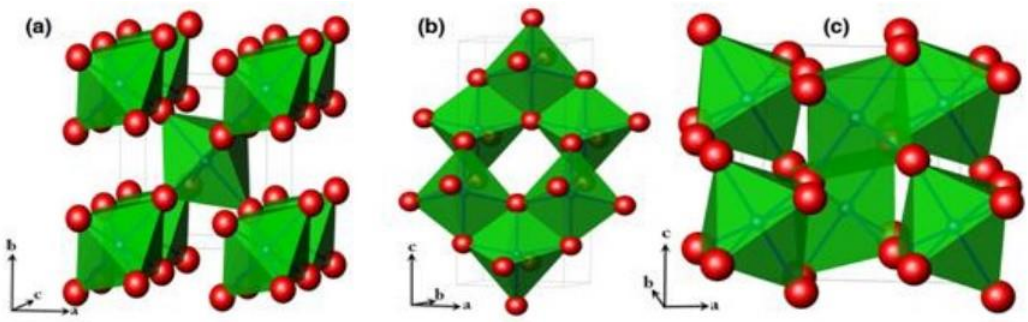
Çizelge 2.2'de TiO_2'nin avantajlarını ve dezavantajlarını özetlenmiştir. Kristal yapının daha düzgün hale getirilmesi ve yapısal modifikasyon, elektronik yapı mühendisliği, heteroeklem oluşumu, yüzeysel olarak hassaslaştırma ve iyonlarla katkılama dahil olmak üzere çeşitli stratejiler bu malzemenin ışık toplama ve uyarma, difüzyon, fotokatalitik, ve foto-üretim yolu ile elektron-boşluklar arayüzey transferi özelliklerini geliştirmek için önerilmiştir.

2.9. TiO_2 Yapısal Özellikleri

Titanyum dioksitin birçok farklı polimorfu vardır; en yaygın olanları rutil (tetragonal, uzay grubu $P4_2/mnm$), anataz (tetragonal, uzay grubu $I4_1/amd$) ve TiO_2 (B) (monoklinik, uzay grubu C2/m)'dir (Exnar vd., 1997). Anataz ve rutil kristal yapıları TiO_2'nin doğada bulunan kristal polimorflarıdır. TiO_2 (B) ise doğada önce sentezlenen ve sonra bulunan yarı kararlı bir polimorftur. Rutil standart koşullar altında en kararlı yapıdır ve aynı zamanda doğal halde en çok bulunan yapı sayılır. Bu malzemenin polimorflarının elektrokimyasal

davranışı değişkendir: anataz ve TiO_2 (B) yığın rutil kristal yapıya göre en aktif olanlardır ve lityum iyonların interkalasyonuna karşı inert olarak kabul edilebilir ve ayrıca daha fazla Li-iyonu barındırabilir.

Titanyum dioksitin elektrokimyasal performans ve lityum yerleştirme/çıkarma kapasitesi bu malzemenin başta kristal yapısına bağlıdır. Genellikle bu yapının köşeleri ve/veya kenarları paylaşan TiO_6 sekizyüzlülerden oluşur. Üç polimorf oktahedrallerin birbirine bağlanma biçiminde farklılık gösterir. TiO_2 birim yapısı merkezde Ti^{4+} yapılmıştır ve oktahedranın köşelerini kaplayan altı oksijen (O_2) iyonuyla oktahedral olarak koordine edilmiştir. TiO_6 sekizyüzlüler ile temsil edilen farklı yapılar şekil 2.8'da gösterilmiştir.



Şekil 2. 8 a) Rutil, b) Anataz ve c) TiO_2-(B) fazlarının kristal yapıları (Aravindan vd. 2015)

Rutil kristal yapısı çarpık TiO_6 sekizyüzlülerin c-yönündeki kenarlarını ve ab düzlemindeki köşelerini ortaklaşarak kullanılmasından oluşmuştur. Rutil fazında Li^+ difüzyonu c-ekseni boyunca hızlıdır (difüzyon katsayısı (D_{Li}) ~10^{-6} cm^2/s) ve ab düzleminde bu hız (difüzyon katsayısı (D_{Li}) ~ 10^{-15} cm^2/s) yavaştır. Bu kristal yapıda Li eklenmesi için difüzyon yolu (Koudriachova vd. 2003) yaklaşık olarak bir boyutta sınırlanmıştır.

Anataz kristal yapıda rutil fazına göre daha çarpık TiO_6 sekizyüzlülerin paylaşım kenarlarından oluşur; bu istifleme bir boyutlu zikzak zincirlerin oluşmasını açıklamaktadır. Köşede paylaşılması beklenen oksijenlerin olmaması, boş zikzak kanallarına yol açar. Bu kristal yapıda Li'nin yerleştirilmesi için difüzyon yolu üç boyutta gerçekleşir ve Li'nin eklenmesi/çıkartılması için difüzyon katsayısı (D_{Li}) değerleri 7×10^{-14} ve 2×10^{-13} cm^2/s arasında değişir.

TiO_2 (B) kristal yapısı hızlı Li^+ difüzyonuna yol açan ve (110) düzlemine dik açık kanallar sunan perovskit benzeri katmanlı bir yapıya sahip ve ayrıca kenar ve köşelerde paylaşımlı TiO_6 sekizyüzlülerden oluşur (Dylla vd. 2013). Bu malzemede yaygın olarak

gerçekleşen üç farklı yapısal çeşit, uzay grubu ve örgü parametreleri çizelge 2.3'te özetlenmiştir.

Çizelge 2. 3. TiO_2'nin üç farklı yapısal çeşit, uzay grubu ve örgü parametreleri

Özellikler	Kristal yapı	Örgü parametresi (Å)	Yoğunluk (g/cm^3)	Uzay grubu
Rutil	Tetragonal	a = b = 4,59 c = 2,96	4,25	$P4_2/mnm$
Anataz	Tetragonal	a = b = 3,79 c = 9,51	3,89	$I4_1/amd$
TiO_2-(B)	Monoklinik	a = 12,17 b = 3,74 c = 6,51	3,76	C2/m

2.9.1. TiO_2 Polimorflarının Elektrokimyasal Davranışı

2.9.1.1. Anataz Kristal Yapı

Bu kristal yapıda oluşan TiO_2 ise lityum interkalasyonu için en aktif polimorflarından biridir ve rutilden bile daha fazla Li iyonu barındırabilir. Bu yapıda Ti başına 0,5-1 Li^+ araya girebilir, ancak araya eklenebilecek Li iyon miktar ise kaplanan titanyum dioksit ince filmin kristal boyutuna göre değişir. Oda sıcaklığında, bu faz herhangi bir önemli yapısal değişiklik olmaksızın birim başına 0,5 Li iyon kadar girmesine uyum sağlar ve rapor edilmiş teorik yayınlara göre 168 mAh/g (Li vd. 2005) kapasiteye kadar ulaşabilir.

Anataz fazındaki oksijen kübik sıkı paket yapısında Li iyonlarn yerleştirilebileceği boş sekizyüzlü ve tetrahedral arayüz alanları sunmuştur. Li iyonların ilk 0,5'i tercihen boş sekizyüzlü bölgelere yerleşir. Bu kristal yapıda Li iyonların yapı içinde yerleştirmesi birim hücre simetrisinde bozulmaya eşlik eder. 0,5 Li^+ araya eklendiğinde simetri anataz fazında bulunan TiO_2 tetragonal $I4_1/amd$ kristal yapıdan ortorombik $Pmn2_1$ kristal yapıda $Li_{0,5}TiO_2$ fazına dönüşür. Ancak titanyum dioksit malzemesine daha fazla Li^+ iyon eklenmesi tercihen yüksek sıcaklıkta veya nano-ölçekte gerçekleştirilebilir.

Bu kristal yapıda, Li iyonların araya ilave edilmesi kaç kademeli reaksiyonları takip ederek yapılır:

katı-çözelti oluşumu ile Li^+/Li karşı açık devre potansiyelinin 1,7 V düşüşü

1,7 V'ta uzun düz bir plato ile iki fazlı bir reaksiyon

yığın-interkalasyon ve açık devre değerinin 1,7 V'nin altına düşdüğünden arayüzey depolama kademeli olarak düşmesidir.

Yığın anataz fazında lityum iyonlarının elektrokimyasal olarak interkalasiyon sırasında 1,7 V'luk potansiyelde belirgin bir düz voltaj platosu verir ve aslında Li^+ bakımından fakir (tetragonal) ve Li^+ bakımından zengin (ortorombik) gibi iki farklı kristal yapı gösterir (Koudriachova vd. 2002).

Anataz kristal yapıya sahip TiO_2'de, Li^+ difüzyon uzunluğunu azaltmak için tercihen nano-ölçekte parçacıklardan oluşan malzemeler önerilmiştir. Bu özellik Li iyonların giriş/çıkış sırasında yapıdakı gerinimi minimize ederek bu fazda bulunan TiO_2 filmlerin daha yüksek depolama oranı performansı ve daha uzun ömürüne neden olur.

2.9.1.2. TiO_2-(B)

Bu yapı Li^+ interkalasyonu uygulamaları için dikkate değer bir ilgi çekmiştir. Bu kristal yapı diğer TiO_2 polimorflarından (Xiang vd. 2010) daha yüksek bir özgül kapasite, anataz faza kıyasla daha düşük bir çalışma potansiyeli (Li^+/Li'e karşı ~ 1,55), ve rutil fazına göre (Li^+/Li'e karşı ~ 1,75) yüksek güç kapasitesi, ve iyi tersinirlik gösterir.

Elektrokimyasal açısından TiO_2-(B), Li iyonların daha hızlı yerleştirilmesi/çıkartılması için ideal bir açık kristal yapıya sahiptir. Bu yapının avantajlarından ise Li iyon yerleşme/çıkarma reaksiyon mekanizmasında belirtilen herhangi bir komplikasyon olmadığından Li-iyon pillerde anot olarak kullanımı güçle önerilmiştir. Deneysel (Xiang vd. 2010) ve teorik çalışmaları (Armstrong vd. 2010), [010] yönelimde b-ekseni boyunca uzanan paralel kanalların Li difüzyonu için uygun yol olduğunu göstermektedir.

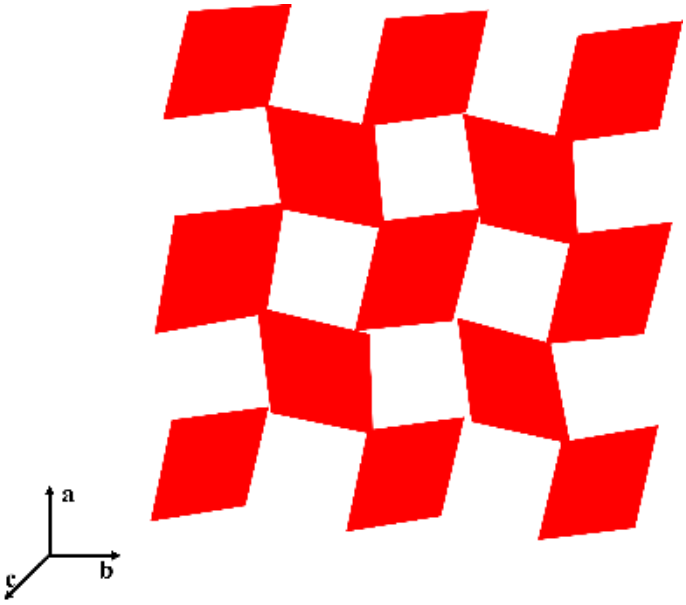
Li-iyon interkalasyonu için bir ana ince film olarak kullanıldığında TiO_2-(B)'nin bir dezavantajı, zayıf elektron taşınması nedeniyle sınırlı hız kapasitesi ile ilgilidir. Genellikle iletken katkı elementleri bu sorunun üstesinden gelebilir ve hız performansını iyileştirebilir. Ancak TiO_2-(B)'de elektrotunun hacimsel enerji yoğunluğunu azaltmak için büyük değerler gerekmektedir. Örneğin bu elektrotunun hız performansını iyileştirmek için Brown ve arkadaşları tarafından orta-gözenekli mikro küreler sentezlenmiştir (Liu vd. 2011).

2.9.1.3. Rutil

Elektrokimyasal olarak Li iyonların maksimum girişi TiO_2 birim başına anataz ve TiO_2-(B) kristal yapısına kıyasla sırasıyla yaklaşık 0,5 ve 0,71 dir. Oda sıcaklığında Li iyonların yerleşimi yığın rutil fazına karşın genellikle ihmal edilebilir olduğu rapor edilmiştir (TiO_2 birimi başına 0,1 Li) (Ohzuku vd. 1979). Ancak Macklin ve Neat'in (Macklin ve Neat 1992) sıvı elektrolit yerine bir polimer elektrolit kullanarak yüksek sıcaklıkta (120 °C) yığın rutil kristal yapıda lityum iyonlarının başarılı bir şekilde yerleşimi ve çıkarılmasını göstermesinden sonra değişmiştir. Bu araştırmada ilk deşarj döngüsünde 120 °C'da bu yapıda oluşan TiO_2 başına 1,0 Li iyonuna kadar interkalasiyon gerçekleştiğini rapor etmiştir. Ayrıca, oda sıcaklığında deşarj işlemi sırasında C/300'lük çok düşük akım yoğunluğu (yani, formül birimi başına 300 saatte bir lityum iyon) ile benzer bir sonuç rapor edilmiştir, bu da çok düşük elektrokimyasal depolama kapasiteye neden olur.

Bu sonuçlar ise Li^+ eklenmesinin termodinamik olarak uygun olduğunu ve oda sıcaklığında Li interkalasyonunun zorluğunun kinetik kısıtlamalardan kaynaklandığını göstermektedir (Hu vd. 2006). Kinetik açısında zor şartlar altında interkalasyon elektrotlarında Li iyonların katıhal difüzyonu ile bağlantılıdır. Rutil fazındaki tetragonal yapı şekil 2.9'da gösterildiği gibi, c-yönü boyunca kenar paylaşımlı bağlantı ve ab-düzlemde köşe paylaşımlı bağlantı nedeniyle [001] yönelim boyunca dar kanallar oluşturur. Li-iyonlar oksijen sekizyüzlü boşluğunu işgal etmeyi tercih ederler; burada Li iyonların ab-düzlemdeki oluşan sekizyüzlüler yerlerini kullanarak haraket ettiği ve yapı içersine geçiş yaptığı belirlenmiştir (Deng vd. 2009).

Bu özel düzenlemenin bir sonucu olarak, rutil fazındakı TiO_2, Li difüzyonu c-kanalları tarafından yüksek oranda sınırlandırılır ve yüksek oranda anizotropiktir. Burada litiyum iyonların c-yönü kanalları boyunca hızlı difüzyon yoluyla ilerlerken (yaklaşık 10^{-6} cm^2/s), ve ab-düzlemlerinde ise Li difüzyonu çok yavaştır (yaklaşık olarak 10^{-15} cm^2/s). ab-düzlemine yerleştirilen Li-iyon, güçlü itici Li-Li etkileşimleri ile birlikte tuzaklanmış Li-iyon çiftleri tarafından c-yönü boyunca kanalları bloke eder ve daha fazla iyon girişini engeller (Li vd. 2005).



Şekil 2. 9. Rutil fazındaki tetragonal yapı

Bir dezavantaj olarak tüm TiO_2 polimorflarında olduğu gibi rutil kristal yapıda bile yığın biçimindeki TiO_2 kıyasla zayıf lityum iyon ve elektronik iletkenliğe sahip olduğu bilinmektedir; bu ise şarj/deşarj oranlarını ve dolayısıyla bir elektrot malzemesi olarak malzemenin elektrokimyasal performansını sınırlar.

TiO_2 polimorflarının farklı Li yerleşme davranışlarının temel özellikleri; rutil, anataz ve TiO_2 (B) gibi farklı kristal yapılarda çizelge 2.4'de özetlenmiştir.

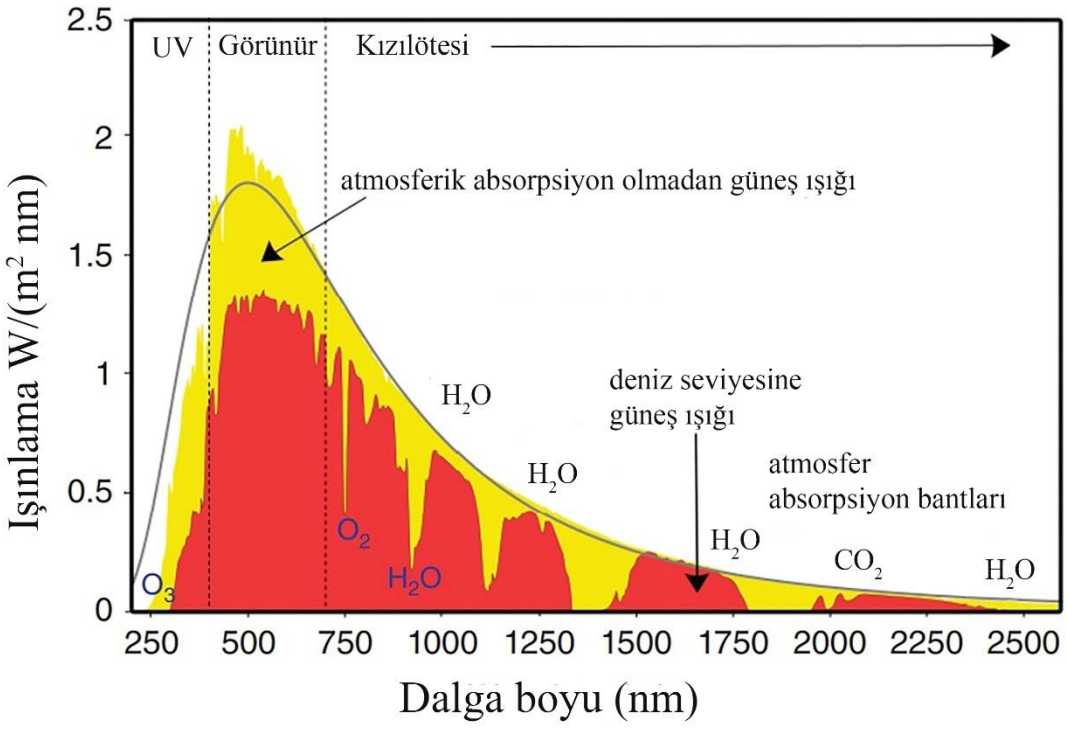
Çizelge 2. 4. TiO_2 polimorflarının farklı Li yerleşme davranışlarının temel özellikleri

Yapı	Uygulanan potansiyel V	Giriş yapan Li+ mol miktarı Yığın malzeme	Nano	Spesifik kapasitans mAh/g
Rutil	1,5 – 2,1	0,1	0,85	270
Anataz	1,7 – 2,1	0,5	1,0	335
TiO_2 - (B)	1,5 – 2,0	0,71	1,0	305

2.10. Elektrokromizm ve Elektrokromik (EC)

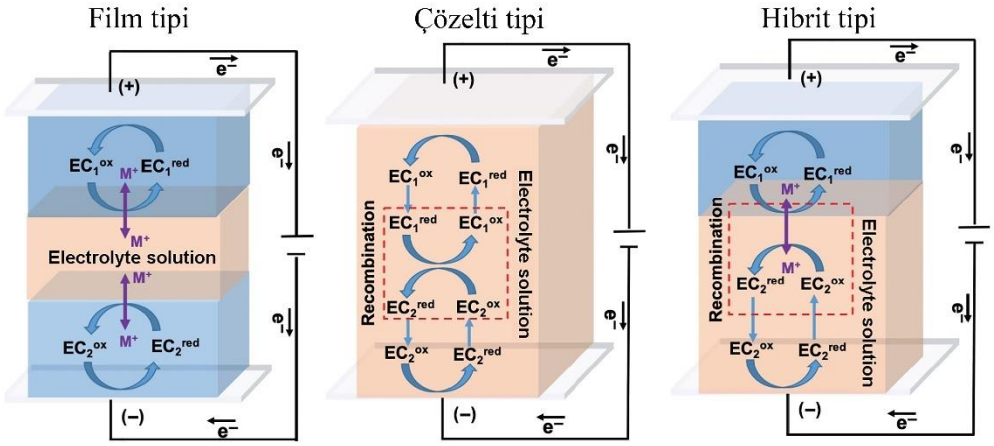
Elektrokromizm, harici bir voltaj veya akım tarafından indüklenen bir redoks işlemi yoluyla malzemedeki optik (soğurma/geçirgenlik/yansıma) değişikliği tanımlayan olgudur (Fletcher 2015). Genellikle elektrokromik (EC) malzemeler, renkli bir durum ile şeffaf bir

durum arasında veya iki renk arasında, hatta çok renkli olmak üzere renk değişimi gösterir. Doğası gereği, kökeni, malzemenin iç elektronik durumlarının işgal sayısının değişmesinden kaynaklanmaktadır. EC teknolojisinin çekirdeği olan EC malzemeleri, onlarca yıllık geliştirme sürecinde birçok kategori oluşturmuştur; örneğin, renklendirme tipine göre, anodik olarak renklendiren malzemeler (oksidasyon üzerine renklenme) veya katodik olarak renklendiren malzemeler (indirgeme üzerine renklenme) olarak sınıflandırılabilir) (Camurlu 2014). Güneş radyasyonundaki ışık absorpsiyon bölgesi ultraviyole (UV), görünür (Vis) ve yakın kızılötesi radyasyon (NIR) ışıkları olarak üç bölümden oluşur (Şekil 2.10). İnsan gözü tarafından görülebilen ve bu nedenle akıllı pencere ve gösterge uygulamaları için uygun olan görünür EC malzemeleri (dalga boyu: 380–780 nm). Termal düzenleme teknolojileri ve hatta ulusal savunma ile ilgili uygulamalarda büyük potansiyele sahip NIR EC malzemeleri (dalga boyu: 780–2500 nm) (Wang vd. 2020). Ayrıca, malzeme türlerine göre, esas olarak inorganik, organik ve hibrit EC malzemeleri vardır (Mortimer 2011; Wu vd. 2018). Geçiş metal oksitleri (WO_3, NiO, TiO_2 ve Prusya Mavisi [PB]) inorganik EC malzemeleri, küçük moleküller (örn. viologen), konjuge polimerler (örn. ve poli(karbazol)) ve aromatik polimerler (örneğin, poliimidler [PI'ler] ve poliamidler [PA'lar]) ise organik malzemeler ve metallo-süpermoleküler polimerlere ve metal-organik çerçeveler (MOF) ise organik-inorganik hibrit malzemeler olarak sınıflandırılır. Bunların arasında inorganik malzemeler, organik olanlara kıyasla mükemmel uzun süre kararlılık sergiler, ancak yapı çeşitliliği, esneklik ve işlenebilirlik açısından düşük maliyeti göz önüne alındığında, organik EC malzemeleri inorganik malzemelere göre üstündür. Organik-inorganik hibrit malzemeler ise hem organik hem de inorganik malzemelerin avantajlarını birleştirmek için tasarlanmıştır.



Şekil 2. 10. Atmosferin üstünde ve Dünya'nın yüzeyinde güneş ışınım spektrumu

EC malzemeleri, redoks işlemi sırasında renk değişiklikleri sergiler; bu nedenle elektrokromik cihazlar genellikle elektrot, EC malzeme ve elektrolit çözeltisi olarak üç bileşenden oluşur. Elektrotlar sabit bir elektrik akımı sağlar ve iyonlar elektrolit çözeltisi tarafından iletilir. Daha sonra EC malzemeleri, optiksel bant aralığında ve renklerde değişikliklerle sonuçlanan elektrokimyasal oksidasyon ve/veya indirgemeye tabi tutulur. Şekil 2.11'de gösterildiği gibi, tipik bir ECD'nin beş katmanı vardır: iki şeffaf iletken oksit (TCO) katmanı, bir EC katmanı, bir iyon ileten katman (elektrolit çözeltisi) ve bir iyon depolama katmanı. İyon depolama veya "karşı elektrot" olarak bilinen katman ise iyonları depolamak ve elektrik yükün dengesini korumak içindir.



Şekil 2. 11. Üç tip elektrokromik cihazın şeması

EC malzemelerinin tam durumuna göre üç tür ECD vardır: film tipi (I), solüsyon tipi (II) ve hibrit tip (III). Tip I ECD en yaygın olanıdır; TMO'lar, konjuge/konjuge olmayan polimerler, metallo-süpermoleküler polimerler ve üniform filmler oluşturmak için spin kaplama, sprey kaplama, daldırmalı kaplama gibi kaplama yöntemleri kullanan metal-organik çerçeve (COF) malzemeleri dahil olmak üzere birçok EC malzemesi türü bu tip için uygundur. Bu filmler elektrolit çözeltilerinde çözünmez. Tip II ECD, EC malzemelerinin elektrolit çözeltilerinde iyi çözünürlüğe sahip olmasını gerektirir. Bu nedenle viologen, tereftalat ve izoftalat türevleri gibi birçok organik küçük molekül bu tür cihazlar için uygundur. Bu arada, bu tür bir cihazın üretim yöntemi en basit olanıdır. Sadece elektroliti ve EC malzemesini belirli bir çözücü içinde çözmesi ve bunları hazırlanan iletken hücreye enjekte etmesi gerekiyor. Tip III ECD, çalışma elektrotları olarak film tipi EC malzemeleri ve iyon depolama katmanları olarak çözelti tipi EC malzemeleri kullanır (Meng 2021).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.2. Kaplama Tekniği

3.2.1. Vakum ark tanımı ve konfigürasiyonları

Vakum ark genellikle, buharlaştırılmış ve iyonize edilmiş bir elektrot (yani kaplamak istediğimiz) malzemesinden plazma üreten yüksek akımlı, düşük voltajlı bir elektrik deşarjı olarak bilinir. R. L. Bozman (Boxman vd. 1996) ve arkadaşları tarafından yayınlana kitapta ise ark "katotta gaz veya buharın minimum iyonlaşma veya minimum uyarma potansiyeli mertebesinde bir voltaj düşüşüne sahip bir gaz veya buhardaki bir deşarj" olarak tanımlanır. J. W. Lafferty (Arcs 1980) ise ark terimin daha detayli bir biçimde yani "negatif elektrottan kendi elektron emisyon mekanizmasını sağlayarak büyük akımları destekleyebilen kendi kendine devam eden bir deşarj" olarak karakterize etmiştir. J. W. Lafferty'nin belirtildiği gibi, "vakum ark" terimi çelişkilidir: eğer bir ark varsa, vakum yoktur ve vakumun olduğu yerde ark yoktur. Bu nedenle "vakum ark" terimi, ark deşarjından önce ve sonra elektrotlar arasında vakum olduğunu ifade eder. Geleneksel olarak, "vakum ark" terimi tahliyeden önce herhangi bir önemli gaz basıncının olmadığını vurgulamak için kullanılır.

Bu tez çalışmasında BN, katkısız TiO_2, ZnO ve SnO_2 katkılı TiO_2 ince filmleri termiyonik vakum ark (TVA) tekniği ile üretilmiştir. Bu bölümün amacı plazmaya dayalı çok yönlü bir nanofabrikasyon yöntemi olan TVA'yı tanıtmaktır . Bu yöntem anot malzemesi üzerinde yüksek voltaj uygulayarak hızlandırılmış elektronlarla yoğunlaşan bir Wehnelt silindiri ile çevrili, harici olarak ısıtılmış bir katottan oluşur (Musa vd. 1994; Mohammadigharehbagh vd. 2017; Akkurt vd. 2020; Mohammadigharehbagh vd. 2021). Elektron ışını gücü nedeniyle, anot malzemesinin sürekli buharlaşması gerçekleşir ve kararlı durumda buhar yoğunluğunu sağlar. Belirli bir buhar yoğunluğu elde edildiğinde, uygulanan yüksek voltaj tutuşur ve elektrotlar arası boşlukta parlak bir deşarj sağlar. Boşalmayı sürdüren gaz sadece vakumda buharlaşan atomlardır, bu nedenle ince film biriktirme yüksek saflık koşullarında yapılır (Pat vd. 2018; Akkurt vd. 2020; Özgür vd. 2020).

Vakum ark plazma biriktirme yöntemi en eski ve aynı zamanda en modern, gelişmekte olan teknolojilerden biridir (Matthews 2003). Vakumlu ark biriktirme yöntemlerinin mucitleri olarak genellikle A. A Snaper (Snaper 1971) veya J. Dolotov (Dolotov vd. 1974) tarafından dosyalanan ABD patentlerinden alıntı yapılır. Bununla

birlikte, refrakter metallerin ince filmlerinin üretilmesi için bir vakum arkın uygulanması çok daha önce başlamıştır. 1954'te karbon ince filmin kaplanması için bir vakum ark yöntemi kullandığı bir makale yayınlandı. Yaygın uygulamalar katodik bir vakum arkı ile elde edilmiştir. Katodik ark plazma yöntemi çok enerjik iyonlarla tamamen iyonize edilerek yapışmayı ve yoğun filmlerin oluşumunu destekler. Katodik vakum arkın ana dezavantajı ise biriken filmin özelliklerini bozan makropartiküller yaratmasıdır. Ek olarak filmler yüksek sıkıştırma gerilimi altında olabilir.

Bir ark deşarjının anodu kısmı her zaman pasif bir elektron toplayıcı olmak zorunda değildir, ancak daha sonra bir plazma haline gelen buhar yayabilir; bu fenomene anodik vakum arkı denir. Bu olgudan Boxman ve arkadaşlarına (Boxman ve Zhitomirsky 2006) göre sıcak anot vakum arkı (HAVA) veya sıcak refrakter anot vakum arkı (HRAVA) olarak bahsedilmiştir. Burada "geleneksel katodik ark" yerine bu modların makropartikül üretimini ortadan kaldırabileceği veya büyük ölçüde azaltabileceği belirtilmektedir.

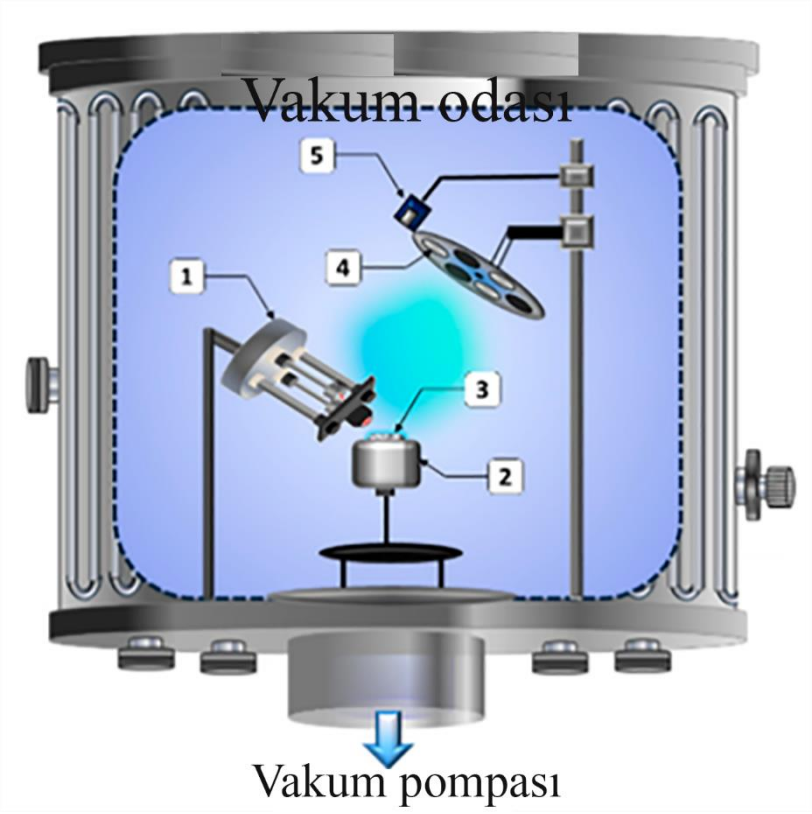
Bildiğimiz kadarıyla anodik vakum ark fenomeni ile ilgili ilk makale R. C. Krutenac ve arkadaşı (Krutenat ve Gesick 1970) tarafından 1970'te yayınlanmıştır. Bilimde bazen olduğu gibi bu keşif onların bakış açısına göre daha sonra sözde sürekli kendi kendine püskürtme olarak bilinen beklenmedik bir bulguydu. Malzemelerle dolu bir potanın üzerine yerleştirilmiş sıcak bir tungsten filamanı tarafından desteklenen bir argon ark deşarjı çalıştırıyorlar; onların durumunda, malzemeler Fe-V ve Fe-Ni alaşımlarıydı. Deşarj/ark akımını belli bir seviyenin üzerine çıkardıklarında pota içindeki malzemelerin eridiğini fark ettiler. Sonuç olarak daha önce ark deşarjını destekleyen argon gazı artık gerekli değildi ve ark biriktirilecek olan malzemenin buharlarında yanabilirdi. Bulgularının yeniliği potanın deşarj anodunu temsil etmesi ve anot malzemesinin bir elektron demeti ile değil elektron sürüsü tarafından ısıtılmasıydı.

A. M. Dorodnov ve arkadaşları (Dorodnov vd. 1979) anodun buharlaşması nedeniyle ortamın otomatik oluşumunun meydana geldiği yeni bir vakum ark tipini tanımlamaktadır. Anot, içi boş bir katot tarafından oluşturulan bir elektron ışını ile ısıtıldı. Bu vakum arkının, katı malzemelerin yüksek yoğunluklu atomik plazmasını üretmek için uygulamalar bulabileceği sonucuna varılmıştır.

3.2.2. Termiyonik vakum ark yönteminin düzeneği

Bu yöntemde plazmanın ateşlenmesi için sisteme verilen enerji sıcak katoda güç sağlayan düşük voltajlı bir kaynak ve TVA deşarjını destekleyen yüksek voltajlı bir kaynaktan sağlanır. Isıtılmış katot filamentten termiyonik olarak yayılan elektronlar, katot ve anot arasında uygulanan yüksek voltaj ile hızlandırılır. Bu elektronlar kaplamak istediğimiz malzemeyi, örneğin bor nitrür ve titanyum oksit pelletleri (anot malzemesi) bombardıman eder (Musa vd. 1994; Pat vd. 2017; Pat vd. 2021). Anot malzemesinin artan sıcaklığı, buhar basıncını arttırır. Yeterli buhar basıncında sıcak katot ve anot arasında vakum arkı ateşlenir. Buharlaşan nötr atomların önemli bir kısmı, yaklaşık %10'u iyonlaşır. Sonuç olarak, bir altlık (bu tez çalışmasında İTO ve FTO kaplı cam) üzerinde ince film olarak kaplanır ve malzemenin hem nötr atomlarının hem de iyonlarının bombardımanı nedeniyle büyür. Bu yüksek saflıkta ince filmlerin elde edilmesinde büyük bir avantajdır, çünkü deşarj yüksek vakumda yanar ve film büyümesi sırasında iyonize olan kendi atomları ile bombardımana tutulur. İyonlar vakum odası duvara doğru yönlendirilmiş çok daha yüksek bir enerjinin üzerine bindirilmiş rastgele bir termal enerjiye sahiptir. İyonların yönlendirilmiş enerjisi kontrol edilebilir ve 500 V'a kadar değerlere ulaşabilir. Üretilen filmin kalınlığı, biriktirme sırasında bir aygıt (kalınlık ölçer) tarafından izlenebilir ve istenen uygulamaya bağlı olarak onlarca nanometreden mikrona mertebesine kadar değişebilir (Pat vd. 2018; Özgür vd. 2019; Özgür vd. 2020; Pat vd. 2021). Bu yöntem ile ilgili çeşitli elektron tabancası ve pota düzenekleri rapor edilmiştir. Bu düzenekleri bir elektron tabancası ve bir pota, bir elektron tabancası ve iki/üç pota, iki elektron tabancası ve iki pota, iki elektron tabancası ve bir pota, iki elektron tabancası ve üç pota, üç elektron tabancası ve üç pota, üç elektron tabancası ve dokuz pota, bir halka şeklinde elektron tabancası ve bir pota, iki halka şeklinde elektron tabancası ve iki pota, ve gazlı termiyonik vakum ark şeklinde sıralamak mümkündür. Bu düzenekler arasında bir elektron tabancası ve bir pota konfigrasiyonu diğerlerinde kıyasla en çok kullanılandır.

170'den fazla referansımızda bulunan TVA sistemin en çok kullanılan düzenlemesi, bir elektron tabancası ve bir potanın malzeme ile en basit kombinasyonudur. Bu düzenek şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3. 1. TVA sistemini tek pota ve elektron tabancalı düzeneği

Vakum odası içinde sistem 1. katot, 2. pota, 3. biriktirilecek malzeme, 4. altlık tutucu, 5. kalınlık monitöründan oluşur. Bu düzeneğin amacı birkaç malzemeden oluşan ve tek bir potaya yerleştirilebilen bir film elde etme olduğu durumlarda uygulanabilir (Ciupina vd. 2014). Bu düzenek sıkca katkı ince film oluşturmak için kullanılmaktadır. Bu tezde SnO_2 katkılı TiO_2 ince film oluşturmak için yüzdelik katkısına göre her iki malzeme ağırlık veya atomik bazında tartıldıktan sonra pellet haline gelir ve pota içerisine konulur. Bu teknikte pota tungsten (W) veya molibden (Mo) olabilir. Temizlenen alttaşlar ise alttaş tutucuya yerleştirilir. Vakumlama işlemine başlamadan önce anot-katot ve anot-alttaş tutucu arası mesafeler kayıt edilir. Bu aşamada vakum odası kapatılır ve vakum işleme başlatılır. Vakumlama işlemi mekanik pompa ile başlatılır ve vakum oda içindeki basınç 10^{-2} torr'a ulaşana kadar devam eder. Daha sonra mekanik pompa kapatılmadan turbomoleküler pompa devreye girer ve oda içindeki basınç 10^{-5} torr'a düşene kadar devam eder. Stabil bir vakum değerine ulaştıktan sonra ilk başta anot ve daha sonra katota harici elektronik kaynak kullanarak malzemelerin plazması oluşana kadar akım ve voltaj uygulanır. Plazma oluştuktan sonra malzemlerin kalınlığı, kalınlık ölçer aygıtı vasıtasıyla izlenir ve elde edilen değere geldikten sonra akım ve voltaj değerleri kapatılır. Bu aşamada alttaşlar üzerine

istenilen ince filmleri belli kalınlık değerinde büyümüş demektir. Son olarak turbomoleküler pompa ve daha sonra ise mekanik pompa kapatılır (Mohammadigharehbagh vd. 2017; Mohammadigharehbagh vd. 2017; Pat vd. 2017; Mohammadigharehbagh vd. 2018; Mohammadigharehbagh vd. 2018; Mohammadigharehbagh vd. 2021; Pat vd. 2021). Bu araştırmada BN, katkısız, ZnO ve SnO_2 katkılı TiO_2 katmanları TVA tekniği ile kaplanmıştır. Kaplama sırasında önemli parametreler kayit edilmiştir. Bu parametreler çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3. 1. TVA tekniği ile üretilen BN, katkısız, ZnO ve SnO_2 katkılı TiO_2 ince filmlerin parametreleri

Malzeme		BN	Katkısız TiO_2	ZnO katkılı TiO_2	SnO_2 katkılı TiO_2
Taban basınç	Torr	3×10^{-5}	8×10^{-5}	8×10^{-5}	8×10^{-5}
Kaplama basıncı	Torr	4×10^{-5}	3×10^{-4}	3×10^{-4}	2×10^{-4}
Filament akım	A	21	19	19	19
Hızlandırma voltajı	V	-	800 → 200	700 → 200	700 → 0
Deşarj akım	mA	-	300-400	200	300
Kaplama süresi	s	600	60	60	60

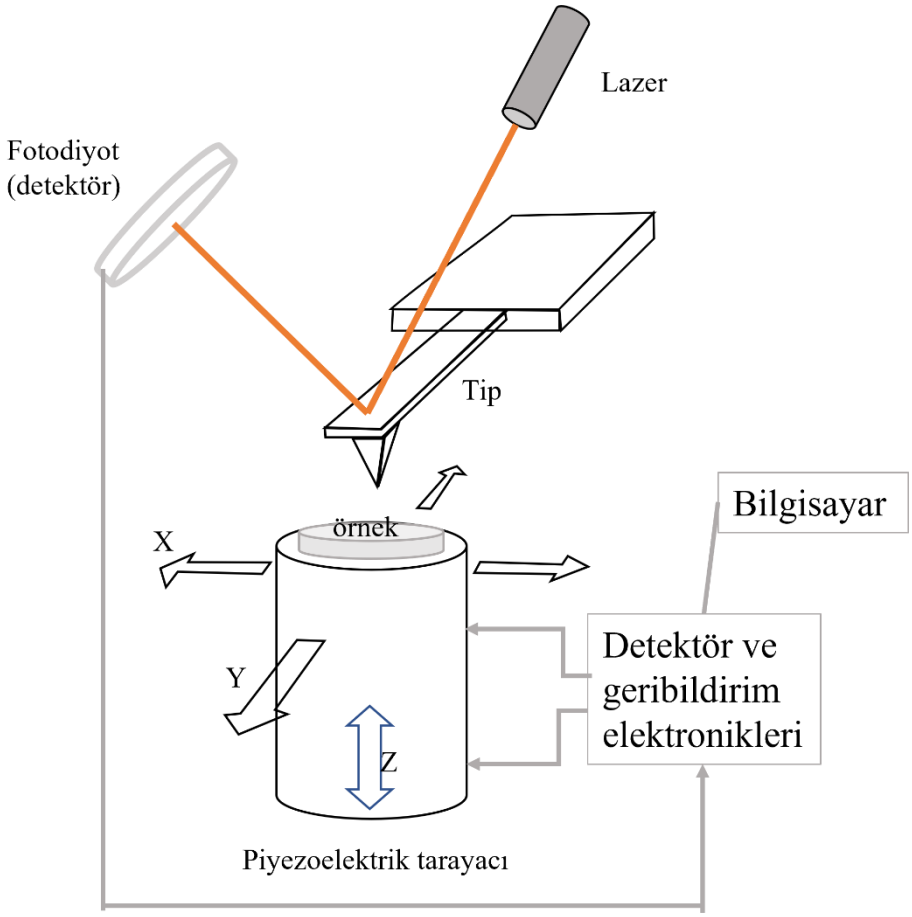
3.3. Karakterizasyon Teknikleri

Bu tez çalışmasında ölçüm ve analiz olarak çeşitli teknikler kullanıldı. Bu tekniklerin çalışma prensipleri özet bir şekilde verilmiştir.

3.3.1. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Bugüne kadar, atomik kuvvet mikroskobu (AFM), nano ölçekli malzemelerin görüntülenmesi ve ölçülmesi için güçlü ve önemli araçlardan biri haline gelmiştir. Binnig, Quate ve Gerber 1986 (Binnig vd. 1986) yılında optik kırınım sınırından 1000 kat daha iyi, bir nanometrenin kesirlerinde çok yüksek çözünürlüğe sahip bir tür taramalı prob mikroskobu (SPM) olan ilk AFM ekipmanını icat etmiştir. İsminde geçen 'mikroskop' tabiri ise gerçekten yüzeyi taradığından kaynaklandığı ve bir tür görüntüdür, aslında bilgiler mekaniksel bir prob ile yüzeyi "hissederek" toplanır.

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) katı malzemelerin topografyasını, morfoloji, yüzeysel ve fiziksel özelliklerini nanometre ölçeklere kadar incelememizi sağlayan bir yöntemdir. Bu teknik 1980'lerde ortaya çıkmıştır. Şekil 3.2'de gösterildiği gibi ucunda ince uçlu esnek bir koldan oluşan bir piezoelektrik seramik kullanarak malzeme veya film yüzeyi taranmaktadır. Malzeme yüzeyi tarama sırasında bir lazer diyotu ve bir dedektör cihaz tarafından ölçülen konsol sapmasını haritalamaktadır. Bu teknik ile kalın ve ince film numunelerinin yüzey morfolojisi görüntülerini elde ederek pürüzlülüğü ve kristal boyutu gibi farklı yüzeysel parametreler hakkında bilgi edinebiliriz.



Şekil 3. 2. Atomik kuvvet mikroskobunun prensibini açıklayan şema (MOUCHAAL 2016)

Bu teknik aslında üç farklı modda çalışmaktadır:

Temaslı modu: bu modda, filmin yüzeyi ile uç doğrudan temas halindedir ve aralarındaki etkileşim kuvvetleri itici kuvvetlerdir. Bu modun dezavantajı, sürtünme kuvvetlerindeki artış nedeniyle gözlemlenen uç veya film örnğinin zarar görmesidir.

Temassız modu: burada uç-film yüzeyinden biraz uzakta konumlanır ve konsol ise rezonans frekansında salınım yapar. Bu durumda ise etkileşim kuvvetleri sadece çekici kuvvetlerdir.

Dokunma modu (veya aralıklı temas, tapping mode): sürtünme kuvvetlerinden kaçınmak için uç-numunenin yüzeyine daha yakın bir mesafeye yerleştirilir ve konsol rezonans frekansına yakın bir frekansta salınır, uç ile film yüzeyi arasındaki etkileşim salınımın özelliklerini değiştirir ve bu değişimleri ölçerek topografik veya morfolojik görüntüyü elde edebiliriz (Koh vd. 1996).

AFM'nin taramalı elektron mikroskobuna (SEM) göre çeşitli avantajları vardır:

- SEM, bir örneğin iki boyutlu görüntüsünü sağlarken, AFM gerçek bir üç boyutlu yüzey profili sağlar.
- SEM tarafından görüntülenen numunelerin çözünürlüğünü arttırmak için yüzeylerin iletkenliğini iyileştirmek için genellikle metal/karbon kaplamalar gerçekleşir. Bu da numuneyi geri döndürülemez şekilde değiştirir veya numuneye zarar verir. Numuneler herhangi bir hazırlık veya ön işlem olmaksızın doğrudan AFM ile ölçülebilir.
- SEM'de düzgün çalışma için her zaman pahalı bir vakum ortamına ihtiyaç vardır. Çoğu AFM cihazında oda sıcaklığında ve ortam havasında veya hatta sıvı bir ortamda bile mükemmel şekilde çalışabilir. Bu karakteristik ise biyolojik makromolekülleri ve hatta canlı organizmaları incelemeyi mümkün kılar.
- AFM'nin ultra-yüksek vakumda gerçek atomik çözünürlük sağladığı gösterilmiştir, bu da SEM'den daha yüksek çözünürlük sağlayabileceği anlamına gelir.

3.3.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTİR)

Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), XRD'ye çok benzer şekilde bir malzemeyi tanımlamada yararlı bir araçtır. Bu teknik dalga boyuna kıyasla maddeden geçen kızılötesi yoğunluğunu ölçer. Malzemeden geçen infrared (IR) ışığı, belirli bir dalga boyunda malzemelerin atomik bağlarıyla etkileşime girer. Işık, daha sonra gerilmesine ve titreşmesine neden olduğu bağlarla etkileşime girdiğinde, bu etkileşim IR ışığını soğuran olaydır. Titreşim frekansları, moleküllerin şekli ve bağlı atomların kütlesi tarafından belirlenir. Bu nedenle, farklı materyaller IR ışığı ile farklı şekilde etkileşir, IR soğurma

spektrumu analiz edildiğinde ne tür bir materyale bakıldığını gösterebilir. Malzemenin soğurum veya geçeirgenliği konsantrasyonu ile orantılıdır (Depaz 2007).

Bu yöntem ışığı bir interferometre aracılığıyla yönlendirerek tüm dalga boylarını aynı anda ölçer. Veriler üzerinde fourier dönüşümü gerçekleştirerek, sonuçlar, geleneksel bir kızılötesi spektroskopinin sonuçlarıyla aynı olacak şekilde matematiksel olarak ayarlanır. FTIR cihazları geleneksel spektrometrelerden daha ucuz ve kullanımı daha hızlıdır.

3.4. Optiksel Özellikler

3.4.1. UV-Vis-NİR Spektrofotometre

Bir spektrofotometre bir malzemenin optik geçirgenlik, soğurma veya yansıtma özelliklerini dalga boyunun bir fonksiyonu olarak gösterir. Cihaz temel olarak bir ışık demeti numuneden geçtiğinde ışığın yoğunluğunu ölçer. Işık demeti bir foton akışı içerir. Işık madde üzerine düştüğünde yansıyabilir, geçebilir veya soğurulabilir. Bir spektrofotometride ışığın minimum yansıma düzeyinde olması önemlidir, bu nedenle esas olarak soğurma ve geçirgenlik dikkate alınır. Her madde belirli bir dalga boyu aralığında ışığı soğurur veya geçirir. Soğurma temel olarak ışık huzmesindeki fotonların sayısını azaltır ve böylece ışık huzmesinin yoğunluğu azalır.

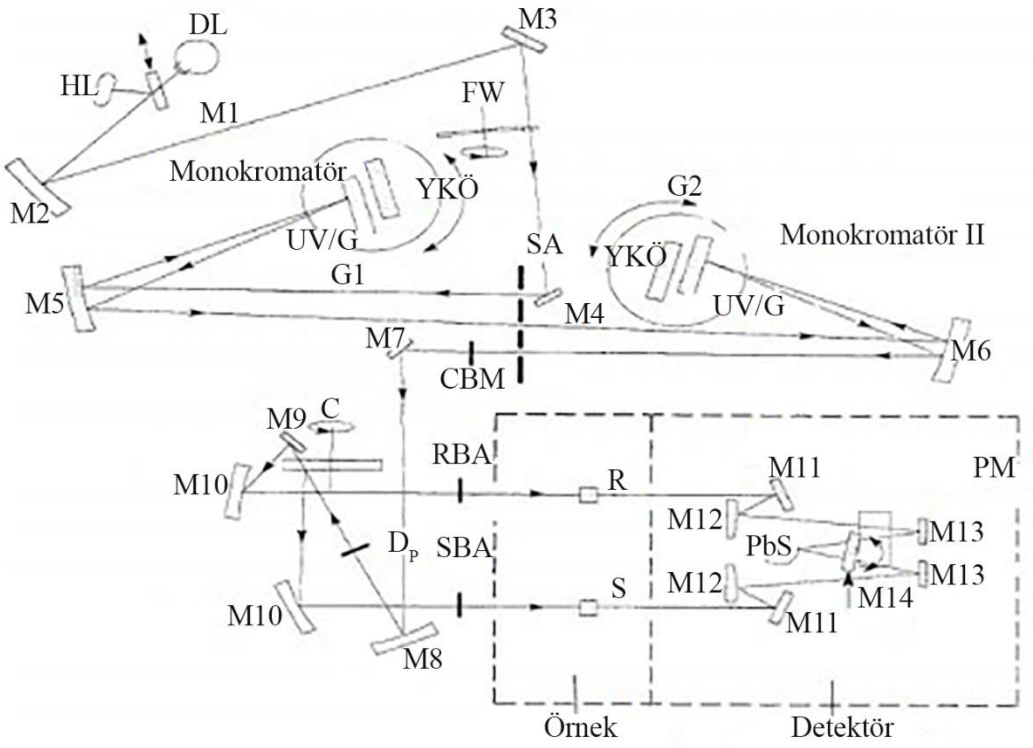
Spektrofotometre aslında iki cihazdan oluşur; bir spektrometre ve bir fotometre. Spektrometre başlangıçta istenen ışık dalga boyları aralığını üretir. Işık demeti bir monokromatörden geçerken dalga boyunun birkaç bileşenine dağılır ve daha sonra yarık içinden yalnızca istenen dalga boyunu iletir. Fotometre emilen fotonların sayısını tespit ederek ışığın yoğunluğunu ölçmeye yardımcı olur.

Farklı bilimsel laboratuvarlarda ve üretim endüstrilerinde nicel çalışmanın en faydalı prosedürlerinden biridir. Morötesi-Görünür-Yakın Kızılötesi Radyasyonlu (UV-VIS-NIR) spektrofotometre aralığı her türlü numune için kullanılabildiğinden çok çeşitli pratik uygulamalar için daha uygundur.

Spektrofotometrelerin temel mekanizması şekil 3.3 ile açıklanabilir. Sistemde M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8, M9, M10, M11, M12, M13, M14 olarak işaretlenmiş birkaç ayna ve farklı modlarda çalışmak üzere iki monokromatör (G1 ve G2) bulunmaktadır.

Sistemde kullanılan ayna (M1) temel olarak kaynak ışıklarının seçilmesine yardımcı olur. Spektrometre UV/NIR aralığında çalıştığında halojen lamba işlevseldir ve döteryum

lambası ayna M1 tarafından engellenir. O zaman ayna M1 halojen lambadan gelen radyasyonu ayna M2'ye yansıtır. UV aralığında çalışırken döteryum lambasından gelen radyasyon M2 aynasına çarpar. Ayna M1, M2, M3, M4, M5, ve M6 ışığı kaynaktan monokromatörlere yönlendirir. Yarık düzeneği (SA) ve optik filtre tekerlek düzeneği (FW), monokromatörlerin belirli bir dalga boyu için belirli filtreyi seçmesine yardımcı olur. Işık daha sonra ayna M7, M8 ve CBM ortak ışın maskesinden ve C-kıyıcıdan geçer. C-kıyıcı aktif değilse ışık M9 ve M10 aynasından yansımadan sonra RBA-kaynak ışın zayıflatıcısından bölmeye geçer. Referans ışını böylece örnek bölmesi içinde oluşturulur ve ışın yoğunluğu morötesi/görünür (UV-Vis) aralığında ışık için PM-Photo Multiplier veya NIR aralığı için Peltier soğutmalı kurşun sülfür dedektörü ile ölçülür. C-kıyıcı aktif ise ışık bir numune ışını oluşturan ayna M10 tarafından yansıtıldıktan sonra numune ışın zayıflatıcısından (SBA) bölmeye geçer.



Şekil 3. 3. Optik sistemin Şeması (Hossain 2019)

Sonuç olarak ışık daha sonra numuneden geçer ve dedektörler tarafından algılanır. Radyasyon genişliği değiştirilebilir ve yarık genişliğine bağlıdır, örneğin 5 nm'lik bir yarık genişliğinde her radyasyon ışını genişliği 4,5 mm olabilir.



Şekil 3. 4. tez çalışmasında kullanılan UNİCO 4802 UV-Vis spektrofotometre

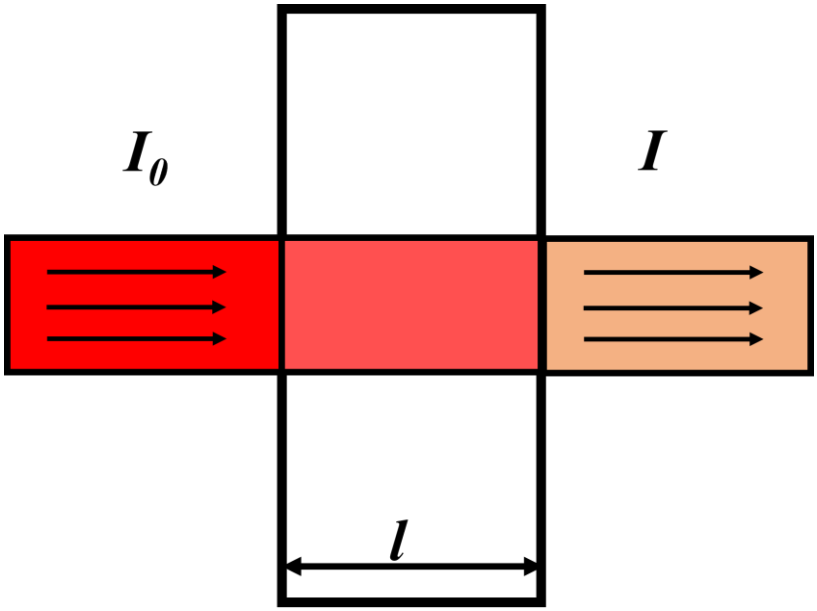
Üretilen ince filmler şekil 3.4'te gösterilen ölçüm cihazi içine yerleştirilir. Cihazda kulanılan lambalar ilk 15 dakika ısındıktan sonra tutucuda yerleştirilen ince filmlerden geçen ışığın yoğunluğu, geçirgenlik (T) ile ilişkilendirilebilir. Geçirgenlik numuneden geçen ışığın oranıdır ve aşağıda verilen denklemi kullanılarak hesaplanabilir (Terao 1963):

$$T = I/I_0 \tag{3.1}$$

I, ışık huzmesi örnek tutucudan geçtikten sonraki ışık yoğunluğu ve I_0, ışık huzmesi örnek tutucudan geçmeden önceki ışık yoğunluğudur. Geçirgenlik (T) aşağıdaki ifadeyle soğurma (A) ile ilgilidir:

$$A = -\log(T) = -\log(I/I_0) \tag{3.2}$$

soğurma, emilen fotonların sayısı anlamına gelir. Şekil 3.5'de bir numuneden ışığın geçirgenliğini göstermektedir.



Şekil 3. 5. bir numuneden geçen ışığın geçirgenliğini (Hossain 2019)

Bir UV-Vis spektrofotometresi, bir numuneden geçen ışığın yoğunluğunu (I) ölçer ve bunu soğurma (A) veya geçirgenlik (T) olarak ifade edilen numuneden geçmeden önce ışığın yoğunluğuyla (I_0) karşılaştırır. Spektrofotometre görünür ve yakın-kızılötesi radyasyon üretmek için bir tungsten kaynağı olan bir çift ışınlı çift monokromatör tipidir.

Işık iki ışına bölünmüştür; biri kaplı ince film örneğine yönlendirilirken diğeri boş bir referanstan (İTO ve FTO kaplı cam alttaş) geçer. Bölünmüş ışın-malzeme yüzeyi arasındakı mesafe her iki bölünmüş ışık için eşittir. Detektör daha sonra iki ışının yoğunluğunu karşılaştırır ve sadece film için bir geçirgenlik parametresi verilir. Örnek ve referans ışınları arasındaki karşılaştırma aynı anda yapıldığından cihaz ışın dalgalanmalarını şekil 3.3'da görüldüğü gibi telafi eder.

Bu tez çalışmasında üretilen ince filmlerin geçirgenlik ve soğurma gibi önemli parametereleri ölçmek için UNİCO 4802 dual beam (çift demetli, şekil 3.4) optik spektrofotometre kullanılmıştır. Elde edilen optiksel parametreler ışığında soğurma katsayısı (α), optiksel yasak enerji aralığı (E_g) ve Urbach enerjisini (E_u) gibi önemli parametreler hesaplanmıştır.

3.4.1.1. Soğurma Katsayısı (α):

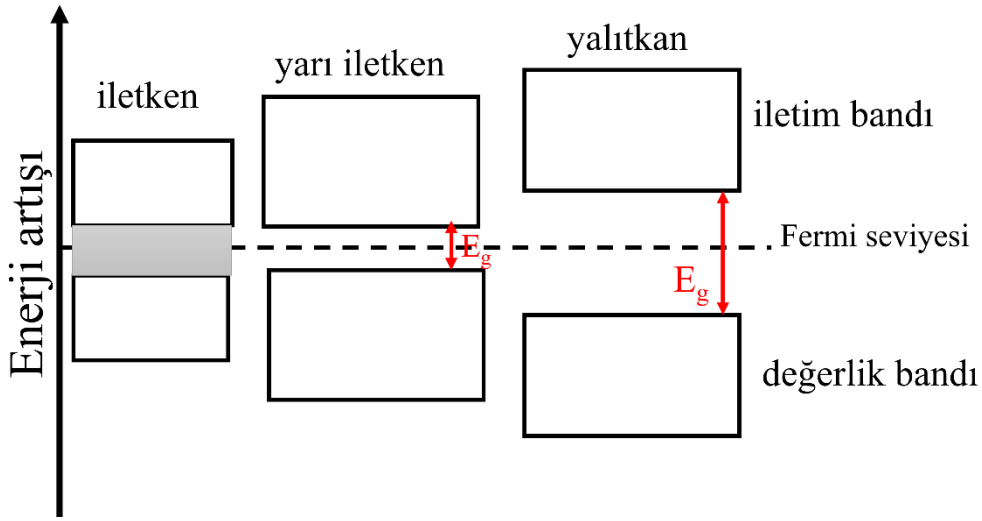
Üretilen ince filmlerinin soğurma katsayısı (α), soğurma ölçümlerinden elde edilen dataları kullanarak hesaplanır. Filmlerin soğurma katsayısı (α) aşağıdaki denklemi kullanarak hesaplanabilir (Hafdallah vd. 2011; Pat vd. 2021):

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{d} \quad (3.3)$$

bu denklemde A ve d sırasıyla dalga boyuna karşı soğurma ve kaplanan filmlerin kalınlığıdır.

3.4.1.2. Optiksel Yasak Enerji Aralığı (E_g):

Bir bant aralığı (E_g), elektronların değerlik bandı ile iletim bandı arasındaki mesafedir. Bant aralığı, bir elektronu iletim bandında iletime katılabileceği bir duruma kadar uyarmak için gereken minimum enerjiyi temsil eder (Fox 2001). Alt enerji seviyesi değerlik (veya valans) bandıdır. Bu nedenle, bu seviye ile daha yüksek enerji iletim bandı arasında bir boşluk varsa, elektronların serbest kalması için enerji girilmelidir. Bu bant aralığının boyutu ve varlığı, iletkenler, yarı iletkenler ve yalıtkanlar arasındaki farkı görselleştirmeye izin verir. Bu mesafeler, aşağıdaki Şekil 3.6'da gösterilen, bant diyagramları olarak bilinen diyagramlarda gösterilmiştir.



Şekil 3. 6. İletken, yarı iletken ve yalıtkanlar için optiksel yasak enerji (E_g) gösteren bir bant aralığı diyagramı

Yukarıdaki şekil 3.6'da yalıtkanlar, iletkenler ve yarı iletkenler için bant aralığının boyutundaki farkı göstermektedir. Bu bant aralığının boyutu, malzemelere bazı belirgin özelliklerini verir. Yalıtkanlarda değerlik bandındaki elektronlar iletim bandından büyük bir bant aralığı ile ayrılır. Bu, değerlik bandından elektronların iletim bandına sıçramasını ve iletime katılmasını önleyen enerjilerde büyük bir "yasak" boşluk olduğu anlamına gelir. Bu, yalıtkanların elektriği neden iyi iletmediğine dair bir açıklama sağlar (Bedeaux ve Vlieger 2004).

İletken türü malzemelerde ise değerlik bandı ile iletkenlik bandı örtüşür. Bu örtüşme, valans elektronlarının iletim bandına hareket etmek ve iletime katılmak için esasen serbest olmasına neden olur. Tam bir örtüşme olmadığından, değerlik elektronlarının yalnızca bir kısmı malzeme boyunca hareket edebilir, ancak bu yine de iletkenleri iletken yapmak için yeterlidir (Singh 2006).

Yarı iletkenlerde değerlik ve iletim bandı arasındaki boşluk, bir tür uyarımla - belki de fotovoltaik hücreler söz konusu olduğunda güneş'ten - köprülenebilecek kadar küçüktür. Bu boşluk, esasen bir iletken veya yalıtkanınkinin "arasında" bir boyuttadır. Bu modelde, sınırlı sayıda elektron iletim bandına ulaşabilir ve az miktarda elektriği iletebilir. Bu elektronun uyarılması, geride kalan elektron-boşluğun bir sonucu olarak ek iletim işlemlerinin gerçekleşmesine de izin verir. Yakındaki bir atomdan gelen bir elektron bu boşluğu doldurabilir, bu da boşluğun zincirleme reaksiyonunu ve akımı oluşturan elektron

hareketini yaratır (Fox 2001). Az miktarda katkı malzemesi, bu malzemenin iletkenliğini büyük ölçüde artırabilir.

Filmlerin optiksel yasak enerji aralığı Tauc denklemi ile aşağıdaki ilişkiği kullanılarak hesaplanır (Tauc vd. 1966; Pat vd. 2017; Mohammadigharehbagh vd. 2018):

$$\alpha hv = A\ (hv - E_g)^n \quad (3.4)$$

burada α soğurma katsayısı, h ise planck sabiti, υ foton frekansı, ve A ise lineer bölgedeki Tauc bölgesinin eğimidir. Bu denklemdeki *n* üstünün değeri ise izinli veya yasaklanmış doğrudan veya dolaylı olup olmadığı, elektronik geçişin niteliğini belirtir:

doğrudan izin verilen geçişler için n = 1/2,

doğrudan yasak geçişler için n = 3/2,

dolaylı izin verilen geçişler için n = 2,

dolaylı yasak geçişler için n = 3 (Akkurt vd. 2020; Özgür vd. 2020; Mohammadigharehbagh vd. 2021; Pat vd. 2021).

3.4.1.3. Urbach Enerjisi (E_u):

Kaplanan filmde bulunan yapısal bozukluk ve kusurların derecesi Urbach Enerji (E_u) parametresi ile ifade edilir. Yarı iletkenlerde optiksel yasak enerji bölgesinin yakınındaki temel emilimin üstel bir biçimde artışı vardır. Üstel soğurum kenarı genişliği Urbach enerjisi olarak bilinir (Chaitra vd. 2017) ve aşağıdakı denklemleri kullanarak elde edilir:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\ (hv/E_u) \quad (3.5)$$

her iki taraftan logaritma aldıktan sonra;

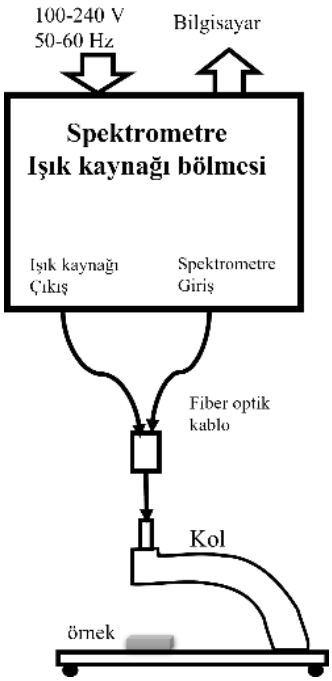
$$\ln(\alpha) = \mathrm{Ln}(\alpha_0) + {}^{1}/_{E_u}\, hv \quad (3.6)$$

burada α_0 sabittir. Urbach enerjisini elde etmek için foton enerjisine (hυ) karşı soğurum katsayısı logaritması, Ln (α), grafiği çizilir. Bu grafiğin doğrusal kısmının eğimi ise $1/E_u$ değerini verir.

3.4.2. İnterferometre Filmetriks

Filmmetrics F20 şeffaf ve yarı şeffaf ince ve kalın filmlerin kalınlığını ve optiksel sabitlerini (n ve k) ölçmek için kullanılır. Ölçülen filmler yüzeysel olarak pürüzsüz ve 100 angstrom (Å) ile 50 mikron (μ) arasında kalınlıkta olmalıdır. Bu cihaz ile yaygın olarak ölçülen filmler ise oksitler, nitrürler ve polisilikondur. Bu tür filmler yarı iletken işlemlerinde çoğunlukla kullanılmaktadırlar. Ayrıca sert, yansıma önleyici kaplamalar, poliamidler ve hücre boşlukları gibi düz panel ekranlar gibi optiksel uygulamalarda kullanılmıştır. Bu cihazın limiti ise pürüzlü yüzeyli filmler ve opak malzemelerdir.

Işığın ince bir filmden yansıma şekli filmin kalınlığı, optiksel sabitleri ve pürüzlülüğü gibi özellikleri tarafından belirlenir. F20 cihazı önce ince filmden yansıyan ışık miktarını bir dizi dalga boyunda dikkatlice ölçerek (yani, yansıma spektrumunu ölçerek) ve ardından bu verileri bir cihazın datasetinde mevcut spektrumlar ile karşılaştırarak analiz eder. Bu sayede üretilen veya kaplanan ince filmin özelliklerini belirleyebilir. Bu cihaz şekil 3.7'de verilmiş gibi farklı böümlerden oluşmuştur. İlk başta sadece kullanılan alttaş malzemesi (bu tez çalışmasında İTO ve FTO kaplı cam malzemeler) referans malzemesi olarak örnek kısmına konulur. Daha sonra ise kaplanan BN, katkısız, ZnO ve SnO_2 katkılı TiO_2 ince film parçalar örnek yerine yerleştirilir (Mohammadigharehbagh 2018).



Şekil 3. 7. Filmetriks F20 ölçüm cihazı

Hazırlanan örneklerin yüzeyinde ve kaplanan film/alttaş yüzeyinde geri yansıyan ışık dalga biçiminden, filmler üzerine gelen ışığın dalga boyuna bağlı olarak eş fazlı veya faz dışı desenler oluşur. Bu davranış ise üretilen BN veya katkılı ve ya katkısız TiO_2 filmlerin kalınlık, yüzeysel ve optiksel gibi özellikleri ile ilişkilidir (yansımalar $\lambda = 2nd/i$, olduğu zaman aynı fazdadır, burada λ dalgaboyu, n kırılma indisi, d filmin kalınlığı ve i bir tamsayıdır). Bu ölçümün sonucunda ise dalgalanmış yansıma desenleri ortaya çıkar. Üretilen filmin kalınlığına bağlı olarak oluşan desenlerde dalgalanma sayısı az veya daha çok olabilir. Daha çok salınama sahip desenler ise hazırlanan katmanın kalın olduğunu ifade eder.

Bu araştırmada İTO kaplı cam altlık üzerine kaplanan katkısız, ZnO ve SnO_2 katkılı TiO_2 katmanların kalınlığı sırasıyla 250, 250, 450 nm ve FTO kaplı cam üzerine ise 300, 300, 500 nm olarak ölçülmüştür. Ayrıca BN katmanların kalınlığı her altı altlık için 350 nm olarak ölçülmüştür.

3.5. Elektrokimyasal Özellikler

Elektrokimyasal analiz yöntemleri, akımı, potansiyeli ve direnci ölçen ve bunları analit konsantrasyonuyla ilişkilendiren bir analiz yöntemidir. Oksitlenme potansiyelleri, difüzyon katsayıları, elektron transfer hızları ve elektron transfer sayıları gibi nicelikler elektroanalitik yöntemler kullanılarak kolayca elde edilir. Ancak bu sonuçları diğer teknikler kullanılarak elde etmek zordur.

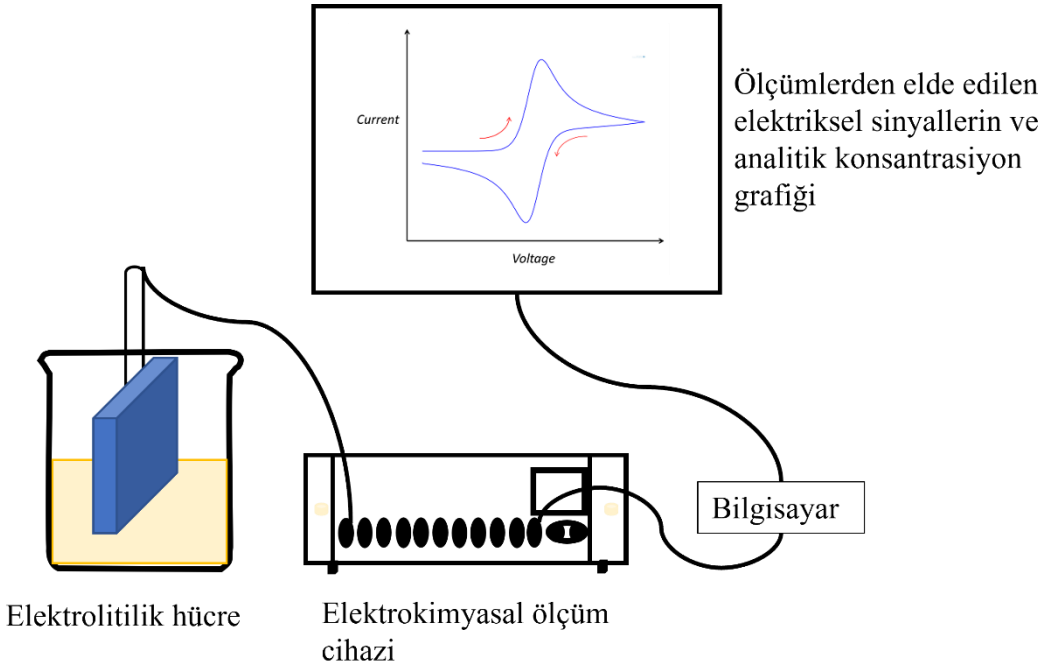
Metal ve metal oksit modifiye elektrotlar kullanılarak biyolojik ve çevresel analitlerin elektrokimyasal tespiti diğer tayin yöntemlerine göre çok ucuz ve uygun bulunmuştur. Sadece bu değil, metal ve metal oksitler, elektrokatalizörler ve sensörler olarak kullanılmak üzere elektrotları modifiye etmek için kullanılmıştır (Anwar 2011). Bu malzemeler, elektrot-çözelti ara yüzeyinde elektron transfer hızını artırarak ve ayrıca redoks işlemleri için aşırı potansiyelleri azaltarak elektron aracıları olarak işlev görür. Yapılan modifikasyon ise çıplak elektrotun sahip olmadığı bazı kimyasal ve elektrokimyasal özellikleri ortaya çıkarmaktadır. Elektrokataliz modifiye edilmiş bir elektrot üzerindeki bir analitin döngüsel voltamogramlarının (CV) çıplak elektrotlardakiyle karşılaştırılmasıyla gözlemlenebilir; daha yüksek katalitik akım ve ikincisine kıyasla birincinin CV'sinde daha az pozitif tepe potansiyeline kayma, analitin elektrokatalitik oksidasyonunun bir göstergesidir. Çok çeşitli metaller ve metal oksit nanoparçacıkları yani farklı özelliklere sahip metal oksit nanoparçacıkları çeşitli biyomedikal alanlarında geniş uygulamalar bulmuştur (Luo vd. 2006). Bunlara örnek olarak seryum oksit (CeO_2) (Ansari vd. 2009), demir oksit (Fe_3O_4) (Yu vd. 2008), manganez dioksit (MnO_2) (Santos vd. 2005), niyobyum oksit (Nb_2O_5) (Salimi vd. 2007; Akkurt vd. 2020) gibi çok sayıda nano-yapılı metal oksitler, nikel oksit (NiO), praseodimyum oksit (Pr_2O_6), kalay oksit (SnO_2), titanyum dioksit (TiO_2) (Şilik vd. 2017), çinko oksit (ZnO) (Mohammadigharehbagh vd. 2018) ve zirkonyum oksit (ZrO_2) (Deng vd. 2008) ise elektrokimyasal biyosensörlerdeki uygulamaları için kullanılmıştır.

3.5.1. Elektrokimyasal Tekniklerin Bileşenleri

Elektrokimyasal tekniklerde deneylerin amacı, hedef analitin konsantrasyonu ile ilgili bir akım-yanıt (tepki-response) elde etmektir. Bu amaç analitin redoks işlemi sırasında elektron(lar)ın transferini izleyerek gerçekleştirilir (Fayemi 2015):

$$O + ne^- \rightleftharpoons R \qquad (3.7)$$

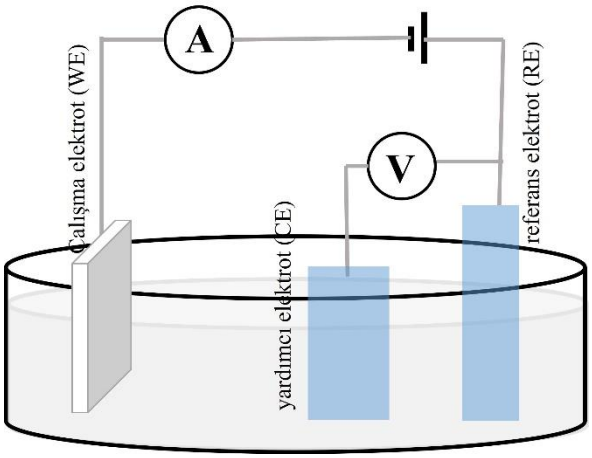
O ve R redoks çiftinin sırasıyla oksitlenmiş ve indirgenmiş biçimleridir. Elektronlar elektrot çözeltisi arayüzü boyunca aktarıldığı için bu reaksiyonlar faradaik süreçler olarak adlandırılır. Şekil 3.8'de bir elektrokimyasal ölçüm sırasında bir Faradaik süreci göstermektedir. Faradaik akım, elektrot yüzeyindeki sırasıyla negatif veya pozitif akımlara yol açan net indirgeme veya oksidasyon redoks reaksiyonlarından kaynaklanır. Bir ince filmde katalitik olmayan elektron transfer reaksiyonları, kavramsal olarak incelenecek en basit redoks reaksiyonlarıdır. Bununla birlikte, pratik açıdan, katalitik redoks reaksiyonlarından kaynaklanan Faradaik akımın ölçümü çok daha basittir ve son literatürünün büyük bir kısmı bu tür sinyallerin analizini açıklar.



Şekil 3. 8. Elektrokimyasal ölçüm sırasında bir faradaik süreci

Elektrokimyasal ölçüm için tipik bir elektrokimyasal hücre şekil 3.9'da gösterildiği gibi üç elektrotlu sistemlerden oluşur. Bu elektrotlar, çalışma, referans ve yardımcı elektrotlar olarak bilinmekteler ve modern üç elektrotlu sistemini oluştururlar. Analit ile temas eden çalışma elektrotu, istenen potansiyeli kontrollü bir şekilde uygulamalı ve elektronların analite ve analitten transferini kolaylaştırmalıdır. Referans elektrot bilinen bir

indirgeme potansiyeline sahip bir yarım hücredir. Tek rolü, çalışma elektrotunun potansiyelini ölçmek ve kontrol etmek için bir referans görevi görmektir ve hiçbir noktada herhangi bir akım geçmez. Yardımcı elektrot, çalışma elektrotunda gözlemlenen akımı dengelemek için gereken tüm akımı geçirir. Bu akımı elde etmek için yardımcı elektrot genellikle çözücü penceresinin kenarlarında, çözücü veya destekleyici elektroliti oksitlediği veya azalttığı aşırı potansiyellere doğru salınacaktır.



Şekil 3. 9. Elektrokimyasal ölçüm için tipik bir üç elektrot: çalışma elektrotu (kaplanan katmanlı ince filmler), yardımcı elektrot (Pt tel), ve referans elektrot (Ag/AgCl) konfigrasiyonu

Elektrotların hücre içindeki yerleşim ve konumları önemlidir. Üç elektrot düzeneği uygun bir cam beher içinde düzenlenir. Referans elektrot, çalışma elektrotu ile yardımcı elektrot arasına yerleştirilmiş, çalışma elektrotuna yakın yerleştirilir. Bu elektrotları düzgün yerleştrmek için sıkı oturan bir plastik kapağa ve elektrotları elektrolit içine daldırmak amaçlı bağlantı delikleri, bir temizleme borusu tasarlanır. Elektrolit solüsyonunun seçimi temelde uygulama türüne bağlıdır. Genel olarak çözeltinin iletken olması, kimyasal ve elektrokimyasal olarak inert olması beklenir. Kullanım sırasında farklı elektrokimyasal reaksiyonlara girmemelidir.

Referans elektrot, sabit ve tanınabilir elektrot potansiyeline sahip bir elektrottur. Diğer (kaplanan veya üretilen ince film) elektrotların potansiyelini kontrol etmek ve ölçmek için bir referans noktası olarak kullanılır. Doymuş kalomel elektrotları (SCE), gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) elektrotlar sulu-bazlı çözeltiler için en yaygın kullanılan referans elektrotlardır. Bu tez çalışma sürecinde Ag/AgCl referenas elektrot olarak kullanılmıştır.

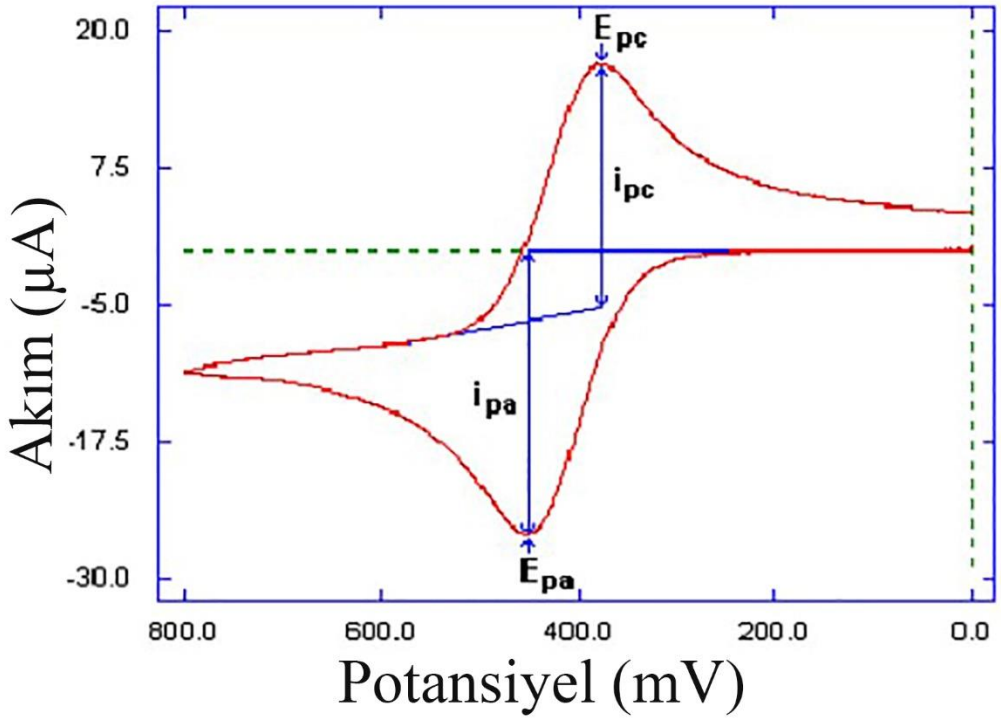
Karşıt elektrot (yardımcı elektrot olarak da bilinir) genellikle platin tel (Pt) veya metalik folyodan oluşan inert malzemeden yapılır. Bazı bilimsel çalışmalarda altın (Au), grafit veya camsı karbon kullanılabilir. Karşıt elektrot genellikle elektrokimyasal reaksiyonda yer almaz, ancak elektrolit içine dalmış olan tüm yüzeyi bir elektron kaynağı görevi görür böylece akım, çalışma ile karşıt elektrotlar arasında akabilir ve bu da onun reaksiyondan yalıtılmamasını sağlamaktadır. Bununla birlikte yüzey alanı incelenen prosesin kinetiğinde sınırlayıcı bir faktör olmaması için çalışma elektrotununkinden daha yüksek olmalıdır (Xia vd. 2009). Bu tez çalışmasında Pt tel karşıt elektrot olarak seçilmiştir.

Çalışma elektrodu, ilgilenilen reaksiyon veya transferin gerçekleştiği elektrottur. Bu tez çalışmasında çalışma elektrotlar TiO_2/BN/İTO/cam, TiO_2/BN/FTO/cam, TiO_2:ZnO/BN/İTO/cam, TiO_2:ZnO/BN/FTO/cam, TiO_2:SnO_2/BN/İTO/cam ve TiO_2:SnO_2/BN/FTO/cam olarak seçilmiştir. Uygun bir potansiyelde çalışma elektrotunun yüzeyindeki bir maddenin oksidasyonu veya indirgenmesi üretilen akımla birlikte yeni malzemenin kütle taşınmasına neden olacaktır. Elektrotların çalışması için kullanılan bazı malzemeler camsı karbon (GC), platin (Pt), altın (Au)'dır. Ayrıca, nano- veya mikro-boyutta tozlar film biçimine dönüştürülerek veya ince veya kalın filmler elektrot olarak kullanılabilir. Bu tür elektrotun boyut ve şekil biçimi değişebilir ve uygulama türüne bağlıdır. İdeal bir çalışma elektrodunun kalitesini belirleyen kriterler ise geniş bir potansiyel aralığı, düşük direnç ve tekrarlanabilir bir yüzey olmasıdır (Xia vd. 2009).

3.5.2. Döngüsel Voltametri (CV)

Döngüsel voltametri ölçülen akımın elektrot yüzeyindeki analit difüzyonu ile sınırlandırılması için mikro elektrotlar ve karıştırılmamış çözeltiler kullanan yaygın ve bilinen bir elektrokimyasal tekniktir. Redoks süreçleri çözeltideki analitlerin elektrokimyasal özellikleri ve reaksiyon ara maddelerinin anlaşılmasının yanı sıra reaksiyon ürünlerinin kararlılığını elde etmek için yapılan çalışmalarda yaygın olarak uygulanmıştır (Santos vd. 2009). Bu analiz ise akım miktarını izlerken hem ileri hem de geri yönlerde belirlenen bir tarama hızında (υ) çalışma elektrotunda uygulanan potansiyeli değiştirerek çalışır. Potansiyel genellikle referans ve çalışma elektrotlar arasında ölçülür ancak akım çalışma ile yardımcı elektrotlar arasında ölçülür. Kullanılan bir analit için (şekil 3.10) potansiyele karşı gelen akım değerinin maksimum noktası grafiğine bakarak taranan

potansiyel aralığı boyunca ilk yapılan tarama yönüne bağlı olarak indirgenebilen veya oksitlenebilen tepe noktalarına rastlamak mümkündür.



Şekil 3. 10. Tipik bir CV grafiği

Akım analitlerin indirgeme potansiyeline ulaştığında artar, ancak elektrot yüzeyine yakın analitlerin konsantrasyonu tükendiğinde azalır.

Döngüsel voltamogramlardan elde edilebilecek önemli parametreler sırasıyla hem katodik hem de anodik maksimumlar için tepe potansiyelleri E_{pc}, E_{pa} ve pik akımı noktaları ise I_{pc} ve I_{pa}'yı içerir. Benzer şekilde, elektrokimyasal süreçte transfer olan elektron(ların) sayısı aşağıdaki denklem kullanılarak belirlenebilir;

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 2.303\ \frac{RT}{nF} \qquad (3.8)$$

Bu denklemde ΔE_p anodik ve katodik potansiyel değerleri arasındakı fark (veya pik ayırma potansiyeli) (V), E_{pa} anodik tepe potansiyeli (V), E_{pc} katodik pik potansiyeli noktası (V), n ise elektron sayısı, F ise Faraday sabiti (96486 C/mol), R ise gaz sabiti (8,314 J/mol K) ve T (298 K) ise üç-elektrot düzeneğinde gerçekleşen mutlak sıcaklığıdır. Bu nedenle, 25 C'de (298 K) *n* sayıda elektronla tersinir bir redoks reaksiyonu için ΔE_p bir elektron için 59

mV/n veya 60 mV'dir. Yavaş elektron transferi nedeniyle tersinmezlik için E > 59 mV/n ile sonuçlanırken, tek elektronlu bir reaksiyon için muhtemelen 70 mV'den fazladır (Wang vd. 2003). Bir tersinir reaksiyonda konsantrasyon ile akımın tepe noktası ilişkilidir ve bu ilişik Randles-Sevcik denklemi kullanarak elde edilir (Gargari vd. 2023):

$$I_p = 2.69 \times 10^5 \, n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C_0 \quad (3.9)$$

I_p, amper cinsinden akımın tepe noktası olduğunda (pa ve pc sırasıyla anodik ve katodik tepe akım noktalarını temsil eder), υ tarama hızı (volt/saniye), A üretilen ince filmin elektrolit içinde bulunan kısmının alandır (cm^2), n ise transfer olan elektronların sayısı, D difüzyonun katsayısı (cm^2/s), ve C_0 ise kullanılan elektrlitin konsantrasyonu ve mol/L cinsindendir. Akımın piki tarama hızının karekköüne karşı çizildiğinde doğrusal çizimin eğimi Randles Sevcik denklemine göre difüzyon katsayısını belirlemek için kullanılabilir. Ayrıca, Log I_p'ye karşı log υ'nin grafiği normalde doğrusaldır ancak eğer bu lineer çizginin eğimi 0,5 ise difüzyon pik ve 1 ise bir adsorpsiyon pikini göstermektedir. Eğimin ara değerleri bazen gözlenir ve bunlar karışık bir difüzyon-adsorpsiyon pikini gösterir (Wang vd. 2003).

Döngüsel voltametri (CV) ölçümlerinden, tarama hızına bağlı olarak spesifik kapasitans (C) değerleri hesaplanır:

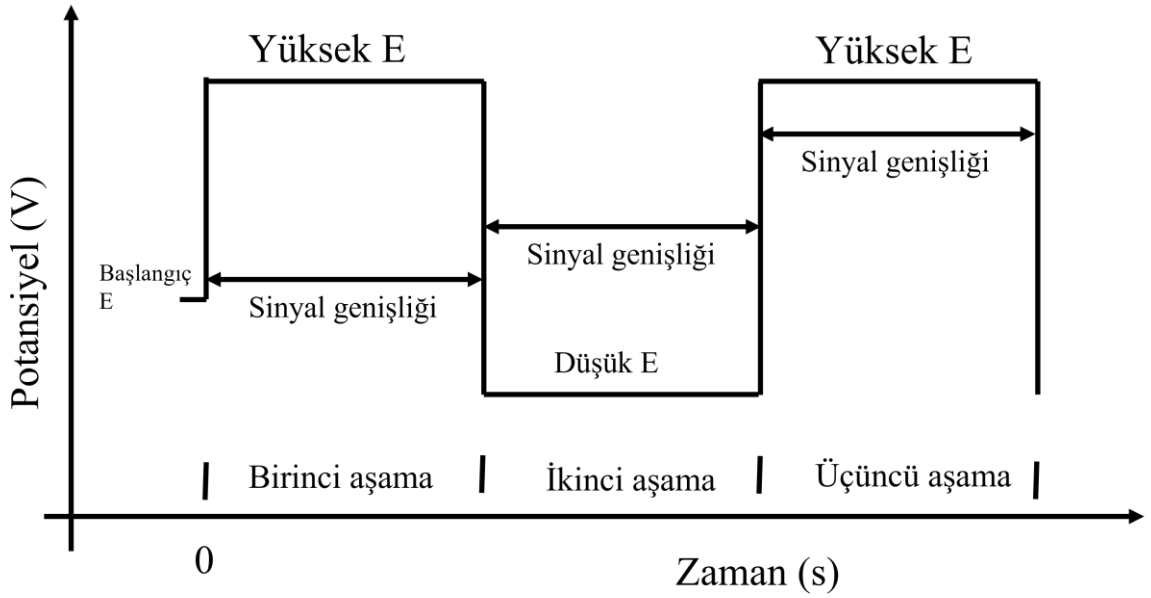
$$C = \frac{\int I \, dv}{A \, \Delta V \, v} \quad (3.10)$$

Bu denklemde I akım, A çalışma elektrotun etkin yüzey alanı, ΔV çalışma elektrotun potansiyel aralığı ve υ ise tarama hızıdır. Üstteki denklmede, $\int I \, dv$ ise CV ölçümünden elde edilen grafiğin iç kısmını ifade etmektedir.

3.5.3. Kronoamperometri (CA)

Bu testte potansiyel bir pozitif veya negatif polaritede başlangıç potansiyelden daha yüksek veya düşük değerlere doğru adımlar şeklinde devam eder. Çoğu durumda, CA ya sadece ileri adımdan kaynaklanan akımın kaydedildiği tek bir potansiyel adımla veya ileri potansiyelin aşağıdaki son (veya başlangıç) değerine bir zaman periyodu (darbe genişliği)

içinde döndürüldüğü bir çift potansiyel adımla gerçekleştirilir. Şekil 3.11'de bir çift potansiyel adım tekniğinde zamanın bir fonksiyonu olarak uygulanan dalga biçiminde olan potansiyel diyagramını göstermektedir. Akım, zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Bu analizde ise uygulanan potansiyel çalışma ve referans elektrotları arasında gerçekleştirilir ve çalışma elektrotundan geçen duyarlı (tepkisel-responsive) akım, çalışma ve karşıt elektrotlar arasında ölçülür.



Şekil 3. 11. Bir çift potansiyel adım tekniğinde zamanın bir fonksiyonu

Deneyin başında kullanılan analitin tamamının oksitlenme durumunda olduğunu düşünebiliriz. Bu varsayımı sağlamak için deney başlamadan önce bir ön koşullandırma kurulumu yapılabilir. Potansiyel yükseltildiğinde, oksitlenme kırmızıya dönüştürülür. Oksitlenme konsantrasyonu daha sonra başlangıç değerinden sıfır olana kadar düşürülür. Oksitlenme türleri için böyle bir konsantrasyon gradyanının meydana gelmesi nedeniyle, bunlar, tüm oksitlenebilecek türler kırmızıya düşene ve akım sıfır olana kadar elektrot yüzeyine doğru yayılır. Mevcut bozunma malzemenin yüzeyindeki bulunan elektroaktif türler ve reaksiyonun kinetiğine bağlıdır.

Bu ölçümde en yaygın olarak kullanılan denklem, tersinir bir indirgeme reaksiyonunda elektrottan akan akımı aşağıdaki gibi tanımlayan Cottrell denklemidir (Aoki ve Osteryoung 1981):

$$i_t = n\,F\,A\,C\,\sqrt{\frac{D}{\pi\,t}} \qquad (3.11)$$

bu denklemde ise n reaksiyona katkıda bulunan elektronların stokiyometrik sayısı, F ise Faraday sabiti, A elektrolit içine daldırılmış olan elektrot alanı, C ise elektroaktif türlerin konsantrasyonu ve D ise elektroaktif türlerin difüzyon katsayısıdır.

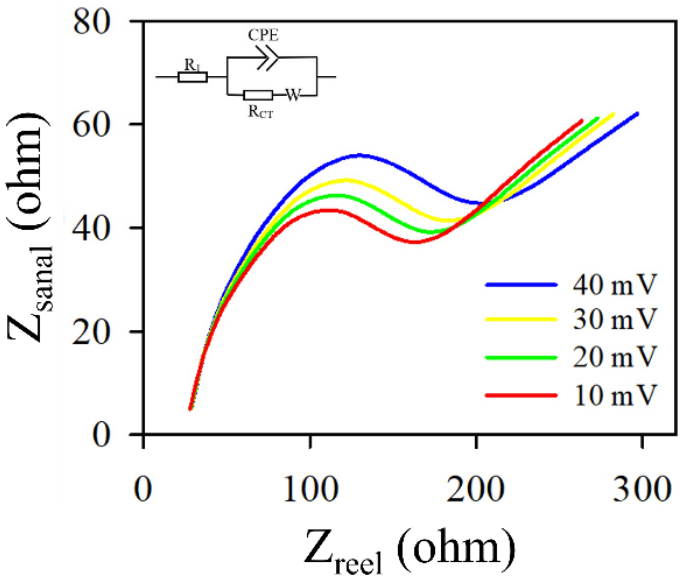
Tersinir reaksiyonlar için geriye dönük potansiyel adımlardan oluşarak elektrot yüzeyinde bulunan analitlerin oksitlenme formuna dönüşüne neden olur. İndirgeme ve oksitleme sırasında aktarılan yük miktarı, akım-zaman (I-t) grafiğinin altındaki alanın entegralini alarak hesaplanabilir. Bu tür tersinir reaksiyonlarda ise yük tersinirliği tanımı uygulanabilir olacaktır.

3.5.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EİS)

Empedans, bir AC devresi kullanılırken bir sinüzoidal elektrik akımının akışına toplam direncin ölçüsü olarak bilinir. Hangi empedansın gerçekte olduğunu anlamak için nasıl ölçüldüğünü açıklamak için Ohm yasası kullanabilir. Ohm yasası hem DC hem de AC devrelerinde doğrudan basit dirençlere (ve iletkenler) için geçerlidir. Bununla birlikte, daha karmaşık AC devrelerinde, ohm kanunu ile tanımlanan akım-voltaj (I-V) ilişkisinin formu I = V/R'den I = V/Z'de değiştirilmelidir. Burada V voltaj, I elde edilen sonuç akım ve R ise dirençtir. Modifiye edilmiş formül için Z parametresi ohm (Ω) cinsinden empedans, ve tamamen bir direnç için Z = R dir. Empedans genellikle R ohmik direnç ve X reaktanstan oluşmakta olup ve Z = R + iX olarak gösterilir. İndüktörler ve kapasitörler gibi devre elemanları, akım akışına karşı frekansa bağlı bir biçimde dirence sahipler ve geçen akım direnci AC frekans değiştikçe artar veya azalabilir. Endüktans veya kapasitansın neden olduğu mevcut akışa karşı direnç reaktans olarak bilinir. Reaktans terimi frekansın bir fonksiyonu nedeniyle empedans ölçümünün (iX) sanal kısmını ifade eder. Genellikle devrede bulunan bir kapasitör için artan frekans ile empedans miktarı azalmaktadır. Bir indüktörde ise frekansın artışı ile empedans değeri artar. Bir dirençte ise uygulanan herhangi bir frekansta aynı empedans değeri bulunur. Kondansatörler veya indüktörler bir AC devresinde rol oynadığında, akım ve voltaj aynı anda pik yapamazlar. Akım ve voltaj arasındakı fark ise derece cinsinden ifade edilir ve faz farkı olarak bilinir.

Kapasitörlerin ve indüktörlerin katkıları fazda farkı grafikte dirençli bileşenlerden 90 derece farklılık gösterir. Endüktif devreler için akım değeri voltaja göre gecikme yaşadığından bu değer pozitif olarak sonuçlanır, ancak kapasitif bir devre için negatif bir faz farkı değerinin bulunmasına yol açmaktadır. Bir direnç faz kaymasına neden olmaz. Kapasitörlerin ve indüktörlerin C-V davranışları 180° faz dışı olduğundan, her iki elemanı kullanarak verilen bir devredeki empedans faz açısı bağımlılığına sahip olacaktır. Empedans Spektroskopisi (ES) kapasitansı veya endüktans özellikleri bir şekilde kimyasal ortamlarına bağlı olan bir dizi devre elemanı için empedans değerlerini ölçerek, malzeme özelliklerinin doğru bir şekilde değerlendirilmesini sağlayabilir. Kullanılan çeşitli elektrot yapıların frekansa bağlı olarak empedansını belirlemek için o elektrotu bir empedans analizor veya Galvanostat/Potansiyostat cihazına bağlayarak ölçülen verileri toplayarak bilinen Bode veya Nyquist grafiklerini çizmek gerekmektedir.

Bode grafiği ölçümü gerçekleştiren frekans aralığına karşı empedans (Z) veya faz açısı değerlerini verir. Nyquist ölçümü ise empedansın sanal değerlerini (Z" veya reaktans) karşı gelen gerçek empedans (Z') değerlerini gösterir (şekil 3.12). Bu ölçüm farklı frekans aralığında yapılabilir. Bu tez çalışmasında EIS testi 0,1 – 1 MHz arasında gerçekleşmiştir.

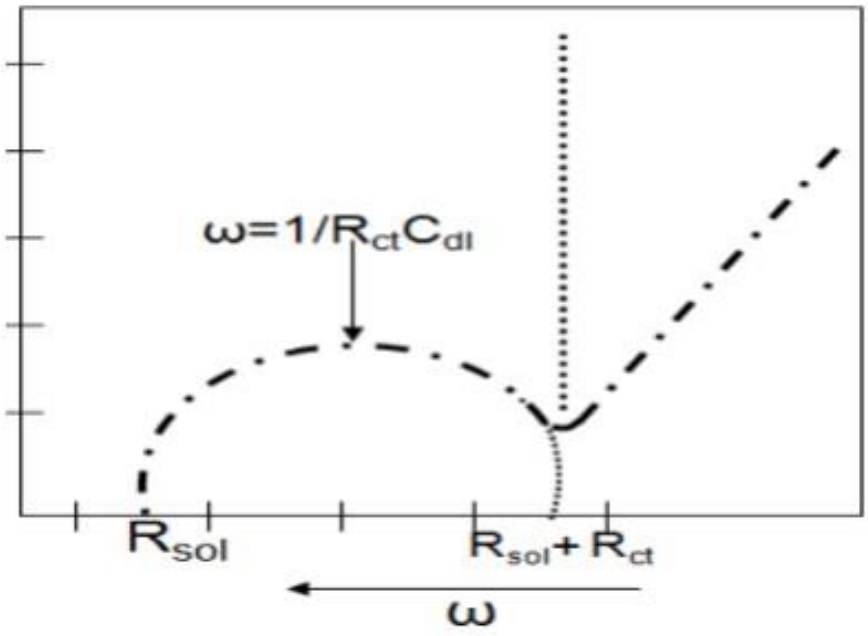


Şekil 3. 12. Tipik bir Nyquist grafiği

Nyquist grafiğinde ise empedans spektrumu farklı bölgelerden oluşmaktadır: bir yarım daire kısmı ve doğrusal bir kısım. Yüksek frekanslarda ortaya çıkan yarı daire ise elektron transfer işlemine karşılık gelen ve düşük frekanslarda belirlenen kısım ise difüzyon

işlemine karşılık gelmektedir. Elektrot yüzeyindeki elektron transfer direnci (R_{ct}), elektrotun arayüz özelliklerini tanımlamak için kullanılabilecek yarım daire çapına eşittir (Yuanbi vd. 2008).

EIS elektrokimyasal reaksiyonların kinetiğini incelemesinde faydalı bir araç sayılır. Redoks reaksiyonları genellikle yük transferi kinetiği ve kütle transferini içerir. Bu iki olayın zamana bağlı daha yavaş gerçekleşmesi, reaksiyon oranını belirler. EIS'teki kütle transferi, kararlı veya denge durumunda difüzyon (konsantrasyon gradyanı) ile sınırlıdır. Şekil 3.13'de bir Nyquist grafiğinde kinetik olarak kontrol edilmiş (yüksek frekanslar) ve kütle olarak kontrollü (düşük frekanslar) bölgeleri belirlemiştir.



Şekil 3. 13. Nyquist grafiğinde kinetik olarak kontrol edilmiş ve kütle olarak kontrollü bölgeler

W_{max} (yarım dairedeki sanal empedansındaki maksimum frekansı), C_{dl} çift kat (double layer) kapasitans, τ zaman sabiti (ömrü çevrimi), I_0 değişim akımı ve K_{et} heterojen oran sabiti gibi faydalı kinetik parametreler aşağıdaki gibi değerlendirilebilir:

$$w_{max} = \frac{1}{R_{ct}C_{dl}} \tag{3.12}$$

$$\tau = R_{ct}C_{dl} \tag{3.13}$$

$$I_0 = \frac{RT}{nF\,R_{ct}} \tag{3.14}$$

$$K_{et} = \frac{I_0}{nF\ A\ C_0} \quad (3.15)$$

verilen denklemlerde $w_{max} = 2\pi f$, R_s çözelti direnci, R_{ct} yük transfer direnci, C_{dl} çift kat kapasitansı, R gaz sabitidir (8,314 J/K mol), F ise Faraday sabiti (96486 C/mol), n transfer olan elektronların sayısı, τ zaman sabiti veya döngü ömrüdür (protonun elektrolit tabakası boyunca bir taraftan diğer tarafa hareket etmesi için gereken süredir), I_0 değişim akımı (sıfır aşırı potansiyelde elektron transferin oran sabiti ile ilişkilidir), C_0 konsantrasyon (mol/cm^3) ve K_{et} ise heterojen oran sabitidir.

3.5.5. Elektrokromik ölçümlerin hesaplanması

Bir elektrokromik malzemenin elektrokromik performansı farklı parametreleri hesaplayarak değerlendirilir. İlk başta kronoamperomtre (CA) ölçümü yaparken şeffaflaşma (T_b) ve renklenme (T_c) sırasındaki geçirgenlik değerleri veya spektrum ölçülür ve geçirgenlik farkı veya optiksel modulasiyon (ΔT%) bu şekilde hesaplanır (Akkurt vd. 2020):

$$\Delta T = T_b - T_c \quad (3.16)$$

Ayrıca, optiksel yoğunluk (ΔOD) ve fototopik kontrast oranı (PCR) aşağıdaki denklemleri kullanarak hesaplanır (Akkurt vd. 2020; Pat vd. 2020):

$$\Delta OD = \ln\left({}^{T_b}/_{T_c}\right) \quad (3.17)$$

$$PCR = T_b/T_c \quad (3.18)$$

Bu denklemden hesaplanan optiksel yoğunluk ve kronokolometre (CC) ölçümden elde edilen maksimum giriş yapan yük miktarı (Q_{in}) kullanarak renklenme verimi (CE) hesaplanır (Şilik vd. 2017; Pat vd. 2020):

$$CE = {}^{\Delta OD}/_{Q_{in}} \quad (3.19)$$

Ek olarak CC ölçümü sonucundan elde edilen maksimum giriş (Q_{in}) veya çıkış (Q_{din}) yapan yük miktarını kullanarak kaplanan katkısız ve katkılı film içerisinde biriken yük miktarı (ΔQ) bu şekilde hesaplanır (Şilik vd. 2017; Akkurt vd. 2020; Pat vd. 2020):

$$\Delta Q = Q_{in} - Q_{din} \tag{3.20}$$

Son olarak kaplanan tüm ince filmlerin tersinirlik özellikleri aşagıdaki denklemi kullanarak hesaplanır (Pat vd. 2020):

$$Tersinirlik = \frac{Q_{din}}{Q_{in}} \tag{3.21}$$

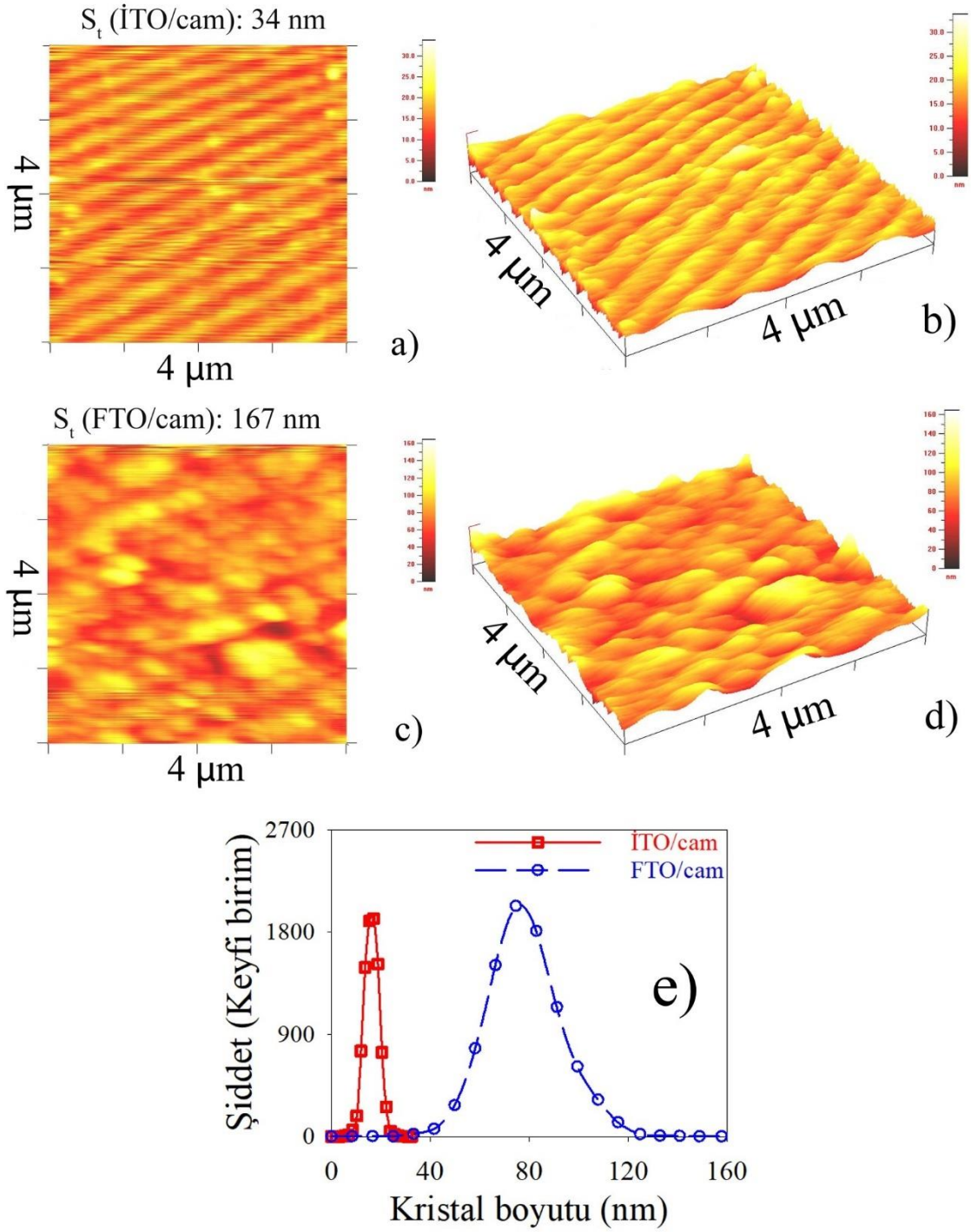
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Yüzeysel Özellikler

BN ince filmlerin yüzeysel özellikleri temassız modda ve oda sıcaklığında yapılmıtır. Ölçüm boyunca tarama hızı sabit tutulmuştur. Bu sonuçlar sırası ile şekil 4.1-4.5'de gösterilmiştir. Kaplanan malzemelerin yüzeysel özellikler üzerindeki katkısı ve etkisini anlamak için sırasıyla alttaşlar (İTO/cam ve FTO/cam), ara katman (BN kaplı İTO/cam, BN kaplı FTO/cam) ve üst katmanları (katkısız TiO_2/BN/İTO/cam, ve ZnO, SnO_2 katkılı TiO_2/BN/FTO/cam) ayrı ayrı verilmiştir.

4.1.1. Alttaşların (İTO/cam ve FTO/cam) Yüzeysel Özellikleri

Bu araştırmada İTO/cam ve FTO/cam katmanların iki ve üç boyutlu yüzeysel ölçümleri 4 µm × 4 µm yüzey alanda 4 Hz tarama hızında yapılmıştır. Bu alttaşların yüzeysel görüntüleri ve yüzeydeki parçacık dağılımları şekil 4.1'da verilmiştir.



Şekil 4. 1. a, b) İTO ve c, d) FTO kaplı cam alttaşların iki, üç boyutlu ve e) kristal boyut görüntüleri

Bu tezde alttaş olarak kullanılan İTO ve FTO kaplı camların yüzeysel parametreleri çizelge 4.1'de verilmiştir.

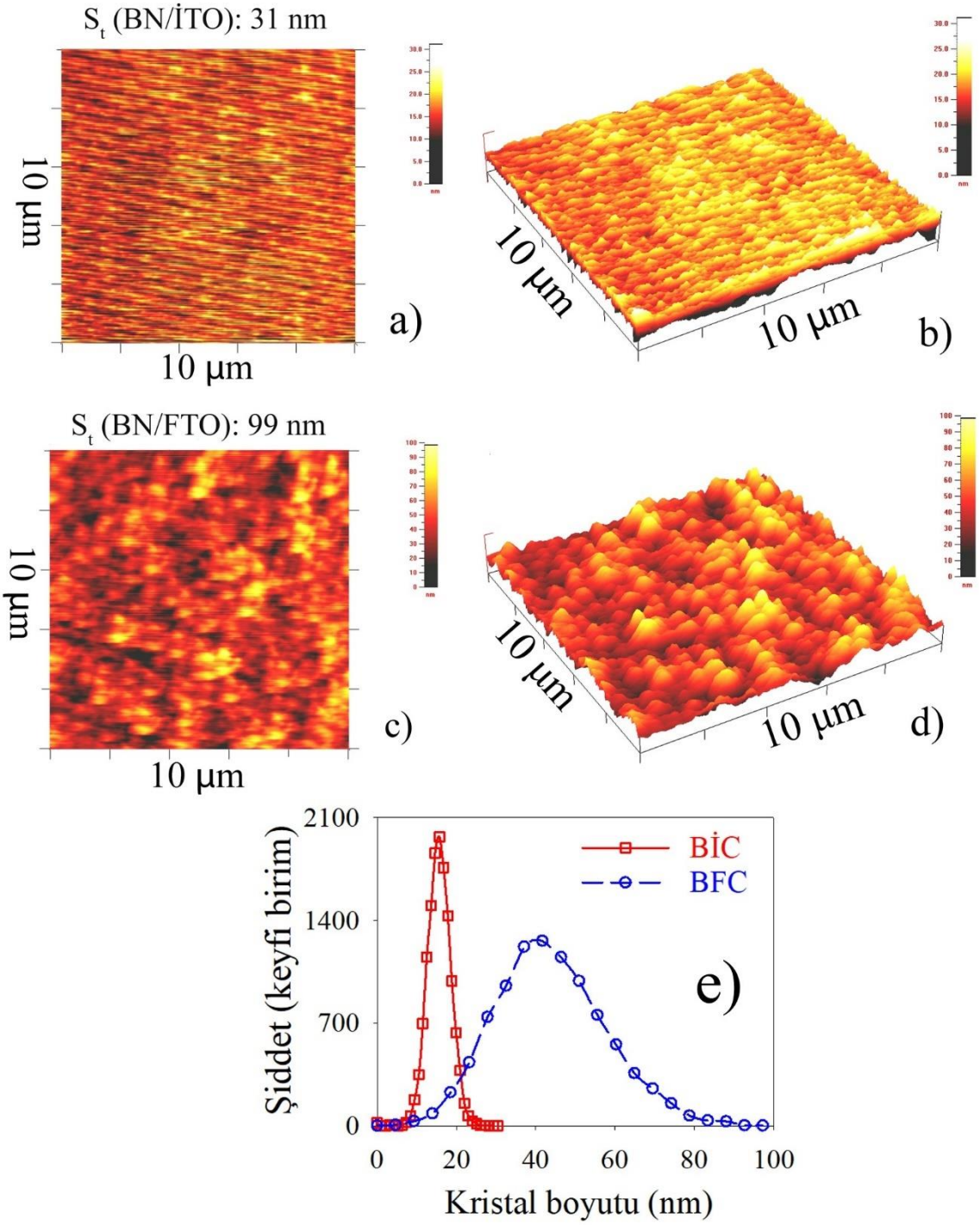
Çizelge 4. 1. Tez çalışmasında kullanılan İTO ve FTO kaplı cam altlıkların AFM cihazı ile ölçülen yüzeysel parametreleri

Malzeme	**Ortalama yükseklik**	**RMS**	**Ssk**	**Skr**	**Pik-çukur**
	nm	nm	-	-	nm
İTO/cam	16	3	0,02	0,42	34
FTO/cam	78	15	0,24	0,51	166

4.1.2. BN Ara Katmanların (BN/İTO/cam ve BN/FTO/cam) Yüzeysel Özellikleri

Bor nitrür ara katmanların iki ve üç boyutlu görünteleri ve yüzeydeki kristal dağılımları şekil 4.2'de verilmiştir. Bu görüntülerden elde edilen önemli yüzeysel parametreleı çizelge 4.2'de listelenmiştir.

Bu ara katmanların İTO/cam ve FTO/cam alttaş üzerine kaplanmış profilleri ve görüntüleri sırasıyla şekil 4.2'de verilmiştir. Yüzeysel ölçümlerde en önemli ve hassas parametre ise RMS pürüzlülük değeridir. Çizelge'de belirlendiği gibi FTO/cam alttaş üzerinde kaplanan BN ara katmanların RMS pürüzlülük değeri daha fazladır. İki ve üç boyutlu görüntülerde İTO üzerinde daha düzgün parçaçık dağılımı gözükmektedir. AFM ölçümden elde edilen histogram dağılım sonuçlara dayanarak kristallerin İTO/cam ve FTO/cam alttaşlar üzerine kaplanan BN ara katmanların maksimum boyutları yaklaşık 15 ve 40 nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 4. 2. BN ince filmlerin a, b) İTO/cam ve c, d) FTO/cam alttaş üzerine iki ve üç boyutlu görüntüleri ve e) yüzey kristal boyutları, BİC: BN/İTO/cam ve BFC: BN/FTO/cam

Yüzeysel ölçümer sayesinde Skewness (Ssk) ve Kurtosis (Skr) gibi diğer önemli parametreler elde edilmiştir. Bu parametreler yüzeyde kristallerin dağılımı simetri veya anti-simetri olduğu hakkında bilgi verirken, Skr ise yüzeyin düzgün ve saf olması ile ilgili bilgi verir. Ssk değerlerine göre İTO/cam alttaş üzerinde kaplanan kristallerin daha simetri

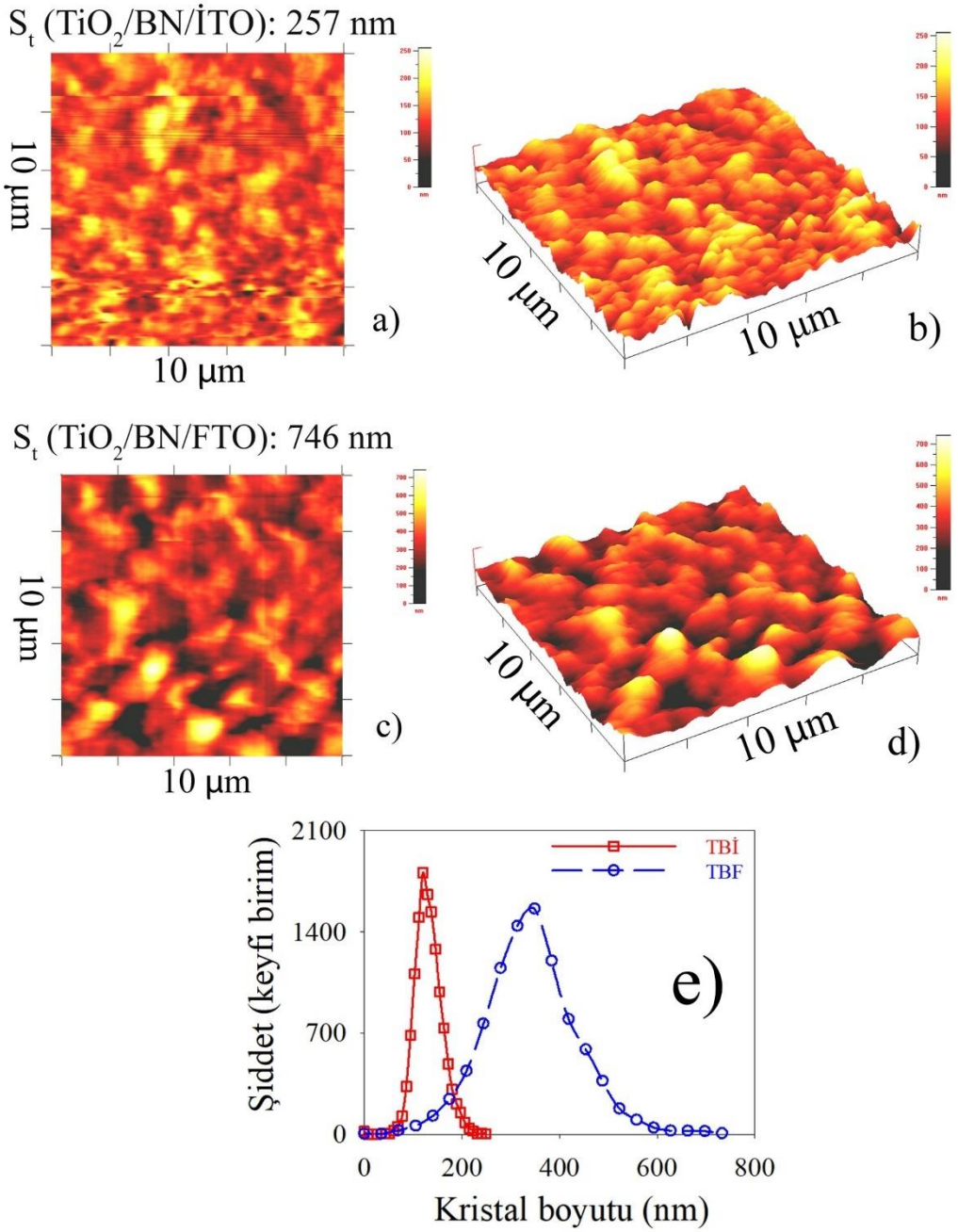
dağılıma sahip olduğu açıktır. Skr değerlerine göre FTO/cam üzerine kaplanan parçacık dağılımı ise daha normal olduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4. 2. Bu çalışmada kullanılan İTO/cam ve FTO/cam altlıklar üzerine kaplanan BN katmanların AFM cihazı ile ölçülen yüzeysel parametreleri

Malzeme	**Ortalama yükseklik**	**RMS**	**Ssk**	**Skr**	**Pik-çukur**
	nm	nm	-	-	nm
BN/İTO/cam	16	3	0,04	0,25	31
BN/FTO/cam	44	14	0,31	-0,02	99

4.1.3. Katkısız TiO_2 (TiO_2/BN/İTO ve TiO_2/BN/FTO) İnce Filmlerin Yüzeysel Özellikleri

Şekil 4.3'de katkısız TiO_2 tabakaların BN/İTO/cam ve BN/FTO/cam alttaşlar üzerine kaplanmış titanyum dioksit ince filmin morfolojisi, iki ve üç-boyutlu görüntüleri verilmiştir. Bu ölçümlerde RMS pürüzlülük değerleri TiO_2/BN/İTO ve TiO_2/BN/FTO katmanlarında sırasıyla 27 ve 93 nm olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde BN/FTO/cam alttaş üzerinde kaplanan katkısız TiO_2 tabakanın RMS pürüzlülük değeri daha yüksektir. İki ve üç boyutlu görüntülerde İTO üzerinde daha küçük kristal dağılımı gözükmektedir. AFM ölçümden elde edilen histogram dağılım sonuçlara dayanarak parçacıkların BN/İTO/cam ve BN/FTO/cam alttaşlar üzerine kaplanan katkısız TiO_2 tabakanın maksimum boyutları yaklaşık 119 ve 342 nm olarak belirlenmiştir. Bu değer BN/İTO/cam örneğinde 15 nm iken TiO_2/BN/İTO/cam numunesinde 119 nm kadar artmıştır. Ayrıca, BN/FTO/cam örneğinde kristal boyutu 40 nm iken TiO_2/BN/FTO/cam 342 nm'ye artmıştır. Yani katkısız TiO_2 katmanın kaplanması yüzeydeki kristal boyutunu sırasıyla 7,9 ve 8,5 kat artırmıştır.



Şekil 4. 3. katkısız TiO_2 tabakaların a, b) BN/İTO/cam ve c, d) BN/FTO/cam alttaşlar üzerindeki iki, üç boyutlu görüntüleri ve e) yüzeysel kristal boyut dağılım, TBİ: TiO_2/BN/İTO/cam ve TBF: TiO_2/BN/FTO/cam

Katkısız TiO_2 tabakanın diğer önemli parametreleri yani Skewness (Ssk) ve Kurtosis (Skr) çizelge 4.3'de listelenmiştir. Ssk değerlerine göre BN/FTO/cam alttaş üzerinde kaplanan TiO_2 kristalleri daha simetri dağılıma sahip iken diğer alttaş üzerine kaplanan TiO_2 kristallerin simetriden daha uzaklaştığı anlaşılmaktadır. Skr değerlerine göre BN/İTO/cam üzerine kaplanan TiO_2 kristal dağılımı daha normal olduğu sonucuna varılmıştır. Ancak

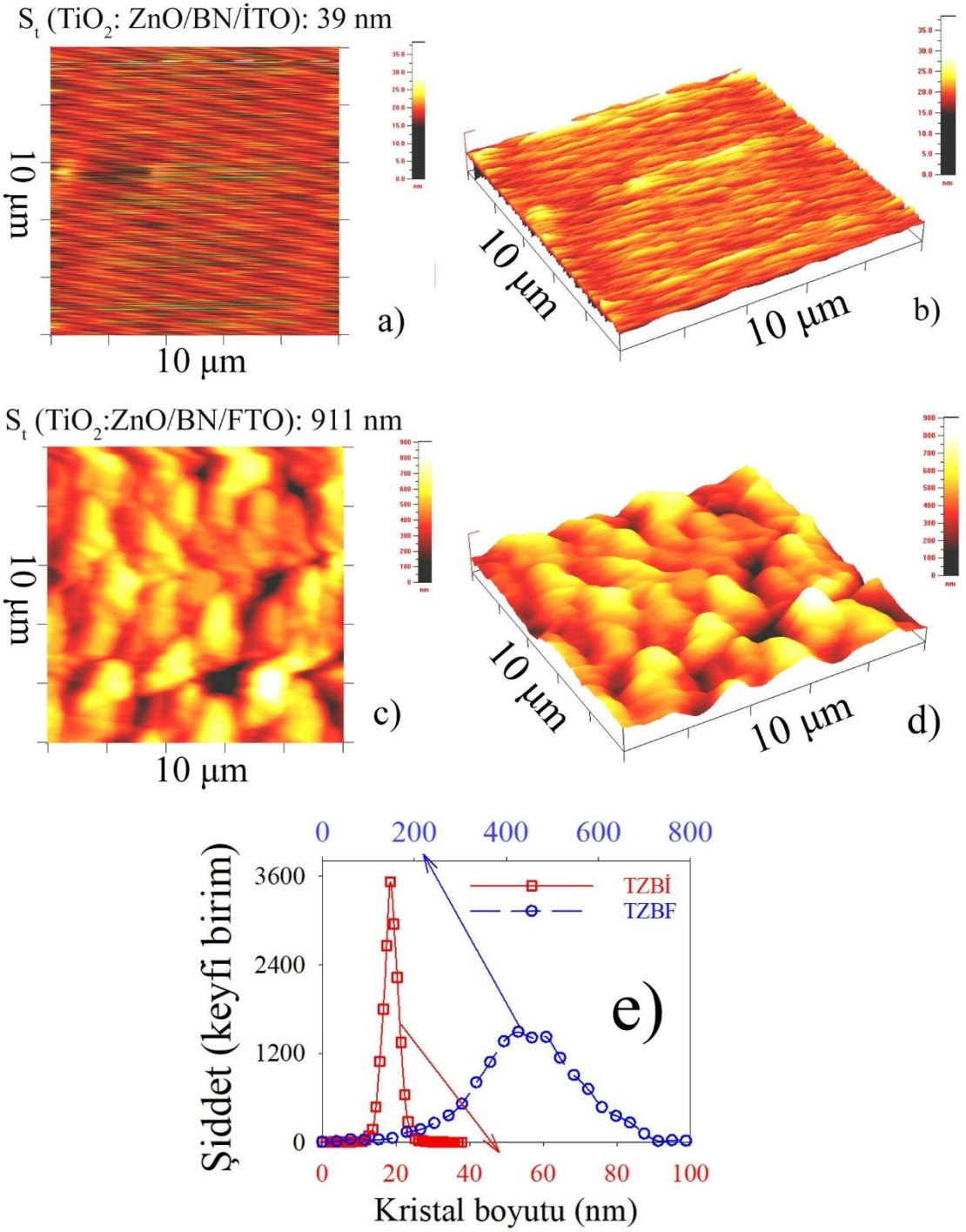
BN/FTO/cam alttaş üzerine kaplanan TiO_2 kristallerin normal dağılımdan daha uzak olduğu açıktır. BN/İTO/cam üzerine depolanan TiO_2 kristallerin RMS pürüzlülük, Ssk, ve S_t değerleri BN/İTO/cam alttaşlara göre sırasıyla yaklaşık 10 kat artmıştır. Ssk ve Skr parametrelerden ise TiO_2 tabakası yüzeyin normal dağılım ve yüzeydeki simetri dağılımın bozulduğunu ortaya koymuştur. Yani bu malzemeyi kullanarak bir yandan yüzeyde daha büyük kristaller büyüterek diğer yandan ise yüzeyin simterisi ve normal dağılımın dışına çıkabiliriz.

Çizelge 4. 3. Bu araştırmada BN/İTO/cam ve BN/FTO/cam altlıklar üzerine kaplanan katkısız TiO_2 katmanların AFM cihazı ile ölçülen yüzeysel parametreleri

Malzeme	**Ortalama yükseklik**	**RMS**	**Ssk**	**Skr**	**Pik-çukur**
	nm	nm	-	-	nm
TiO_2/BN/İTO/cam	132	27	0,38	0,34	257
TiO_2/BN/FTO/cam	342	93	0,24	0,79	746

4.1.4. ZnO Katkılı TiO_2 (TiO_2:ZnO/BN/İTO ve TiO_2:ZnO/BN/FTO) İnce Filmlerin Yüzeysel Özellikleri

Şekil 4.4a) ve b)'de ZnO katkılı TiO_2 (TiO_2:ZnO) tabakaların BN/İTO/cam alttaş üzerine kaplanmış profili ve şekil 4.4c) ve d)'de ise bu tabakanın BN/FTO/cam alttaşlar üzerine iki ve üç boyut görüntüleri verilmiştir. Bu ölçümlerde RMS pürüzlülük değerleri TiO_2:ZnO/BN/İTO ve TiO_2:ZnO/BN/FTO yapılarda sırasıyla 2 ve 117 nm olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlardan BN/FTO/cam alttaş üzerinde kaplanan TiO_2:ZnO tabakanın RMS pürüzlülük değeri çok daha büyüktür. İki ve üç boyutlu görüntülerde İTO üzerinde daha küçük kristal veya parçacık dağılımı gözükmektedir. AFM ölçümden elde edilen histogram dağılım sonuçlara dayanarak parçacıkların BN/İTO/cam ve BN/FTO/cam alttaşlar üzerine kaplanan TiO_2:ZnO tabakanın maksimum boyutları yaklaşık 147 ve 440 nm olarak belirlenmiştir. Bu değer BN/İTO/cam örneğinde 15 nm iken TiO_2:ZnO/BN/İTO/cam numunesinde artış göstererek 147 nm olarak elde edilmiştir. Ayrıca, BN/FTO/cam örneğinde kristal boyutu 40 nm iken TiO_2:ZnO/BN/FTO/cam 440 nm'ye artmıştır. Yani ZnO katkılı TiO_2 malzemesi seçilen alttaşlara göre yüzeyde kristal boyutunu sırasıyla 9,8 ve 11 kat artırmıştır. Katkısız TiO_2 ve ZnO katkılı TiO_2 malzemesinde ise kristal boyutları FTO alttaş üzerinde diğer alttaşa nazeren daha büyüktür.



Şekil 4. 4. ZnO katkılı TiO_2 (TiO_2:ZnO) tabakaların a, b) BN/İTO/cam ve c, d) BN/FTO/cam alttaşlar üzerine profil, iki ve üç boyut görüntüleri ve e) kristal boyut dağılım, TZBİ: TiO_2:ZnO/BN/İTO/cam, TZBF: TiO_2:ZnO/BN/FTO/cam

ZnO katkılı TiO_2 filmlerin farklı yüzeysel parametreleri yani Skewness (Ssk) ve Kurtosis (Skr) çizelge 4.4'de listelenmiştir. Elde edilen Ssk değerlerine göre BN/İTO/cam

alttaş üzerinde kaplanan TiO_2:ZnO kristalleri daha simetri dağılıma sahip iken diğer alttaş üzerine kaplanan TiO_2:ZnO kristallerin simetriden daha uzaklaştığı anlaşılmaktadır. Skr değerlerine göre BN/FTO/cam üzerine kaplanan TiO_2:ZnO parçacıkların dağılımı daha normal olduğu sonucuna varılmıştır. Ancak BN/İTO/cam alttaş üzerine kaplanan ZnO katkılı TiO_2 kristallerin normal dışı dağılım gösterdiği açıktır. BN/İTO/cam üzerine biriken TiO_2:ZnO kristallerin RMS pürüzlülüğü, BN/İTO/cam alttaşlara kıyasla daha azalmıştır. Diğer alttaş üzerine üretilen TiO_2:ZnO ise RMS pürüzlülüğü BN/İTO/cam alttaşlara kıyasla 8,37 kat artmıştır. TiO_2:ZnO/BN/İTO/cam yüzeyinde ise yüzey simetrisi korunmuştur, ancak diğer alttaşta ise yüzey daha anti-simetri özellik göstermiştir. Bu yapıda BN/FTO üzerine biriktirilen TiO_2:ZnO ince filmin daha normal bir dağılım gösterirken diğer alttaş üzerine biriktirilen TiO_2:ZnO parçacıkların tamamen normal dağılımdan uzaklaştığı sonucuna varılmıştır.

Yüzeysel parametreleri göz önünde bulundurarak TiO_2:ZnO malzemesi daha pürüzlü alttaşlar üzerinde daha simetri ve normal dağılım gösterdiği sonucu açıktır. Katkısız TiO_2 ve ZnO katkılı TiO_2 ince filmleri karşılaştırdığımızda ZnO katkısının pürüzlü yüzeylerde çukurların etkili şekilde doldurduğunu, daha simetri ve normal kristal dağılımı sağladığı belirlenmiştir. Diğer yandan bu katkı elementi pürüzsüz alttaşlar üzerinde ise çok simetri ancak daha normal dışı dağılıma neden olabilidiğini açıklamıştır.

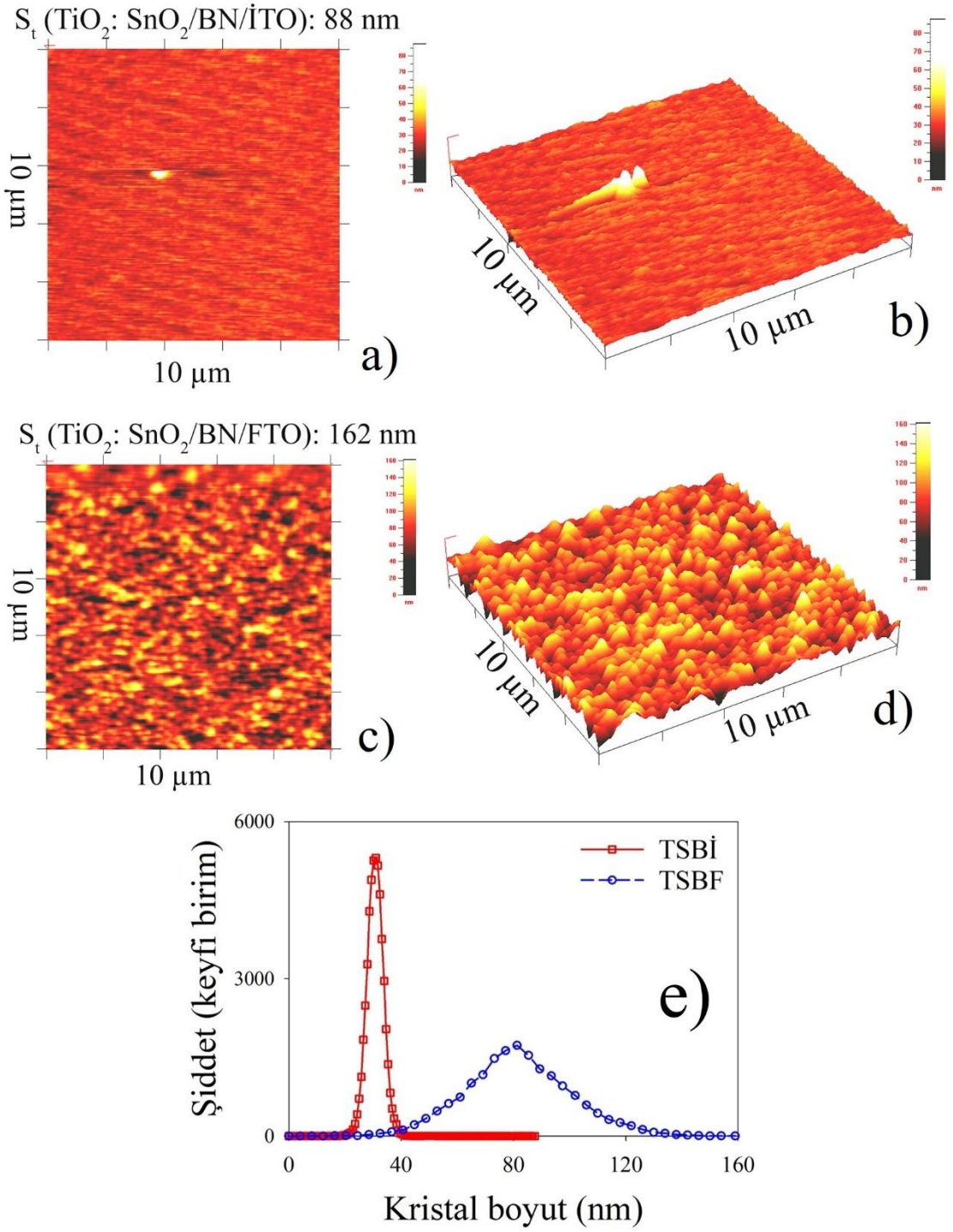
Çizelge 4. 4. Bu araştırmada BN/İTO/cam ve BN/FTO/cam altlıklar üzerine kaplanan ZnO katkılı TiO_2 katmanların AFM cihazı ile ölçülen yüzeysel parametreleri

Malzeme	**Ortalama yükseklik**	**RMS**	**Ssk**	**Skr**	**Pik-çukur**
	nm	nm	-	-	nm
TiO_2:ZnO/BN/İTO/cam	19	2	0,04	2,06	39
TiO_2:ZnO/BN/FTO/cam	449	118	-0,08	0,59	911

4.1.5. SnO_2 Katkılı TiO_2 (TiO_2:SnO_2/BN/İTO ve TiO_2:SnO_2/BN/FTO) İnce Filmlerin Yüzeysel Özellikleri

Şekil 4.5a) ve b)'de SnO_2 katkılı TiO_2 (TiO_2:SnO_2) katmanların BN/İTO/cam alttaş üzerine kaplanmış profili ve şekil 4.5c) ve d)'de ise bu katmanların BN/FTO/cam alttaşlar üzerine iki ve üç boyut görüntüleri verilmiştir. Bu ölçümlerde RMS pürüzlülük değerleri TiO_2:SnO_2/BN/İTO ve TiO_2:SnO_2/BN/FTO yapılarda sırasıyla 3 ve 19 nm olarak elde

edişmiştir. Bu sonuçlardan BN/FTO/cam alttaş üzerinde kaplanan TiO_2:SnO_2 filmin RMS pürüzlülük değeri çok daha büyüktür. İki ve üç boyutlu görüntülerde İTO üzerinde daha küçük kristal veya parçacık dağılımı gözükmektedir. Bu ölçümlerden elde edilen kristal boyutu dağılım sonuçlara göre BN/İTO/cam ve BN/FTO/cam alttaşlar üzerine oluşturulan TiO_2:SnO_2 filmin maksimum boyutları yaklaşık 30 ve 80 nm olarak belirlenmiştir. Bu değer BN/İTO/cam örneğinde 15 nm iken TiO_2:SnO_2/BN/İTO/cam örneğinde artış göstererek 30 nm olarak elde edilmiştir. Ayrıca, BN/FTO/cam örneğinde kristal boyutu 40 nm iken TiO_2: SnO_2/BN/FTO/cam 80 nm'ye artmıştır. Yüzeyde kristal boyutu sonuçlara göre her iki altlık üzerine kaplanan SnO_2 katkılı TiO_2 ince filmde 2 kat artış gözükmektedir. TiO_2:SnO_2 filmdeki yüzey kristal boyutu katkısız TiO_2'den kuçukken, ZnO katkılı TiO_2 filminden daha büyüktür.



Şekil 4. 5. SnO_2 katkılı TiO_2 (TiO_2:SnO_2) filmlerin a, b) BN/İTO/cam ve c, d) BN/FTO/cam alttaşlar üzerineki yüzey profili, iki ve üç boyut görüntüleri ve e) kristal boyut dağılım, TSBİ: TiO_2:SnO_2/BN/İTO/cam, TSBF: TiO_2:SnO_2/BN/FTO/cam

SnO_2 katkılı TiO_2 filmlerin Skewness (Ssk) ve Kurtosis (Skr) gibi önemli yüzeysel parametreleri çizelge 4.5'de listelenmiştir. Elde edilen Ssk değerlerine göre BN/FTO/cam alttaş üzerinde kaplanan TiO_2:SnO_2 kristalleri daha simetri dağılıma sahip iken diğer alttaş

üzerine kaplanan TiO_2:SnO_2 kristallerin simetriden daha uzaklaştığı açıktır. Skr değerlerine göre BN/FTO/cam üzerine kaplanan TiO_2:SnO_2 parçacıkların dağılımı daha normal olduğu açıktır. Ancak BN/İTO/cam alttaş üzerine kaplanan SnO_2 katkılı TiO_2 kristallerin normal dışı dağılım gösterdiği bellidir. BN/İTO/cam üzerine biriken TiO_2:SnO_2 kristallerin RMS pürüzlülüğü, BN/FTO/cam alttaşlara kıyasla daha azdır. TiO_2:SnO_2/BN/İTO/cam yüzeyinde ise yüzey simetrisi korunmuştur, ancak diğer alttaşta ise yüzey daha anti-simetri davranış göstermiştir. Bu yapıda BN/FTO üzerine biriktirilen TiO_2:SnO_2 ince filmin daha normal bir dağılım gösterirken diğer alttaş üzerine biriktirilen TiO_2:SnO_2 parçacıkların tamamen normal dağılımdan uzaklaştığı sonucuna varılmıştır.

Yüzeysel parametreleri göz önünde bulundurarak TiO_2:SnO_2 malzemesi daha pürüzlü ve kristal boyutu büyük olan alttaşlar üzerinde daha simetri ve normal dağılım gösterdiği sonucu açıktır. Katkısız ve ZnO katkılı TiO_2 ince filmler ile karşılaştırdığımızda SnO_2 katkısının pürüzlü yüzeylerde çukurların etkili şekilde doldurduğunu, daha simetri ve normal kristal dağılımı sağladığı belirlenmiştir. Diğer yandan bu katkı elementi pürüzsüz alttaşlar üzerinde ise çok simetri ancak daha normal dışı dağılıma neden olabilidiğini açıklamıştır.

Çizelge 4. 5. Bu araştırmada BN/İTO/cam ve BN/FTO/cam altlıklar üzerine kaplanan SnO_2 katkılı TiO_2 katmanların AFM cihazı ile ölçülen yüzeysel parametreleri

Malzeme	**Ortalama yükseklik**	**RMS**	**Ssk**	**Skr**	**Pik-çukur**
	nm	nm	-	-	nm
TiO_2:SnO_2/BN/İTO/cam	31	3	2,17	32,45	88
TiO_2:SnO_2/BN/FTO/cam	82	19	0,12	0,27	162

4.2. Optiksel Özellikler

İTO/cam ve FTO/cam alttaşlar üzerine kaplanan BN ara katmanlar, ZnO ve SnO_2 kakılı ve katkısız TiO_2 ince filmlerin optiksel özellikleri UV-Vis spektrofotometre ve Filmetriks F20 cihazları kullanarak gerçekleşmiştir. UV-Vis spektrofotometre cihazı yardımı ile ince filmlerin soğurma ve geçirgenlikleri 200–1100 nm dalga boyu aralığında yapılmıştır.

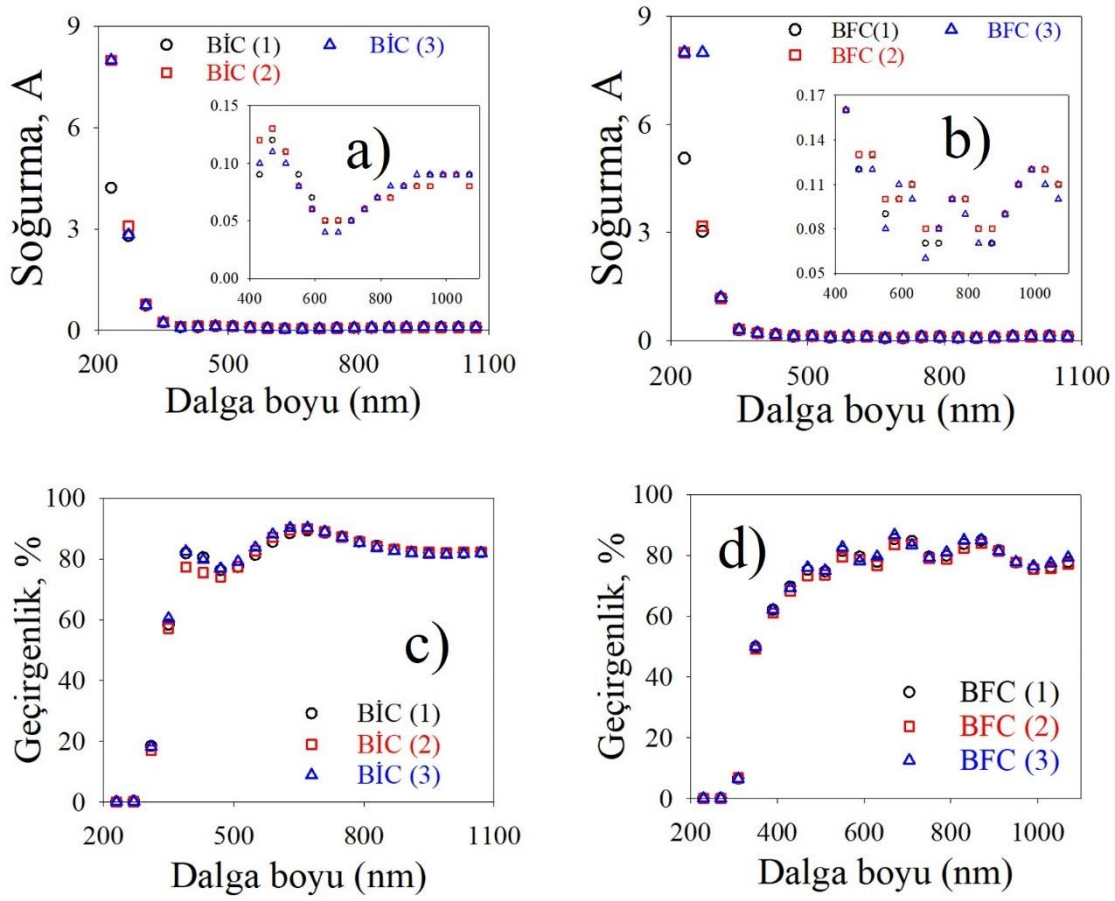
4.2.1. BN İnce Filmlerin Soğurma ve Geçirgenlik Davranışları

TVA tekniği ile üretilen BN ince filmlerin soğurma ve geçirgenlik değerleri 200–1100 nm dalga boyu aralığında incelenmiştir. Bu parametrelerin dalga boyuna karşı optiksel davranışları bu bölümde verilmektedir.

BN ara katmanların soğurma ve geçirgenlik sırası ile İTO/cam ve FTO/cam alttaşlar üzerine şekil 4.6'da çizilmiştir. Biriktirilen ara katmanların soğurma grafikleri arasındaki fark şekil 4.6a ve 4.6b'de verilmiştir. Ara katmanların geçirgenlik parametrelerinin karşılaştırması şekil 4.6c ve 4.6d'da çizilmiştir. Bu araştırmada toplam 6 örnek seçilmiştir. 3 örnek İTO/cam olarak ve 3 örnek ise FTO/cam alttaşları olarak belirlenmiştir. (1), (2) ve (3) olarak kodlanan tüm numunelerin üzerine ilk başta BN ara katmanları kaplanmıştır. Daha sonra (1) ile kodlanan İTO ve FTO alttaşları üzerine katkısız TiO_2, (2) ile kodlanan İTO ve FTO alttaşları üzerine ZnO katkılı TiO_2, ve (3) ile kodlanan İTO ve FTO alttaşları üzerine SnO_2 katkılı TiO_2 ince filmleri TVA tekniği ile kaplanacaktır.

Şekil 4.6a'da İTO/cam alttaşlar üzerine BN ara katmanların soğurma eğrileri 200–1100 nm dalga boyu aralığında çizilmiştir. Bu şekilde 200–400 nm aralığında (3) ve (2) kodlu yapılar daha yüksek soğurma göstermektedir. En dşük soğurma ise (1) kodlu BN/İTO/cam'da gözükmektedir. Büyütülmüş soğurma-dalgaboyu spektrumunda ise (400–1100 nm aralığı) her üç BN/İTO/cam yapıda dalgalanma gözükmektedir.

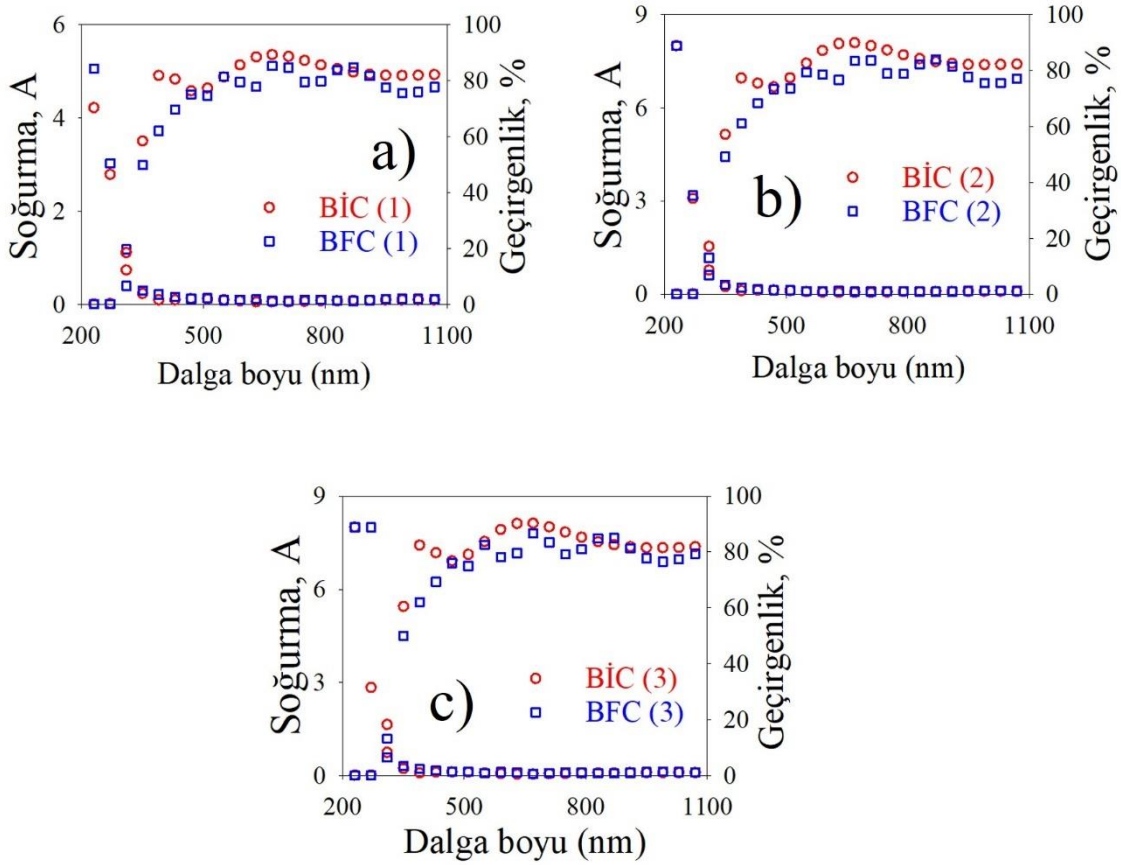
Şekil 4.6b'de ise FTO/cam alttaşlar üzerine BN ara katmanların soğurma davranışları 200–1100 nm dalgaboyu aralığında çizilmiştir. Bu şekilde 200–400 nm dalgaboyu aralığında sırasıyla (3), (2) ve (1) kodlu yapılar daha yüksek soğurma göstermektedir. 400–1100 nm dalgaboyu aralığında büyütülmüş soğurma-dalgaboyu spektrumunda her üç BN/FTO/cam yapıda BN/İTO/cam yapısına göre daha fazla dalgalanma gözükmektedir.



Şekil 4. 6. BN ara katmanların İTO ve FTO üzerindeki a, b) soğurma ve c, d) geçirgenlik gibi optiksel özellikleri, BİC: BN/İTO/cam ve BFC: BN/FTO/cam, (1) kodlu film üzerine katkısız TiO_2, (2) kodlu örnekler üzerine ZnO katkılı TiO_2 ve (3) kodlu örnekler üzerine SnO_2 katkılı TiO_2 ince filmer kaplanacaktır

Şekil 4.6c'de İTO/cam alttaşlar üzerine BN ara katmanların geçirgenlik spektrumu 200–1100 nm dalga boyu aralığında çizilmiştir. Bu şekilde 200–400 nm dalga boyu aralığında her üç kodlu yapılar aynı davranış göstermektedir. Bu dalga boyu aralığında ani bir artış gözükmektedir. Her üç kodlu cam destekli BN/İTO yapısı 400–1100 nm aralığında dalgalanma göstermişlerdir.

Şekil 4.6d'de ise FTO/cam alttaşlar üzerine BN ara katmanların geçirgenlik spektrumu 200–1100 nm dalga boyu aralığında verilmiştir. Bu şekilde 200–400 nm dalga boyu aralığında BN/İTO/cam örneklere benzer şekilde her üç kodlu yapılar aynı davranışı göstermişlerdir. 400–1100 nm dalga boyu aralığında her üç BN/FTO/cam yapıda BN/İTO/cam yapısına göre daha fazla dalgalanma mevcuttur. Aslında bu dalgalanmaların nedeni ise FTO malzemesinde kristal boyutlarının İTO'ya kıyasla daha büyük olmasıdır.



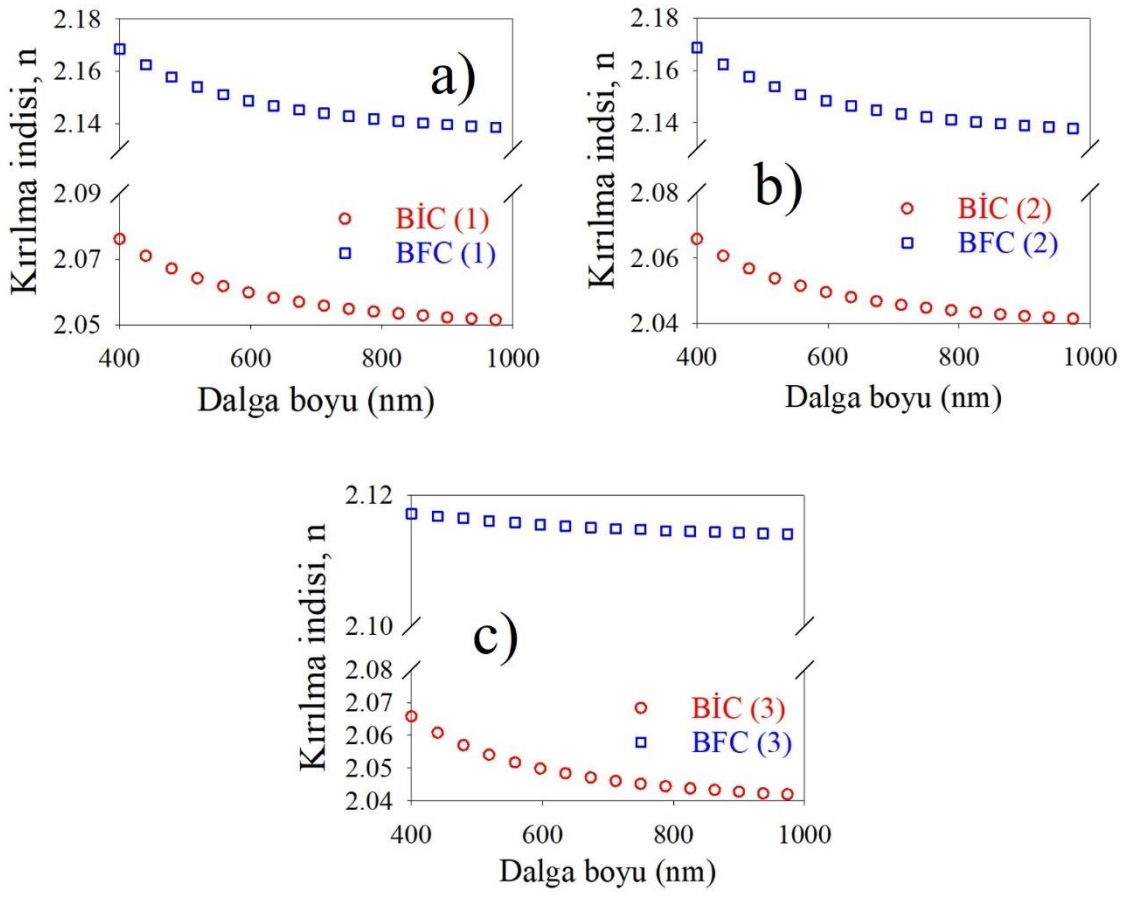
Şekil 4. 7. BN ince filmlerin İTO/cam ve FTO/cam üzerindeki soğurma ve geçirgenlik gibi optiksel spektrumların karşılaştırması, BİC: BN/İTO/cam ve BFC: BN/FTO/cam, (1) kodlu film üzerine katkısız TiO_2, (2) kodlu örnekler üzerine ZnO katkılı TiO_2 ve (3) kodlu örnekler üzerine SnO_2 katkılı TiO_2 ince filmer kaplanacaktır

Şekil 4.7 a, b ve 4.7c'de seçilen 6 cam destekli İTO ve FTO iletken tabaka örnekleri üzerine kaplanan BN ara katmanların soğurma ve geçirgenlikleri her koda ayrı ayrı yapılmıştır. Şekilden anlaşıldığı kadarıyla her üç kodlu örnekte geçirgenlik eğrileri FTO/cam alttaşlar üzerinde İTO/cam alttaşa göre daha fazla dalgalanma göstermiştir. Birinci kodlu örnekte tüm dalga boyu aralığında BN/İTO/cam ve BN/FTO/cam yapılarında ise ortalama soğurma değerleri 0,58 ve 0,79 olarak hesaplanmıştır. Ancak görünür dalga boyu (380–700 nm) aralığında ise ortalama soğurma aynı yapılar için 0,08 ve 0,12 olarak bulunmuştur. Aynı numunelerde aynı yapı sıralamasına göre verilen dalga boyu aralığında ortalama geçirgenlik değerleri 70% ve 65% olarak ve görünür aralıkta ise 83% ve 77% olarak bulunmuştur.

İkinci kodlu örnekte tüm dalga boyu aralığında BN/İTO/cam ve BN/FTO/cam yapılarında ise ortalama soğurma değerleri 0,63 ve 0,72 olarak hesaplanmıştır. Ancak görünür bolge dalga boyunda (380–700 nm aralıkta) ortalama soğurma bu yapılar için 0,09

ve 0,13 olarak bulunmuştur. Aynı yapılarda aynı sıralamaya göre verilen dalga boyu aralığında ortalama geçirgenlik değerleri 70% ve 65% olarak, görünür bölgede ise 82% ve 75% olarak ölçülmuştur.

Üçüncü kodlu örnekte 200–1100 nm dalga boyu aralığında ortalama soğurma değerleri BN/İTO/cam ve BN/FTO/cam yapılarında 0,70 ve 0,85 olarak bulunmuştur. Ancak görünür dalga boyu (380–700 nm) aralığında ortalama soğurma 0,08 ve 0,12 olarak elde edilmiştir. Bu yapılarda aynı sıralamaya göre ölçulen dalga boyu aralığında ortalama geçirgenlik değerleri 70% ve 66% ve görünür aralıkta ise 0,84 ve 0,77'tir. Her üç örnekte elde edilen geçirgenlik değeri ise M. Yi ve arkadaşları (Yi vd. 2022) tarafından rapor edilen miktardan daha büyüktür.

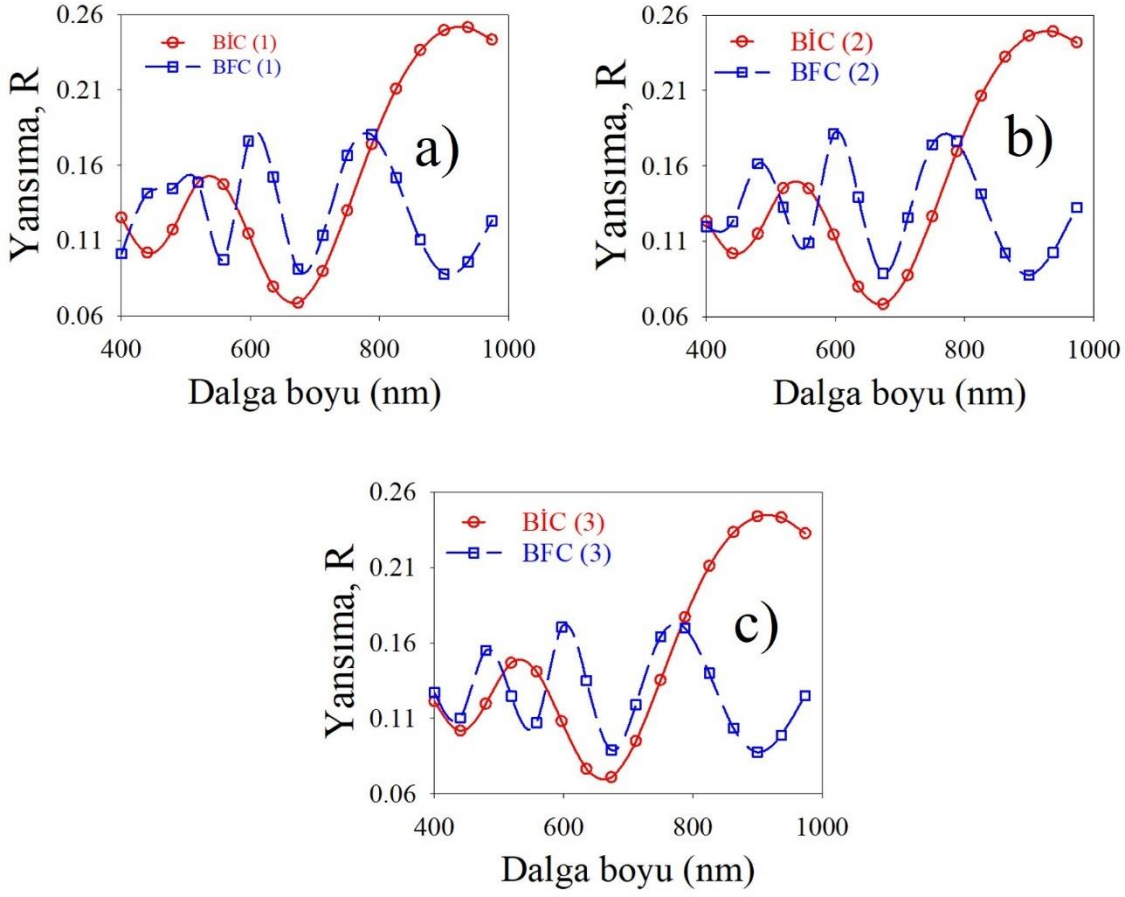


Şekil 4. 8. BN tabakalrının İTO ve FTO kaplı cam altlıkların üzerindeki n (λ) eğrileri BİC: BN/İTO/cam ve BFC: BN/FTO/cam, (1) kodlu film üzerine katkısız TiO_2, (2) kodlu örnekler üzerine ZnO katkılı TiO_2 ve (3) kodlu örnekler üzerine SnO_2 katkılı TiO_2 ince filmer kaplanacaktır

Şekil 4.8'de İTO/cam ve FTO/cam alttaşlar üzerine BN ara katman ince filmlerin kırılma indisleri çizilmiştir. FTO/cam üzerine biriktirilen BN ara katmanların daha yüksek

kırılma indislerine sahip olduğu açıktır. Her iki alttaş üzerine kaplanan ara katmanların kırılma indisleri dalga boyu artışı ile azalmıştır.

Şekil 4.9'de İTO/cam ve FTO/cam alttaşlar üzerine BN ara katman ince filmlerin yansıma eğrileri hazırlanan örnekerin kodlarına göre sıralanmıştır. Bu sonuçlara göre İTO/cam üzerine biriktirilen BN ara katmanların yanısma değerleri maksimum miktarlardadır. Her iki alttaş ve her üç örnekte ise BN ara katmanların kaplanması yanısma değerlerinde dalgalanmaya neden olmuştur. Tüm dalga boyu spektrumunda yapılan dalganlanma sayısı FTO/cam alttaş üzerindeki BN ince filmde diğer alttaşa göre daha fazladır. Her 6 örnekte ise yanısma değerleri 0,06 ve 0,26 arasında değiştiği açıktır.



Şekil 4. 9. BN katmanların İTO ve FTO kaplı cam altlıkların üzerindeki R (λ) eğrileri BİC: BN/İTO/cam ve BFC: BN/FTO/cam, (1) kodlu film üzerine katkısız TiO_2, (2) kodlu örnekler üzerine ZnO katkılı TiO_2 ve (3) kodlu örnekler üzerine SnO_2 katkılı TiO_2 ince filmer kaplanacaktır

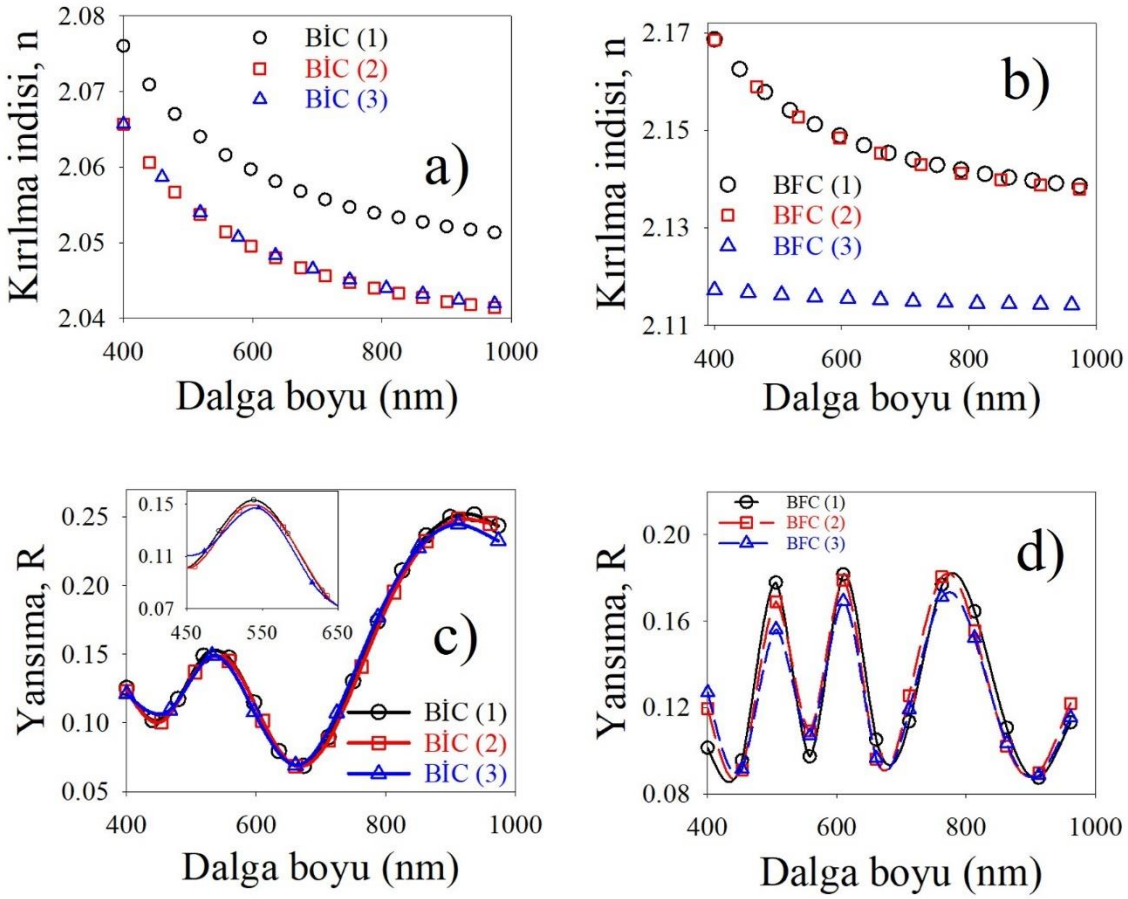
Şekil 4.10'de BN ara katman ince filmlerin kırılma indisleri ve yansıma parametrelerinin dalga boyuna karşı karşılaştırmalı grafikleri verilmiştir. Şekil 4.10a'da sadece İTO/cam alttaş üzerine biriktirilen BN ince filmlerin kırılma indisleri gösterilmiştir.

Bu şekilde, (2) ve (3) kodlu örneklerde kırılma indisi eğrileri tamamen benzerdir, ancak (1) kodlu yapı ise diğer numunelere kıyasla daha yüksek kırılma indisi sergilemektedir. Her üç örnekte ise dalga boyu artışına karşın kırılma indisi azalmıştır. Bu eğriler dalga boyu ve kırılma indisi arasında ters ilişik olduğunu açıklamaktadır.

Şekil 4.10b'de sadece FTO/cam alttaş üzerine kaplanan BN ince filmlerin kırılma indisleri verilmiştir. Bu şekilde (1) ve (2) kodlu örneklerde kırılma indisi eğrileri tamamen aynıdır, ancak (3) kodlu yapı diğer numunelere kıyasla daha düşük kırılma indisi sergilemiştir. Her üç örnekte ise dalga boyuna karşın kırılma indisi azalmaktadır. (3) kodlu yapıda diğer ince filmlere göre n (λ) eğrilerinin düşüşü daha az eğim ile gerçekleşmiştir.

Bu tez sürecince birinci, ikinci ve üçüncü kodlu İTO/cam alttaşlar üzerine biriktirilen BN ara katman ince filmlerin ortalama kırılma indisleri tüm ve görünür dalga boyu spektrumunda sırasıyla 2,06, 2,05, ve 2,05 olarak hesaplanmıştır. Her üç İTO/cam alttaşlar üzerine biriktirilen BN ince filmlerin ortalama yansıma parametresi tüm ve görünür dalga boyu spektrumunda sırasıyla 0,16 ve 0,11 olarak hesaplanmıştır.

Bu araştırmada FTO/cam alttaşlar üzerine birinci, ikinci ve üçüncü kodlu alttaşlarda biriktirilen BN ince filmlerin ortalama kırılma indisleri tüm dalga boyu spektrumunda sırasıyla 2,15, 2,15, ve 2,11 olarak hesaplanmıştır. Bu örneklerin görünür dalga boyu aralığındaki ortalama kırılma indisleri tüm dalga boyu aralığındaki değerler ile aynıdır. Her üç FTO/cam alttaşlar üzerine oluşan BN ince filmlerin ortalama yansıma parametresi tüm ve görünür dalga boyu spektrumunda 0,13 olarak hesaplanmıştır. Yansıma değerlerin tüm ve görünür dalga boyu aralıkta benzerdir. Bu araştırmada boron nitrür ince filmleri için elde edilen ortalama kıırlma indisi M. schubert (n = 2,1) (Schubert vd. 1997), N. P. Blascetta (n = 2,2) (Palombo Blascetta vd. 2020), ve S. Angizi (n = 2,1) ve arkadaşları (Angizi vd. 2022) tarafından raporlanan değerler ile uyum içerisindedir.



Şekil 4. 10. BN ara katmanların İTO/cam ve FTO/cam alttaşlar üzerindeki R (λ) ve n (λ) karşılaştırması, BİC: BN/İTO/cam ve BFC: BN/FTO/cam, (1) kodlu film üzerine katkısız TiO_2, (2) kodlu örnekler üzerine ZnO katkılı TiO_2 ve (3) kodlu örnekler üzerine SnO_2 katkılı TiO_2 ince filmer kaplanacaktır

Şekil 4.10c'de sadece İTO/cam alttaş üzerine kaplanan BN ince filmlerin yansıma eğrileri verilmiştir. Bu şekilde kırılma indislerden farklı olarak her üç kodlu örneklerde yansıma eğrileri çok az bir fark ile tamamen uyuşmaktadır. İTO/cam alttaşlarda ise her üç örnekte dalga boyuna karşın dalgalanma gözükmektedir. İTO/cam alttaş üzerine kaplanan BN ince filmlerin her üç kodlu yapıda yansıma değerleri 0,05 ile 0,26 arasında değişmektedir.

Şekil 4.10d'de sadece FTO/cam alttaş üzerine BN ince filmlerin yansıma davranışları çizilmiştir. Bu şekilde her üç kodlu örneklerde yansıma eğrileri yaklaşık olarak benzer değerlere sahiplerdir. Ancak en yüksek yanısma değerleri FTO/cam alttaşları üzerinde sırasıyla (1), (2) ve (3) kodlu BN ince filmleri olarak bulunmuştur. Bu alttaşlarda ise her üç numunede dalga boyuna karşın İTO/cam alttaşa göre daha fazla dalgalanma gözükmektedir. Bunun asıl nedeni ise FTO filmin diğer filme göre daha büyük tanelere sahip olduğundan

kaynaklanmaktadır. FTO/cam alttaş üzerine kaplanan BN ara katman ince filmlerin her üç kodlu yapıda ise yansıma değerleri 0,08 ile 0,19 arasında değişmektedir.

4.2.2. Katkısız ve Katkılı TiO_2/BN İnce Filmlerin Soğurma ve Geçirgenlik Davranışları

Bu tez araştırmasının son aşamasında TVA tekniği kullanarak katkılı (ZnO ve SnO_2) ve katkısız TiO_2 ince filmleri BN ara katman ince filmleri üzerine büyülmüştür. Bu yapının soğurma ve geçirgenlik spektrumları dalgaboyuna karşı (200–1100 nm aralığında) ölçülmüştür. Bu spektrumlar şekil 4.11 – 4.12'de verilmiştir.

BN/İTO ve BN/FTO (kod (1) ile belirtilen örnekler seçilmiştir) alttaşlar üzerine kaplanan katkısız ve katkılı TiO_2 ince filmlerin soğurma ve geçirgenlikleri şekil 4.11'de çizilmiştir. Ayrıca üretilen katkılı ve katkısız TiO_2 örneklerin spektrumları kullanılan alttaş ve hazırlanan katkı malzemeye bağlı olarak karşılaştırma şeklinde 4.11'de verilmiştir.

Birinci kod örnekte ise BN/İTO alttaş üzerine titanyum dioksit kaplandıktan sonra ortalama geçirgenlik değeri tüm spektrumda (200–1100 nm) ve görünür (400–700 nm) aralıkta sırasıyla 63% ve 75%, BN/FTO alttaş üzerine ise 27% ve 26% olarak hesaplanmıştır (çizelge 4.6). Aynı şekilde BN/İTO alttaş üzerine üretilen TiO_2 ince filmlerin ortalama soğurma değerleri ölçülen ve görünür dalgaboyu aralığında sırasıyla 0,64 ve 0,12 ve BN/FTO alttaşlar üzerinde ise 1,17 ve 0,59 olarak elde edilmiştir (şekil 4.11a ve d). Bu araştırmada hesaplanan ortalama geçirgenlik değeri A. Chanda (= 84%) (Chanda vd. 2021), ve M. Rasheed'in (= 81%) (Rasheed ve Barillé 2017) rapor ettiği değerlerden daha düşüktür.

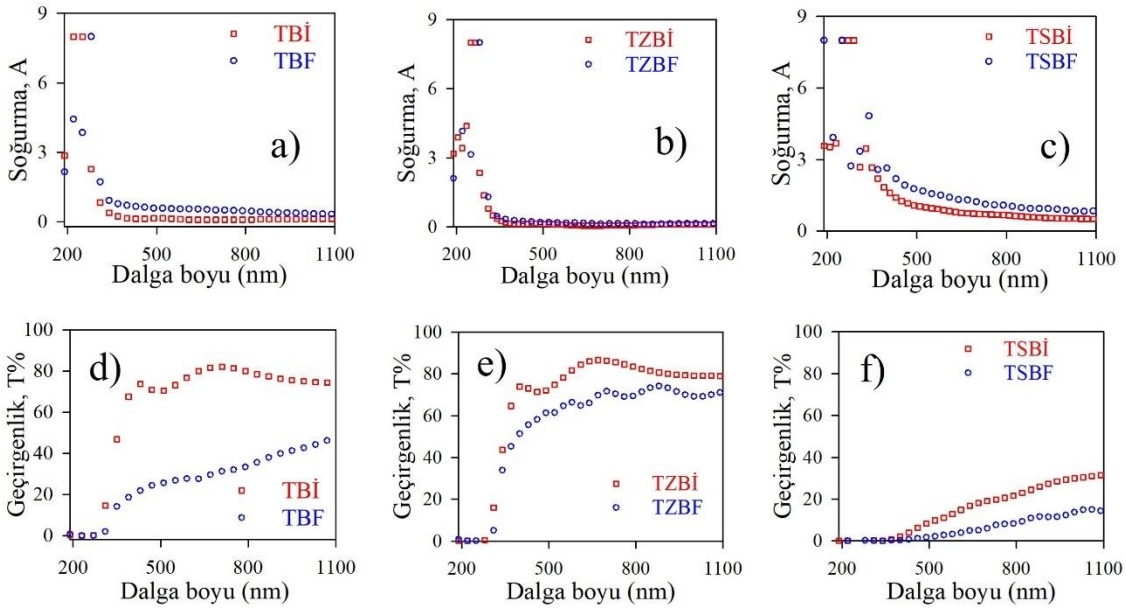
TiO_2/BN/İTO (TBİ) ince filmlerin ortalama soğurma değerleri BN/İTO ile karşılaştırınca tüm spektrum ve görünür aralıkta bu değerlerin artması açıktır. Ancak ortalama geçirgenlik değerleri bu yapı için her iki aralıkta düşmüştür. TiO_2/BN/FTO (TBF) ince filmlerde ortalama soğurma değerleri BN/FTO kıyasla artmıştır. Bu artış görünür bölgede yaklaşık 5 kattır. Bu örneklerde ortalama geçirgenlik değerleri aynı yapı için her iki aralıkta daha çok azalma göstermiştir.

Çizelge 4. 6. TVA yöntemi ile üretilen katkısız ve katkılı TiO_2, ve BN ara katmanların tüm ve görünür spektrum aralıktakı ortalama soğurma ve geçirgenlik değerleri

Örnek	**Ortalama Geçirgenlik %**		**Ortalama Soğurma**	
	200–1100 nm	400–700 nm	200–1100 nm	400–700 Nm

TiO_2/BN/İTO (TBİ)	64	75	0,64	0,12
TiO_2/BN/FTO (TBF)	27	26	1,17	0,59
TiO_2:ZnO/BN/İTO (TZBİ)	67	79	0,67	0,10
TiO_2:ZnO-BN-2-FTO (TZBF)	56	63	0,86	0,20
TiO_2:SnO_2/BN/İTO (TSBİ)	15	11	1,71	1,01
TiO_2:SnO_2/BN/FTO (TSBF)	6	3	2,23	1,65
BN/İTO/cam (1)	70	83	0,58	0,08
BN/FTO/cam (1)	65	78	0,79	0,11
BN/İTO/cam (2)	70	83	0,63	0,09
BN/FTO/cam (2)	65	76	0,72	0,12
BN/İTO/cam (3)	71	84	0,70	0,08
BN/FTO/cam (3)	66	78	0,85	0,11

BN/İTO ve BN/FTO (kod (2) ile belirtilen örnekler seçilmiştir) alttaşlar üzerine kaplanan ZnO katkılı TiO_2 (TiO_2:ZnO) ince filmlerin soğurma ve geçirgenlik dalga boyuna karşı şekil 4.11b ve 4.11e'de çizilmiştir. Ayrıca üretilen TiO_2:ZnO örneklerin seçilen alttaşlar özelliklerine bağlı olarak soğurma ve geçirgenlik davranışları şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4. 11. a, d) Katkısız, b, e) ZnO ve c, f) SnO_2 katkılı TiO_2 incce filmlerin soğurma ve geçirgenlik gibi önemli optiksel spektrumların dalgaboyuna karşı eğrileri

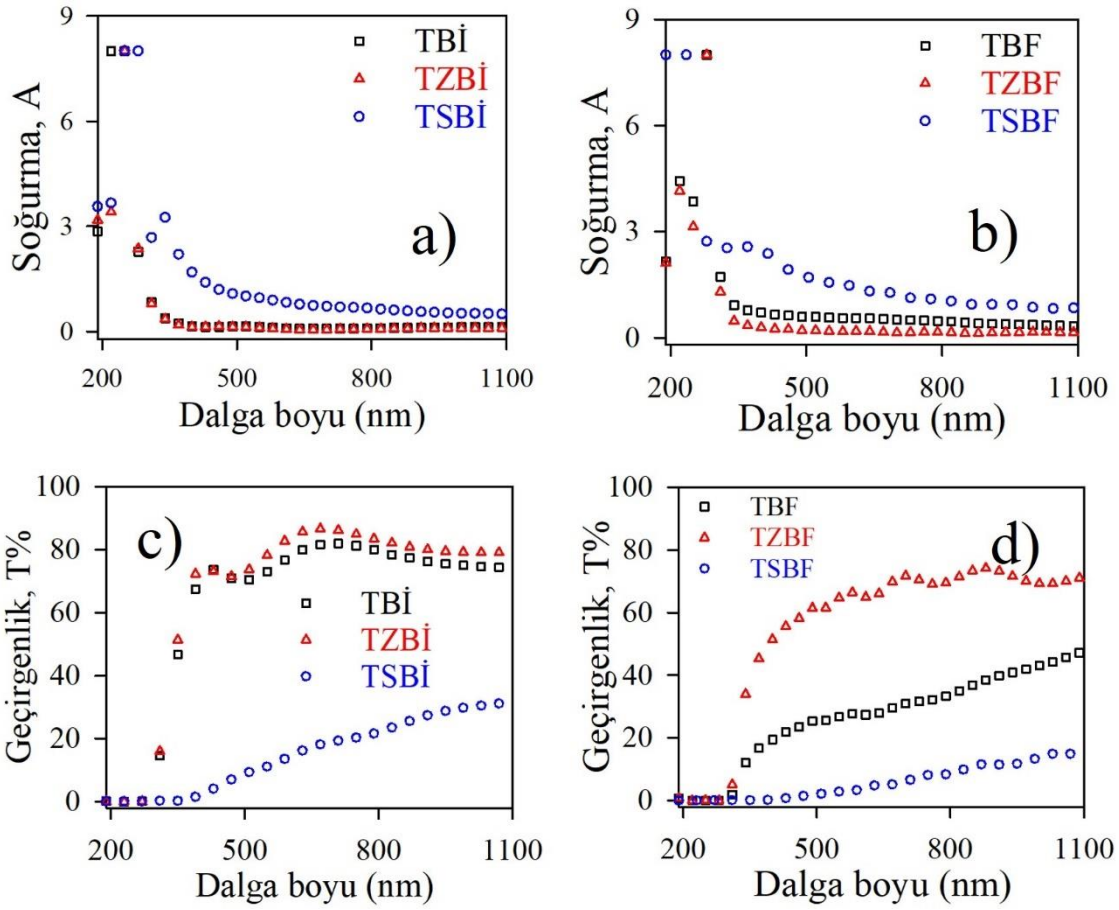
Bu örnekte ise BN/İTO alttaş üzerine çinko oksit katkılı titanyum dioksit kaplandıktan sonra ortalama geçirgenlik değeri tüm spektrumda (200–1100 nm) ve görünür (400–700 nm) aralıkta sırasıyla 67% ve 79% ve BN/FTO alttaş üzerine ise 56% ve 63% olarak hesaplanmıştır. Aynı şekilde BN/İTO alttaş üzerine üretilen TiO_2:ZnO ince filmlerin ortalama soğurma değerleri ölçülen ve görünür dalgaboyu aralığında sırasıyla 0,67 ve 0,10 ve BN/FTO alttaşlar üzerinde ise 0,86 ve 0,20 olarak elde edilmiştir (şekil 4.11b ve 4.11e).

TiO_2:ZnO/BN/İTO (TZBİ) ince filmlerin ortalama soğurma değerleri BN/İTO ile karşılaştırınca tüm spektrum ve görünür aralıkta artmıştır. Ancak ortalama geçirgenlik değerleri bu yapı için her iki aralıkta düşmüştür. TiO_2:ZnO/BN/FTO (TZBF) ince filmlerde ortalama soğurma değerleri BN/FTO kıyasla artmıştır. Bu örneklerde ortalama geçirgenlik değerleri aynı yapı için her iki aralıkta azalma göstermiştir. Optiksel olarak ölçülen soğurma ve geçirgenlik parametereleri değişikliği her iki örnek için çok azdır.

BN/İTO ve BN/FTO (kod (3) ile belirtilen örnekler seçilmiştir) alttaşlar üzerine kaplanan SnO_2 katkılı TiO_2 (TiO_2:SnO_2) ince filmlerin soğurma ve geçirgenlikleri dalgaboyuna karşı şekil 4.11c ve 4.11f'de çizilmiştir. Ayrıca üretilen TiO_2:SnO_2 örneklerin seçilen alttaşlar özelliklerine bağlı olarak soğurma ve geçirgenlik davranışları şekil 4.12'de verilmiştir.

Bu örnekte BN/İTO alttaş üzerine kalay dioksit katkılı titanyum dioksit kaplandıktan sonra ortalama geçirgenlik değeri tüm spektrumda (200–1100 nm) ve görünür (400–700 nm) aralıkta sırasıyla 15% ve 11% ve BN/FTO alttaş üzerine ise 6% ve 3% olarak hesaplanmıştır. Aynı şekilde BN/İTO alttaş üzerine üretilen TiO_2:SnO_2 ince filmlerin ortalama soğurma değerleri ölçülen ve görünür dalgaboyu aralığında sırasıyla 1,71 ve 1,01 ve BN/FTO alttaşlar üzerinde ise 2,23 ve 1,65 olarak elde edilmiştir.

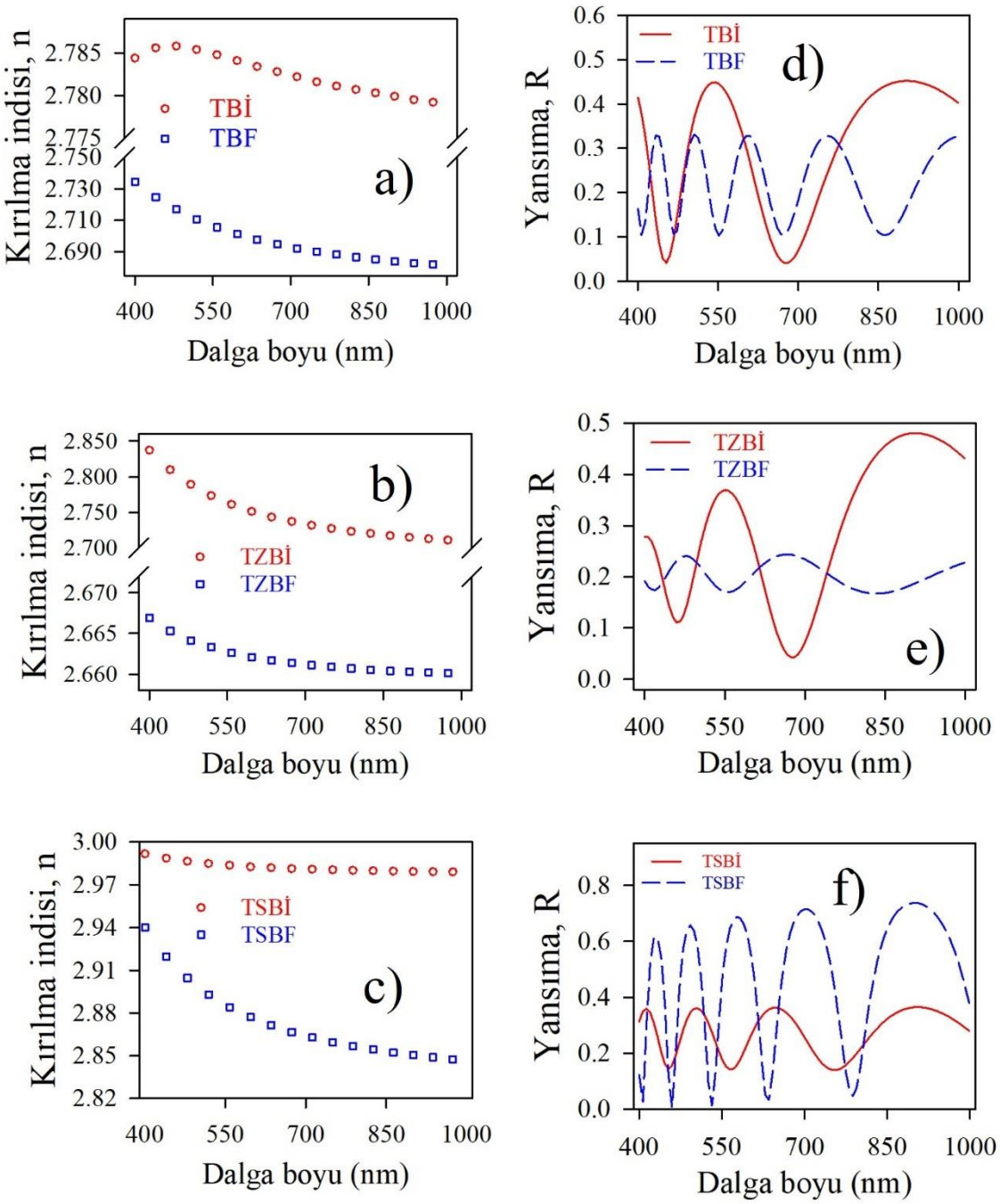
TiO_2:SnO_2/BN/İTO (TSBİ) ince filmlerin ortalama soğurma değerleri BN/İTO ile karşılaştırınca tüm spektrum ve görünür aralıkta aşırı artmıştır. Bu artış tüm spektrum ve görünür bolgede 2,5 ve 12,6 kat olarak hesaplanmıştır. Ayrıca ortalama geçirgenlik değerleri bu yapı için her iki aralıkta çok fazla düşmüştür. Bu azalma miktarı tüm spektrum ve görünür bölgede 4,7 ve 7,63 olarak elde edilmiştir. TiO_2:SnO_2/BN/FTO (TSBF) ince filmlerde ise ortalama soğurma değerleri BN/FTO kıyasla artmıştır. Bu parametredeki artış tüm spektrum ve görünür bolgede 2,62 ve 15 kat olarak hesaplanmıştır. Bu örneklerde ortalama geçirgenlik değerleri aynı yapı için her iki aralıkta azalma göstermiştir. Bu azalma miktarı tüm spektrum ve görünür bölgede 11 ve 26 kat olarak elde edilmiştir.



Şekil 4. 12. BN/İTO/cam ve BN/FTO/cam alttaşlar üzerine büyütülen katkısız ve katkılı TiO_2 ince filmlerin karşılaştırmaslı olarak a, b) soğurma (A) ve c, d) geçirgenlik (T%) spektrumları

Katkısız, ZnO ve SnO_2 katkılı TiO_2 kaplı ince filmlerin BN/İTO ve BN/FTO alttaşlar üzerinendeki soğurma ve geçirgenlik grafikleri katkı malzemesi ve seçilen alttaşa göre değişimleri dalgaboyuna karşı şekil 4.12'de verilmiştir. Şekil 4.12a ve 4.12c'de katkısız ve katkılı TiO_2 tabakaların İTO ve şekil 4.12b ve 4.12d'de ise bu tabakaların FTO alttaş üzerindeki optiksel spektrumu-dalga boyu verilmiştir. İTO üzerine kaplanan her 3 örnekte ise spektrumu davranış bazında 3 farklı bölgeye bölebiliriz; birinci bölge (~ 190–250 nm), ikinci bölge (~ 250–350 nm) ve üçüncü bölge (350–1100 nm).

Birinci bölgede ise gelen fotonların enerjisinden dolayı dalgalanmalar yaşanmaktadır. Burada enerji olarak şiddetli fotonlar kaplanan ince film tabakasından geçerek alttaşla etkileşim yaşayabilirler. İkinci bölgede ise bant kenarı olarak bilinir ve bu aralıkta y-ekseninde ani bir düşüş (soğurma grafiğinde) veya artış (geçirgenlik grafiğinde) gözükmektedir. Bu bölgeyi göz önunde bulundurarak katkılı ve katkısız TiO_2 filmleri için yasak enerji değeri hesaplanır. Üçüncü bölgede artık diğer spektruma kıyasla daha az şiddetli dalgalanmalar söz konusudur. Bu bölgelerin şeması şekilde belirlenmiştir.

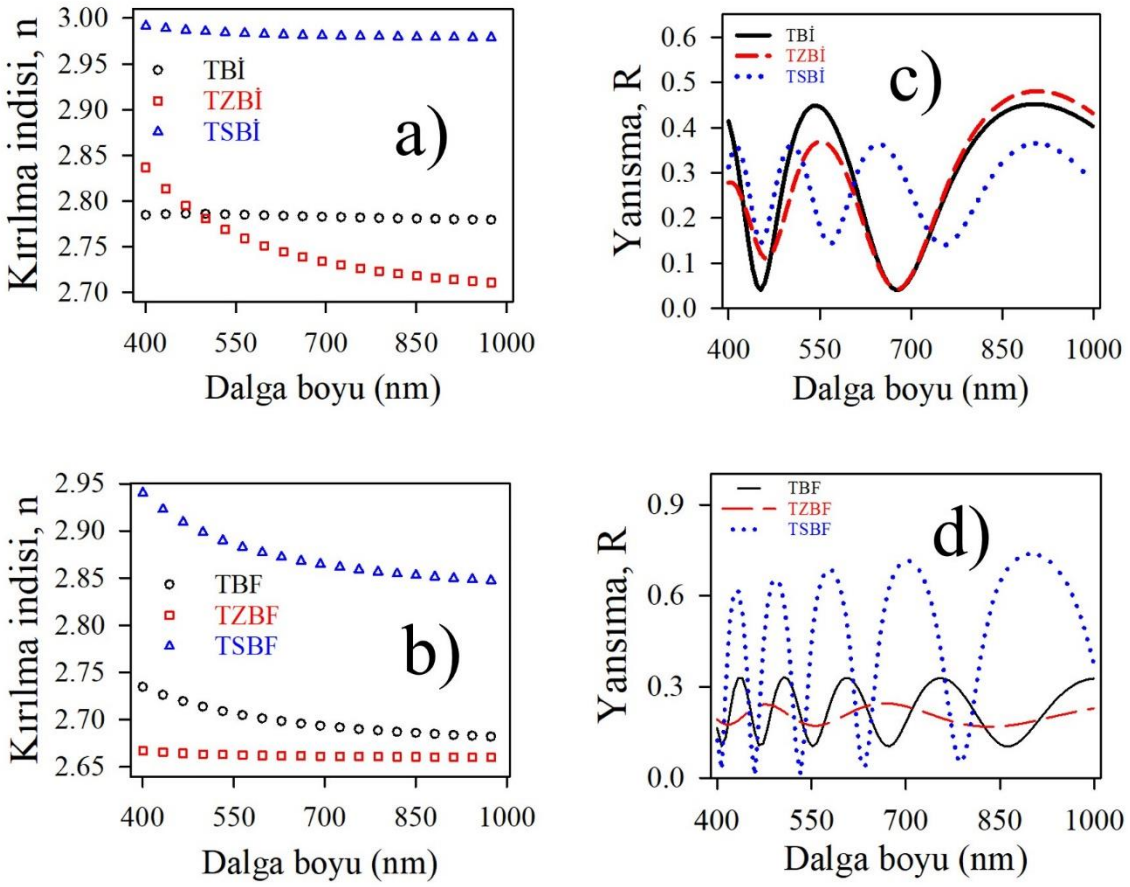


Şekil 4. 13. Katkısız ve katkılı (ZnO ve SnO_2) TiO_2 filmlerin a, b, c) n(λ) ve d, e, f) R(λ) eğrileri

Katkısız ve katkılı (ZnO ve SnO_2) TiO_2 ince filmlerin kırılma indisi ve yansıma gibi optiksel özellikleri dalga boyuna karşı şekil 4.13'te verilmiştir. Katkı malzemesinden bağımsız olarak BN/FTO/cam üzerine büyütülen filmlerin tümünde en düşük kırılma indisi (şekil 4.13a, 4.13b ve 4.13c) açıktır. Ayrıca dalga boyu artışına göre BN/FTO/cam üzerindeki katkılı ve katkısız TiO_2 ince filmlerde kırılma indisi BN/İTO/cam kıyasla daha

hızılı azalmaktadır. Bu sonuçlar kırılma indisi davranışları direkt seçilen altlığın tane boyut özelliğine bağlı olduğunu açıklamaktadır. Bunun nedeni ise FTO filmdeki tane boyutların İTO'ya göre daha büyük olduğudur. Bu sonuç ise İTO/cam ve FTO/cam örneklerin AFM ile elde edilen kristal boyutlarını doğrulamıştır.

Katkısız ve katkılı (ZnO ve SnO_2) TiO_2 ince filmlerin R(λ) spektrumları şekil 4.13d, 4.13e ve 4.13f'de gösterilmiştir. Katkısız ve ZnO katkılı TiO_2 ince filmerde ise yansıma değerleri İTO alttaşta diğer alttaşa göre daha yüksektir. Ancak bu sonuç SnO_2 katkılı TiO_2 filmlerde tam tersine değişmektedir. Üretilen katkılı ve katkısız TiO_2 filmlerin tümünde FTO üzerine kaplanan filmin diğer altlığa kıyasla daha fazla salınım gözükmektedir ve bu salınım sayısı kullanılan katkı malzemesine bağlı değildir.

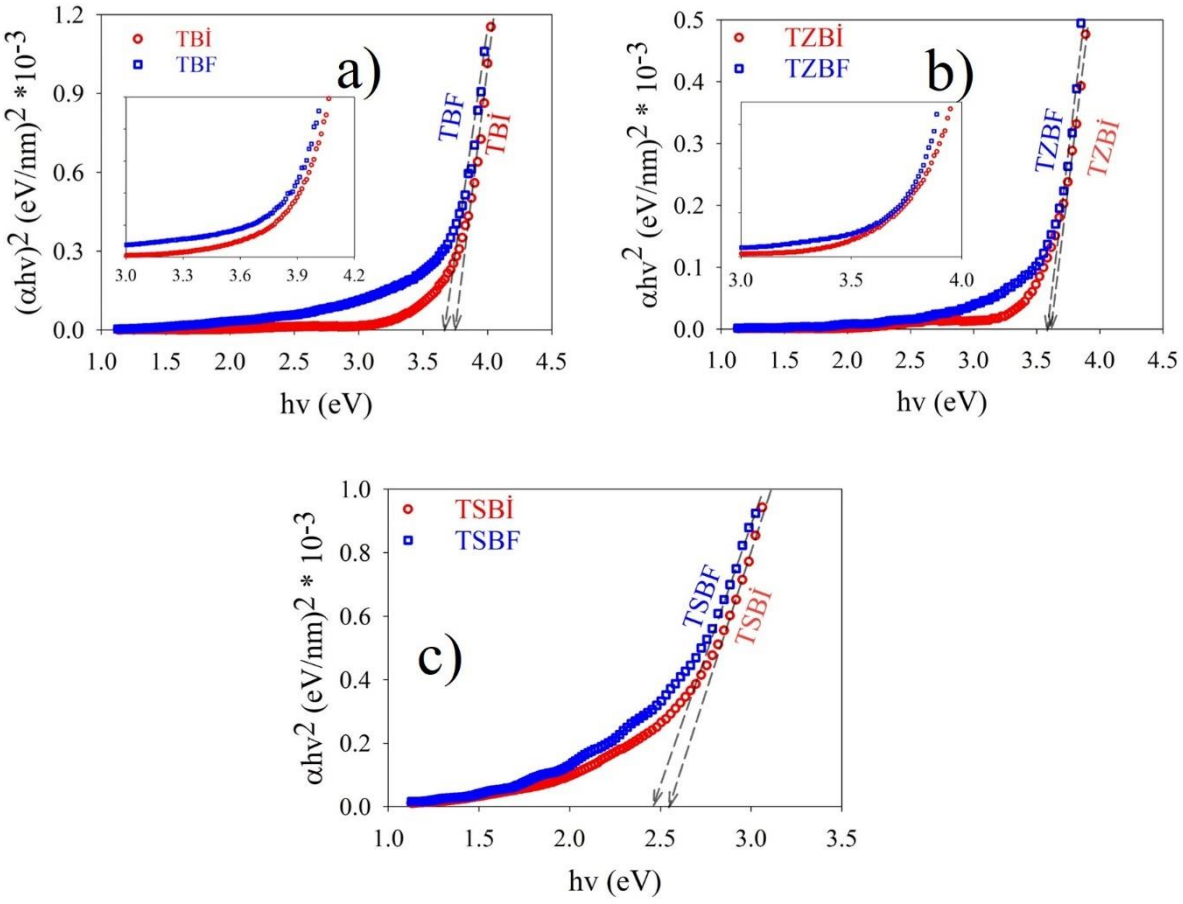


Şekil 4. 14. BN/İTO ve BN/FTO altlıklar üzerine biriktirlen katkısız ve katkılı (ZnO ve SnO_2) TiO_2 ince filmlerin karşılaştırmalı olarak a, b) n(λ) ve c, d) R(λ) kıyaslanması

Kaplanan kartkısız ve katkılı TiO_2 ince filmlerin n(λ) ve R(λ) davranışları karşılaştırmalı olarak şekil 4.14'te gösterilmiştir. Şekil 4.14a ve 4.14c'de sadece

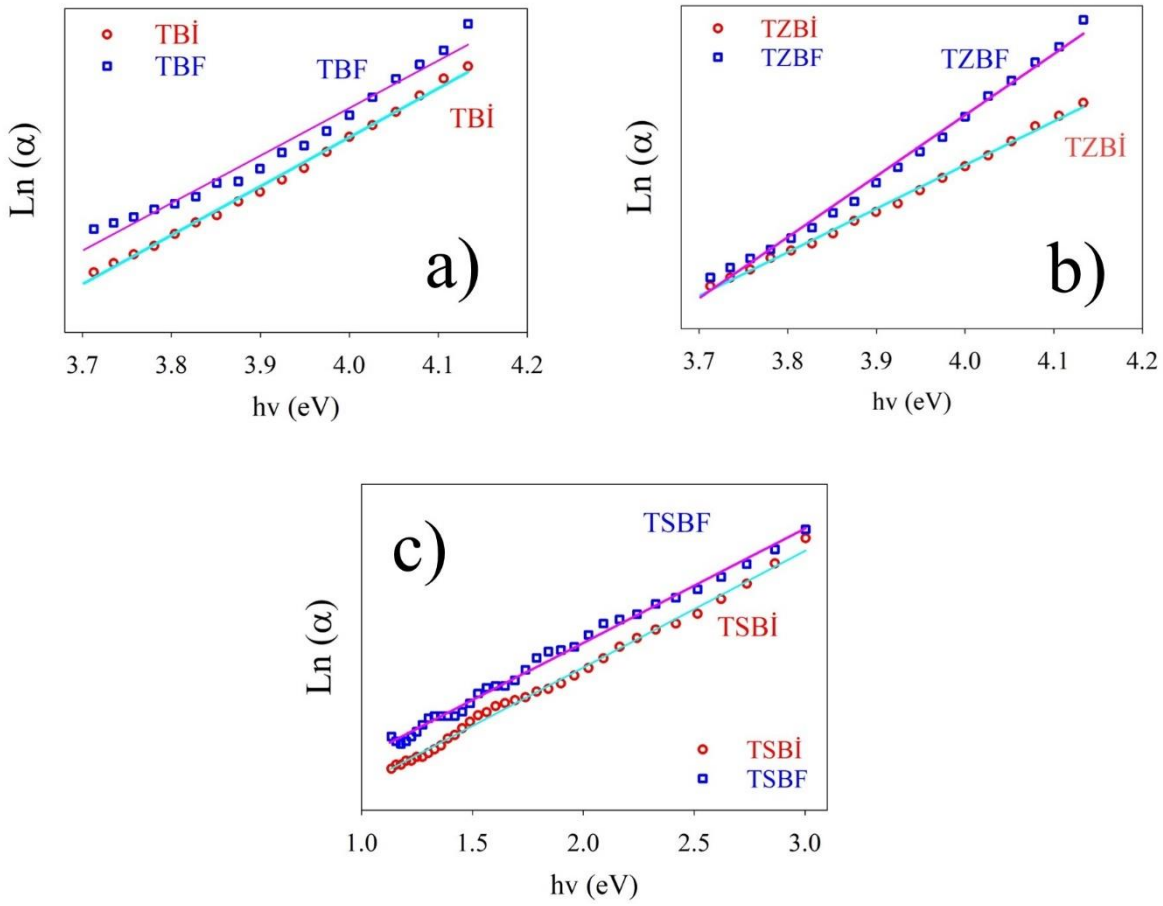
BN/İTO/cam ve şekil 4.14b ve 4.14d'de sadece BN/FTO/cam üzerine kaplanan TiO_2 filmlerin kırılma indisleri ve yanısma spektrumları verilmiştir. Kırılma indisi şekillerinde kullanılan iki alttaş üzerine kapalnan katkısız TiO_2 filminde dalgaboyu artışı ile azalma çok azdır, ancak SnO_2 ve ZnO katkı malzemeleri kırılma indisi değerinin artışı ve azalmasında neden olmuştur.

Şekil 4.14c ve 4.14d'de alttaşlar üzerine kaplanan katkısız ve katkılı TiO_2 katmanların R(λ) eğriler gösterilmiştir. FTO üzerine hazırlanan tüm örneklerde diğer alttaşa kıyasla salınım sayısı daha fazladır. İTO ve FTO üzerinde büyütülen SnO_2 katkılı TiO_2 tabaka da salınım sayısı diğer katkısız ve ZnO katkılıya göre artmaktadır. Bu da SnO_2 katkının yüzeye doğru yerleştiğini ve sonuçta daha fazla yansımaya neden olduğunu açıklamaktadır.



Şekil 4. 15. a) Katkısız, b) ZnO ve c) SnO_2 katkılı ve TiO_2 ince filmlerin iki farklı altlık üzerindeki foton enerjisine (hv) karşı optiksel yasak enerji (E_g) eğrileri

Üretilen katkısız ve katkılı TiO_2/BN/İTO ve FTO kaplı cam örneklerin optiksel yasak enerji aralığı bilinen Tauc denklemi ile hesaplanarak şekil 4.15'te verilmiştir. Burada İTO üzerine üretilen katkısız, ZnO ve SnO_2 katkılı TiO_2 yapıların optiksel yasak enerjileri (E_g) sıraıyla 3,75, 3,51 ve 2,55 eV ve FTO üzerine ise 3,67, 3,38 ve 2,46 eV olarak hesaplanmıştır. Her üç örnekte hesaplan E_g değerleri İTO altlık üzerine daha yüksektir. Bu sonuç ise E_g değerinin önemli derecede seçilen altlıktan etkilendiğini söylemek mümkündür.



Şekil 4. 16. a) katkısız, b) ZnO ve c) SnO_2 katkılı ve TiO_2 ince filmlerin iki farklı altlık üzerindeki foton enerjisine (hv) karşı Ln (α) ve lineer fitlemesi

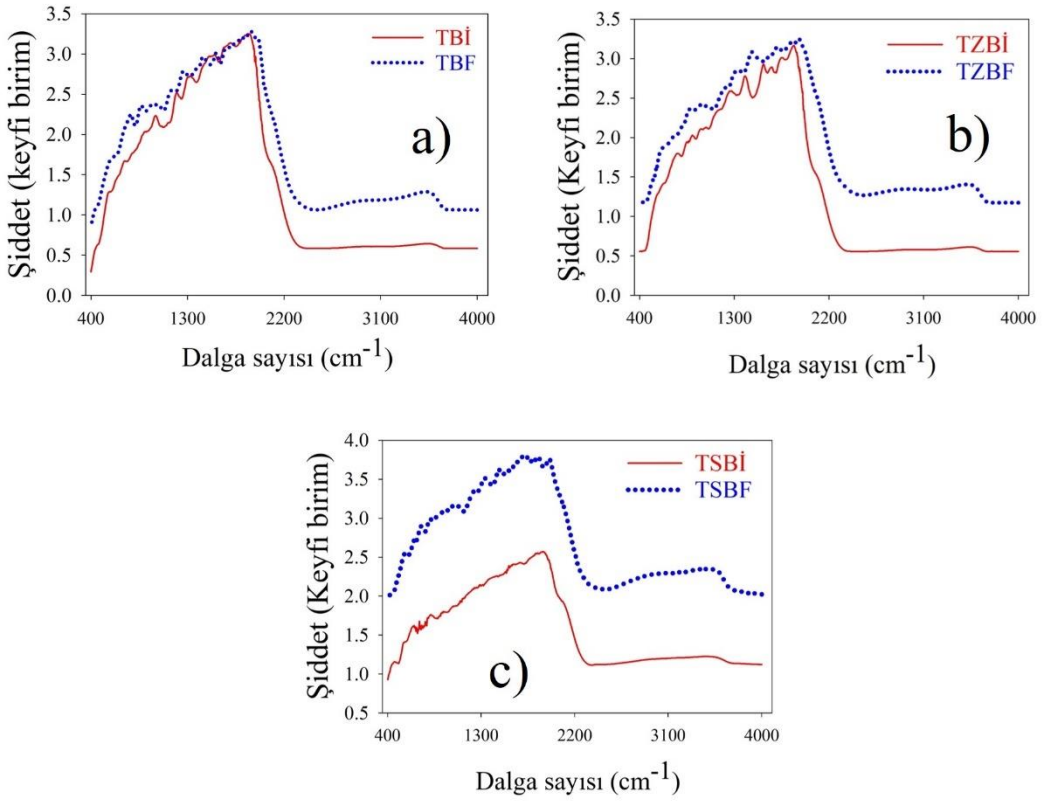
Şekil 4.16'da foton enerjisine karşı (hv) üretilen katkısız ve katkılı TiO_2 katmanların Ln (α) eğrileri lineer olan bölge ve fitlemesi gerçekleşmiştir. Denkleme göre lineer olan bölgedeki fitlemenin eğimi $1/E_u$ değerini verir. E_u parametresi Urbach enerjisini ve yasak enerji aralığında bölgesel veya yerleştirilmiş durumların genişliğini ifade eder. Ayırca, bu parametrenin değeri filmlerde oluşan yapısal kusurların göstergesidir. Bu çalışmada BN/İTO/cam üzerine büyütülen katkısız, ZnO ve SnO_2 katkılı TiO_2 tabakaların Urbach

parametresi 0,41, 0,41 ve 1,75 ve BN/FTO/cam üzerinde ise 0,43, 0,29 ve 1,79 olarak elde edilmiştir.

4.3. Yapısal Özellikler

Üretilen katkısız ve katkılı TiO_2 ince filmlerin yapısal özellikleri FTİR analizini kullanarak elde edilir.

FTİR ölçümünden elde edilen desenler şekil 4.17'de verilmiştir. TiO_2/BN ince filmlerde ise farklı pikler ortaya çıkmıştır. İTO kaplı cam üzerinde üretilen filmlerde ise 450, 682 ve 1050 cm^{-1} (Kment 2022) ve FTO kaplı cam üzerinde ise 595, 641, 850, 864, 954 ve 1022 cm^{-1} (Kment 2022) pik merkezleri TiO_2 fazını ifade etmektedir. Bu pik merkezleri farklı araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir. Ayrıca 786, 790, 800, 1070, 1310, 1317 1505, 1507 ve 1557 cm^{-1} (Li 2010) pik merkezleri bor nitrür malzemesinin altıgen yapısının oluşumunu ifade eder. Ölçülen pik merkezlerini diğer araştırmalar ile karşılaştırdığımızda, pik merkezlerinde özellikle BN fazında kaymalar tespit edilmiştir.



Şekil 4. 17. a) katkısız, b) ZnO ve c) SnO_2 katkılı TiO_2 ince filmlerin İTO ve FTO kaplı cam altlıklar üzerindeki FTİR ölçümlerin eğrileri

ZnO katkılı TiO_2/BN ince filmlerde ise farklı pikler ortaya çıkmıştır. İTO kaplı cam üzerinde büyütülen filmlerde ise 654, 841, 863, 897 ve 1026 cm^{-1} ve FTO kaplı cam üzerinde

ise 543, 550, 619, 747, 870, ve 959 cm^{-1} (Salari 2013) merkezli pikler TiO_2 fazını ifade etmektedir. Bu pik merkezleri araştırmalar tarafından rapor edilmiştir. Bu malzemede sadece FTO alttaş üzerinde 619 cm^{-1} merkezli pik ZnO fazını anlatır. Diğer alttaş üzerindeki yapıda ZnO fazı ile ilgili pik bulunmamıştır. İTO/cam altlık üzerinde tespit edilen 760, 770, 1169, 1262, 1332, 1398, 1472 ve 1570 cm^{-1} ve FTO/cam altlık üzerinde ise 1041, 1050, 1066, 1095, 1320, 1349 ve 1465 cm^{-1} pik merkezleri bor nitrür malzemesinin altıgen yapısının oluşumunu ifade eder. Ölçülen pik merkezlerini diğer araştırmalar ile karşılaştırdığımızda, pik merkezlerinde özellikle BN fazında kaymalar tespit edilmiştir.

SnO_2 katkılı TiO_2/BN ince filmlerde ise farklı pikler tespit edilmiştir. İTO kaplı cam üzerinde büyütülen filmlerde ise 567, 643, 655, 665, 679, 690, 696, 717, 727, 736, 745, 753, 863, 872, 891 ve 951 cm^{-1} ve FTO kaplı cam üzerinde ise 574, 581, 654, 718, 723, 842, 873, 899 ve 1036 cm^{-1} (Salari 2013; SAMSUDIN 2017) merkezli pikler TiO_2 fazını ifade etmektedir. Ortaya çıkan pikler literatürde bulunan pikler ile uyuşmaktadır. TiO_2:SnO_2/BN yapıda aktkı malzemesi etkisinde seçilen her iki alttaş üzerinde SnO_2'ye ait pikler gözükmüştür. Bu pik merkezleri 430, 466, 574, ve 903 cm^{-1}'dir. İTO/cam altlık üzerinde tespit edilen 763, 771, 784, 789 ve 818 cm^{-1} ve FTO/cam altlık üzerinde ise 807, 1045, 1057, 1066 ve 1093 cm^{-1} pik merkezleri bor nitrür malzemesinin altıgen yapısının oluşumunu ispatlamıştır. Ölçülen pik merkezlerini diğer araştırmalar ile karşılaştırdığımızda, pik merkezlerinde özellikle BN fazında kaymalar tespit edilmiştir.

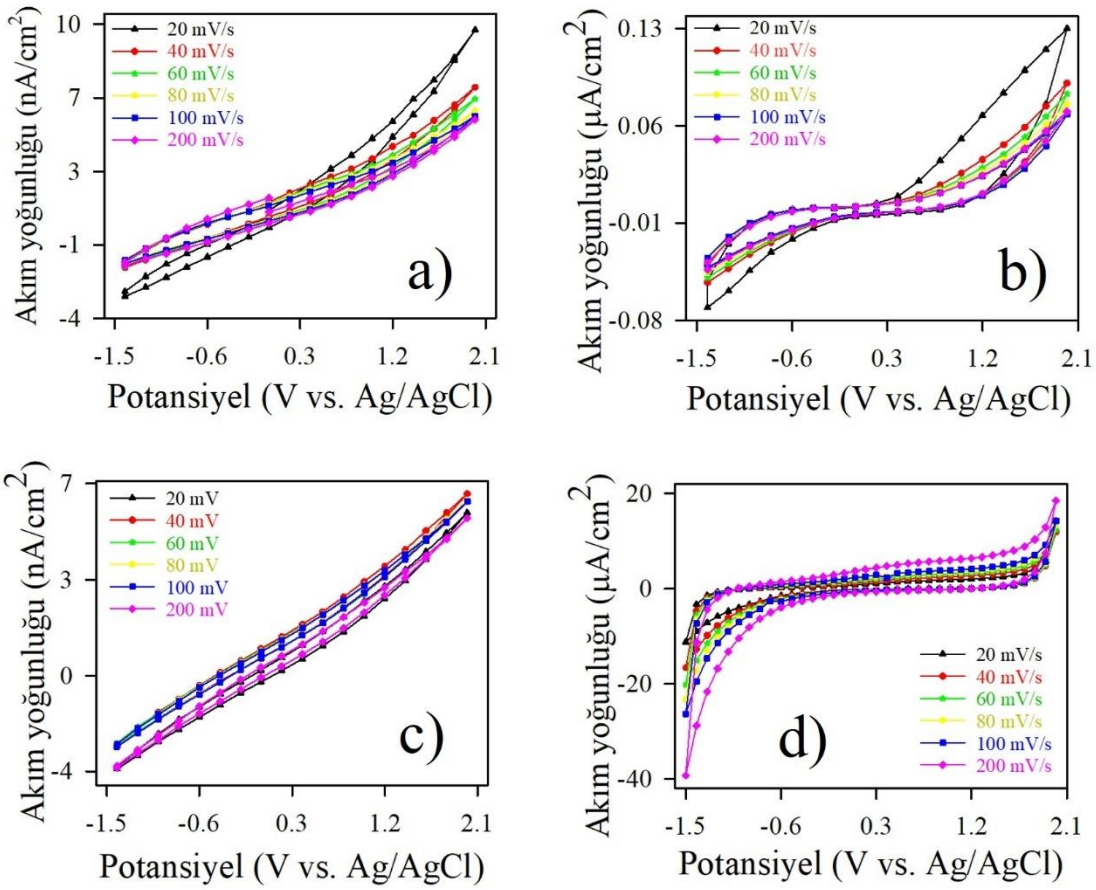
4.4. Elektrokimyasal ve Elektrokromik Özellikler

TVA tekniği ile üretilen katkısız ve katkılı TiO_2 ince filmlerin elektrokimyasal ve elektrokromik özellikleri BN/İTO ve BN/FTO alttaş üzerine yapılmıştır. Bu filmlerin döngüsel voltametri (CV), elektrokimyasal empedans spektroskopi (EİS), kronoamperometre (CA) ve kronokolometre (CC) gibi çeşitli elektrokimyasal ve iyono-optiksel ölçümleri gerçekleşmiştir. Ayrıca, bu bölümde büyütülen yapıların renklendirme performansı, geçirgenlik farkı (ΔT%), fototopik kontras oranı (PCR) ve tersinirlik gibi elektrokromik parametreleri hesaplanmıştır.

4.4.1. Döngüsel Voltametri (CV)

Üretilen filmlerin potansiyel-akım davranışları şekillerde verilmiştir. Bu ölçüm farklı tarama potansiyel hızlarında ve iki farklı molariteye (0,1M ve 1M) sahip $LiClO_4$-PC elektrolitte yapılmıştır.

Katkısız TiO_2/BN/İTO ve TiO_2/BN/FTO alttaşlar üzerine hazırlanan örneklerin CV ölçümleri şekil 4.18'de verilmiştir. BN/İTO ve BN/FTO alttaş üzerine kaplanan katkısız TiO_2 ince filmlerin CV ölçümleri gerçekleşen potansiyel aralığında faradaik olamyan bir davranış göstermiştir. Üretilen yapının faradaik olmayan davranışı potansiyel değişikliklerine tepki olarak elektrot-çözelti arayüzünde oluşan çift tabakanın elektrokapasitif şarj ve deşarjı nedeniyle ortaya çıktığı düşünülmüştür (Adamson vd. 2017). Bu sonuçlar ayrıca molariteye karşı akım-potansiyel davranışların değiştiğini göstermiştir. BN/İTO üzerine kaplanan katkısız TiO_2 ince filmlerde ise molarite artınca potansiyel aralığında artık kapasitif bölgenin tamamen azaldığı açıktır. Bu yapıda ise potansiyel-akım tamamen lineer bir şekilde değiştiği açıktır. Ancak tam tersine BN/FTO üzerine kaplanan katkısız TiO_2 ince filmlerde ise molarite artınca potansiyel aralığında kapasitif bölgenin arttığı gözükmekedir. Kaplanan katkısız TiO_2 ince filmin her iki alttaş üzerinde aynı şartlar altında gerçekleştiğini göz önünde bulundurarak, bu farklı davranışının nedeni ise yüsey özelliklerinden kaynaklandığı düşünülmüştür.

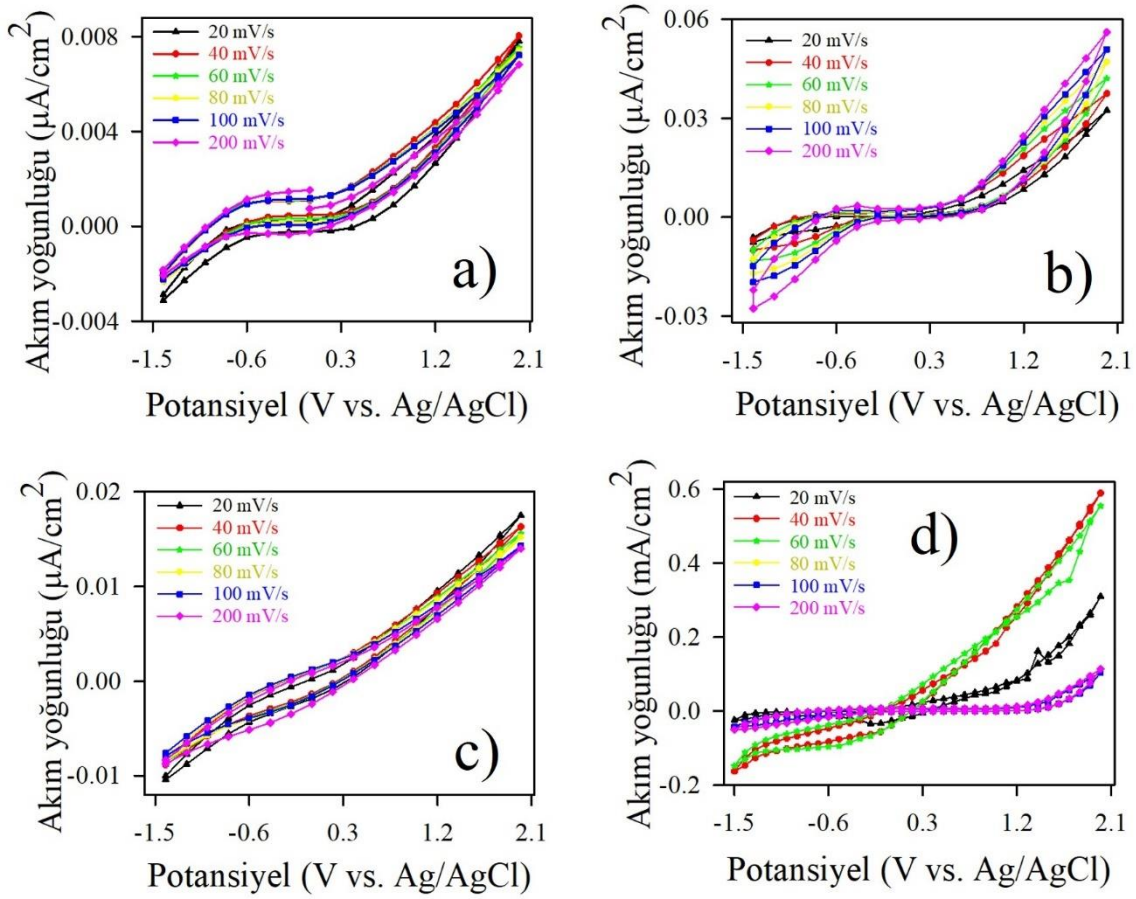


Şekil 4. 18. a) BN/İTO (0,1M $LiClO_4$), b) BN/FTO (0,1M $LiClO_4$), c) BN/İTO (1M $LiClO_4$), d) BN/FTO (0,1M $LiClO_4$) üzerindeki katkısız TiO_2 ince filmlerin farklı tarama hızlarındaki CV döngüleri

Grafiklerden anlaşıldığı gibi BN/İTO alttaş üzerine üretilen katkısız TiO_2 ince filmlerde molarite artınca akım aralığı azalmaktadır. Ancak diğer alttaş üzerine, molarite artınca akım aralığı yaklaşık olarak 133 kat artmıştır. Bu ölçüm sonuçlara dayanarak ve aynı şartlar altında, İTO üzerine kaplanan katkısız titanyum dioksit filmin elektrolitin molaritesi artınca direnci artmiştir, FTO üzerine hazırlanan TiO_2 ise direnç düşerken daha kapasitif bir davranış göstermiştir. Bu sonuç ise kullanılan alttaş malzemenin elektrokimyasal özelliklerdeki rolunu ortaya koymaktadır.

BN/İTO/cam ve BN/FTO/cam alttaşlar üzerine hazırlanan biriktirilen ZnO katkılı TiO_2 örneklerin CV ölçümleri şekil 4.19'da verilmiştir. Bu ince filmlerin CV ölçümleri gerçekleşen potansiyel aralığında faradaik olamyan bir davranış göstermiştir. Bu davranış akım miktarında, potansiyel değişikliklerine tepki olarak elektrot-çözelti arayüzünde oluşan çift tabakanın elektrokapasitif şarj ve deşarjı nedeniyle ortaya çıktığını açıklamaktadır. Bu

sonuçlar ayrıca molariteye karşı akım-potansiyel davranışların değiştiğini göstermiştir. BN/İTO üzerine kaplanan TiO_2:ZnO ince filmlerde ise molarite artınca potansiyel aralığında kapasitif bölgenin tamamen azaldığı açıktır. Bu yapıda ise potansiyel-akım tamamen lineer bir şekilde değiştiği verilmiştir. Ancak tam tersine BN/FTO üzerine kaplanan TiO_2:ZnO ince filmlerde ise molarite artınca potansiyel aralığında kapasitif bölgenin arttığı gözükmektedir. Karşılatırma olarak, FTO üzerine kaplanan TiO_2:ZnO ince filmlerin kapasitif bolgesi diğer kullanılan alttaşa göre daha fazladır. Ayrıca bu alanın tarama hızına bağlı olduğu ve malzemenin direnç ve kapasitif davranış aralıkları belirlenmiştir.

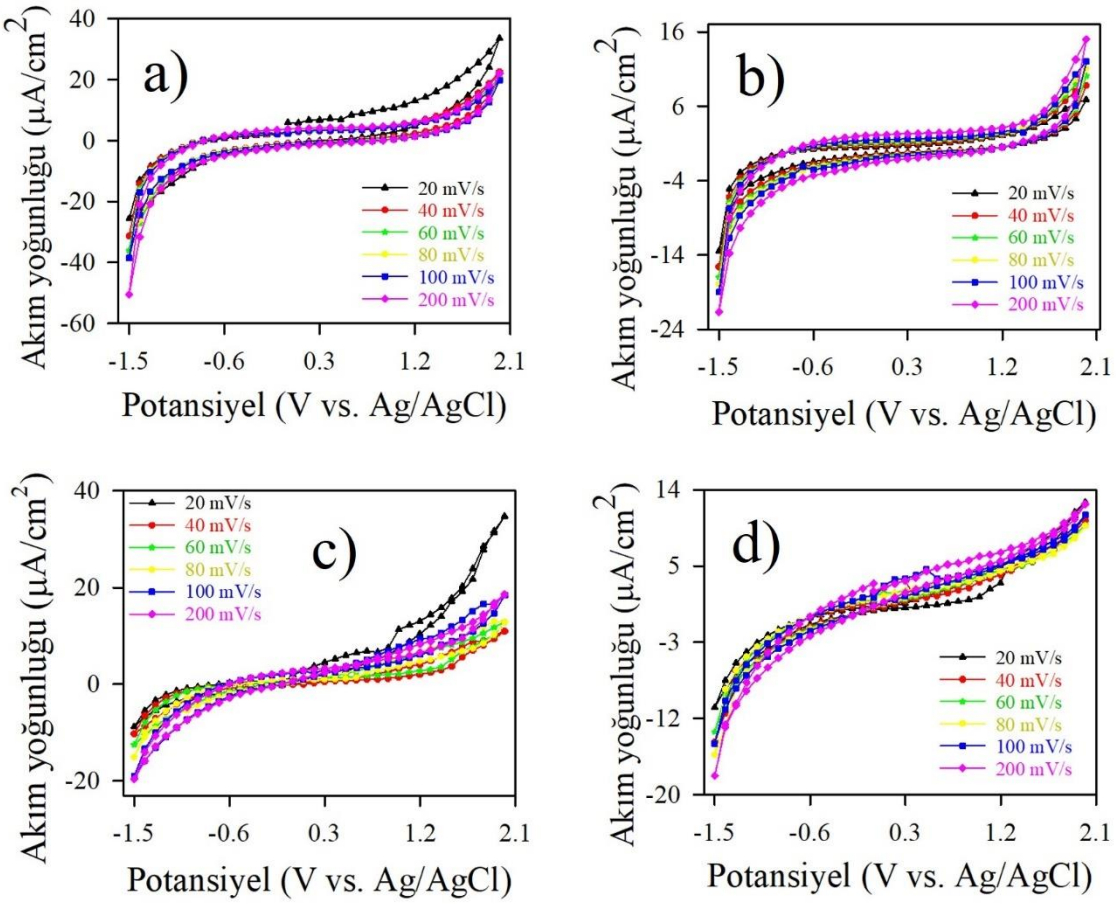


Şekil 4. 19. a) BN/İTO (0,1M $LiClO_4$), b) BN/FTO (0,1M $LiClO_4$), c) BN/İTO (1M $LiClO_4$), d) BN/FTO (1M $LiClO_4$) üzerindeki ZnO katkılı TiO_2 ince filmlerin farklı tarama hızlarındakı CV döngüleri

Elde edilen sonuçlardan anlaşıldığı gibi BN/İTO alttaş üzerine üretilen TiO_2:ZnO ince filmlerde molarite artınca akım aralığı yaklaşık olarak 7,5 kat artmıştır. Diğer alttaş üzerinde, molarite artınca akım yoğunluğu değeri yaklaşık olarak 30,000 kat artmıştır.

Aslında, bu yapıdaki ince filmde ise kullanılan alttaş malzemenin kapasitif ve Li-iyon depolama özelliklerde önemli rolünü açıklamaktadır.

SnO_2 katkılı TiO_2/BN/İTO ve TiO_2/BN/FTO alttaşlar üzerine hazırlanan örneklerin CV ölçümleri şekil 4.20'de verilmiştir. BN/İTO ve BN/FTO alttaş üzerine kaplanan TiO_2:SnO_2 ince filmlerin CV ölçümleri gerçekleşen potansiyel aralığında indirgeme ve yükseltme pikleri göstermemiştir. Bu davranış katkısız ve ZnO katkılı ince filmlerdeki davranışlara benzerliğini göstermiştir. Bu sonuçlar ayrıca molariteye karşı akım-potansiyel davranışların değiştiğini göstermiştir. BN/İTO üzerine kaplanan TiO_2:SnO_2 ince filmlerde ise molarite artınca kapasitif bölge değişmemektedir. Bu yapıda yaklaşık olarak -0,6 ila 1,2 V potansiel aralığında değişim düz bir çizgiken, diğer potansiyel aralıklarda (-1,5 ila -0,6V ve 1,2 ila 2V) bu değişim lineerdir. Ancak tam tersine BN/FTO üzerine kaplanan TiO_2:SnO_2 ince filmlerde ise molarite artınca potansiyel aralığında kapasitif bölgenin azaldığı gözükmekedir. Bu örnekte 0,1M elektrolit kullanırken yaklaşık olarak -0,6 ila 1,2 V potansiyel aralığında değişim düz bir çizgiken (kapasitif bölge), bu potansiyel aralığı 1M elektrolitte ise hazırlanan elektrot artık lineer bir değişim göstermiştir.



Şekil 4. 20. a) BN/İTO (0,1M $LiClO_4$), b) BN/FTO (0,1M $LiClO_4$), c) BN/İTO (1M $LiClO_4$), d) BN/FTO (1M $LiClO_4$) altlıklar üzerine üretilen SnO_2 katkılı TiO_2 ince filmlerin farklı tarama hızlarındaki CV döngüleri

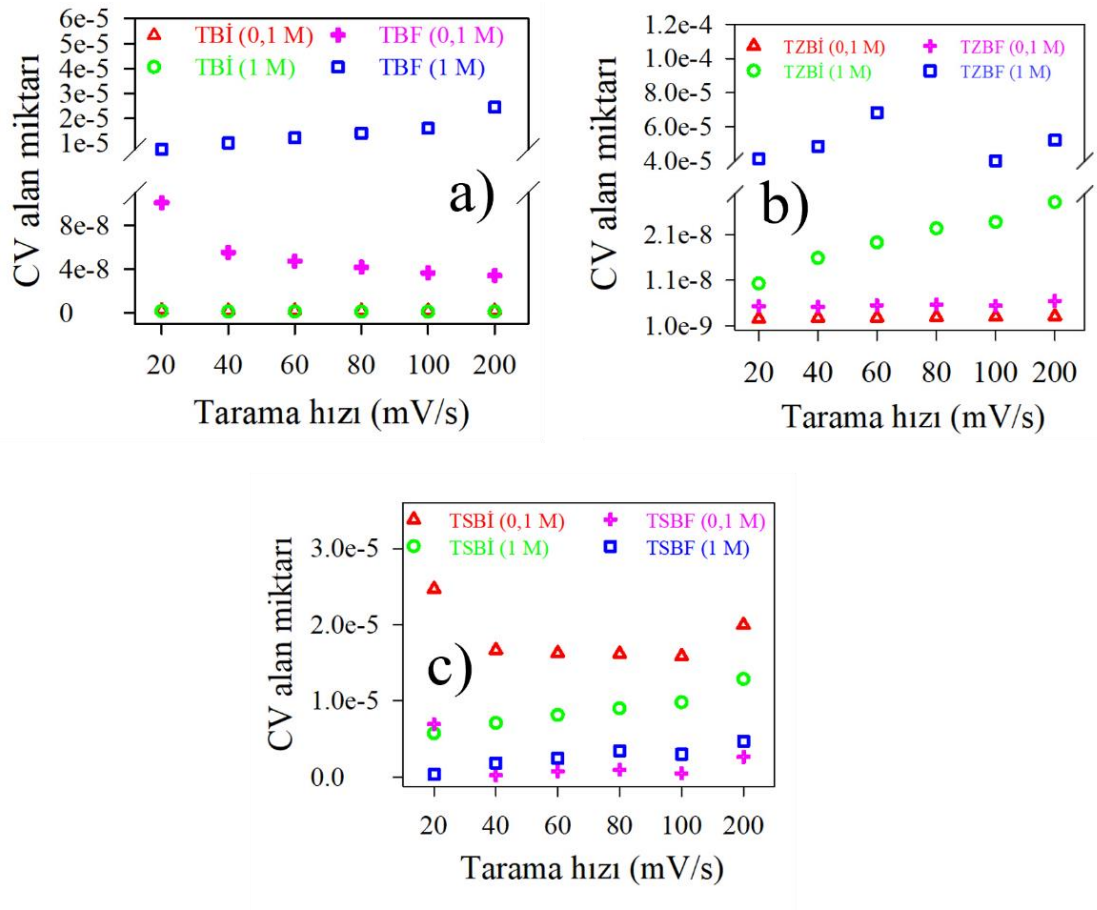
Grafiklerden belirlendiği kadarıyla BN/İTO alttaş üzerine üretilen TiO_2:SnO_2 ince filmlerde molarite artınca akım aralığı yaklaşık olarak 2,5 kat azalmıştır. Ancak diğer alttaş üzerinde molarite artınca akım aralığı sadece pozitif bölgede yaklaşık olarak 2,85 kat azalırken negatif bölgede bu aralık sabittir. Ayrıca. İTO alttaş üzerine kaplanan ince filmde taram hızı, elektrolit molarite ve üretilen ince film arasındaki bağlantı değişmemektedir. Ancak, FTO alttaş üzerine biriktirilen TiO_2:SnO_2 ince filmde ise elektrolitin molaritesi artışı ile filmin direnci artmıştır.

Döngüsel voltametri ölçümlerinden elde edilen iç alan miktarları cizelge 4.7'de verilmiştir. Bu çizelgede kullanılan elektrolit ve alttaş türüne bağlı olarak değişikler açıktır.

Çizelge 4. 7. döngüsel voltametri (CV) eğrilerinin iç kısmının alan hesaplamaları

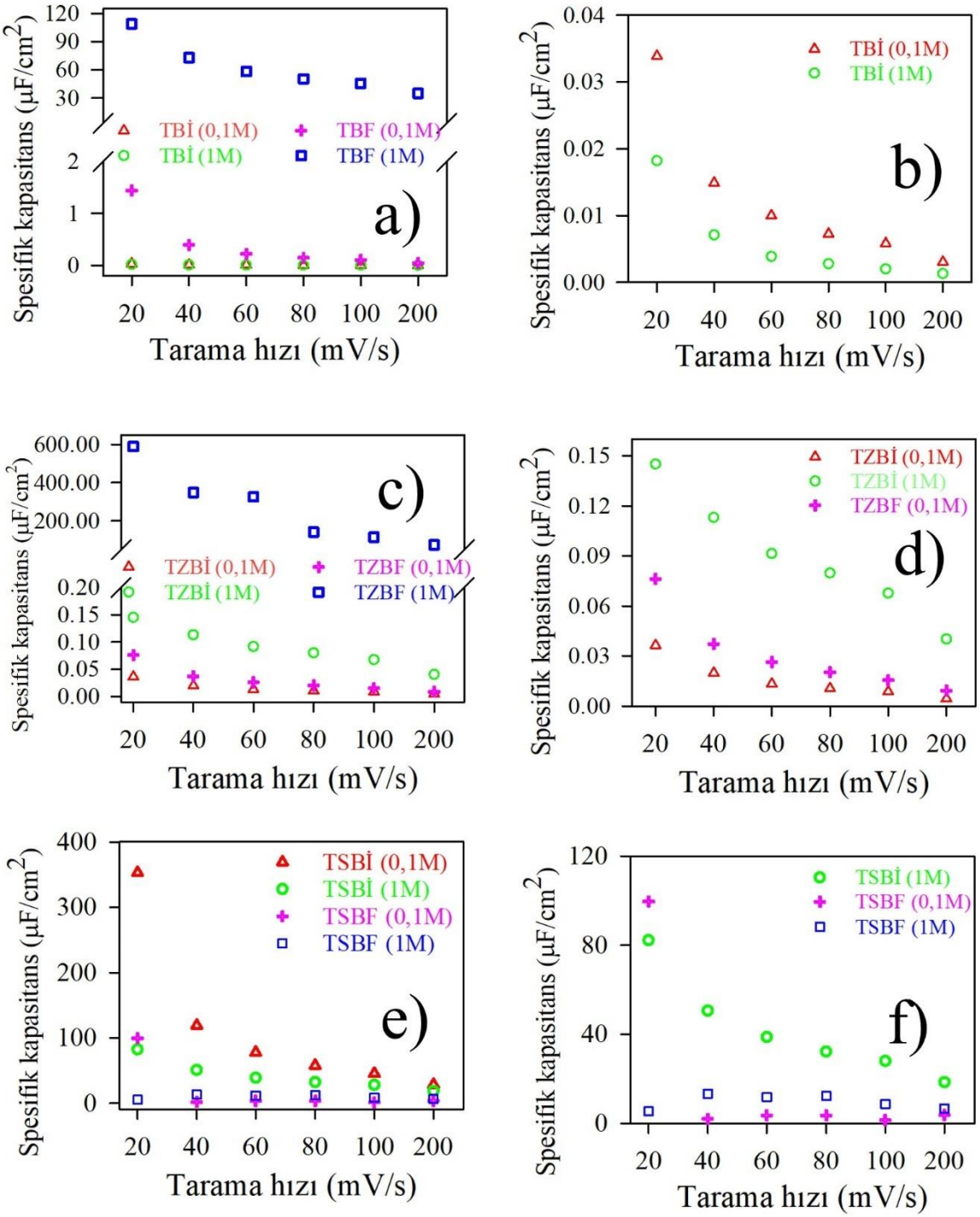
	Molarite	Tarama hızı (mV/s)					
	(M)	**20**	**40**	**60**	**80**	**100**	**200**
TBİ	0,1	$2,4\times10^{-9}$	$2,1\times10^{-9}$	$2,1\times10^{-9}$	2×10^{-9}	2×10^{-9}	$2,1\times10^{-9}$
	1	$1,3\times10^{-9}$	$9,9\times10^{-10}$	$8,1\times10^{-10}$	$7,7\times10^{-10}$	7×10^{-10}	$8,9\times10^{-10}$
TBF	0,1	$1,0\times10^{-7}$	$5,5\times10^{-8}$	$4,7\times10^{-8}$	$4,2\times10^{-8}$	$3,7\times10^{-8}$	$3,4\times10^{-8}$
	1	$7,6\times10^{-6}$	1×10^{-5}	$1,2\times10^{-5}$	$1,4\times10^{-5}$	$1,6\times10^{-5}$	$2,5\times10^{-5}$
TZBİ	0,1	$2,6\times10^{-9}$	$2,8\times10^{-9}$	$2,8\times10^{-9}$	3×10^{-9}	3×10^{-9}	$3,1\times10^{-9}$
	1	$1,0\times10^{-8}$	$1,6\times10^{-8}$	$1,9\times10^{-8}$	$2,2\times10^{-8}$	$2,4\times10^{-8}$	$2,8\times10^{-8}$
TZBF	0,1	$5,3\times10^{-9}$	$5,2\times10^{-9}$	$5,6\times10^{-9}$	$5,7\times10^{-9}$	$5,4\times10^{-9}$	$6,4\times10^{-9}$
	1	$4,1\times10^{-5}$	$4,9\times10^{-5}$	$6,8\times10^{-5}$	$3,9\times10^{-5}$	4×10^{-5}	$5,2\times10^{-5}$
TSBİ	0,1	$2,5\times10^{-5}$	$1,7\times10^{-5}$	$1,6\times10^{-5}$	$1,6\times10^{-5}$	$1,6\times10^{-5}$	2×10^{-5}
	1	$5,8\times10^{-6}$	$7,1\times10^{-6}$	$8,1\times10^{-6}$	9×10^{-6}	$9,8\times10^{-6}$	$1,3\times10^{-5}$
TSBF	0,1	7×10^{-6}	$2,8\times10^{-7}$	$7,7\times10^{-7}$	1×10^{-6}	$5,3\times10^{-7}$	$2,7\times10^{-6}$
	1	$3,8\times10^{-7}$	$1,9\times10^{-6}$	$2,5\times10^{-6}$	$3,4\times10^{-6}$	3×10^{-6}	$4,7\times10^{-6}$

Döngüsel voltametri ölçümünden hesaplanan iç alan değerleri tarama hızlarına bağlı olarak şekil 4.21'de verilmiştir. Katkısız ve ZnO katkılı TiO_2 yapılarda maksimum CV alan ise FTO alttaş ve 1M elektrolit kullanırken gözükmektedir. Ancak SnO_2 katkılı TiO_2'de İTO üzerine ve 0,1M elektriltte ise maksimum alan hesaplanmıştır. Katkısız TiO_2 ince filmlerde sadece 0,1M $LiClO_4$ elektrliit kullanırken taram hızı artışı ile CV alanın içindeki alan azalmaktadır. Diğer ölçümlerde döngüsel voltametride tarama hızı artışı ile alan miktarı artmaktadır. ZnO katkılı TiO_2 yapılarda seçilen alttaş ve elektrlitten bağımsız olarak tarama hızı artışı ile döngü içindeki hesaplanan alan miktarları artmaktadır. SnO_2 katkılı TiO_2 filmlerde 0,1M elektrolit İTO alttaş üzerindeki filmler hariç diğer örnekler tarama hızı ve alan miktari artış göstermiştir. Bu değer daha sonra spesifik kapasitans hesaplamak için önem arz etmektedir. Döngüsel voltametriden hesaplanan değerin yüksek olması spesifik kapasitansın artmasına neden olur.



Şekil 4. 21. Döngüsel voltametri (CV)'den hesaplanan iç alan miktarların tarama hızına bağlı olarak gelişimi a)TiO_2/BN/İTO ve FTO/cam, b) TiO_2:ZnO/BN/İTO ve FTO/cam, c) TiO_2:SnO_2/BN/İTO ve FTO/cam

Döngüsel voltametriden hesaplanan iç alan miktarları ve tarama hızlarını kullanarak spesifik kapasitans değerleri hesaplanır. Bu değerler tarama hızlarına bağımlı olarak şekil 4.22'de düzenlenmiştir.



Şekil 4. 22. Hesaplanan tarama hızına göre spesifik kapasitans eğrileri a)TiO_2/BN/İTO ve FTO/cam, c) TiO_2:ZnO/BN/İTO ve FTO/cam, e) TiO_2:SnO_2/BN/İTO ve FTO/cam ve b,d,f) malzemlerin büyütülmesi

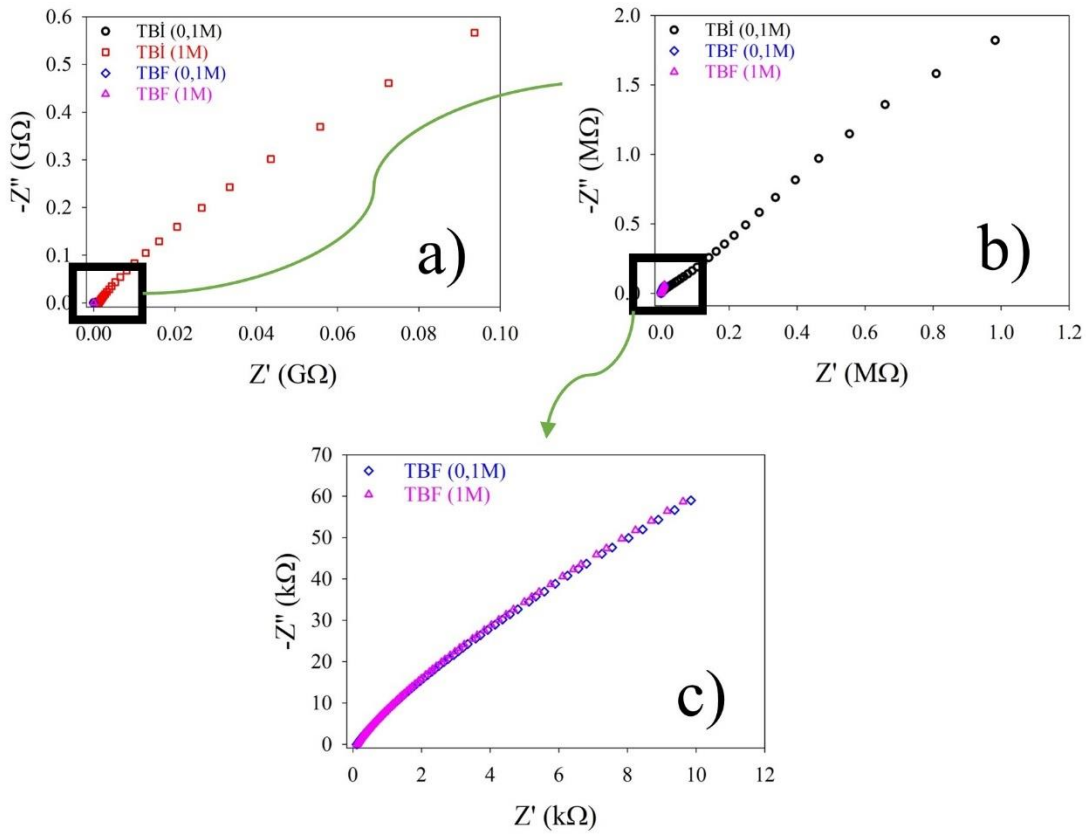
Şekillere göre katkısız ve ZnO katkılı TiO_2 filmler de maksimum kapasitans ise FTO alttaş üzerinde ve 1M elektrolitte elde edilmiştir. Ancak bu durum SnO_2 katkılı TiO_2 katmanlarda farklıdır ve maksimum değer ise İTO alttaş üzerinde ve 0,1M elektrolit kullanırken gerçekleşmiştir. Ayrıca diğer kullanılan elektrolit ve alttaşların eğri ve

gelişimleri büyütülmüştür ve şekil 4.22b, 4.22d ve 4.22f'de verilmiştir. Üretilen katmanlı yapıların tümünde tarama hızı artınca kapasitans değeri azalmaktadır.

4.4.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi (EİS)

Üretilen örneklerin frekansa bağlı reel (Z′) ve sanal (Z″) empedans bileşenleri bilinen Nyquist eğrileri bu bölümde verilmiştir.

Katkısız TiO_2 ince filmlerin Nyquist eğrileri her iki alttaş ve iki farklı molarite $LiClO_4$ elektrolite bağlı olarak şekil 4.23'de verilmiştir. Sonuçlara göre elektron transfer sürecinde maksimum direnç İTO üzerinde ve 1M içinde bulunmuştur. Bu yapılarda minimum direnç ise FTO üzerine kaplanan katkısız TiO_2 filmlerde gözükmüştür.

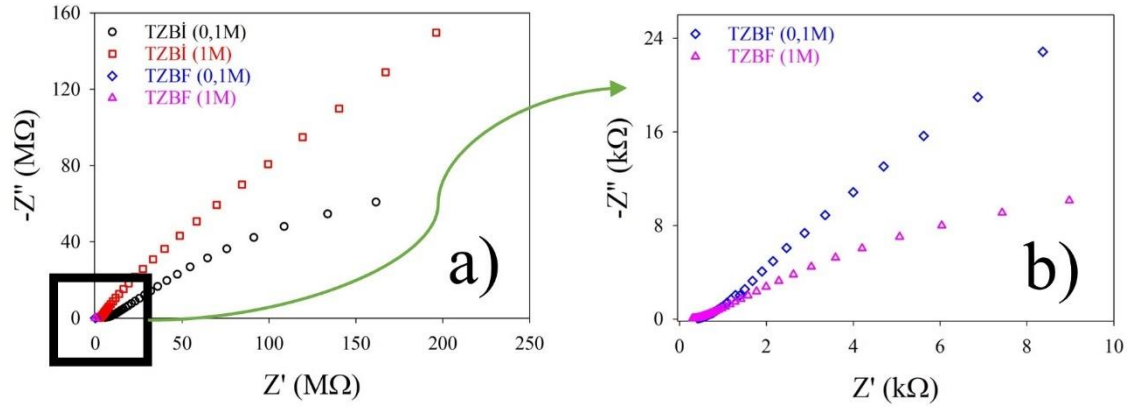


Şekil 4. 23. a) TiO_2/BN/İTO ve TiO_2/BN/FTO katmanlı yapıların iki farklı (0,1M ve 1M) sıvı elektrolit ($LiClO_4$-PC) içindeki empedans spektroskopisi ve b, c) bu spektrumun büyütülmesi

Sadece İTO alttaşı göz önünde bulundurarak aynı şartlar altında büyütülen katksıız TiO_2 filmin elektrolit molaritesine bağlı olduğu açıktır. Aynı alttaş ve aynı şartlar altında üretilen filmlerin kullanılan elektrolit molaritesi artınca solüsyon ve yük transfer direnci

artmıştır. Şekil 4.23b ve c'yi karşılaştırınca yük transfer sürecinde karşılaşan yarım-daire yarıçapı yaklaşık olarak 1000 kat artığı gözlemlenmiştir. Ancak bu durum FTO alttaş için geçerli değildir. FTO alttaş üzerine büyütülen filmlerde solüsyon ve yük transfer sürecindeki ölçülen direnç alttaş ve kullanılan elektrolitin molaritesine bağlı olmadığı sonucuna varılmıştır.

ZnO katkılı TiO_2 ince filmlerin Nyquist davranışları kullanılan alttaş ve elektrolitlerin molaritesine bağlı olarak şekil 4.24'de verilmiştir. BN/İTO alttaş üzerine kaplanan örneklerde orta-boyu frekans bölgesinde molariteden bağımsız olarak bir yarı-daire gözükmektedir. Kullanılan elektrolitin molaritesi artınca bu yarı-dairesnin çapı azalmaktadır. Bu sonuç ise iyonik iletkenliğin artışı ile TiO_2:ZnO elektrotlarda yük transferinin daha hızlı ve rahat gerçekleştiğini ifade etmiştir. TiO_2:ZnO/BN/İTO örneğinde molarite artışı empedansın reel kısmının azalması, ancak sanal kısmının artması ile sonuçlanmıştır. Düşük frekans aralıklarda lineer biçimde değişen kısım iyonik difüzyon bölgesini ifade ederken, bu lineer kısmın eğimi ise iyonik difüzyon miktarını simgelemektedir. 0,1M elektrolitten elde edilen iyonik difüzyon değerleri uygulanan potansiyele bağlı olarak farklı eğimlere sahipken, 1M elektrolitte bu eğim yaklaşık olarak benzerdir.

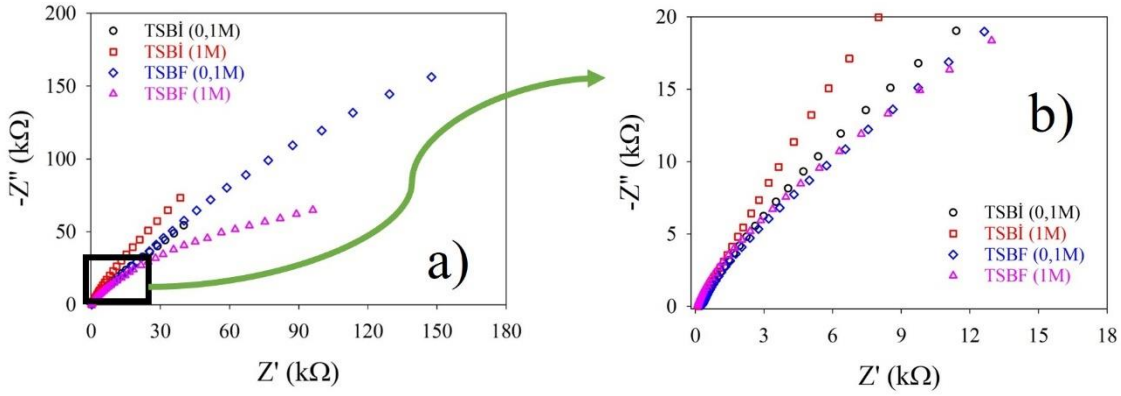


Şekil 4. 24. a) ZnO katkılı TiO_2 ince filmleri BN/İTO ve BN/FTO (0,1M ve 1M sıvı $LiClO_4$-PC elektrolit) ve b) sadece BN/FTO (0,1M ve 1M) sıvı $LiClO_4$-PC elektrolit içindeki Nyquist eğrileri

Tam tersine BN/FTO alttaş üzerine kaplanan örneklerde orta-boyu frekans bölgesinde bir yarı-daire gözükmemektedir. TiO_2:ZnO/BN/FTO örneğinde molarite artışı empedansın reel ve sanal kısmının azalması ile sonuçlanmıştır. Bu düşüş mikarı empedansın her iki bileşeninde yaklaşık olarak 10 kattır. 0,1M elektrolitte hazırlanan elektrot uygulanan

potansiyele bağımsız biçimde aynı davranşları sergilemektedir. Bu elektrotun düşük frekans aralığında iyonik difüzyon eğimi yaklaşık olarak sabittir. Ancak 1M elektrolit içinde aynı elektrotun düşük frekans bölgesinde iyonik difüzyon miktarı uygulanan potansiyele bağımlılık göstermiştir. Bu eğim miktar uygulanan potansiyel artışı ile artmaktadır.

SnO_2 katkılı TiO_2 ince filmlerin Nyquist davranışları her iki alttaş ve elektrolite bağlı olarak şekil 4.25'de verilmiştir. BN/İTO ve BN/FTO alttaş üzerine kaplanan örneklerde orta-boyu frekans bölgesinde molariteden bağımsız olarak bir yarı-daire gözükmektedir. TiO_2:SnO_2/BN/İTO (TSBİ) örneğinde molarite artışından bağımsız olarak empedansın reel ve sanal kısmı değişmemektedir. Bu numunede düşük frekansta lineer kısmın eğimi kullanılan elektrolitin molaritesine bağlı olmadığı sonucuna varılmıştır. Burada molarite farkı ve uygulanan potansiyelin empedansın reel ve sanal kısmı ve iyonik difüzyon oranı üzerinde etkili olmadığı açıklanmıştır.



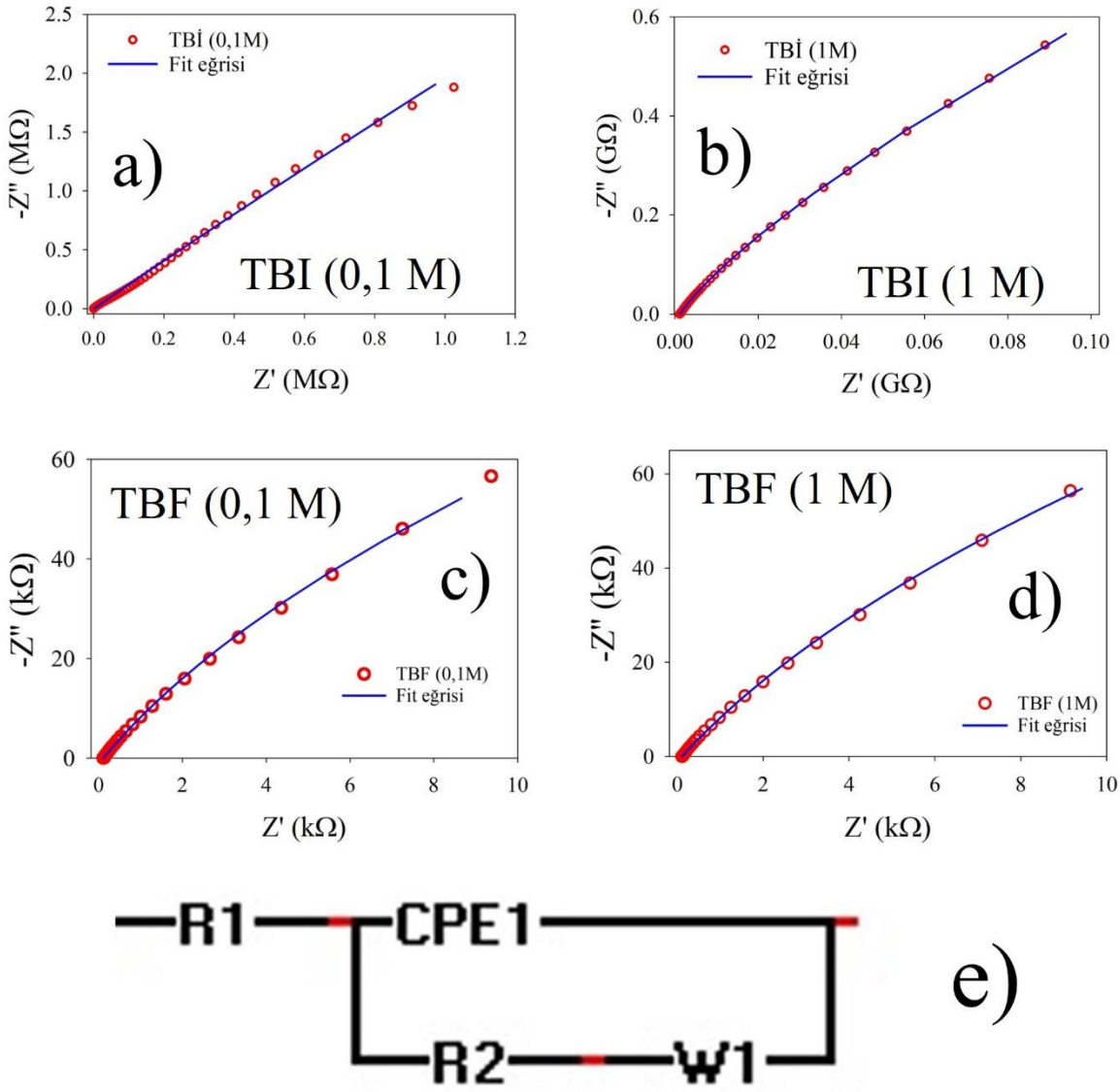
Şekil 4. 25. SnO_2 katkılı TiO_2 ince filmlerin a) BN/İTO ve BN/FTO (0,1M ve 1M $LiClO_4$-PC elektrolit) alttaşlar üzerindeki Nyquist eğrileri ve b) spektrumun büyütülmesi

TiO_2:SnO_2/BN/FTO (TSBF) numunede molarite artışı empedansın reel ve sanal kısmının çok az miktarda azalması ile sonuçlanmıştır. 0,1M elektrolit içinde ölçümü gerçekleşen elektrotta, uygulanan potansiyele bağımsız biçimde aynı davranşları sergilemektedir. Bu elektrotun düşük frekans aralığında iyonik difüzyon eğimi yaklaşık olarak sabittir. 1M elektrolit içinde ölçümü yapılan aynı elektrotta, iyonik difüzyon miktarı uygulanan potansiyele göre farklı davranışlar sergilemiştir. Bu eğim miktar uygulanan potansiyel artışı ile artmaktadır.

Şekil 4.26'da İTO ve FTO kaplı üzerindeki katkısız TiO_2/BN filmlerin nyquist eğrilerin fitlenme sonuçlari çizilmiştir. Bu fitleme seçilen her iki elektrolit için yapılmıştır. Bu şekillerde x-ekseni empedansın reel ve y-ekseni ise empedansın sanal kısmını ifade

etmektedir. Ayrıca büyütülrn katkılı ve katkısız filmlerin fitleme parametreleri çizelge 4.8'de sıralanmıştır. Sonuçlara göre R1 elektrolit ve film yüzeyi arasındaı direnç (solüsyon direnç olarak bilinir) ve büyütülen filmin BN ve katkısız TiO_2 arayüzey direncini ifade eder. R1 değeri FTO alttaş üzerine büyütülen filmler için minimum miktardır. Bu fitlemede n değeri olarak elde edilen parametre ise 0 ve 1 arası olabilir ancak 1 değerine yakın olması üretilen filmlerin kapasitör gibi davranışlarını açıklamaktadır. Bu değerin sıfıra doğru bir değer tercih ettiği ise tamamen bir direnç gibi davranışını belirlemektedir. Bu açıklamaya göre FTO üzerine kaplanan filmlerin kullanılan elektrlitten bağımsız olarak orta frekans aralığında kapasitör gibi davranışlarını göstermiştir.

Katkısız TiO_2/BN/İTO ve FTO kaplı cam yapılar için fitleme sonucu eşdevre şekil 4.26e'de gösterilmiştir.

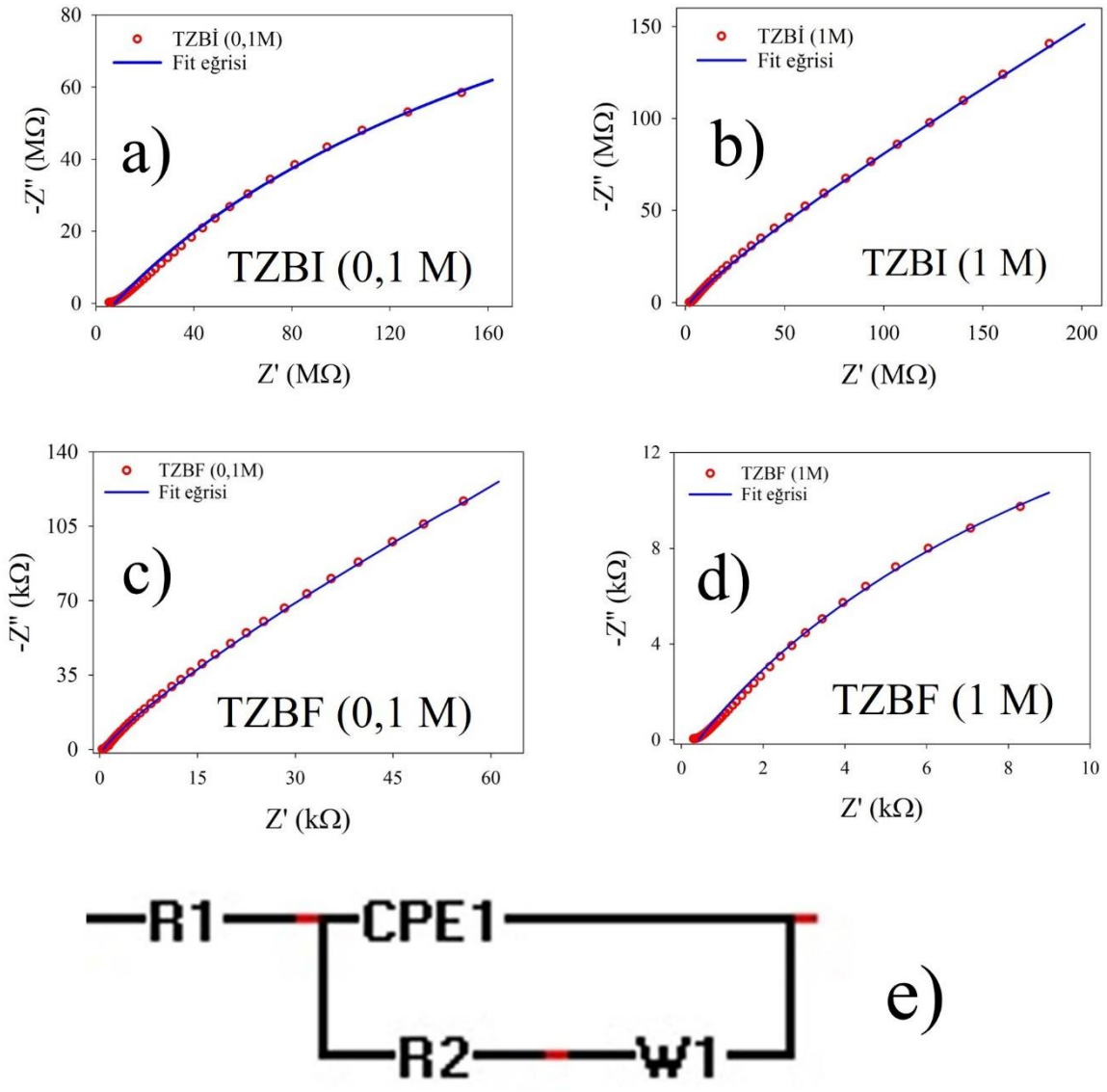


Şekil 4. 26. Katkısız TiO_2/BN filmlerin İTO/cam ve FTO/cam altlıklar ve seçilen iki farklı elektrolit ile ölçülen nyquist eğrilerin fitlemesi ve fitleme sonucunda eşdevre

Şekil 4.27'de İTO ve FTO kaplı üzerindeki ZnO katkılı TiO_2/BN (TZBİ ve TZBF) filmlerin nyquist eğrilerin fitlenme sonuçlari verilmiştir. Bu fitleme seçilen her iki elektrolit için yapılmıştır. Bu şekillerde x-ekseni empedansın reel ve y-ekseni ise empedansın sanal kısmını ifade etmektedir. Ayrıca büyütülrn katkılı ve katkısız filmlerin fitleme parametreleri çizelge 4.8'de sıralanmıştır. Sonuçlara göre R1 değeri İTO alttaş üzerine büyütülen filmler için minimum miktardır. Bu sonuç ZnO malzemesinin İTO alttaş üzerine daha etkili olduğunu ve elektrolit ile FTO üzerine büyütülen film arasındakı direnci yaklaşık olarak 3 kat azaltmaktadır. Bu fitlemede n değeri olarak elde edilen parametre ise 0 ve 1 arası olabilir

ancak 1 değerine yakın olması üretilen filmlerin kapasitör gibi davranışlarını açıklamaktadır. Bu değerin sıfıra doğru bir değer tercih ettiği tamamen bir direnç gibi davranışını belirlemektedir. Bu yapıda İTO üzerine kaplanan filmlerin kullanılan elektrlitten bağımsız olarak orta frekans aralığında kapasitör gibi davranışlarını göstermiştir. ZnO katkılı TiO_2 malzemesi katkısız TiO_2 filmlere kıyasla daha yüksek depolama değeri göstermiştir.

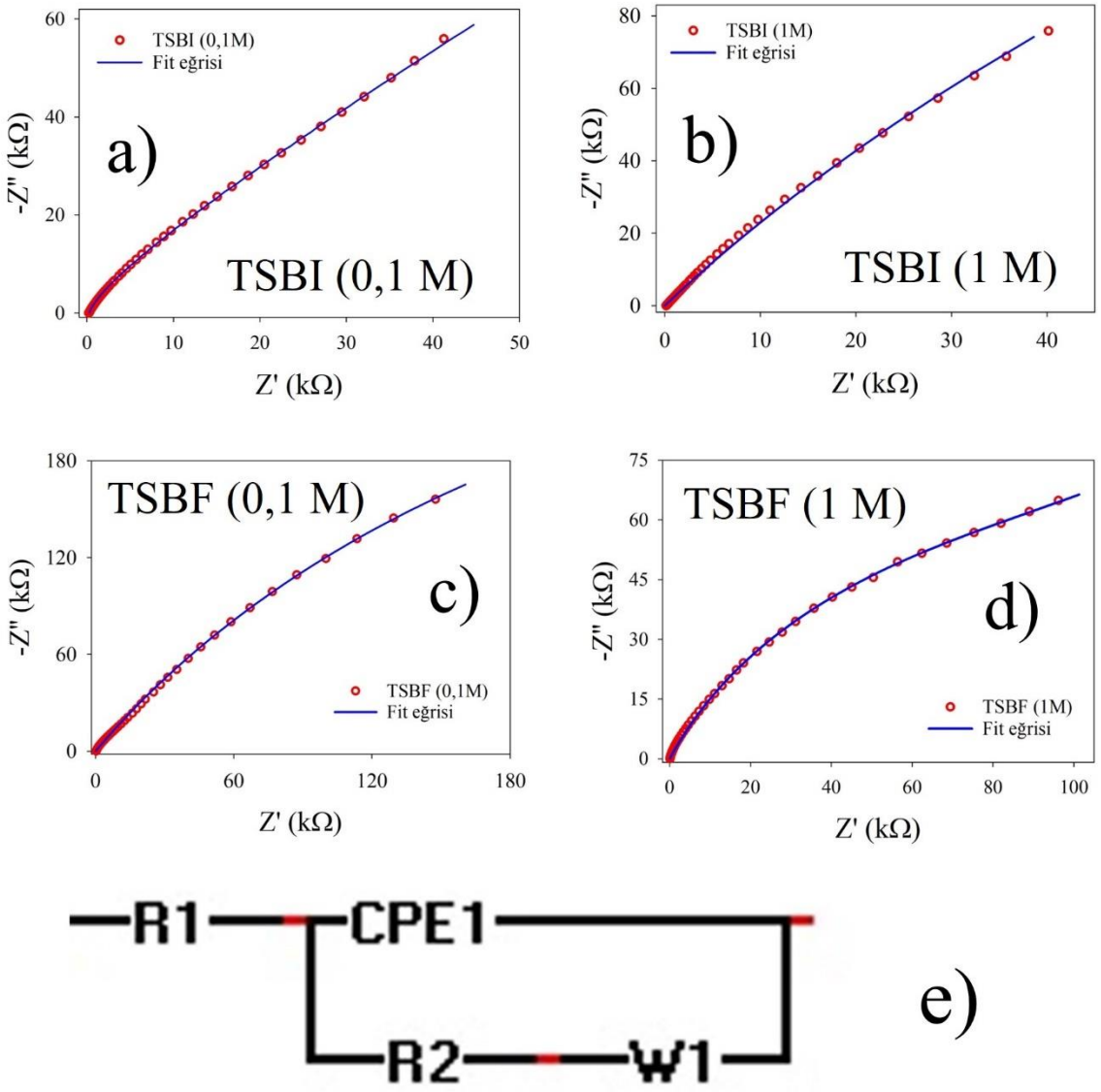
ZnO katkılı TiO_2/BN/İTO ve FTO kaplı cam yapılar için fitleme sonucu eşdevre şekil 4.27e'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 27. ZnO katkılı TiO_2/BN filmlerin İTO/cam ve FTO/cam altlıklar ve seçilen iki farklı elektrolit ile ölçülen nyquist eğrilerin fitlemesi ve eşdeğer devresi

Şekil 4.28'de İTO ve FTO kaplı üzerindeki SnO_2 katkılı TiO_2/BN (TSBİ ve TSBF) filmlerin nyquist eğrilerin fitlenme sonuçlari verilmiştir. Bu fitleme seçilen her iki elektrolit için yapılmıştır. Bu şekillerde x-ekseni empedansın reel ve y-ekseni ise empedansın sanal kısmını ifade etmektedir. Ayrıca üretilen bu filmlerin fitleme parametreleri çizelge 4.8'de sıralanmıştır. Sonuçlara göre en düşüşk R1 değeri FTO alttaş üzerine büyütülen filmlerde gözükmüştür. Bu sonuç SnO_2 malzemesinin FTO alttaş üzerine daha etkili olduğunu ve elektrolit ile İTO üzerine büyütülen film arasındakı direnci yaklaşık olarak 2 kat azaltmaktadır. Bu fitlemede n değeri olarak elde edilen parametre İTO üzerine kaplanan filmlerin kullanılan elektrlitten bağımsız olarak orta frekans aralığında direnç gibi davranışlarını gösterirken diğer alttaş üzerine kapasitör olarak davrandığını açıklamıştır. Ayrıca, ZnO katkılı TiO_2 malzemesi katkısız TiO_2 filmlere kıyasla daha yüksek depolama değeri göstermiştir.

SnO_2 katkılı TiO_2/BN/İTO ve FTO kaplı cam yapılar için fitleme sonucu eşdevre şekil 4.28e'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 28. SnO_2 katkılı TiO_2/BN filmlerin İTO/cam ve FTO/cam altlıklar ve seçilen iki farklı elektrolit ile ölçülen nyquist eğrilerin fitlemesi ve eşdeğer devresi

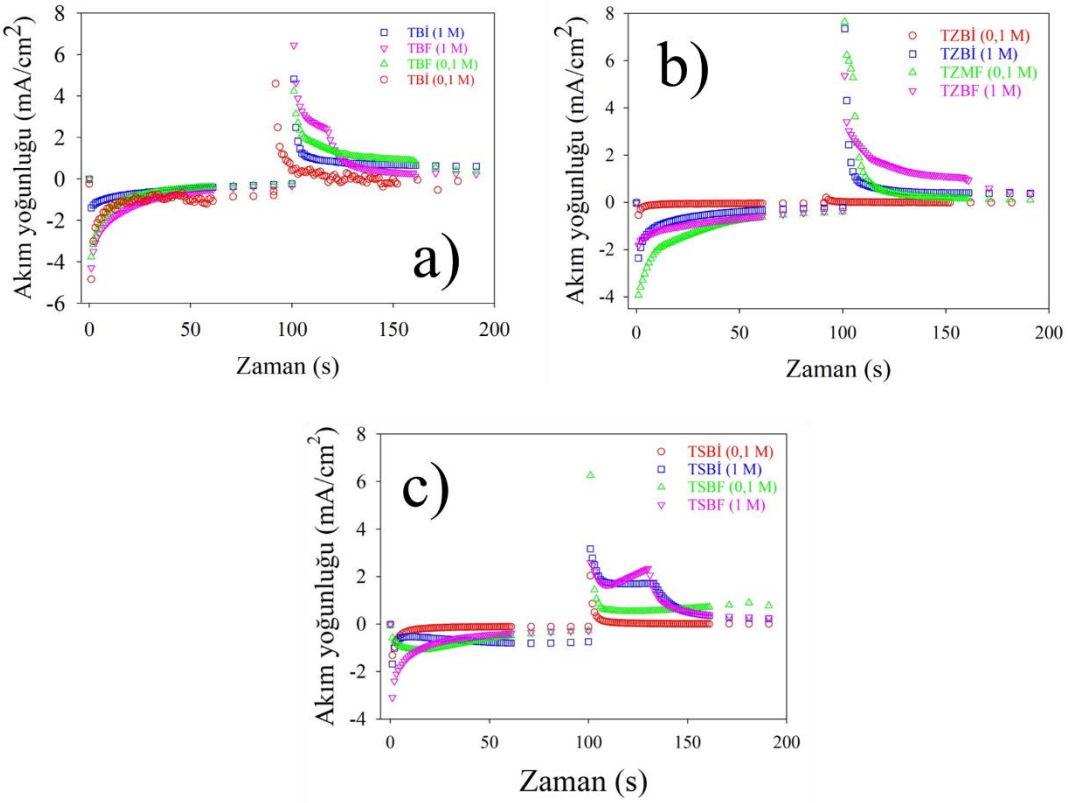
Şekil 4.26-4.28'de verilen eşdevrelerde R1 katmanlı filmlerin (BN ve TiO_2 filmlerin) arayüz, ve katkılı ve katkısız TiO_2 ile $LiClO_4$ elektrolit arasında dirençleri anlatır. CPE ise sabit faz elemanı (constant phase element) olarak bilinir. R2 (veya R_{ct}) orta-frekans alarığında yük transfer sırasında oluşan direnç ve W ise warburg olarak bilinirken düşük frekans aralığında kuyruk şeklinde ortaya çıkar ve lityum iyonların film içerisine difüzyonunu ifade eder.

Çizelge 4. 8. İTO ve FTO kaplı cam alttaşlar üzerine üretilen katkılı ve katkısız TiO_2/BN filmlerin nyquist eğrilerin fitleme sonucunda elde edilen parametreler

Malzeme	**Molarite**	**R1**	**R2**	**Aw1**	**P1**	**n**
	M	ohm	ohm			
TBİ	0,1	4420	$1,7 \times 10^{4}$	$1,2 \times 10^{-11}$	2×10^{-5}	0,8
	1	4899	2×10^{5}	$2,8 \times 10^{-10}$	$1,9 \times 10^{-5}$	0,64
TBF	0,1	140	5×10^{5}	3×10^{-5}	$0,7 \times 10^{-6}$	0,84
	1	130	7×10^{5}	4×10^{-5}	1×10^{-6}	0,88
TZBİ	0,1	118	3×10^{5}	$7,3 \times 10^{-5}$	$2,8 \times 10^{-6}$	0,94
	1	115	9×10^{5}	$4,7 \times 10^{-8}$	$2,9 \times 10^{-6}$	0,93
TZBF	0,1	546	$1,3 \times 10^{5}$	$6,6 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-6}$	0,84
	1	410	$2,4 \times 10^{5}$	$9,7 \times 10^{-6}$	$1,85 \times 10^{-5}$	0,69
TSBİ	0,1	220	$3,6 \times 10^{4}$	2×10^{-5}	$1,6 \times 10^{-6}$	0,81
	1	224	$6,6 \times 10^{2}$	3×10^{-5}	$1,1 \times 10^{-6}$	0,89
TSBF	0,1	189	$8,3 \times 10^{5}$	$2,4 \times 10^{-10}$	$1,1 \times 10^{-6}$	0,66
	1	15	$1,1 \times 10^{5}$	$7,6 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-6}$	0,69

4.4.3. Kronoampermetre (CA)

Üretilen örneklerin belirli zaman süre aralığındaki akım değişimleri şekil 4.29'da gösterilmiştir. Bu ölçümler kullanılan 0,1 ve 1 molarite elektrolitter için gerçekleşmiştir. Bu analizde şeffalaşma (100 saniye) ve renklendirme (100 saniye) için toplam süre 200 saniye seçilmiştir.



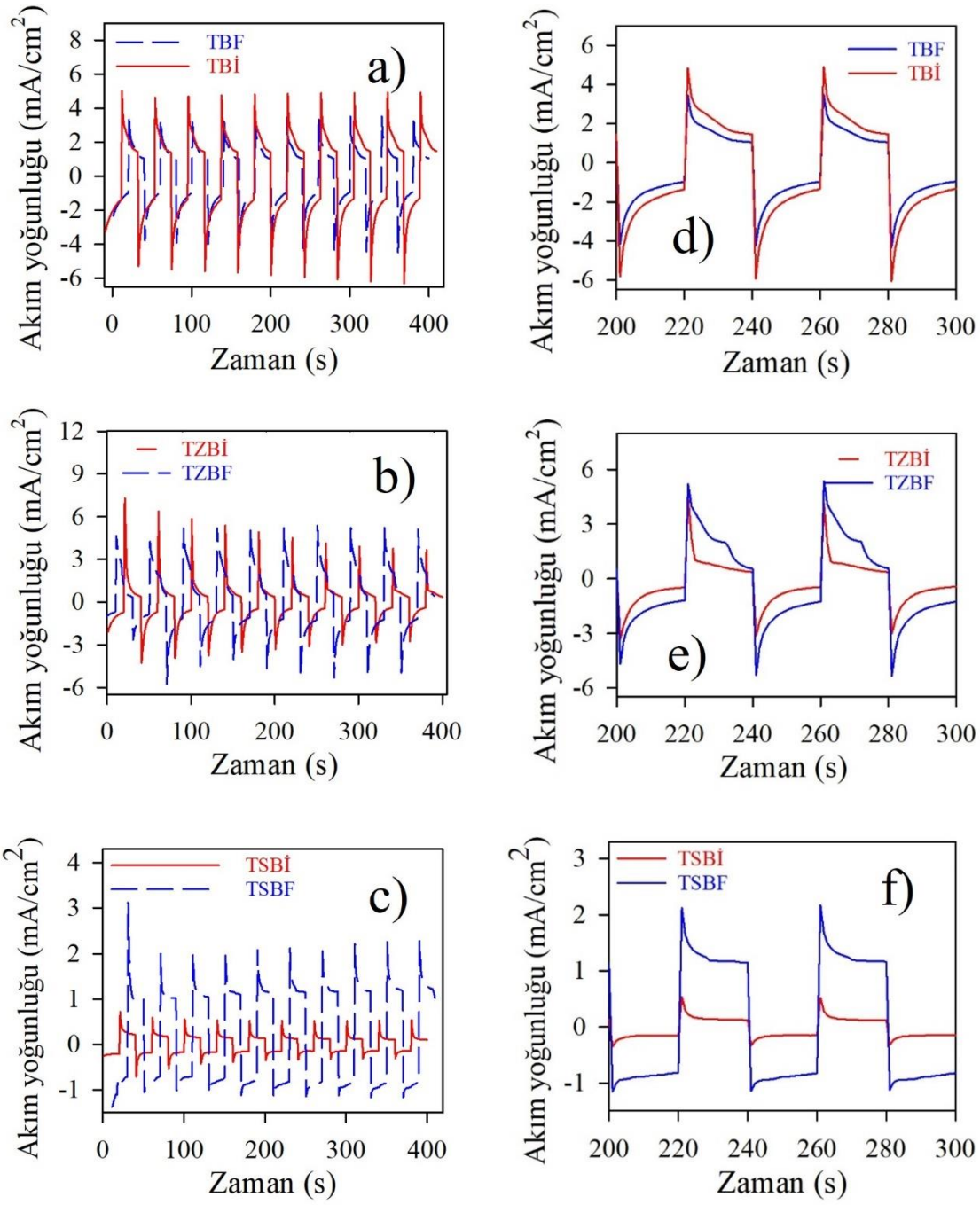
Şekil 4. 29. İTO/cam ve FTO/cam üzerine kaplanan katkısız ve katkılı TiO_2/BN katmanlı yapılan iki farklı elektrolit içerisindeki kronoamperomere-zaman çizelgeleri, a) 0,1M ve 1M $LiClO_4$-PC elektrolit içerisinde katkısız TiO_2/BN filmleri, b) 0,1M ve 1M $LiClO_4$-PC elektrolit içerisinde ZnO katkılı TiO_2/BN filmleri, c) 0,1M ve 1M $LiClO_4$-PC elektrolit içerisinde SnO_2 katkılı TiO_2/BN filmleri

Kronoamperometre analiz sonucu katkısız ve katkılı filmlerin hızlı bir şekilde renk değişimini açıklamıştır. Renk değişimi süreleri kullanılan katkı malzemesi ve elektrolitin molaritesine göre değiştiği açıktır. Renk değiştirme süresi elektrokromik alanında kullanmak istenilen malzemeler için en önemli parametrelerden biri sayılır.

Aslında renklenme ve şeffaflaşma işleminin tepki süresi iki faktöre bağlıdır: iyonların/elektronların difüzyon katsayısı ve difüzyon yolunun uzunluğu, birincisi ise ince filmin morfoloji veya yüzey pürüzlülüğü ve ikincisi ise üretilen filmin kimyasal bağ ve metal oksitin kristal yapısı ile ilgilidir (Dhas vd. 2019).

4.4.4. Tekrarlanan Kronoampermetre (RCA)

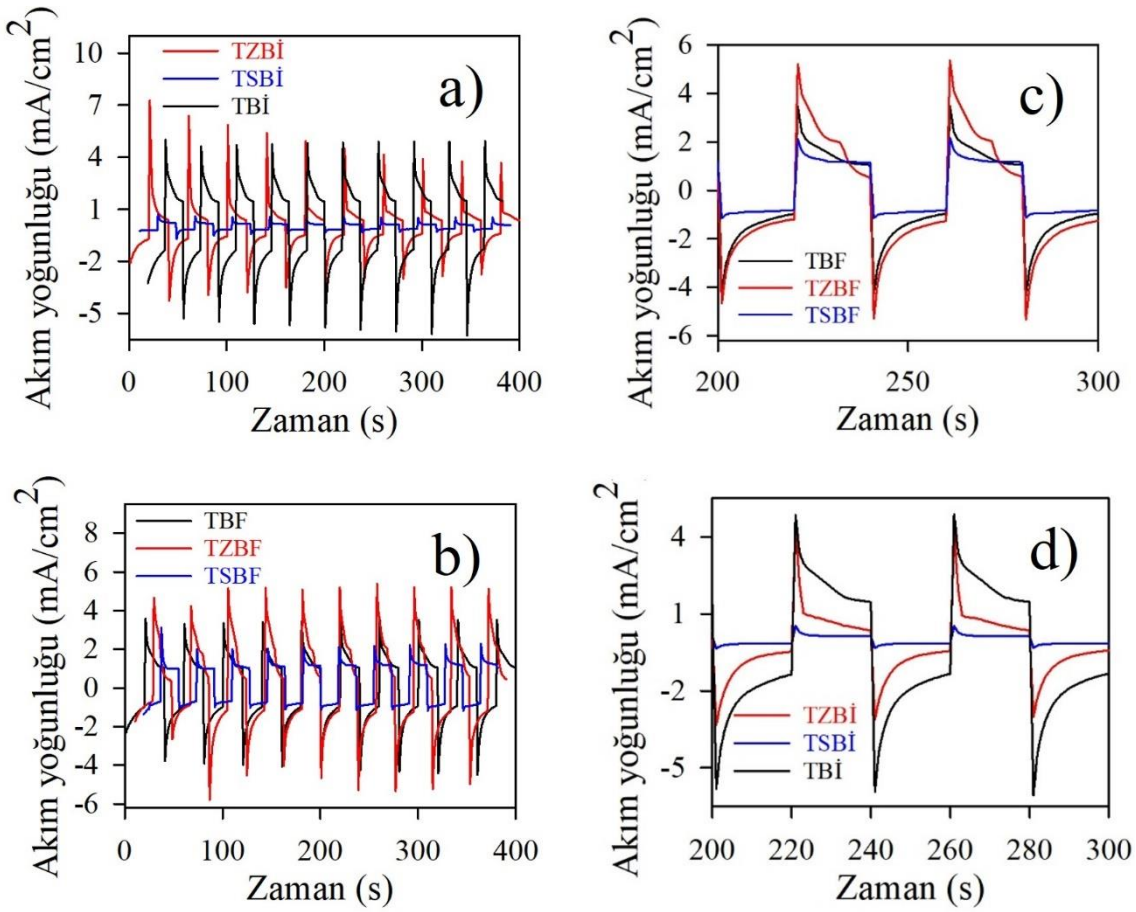
Üretilen ince filmlerin zamana bağlı akım değişimleri şekil 4.30'da verilmiştir. Bu ölçümler tüm kaplanan filmler için sadece 0,1 molarite elektrolit içinde gerçekleşirken toplam süre 400 saniye olarak tutulmuştur.



Şekil 4. 30. İTO ve FTO kaplı cam altlıklar üzerine biriktirlen katkılı ve katkısız TiO_2/BN katmanların 0,1 molarite elektrolitte tekrarlanan kronoamperometre (RCA) analizler

İTO üzerine kaplanan katkılı (ZnO ve SnO_2) TiO_2/BN filmlerin daha düşük akım yoğunluğu aralığında gerçekleşmesi ve ayrıca bu yapıların ilk iki döngüden sonra bozulması gözükmektedir. Ancak İTO üzerine büyütülen katkısız TiO_2/BN'de zamana bağlı yapılan döngülerde kararlılık açıktır. Bu sonuçlardan akım yoğunluğu aralığı FTO alttaşa kıyasla

daha fazladır. Bu ölçüm sayesinde elektrokromik katman olarak kullanılması istenilen filmlerin kararlılığı, döngü sayısını göz önünde bulundurarak araştırılır.



Şekil 4. 31. İTO ve FTO kaplı cam altlıklar üzerine biriktirlen katkısız ve katkılı TiO_2/BN katmanların 0,1 molarite elektrolitte tekrarlanan kronoamperometre (RCA) sonuçların karşılaştırması, a) İTO üzerine biriktirlen katkısız ve katkılı TiO_2/BN, b) FTO üzerine biriktirlen katkısız ve katkılı TiO_2/BN, c, d) RCA eğrilerin büyütülmesi

Üretilen filmlerin seçilen İTO ve FTO kaplı cam alttaşlar üzerindeki RCA ölçümlerin karşılaştırması şekil 4.31'de verilmiştir. İTO üzerindeki filmlerde akım yoğunluğu aralığı FTO alttaşa kıyasla daha geniştir. İTO alttaş üzerinde sadece katkısız TiO_2 tabakaları döngü sayı artışına göre daha kararlı ve stabil bir özellik sergilemiştir. Bu altlıkta aslında kullanılan katkı malzemesi döngü sayı artışı ile akım yoğunluğunu düşürerek kararlılığı sağlamamaıştır. Ancak FTO üzerindeki sonuçlar bu alttaşın İTO'ya göre daha kararlı olduğunu açıklamıştır. Bu alttaşta döngü sayısı artışı ile RCA eğrilerin değişmemesi gözükmüştür. Bu alttaşta ZnO katkı malzemesinin TiO_2/BN yapını kararlılığını artmasıyla

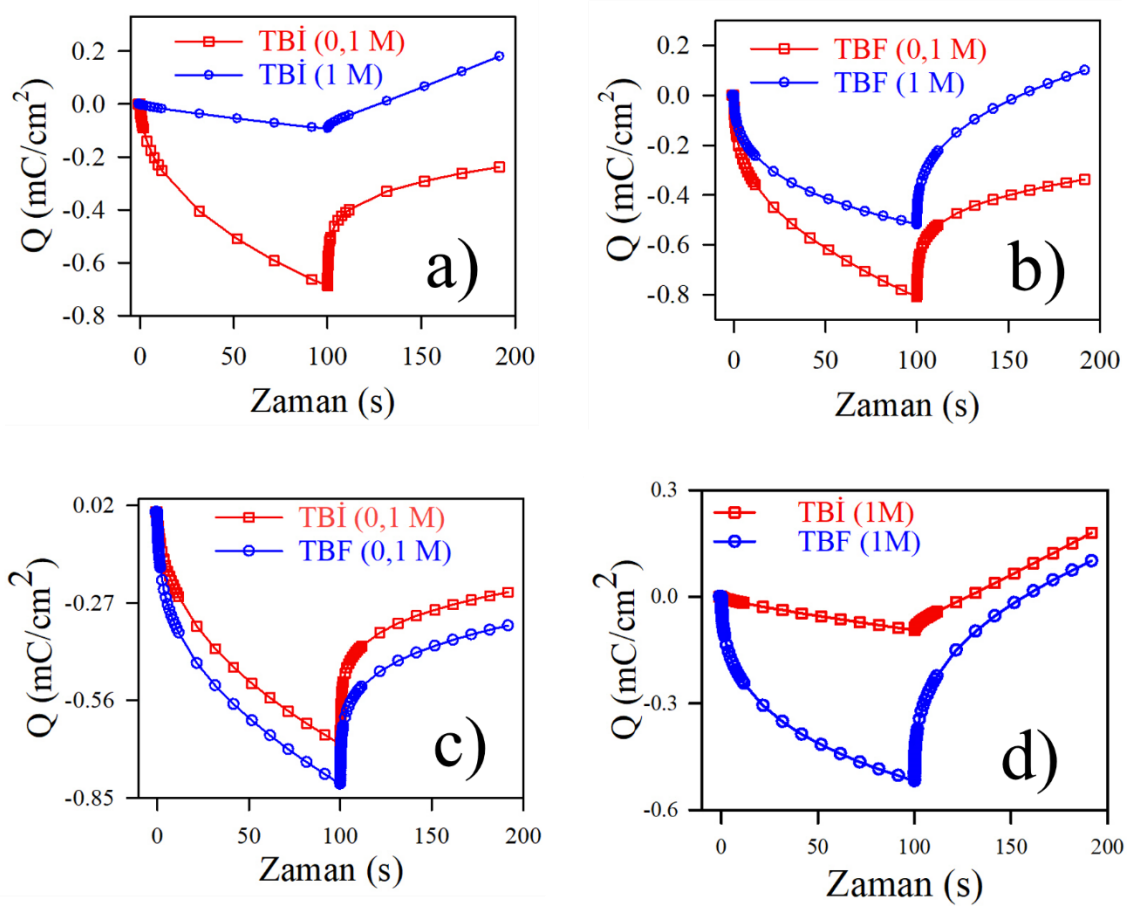
birlikte akım yoğunluğu aralığına artırmıştır. Tam tersine SnO_2 katkı malzemesinin bu konuda TiO_2/BN yapısın

Bu ölçümde aynı molarite elektrolit kullanıldığına göre katkı malzeme ve seçilen alttaş ile akım yoğunluğu ve kararlılık parametreler arasındakı ilişik açıklanmıştır.

4.4.5. Kronokolometri (CC)

Üretilen ince filmlerin zamana bağlı yük değişimleri şekil 4.32-4.34'de verilmiştir. Bu ölçümler tüm kaplanan filmler için 0,1 ve 1 molarite elektrolit içinde gerçekleşirken toplam süre 200 saniye olarak tutulmuştur.

Şekil 4.32'de katkısız TiO_2 ince filmlerin BN/İTO ve BN/FTO alttaşlar üzerindeki CC analizleri verilmiştir. Bu şekilde zaman, kullanılan elektrolitin molaritesi, ve alttaşa bağlı olarak yük transfer miktarı verilmiştir. Bu analizlerde ilk 100 saniye üretilen elektrotların içine Li iyonların girişi ve ikinci 100 saniye ise Li iyonların elektrotların içinden çıkışı şeklinde yapılmıştır.

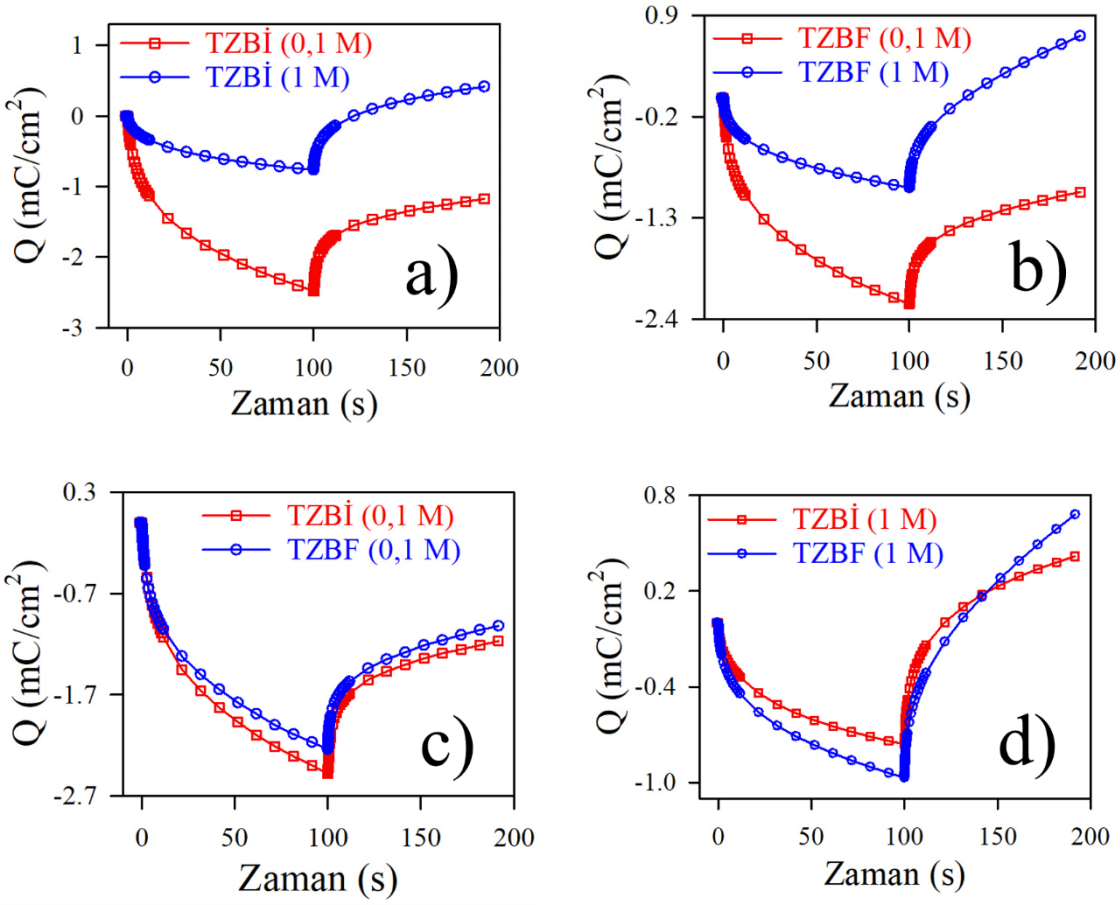


Şekil 4. 32. a) İTO (0,1M ve 1M), b) FTO (0,1M ve 1M), c) İTO, FTO (0,1M), d) İTO, FTO (1M) kaplı cam altlıklar üzerine üretilen TiO_2/BN ince filmlerin kronokolomtre ölçümleri

Katkısız TiO_2/BN filmlerde, İTO üzerinde elektrolitin molaritesine bağlı olarak lityum iyon giriş ve çıkış arasındakı fark açıktır. Bu altlıkta yüksek molarite elektrolitte çıkış iyon miktarı giriş Li-iyondan daha fazladır. TiO_2/BN katmanıda FTO alttaşta üzerine aynı davranış sergilemektedir. Burada 0,1M elektrolit içinde ise FTO alttaşta daha fazla Li-iyon girişi gerçekleşmişken, İTO üzerindeki filmde daha fazla iyon çıkışı yapılmıştır. Ancak 1M elektrolit içinde bu durum çok farklıdır. Kullanılan alttaş ve farklı molarite elektrolit içindeki giriş ve çıkış yapılan yük miktarın katkılı ve katkısız TiO_2/BN filmlerde çizelge 4.9'da verilmiştir. Bu sonuçlara göre CC analizi yapıldıktan sonra yapı içerisinde kalan yük miktarı alttaş malzemesinin özelliklerine güçlü şekilde bağlıdır. Maksimum yük miktarı ise FTO'da hesaplanmıştır. Ayrıca, molarite artışı ve yapıda kalan iyon arasında alttaş özelliğe bağlı olarak ters ilişik gözükmüştür.

Şekil 4.33'de ZnO katkılı TiO_2 ince filmlerin BN/İTO ve BN/FTO alttaşlar üzerindeki CC analizleri verilmiştir. Bu şekilde zaman, kullanılan elektrolitin molaritesi, ve alttaşa bağlı olarak yük transfer miktarı verilmiştir. Bu analizlerde ilk 100 saniye üretilen

elektrotların içine Li iyonların girişi ve ikinci 100 saniye ise Li iyonların elektrotların içinden çıkışı şeklinde yapılmıştır.

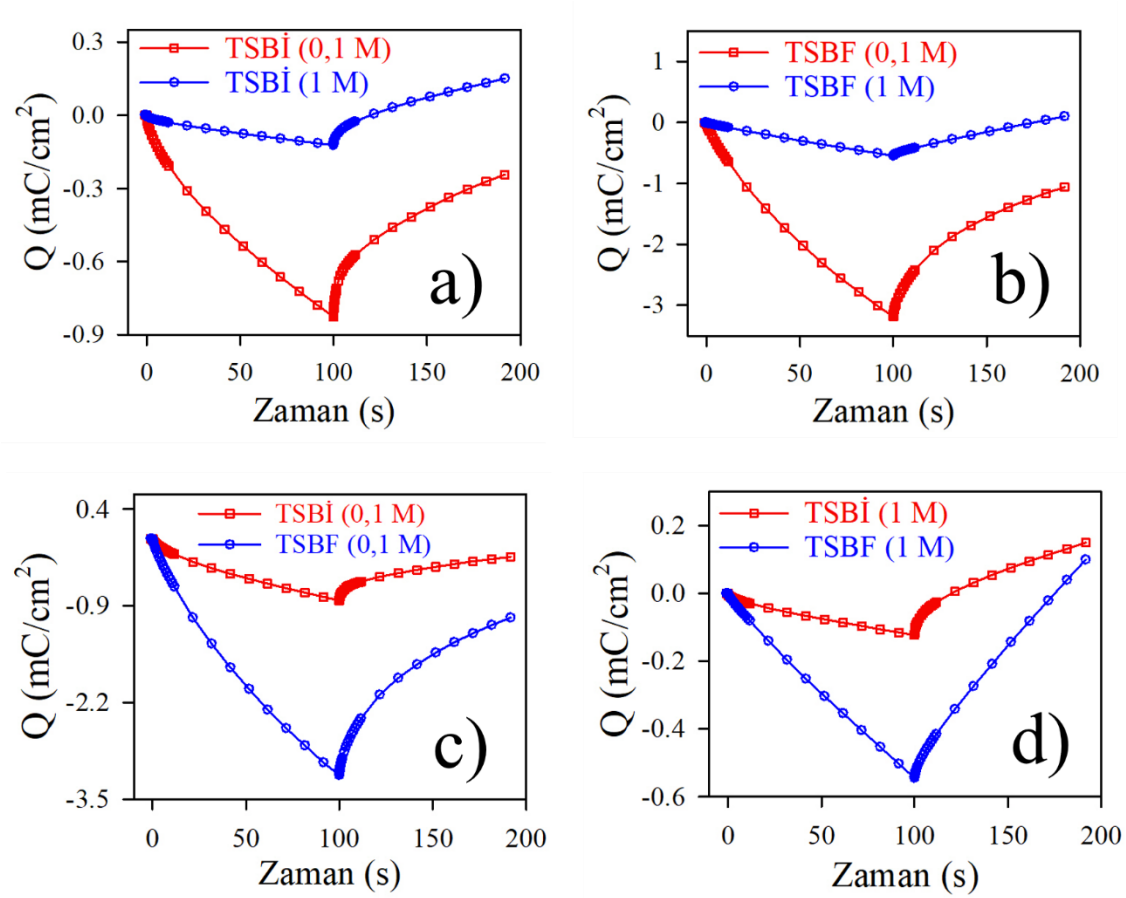


Şekil 4. 33. a) İTO (0,1M ve 1M), b) FTO (0,1M ve 1M), c) İTO, FTO (0,1M), d) İTO, FTO (1M) kaplı cam altlıklar üzerine üretilen ZnO katkılı TiO_2/BN ince filmlerin kronokolomtre ölçümleri

ZnO katkılı TiO_2/BN filmlerde, İTO üzerinde elektrolitin molaritesine bağlı olarak lityum iyon giriş ve çıkış arasındakı değişimler ölçülmüştür. Bu altlıkta, yüksek molarite elektrolitte, çıkış iyon miktarı giriş Li-iyona kıyasla daha fazladır. FTO alttaş üzerine biriktirilen TiO_2:ZnO/BN yapıda da aynı davranış gözlemlenmiştir. Burada 0,1M elektrolit içinde ise FTO alttaşta daha fazla Li-iyon girişi gerçekleşmişken, İTO üzerindeki filmde daha fazla iyon çıkışı yapılmıştır. Ancak 1M elektrolit içinde bu durum çok farklıdır. Kullanılan alttaş ve farklı molarite elektrolit içindeki giriş ve çıkış yapan maksimum ve minimum yük miktarları üretilen filmlerde çizelge 4.9'da verilmiştir. Bu sonuçlara göre ZnO katkılı TiO_2 yapı içerisinde kalan yük miktarı çok değişmemektedir. Maksimum yük miktarı ise FTO üzerindeki filmlerde hesaplanmıştır. Ayrıca, molarite artışı ve yapıda kalan iyon

arasında alttaş özelliğe bağlı olarak ters ilişik gözükmüştür. Kullanılan iki alttaş üzerine kaplanan katmanların içine biriktirilen yük miktarları milikolon mertebesindedir.

Şekil 4.34'de SnO_2 katkılı TiO_2 ince filmlerin BN/İTO ve BN/FTO alttaşlar üzerindeki CC analizleri verilmiştir. Bu şekilde zaman, kullanılan elektrolitin molaritesi, ve alttaşa bağlı olarak yük transfer miktarı verilmiştir. Bu analizlerde ilk 100 saniye üretilen elektrotların içine Li iyonların girişi ve ikinci 100 saniye ise Li iyonların elektrotların içinden çıkışı şeklinde yapılmıştır.



Şekil 4. 34. a) İTO (0,1M ve 1M), b) FTO (0,1M ve 1M), c) İTO, FTO (0,1M), d) İTO, FTO (1M) kaplı cam altlıklar üzerine üretilen SnO_2 katkılı TiO_2/BN ince filmlerin kronokolomtre ölçümleri

SnO_2 katkılı TiO_2/BN filmlerde, İTO üzerinde elektrolitin molaritesine bağlı olarak lityum iyon giriş ve çıkış arasındakı değişimler gerçekleşmiştir. Bu altlık üzerine kaplanan filmde ise kullanılan elektrolitin molaritesi artınca, maksimum Li-iyon çıkış miktarı maksimum Li-iyon giriş miktarı da artmaktadır. FTO alttaş üzerine biriktirilen TiO_2:SnO_2/BN yapıda da benzerlik vardır. Burada 0,1M elektrolit içinde ise FTO alttaşta

daha fazla Li-iyon girişi gerçekleşirken, İTO üzerindeki filmde daha fazla iyon çıkışı yapılmıştır. 1M elektrolit içinde bu durumun eğimi veya hızında çok az değişim gözükerek benzerdir. Kullanılan alttaş ve farklı molarite elektrolit içindeki giriş ve çıkış yapan maksimum ve minimum yük miktarları üretilen filmlerde çizelge 4.9'da verilmiştir. Bu sonuçlara göre SnO_2 katkılı TiO_2 yapı içerisinde kalan yük miktarı katkı mazlemesinden etikilenerek değişmiştir. Yapı içerisinde biriken maksimum yük miktarı ise FTO üzerindeki filmlerde ve en düşük molaritedeki elektrolitte hesaplanmıştır. Ayrıca, molarite artışı ve yapıda kalan iyon arasında seçilen alttaşların AFM'den elde edilen kristal boyutu özelliğe bağlı olarak ters ilişik gözükmüştür.

Katkılı ve katkısız TiO_2/BN filmlerden elde edilen CC ölçümleri göz önünde bulundurarak, maksimum ΔQ değeri ZnO katkılı TiO_2 malzemesinde hesaplanmıştır. Kronokolometre analizinde hesaplanan değerler ise ZnO katkı malzemenin voltaj değişim sürecinde Li-iyon veya yük transferinde katkıda bulunmuştur.

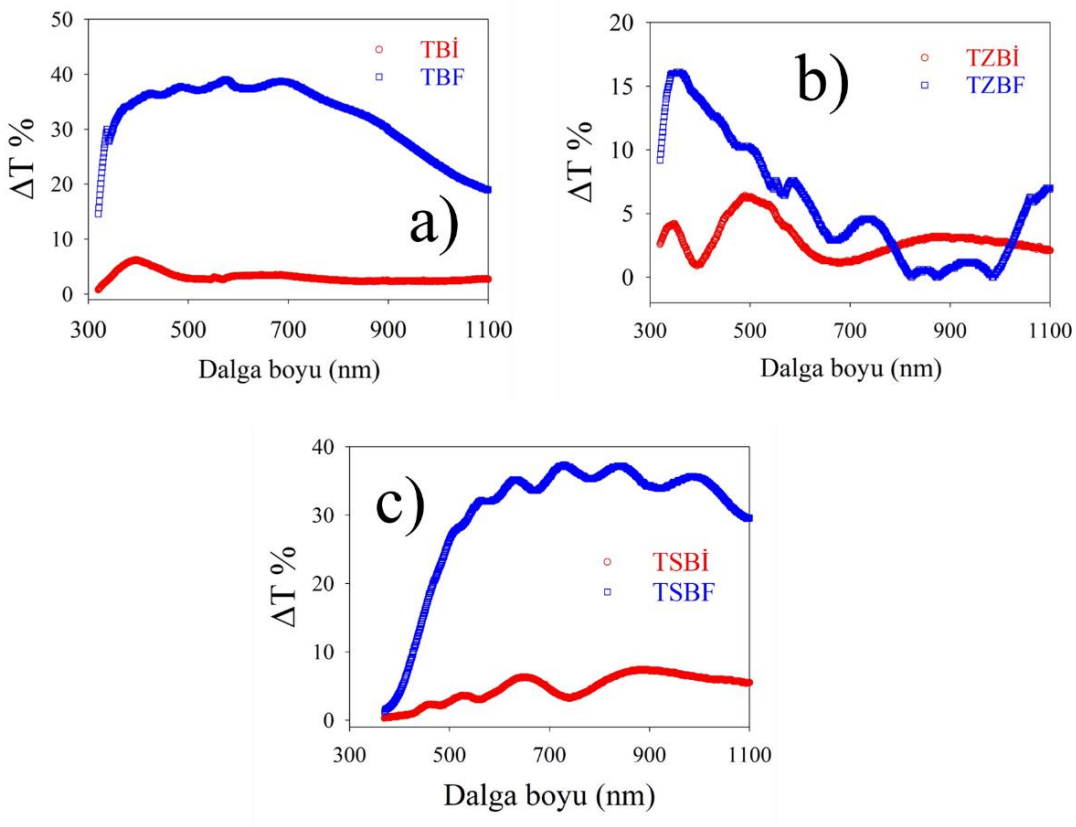
Çizelge 4. 9. Kronokolorometriden elde edilen giriş ve çıkış yapan yük miktarları

Yapı	**Elektrolit molarite M**	**Q_{in} mC/cm²**	**Q_{din} mC/cm²**	**ΔQ (Q_{din}-Q_{in}) mC/cm²**
TiO_2/BN/İTO (TBİ)	0,1	-0,69	-0,24	0,45
	1	-0,09	0,18	0,27
TiO_2/BN/FTO (TBF)	0,1	-0,81	-0,34	0,47
	1	-0,52	0,1	0,62
TiO_2:ZnO/BN/İTO (TZBİ)	0,1	-2,5	-1,2	1,3
	1	-0,76	0,42	1,2
TiO_2:ZnO/BN/FTO (TZBF)	0,1	-2,24	-1,0	1,2
	1	-0,97	0,68	1,7
TiO_2:SnO_2/BN/İTO (TSBİ)	0,1	-0,83	-0,24	0,58
	1	-0,12	0,15	0,27
TiO_2:SnO_2/BN/FTO (TSBF)	0,1	-0,32	-1,1	2,1
	1	-0,55	0,1	0,65

4.4.6. İnce filmlerin Elektrokromik ve İyonu-Optiksel Hesaplamaları

Katkılı (ZnO, SnO_2) ve katkısız TiO_2 ince filmlerin elektrokromik ve iyonu-optiksel ölçüm sonuçları bu bölümde verilmiştir.

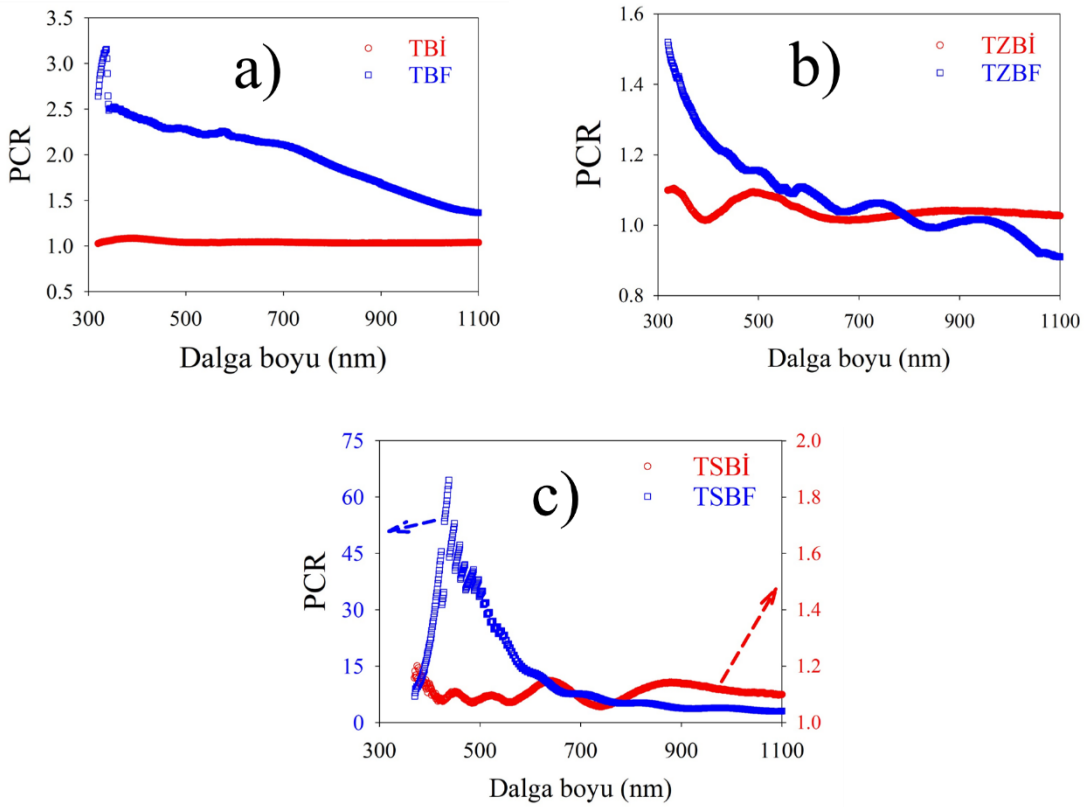
Şekil 4.35'de üretilen filmlerin dalga boyuna karşı ağartma ve renkelndirme arasındaki geçirgenlik farkları verilmiştir. Bu eğrilere göre en yüksek geçirgenlik farlı sadece FTO üzerine biriktirlen katkılı ve katkısız TiO_2 yapılarda gözükmüştür. Ayrıca, ZnO malzemesi geçirgenlik farklını negatif olarak etkilemiştir. Burada geçirgenlik farkının kullanılan alttaşı özelliklerine güçlü şekilde bağlı olduğu belirlenmiştir. Bu araştırmada üretilen katkılı ve katkısız filmlerin geçirgenlik farkları önceden TVA tekniği ile yapılan TiO_2 ince filmlerden daha büyüktür (Şilik vd. 2017). Ağartma (bleaching) sürecinde daha düşük geçirgenlik farkı yapıda mevcut olan boşluklardan yansıyan ışığı ifade eder (Xie vd. 2018).



Şekil 4. 35. İTO ve FTO kaplı cam üzerine üretilen a) katkısız TiO_2/BN, b) ZnO katkılı TiO_2/BN ve c) SnO_2 katkılı TiO_2/BN ince filmlerin ΔT(%)-λ eğrileri

Şekil 4.36'da büyütülen filmlerin dalga boyuna karşı PCR eğrileri verilmiştir. Bu eğrilerdeki değişim ise daha çok kullanılan katkı malzemeye göre değişmektedir. Ayrıca, ZnO ve SnO_2 malzemesi PCR değerini çok değiştirmediğini gösterir. Burada maksimum değer ise katkısız TiO_2/BN tabakalarında ortaya çıkmıştır. İTO kaplı cam alttaş üzerine büyütülen katkısız, ZnO ve SnO_2 katkılı TiO_2/BN filmlerin PCR miktarları 550 nm dalga

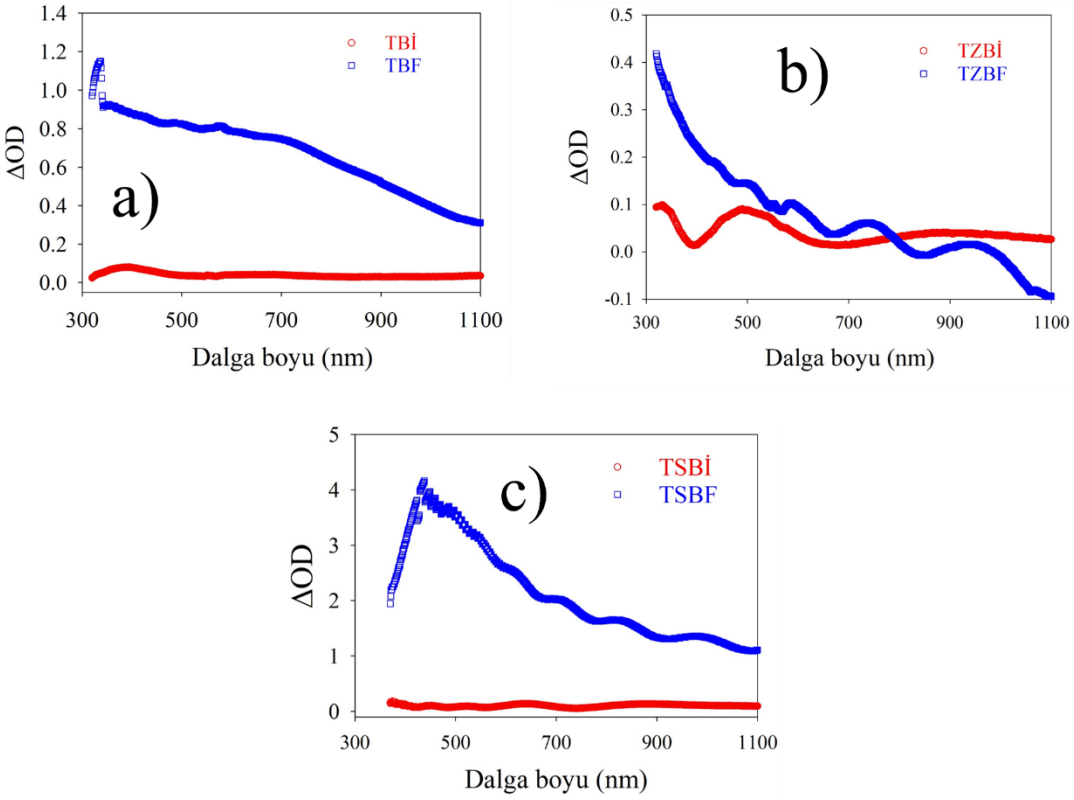
boyunda sırasıyla 1,04, 1,07 ve 1,07 ve FTO kaplı üzerine 2,23, 1,1 ve 21,7 olarak hesaplanmıştır. Sonuçlara göre en yüskek PCR değerleri FTO kaplı cam altlık üzerine biriken yapılardadır. Hesaplanan değeleri karşılaştırınca PCR parametresinin katkı malzemesi ve kullanılan alttaşın özelliklere bağlıdır.



Şekil 4. 36. İTO ve FTO kaplı cam üzerine üretilen a) katkısız TiO_2/BN, b) ZnO katkılı TiO_2/BN ve c) SnO_2 katkılı TiO_2/BN ince filmlerin dalga boyuna karşı fototopik kontrast oranı (PCR) eğrileri

Şekil 4.37'de üretilen katkılı ve katkısız filmlerin dalga boyuna karşı ΔOD farkları verilmiştir. Bu eğrilere göre en yüksek değerler FTO üzerindeki malzemelerde elde edilmiştir. Tüm örneklerde dalga boyu artınca ΔOD değeri azalmıştır. Bu azalma ise katkı malzeme ve kullanılan alttaşla bağımlı değildir. SnO_2 katkı malzemesi bu paramtreyi pozitif yönde etkilediği açıktır. Bu yüzden en iyi ve yüksek değer SnO_2 katkılı TiO_2/BN filminde hesaplanmıştır. İTO kaplı cam altlıklar üzerine biriktirlen katkısız, ZnO ve SnO_2 katkılı TiO_2/BN ince filmlerin 550 nm dalga boyundaki ΔOD miktarları sırasıyla 0,04, 0,06, 0,07 ve FTO kaplı alttaş üzerinde ise 0,8, 0,1 ve 3 olarak hesaplanmıştır. Sonuçları ele aldığımızda kullanılan altlığın ve kullanılan katkı malzemesinin etkileri açıktır. SnO_2 katkılı TiO_2/BN örnekte elde edilen değer M. Meenakshi (WO_3:V_2O_5 = 0,83) (Meenakshi vd. 2015),

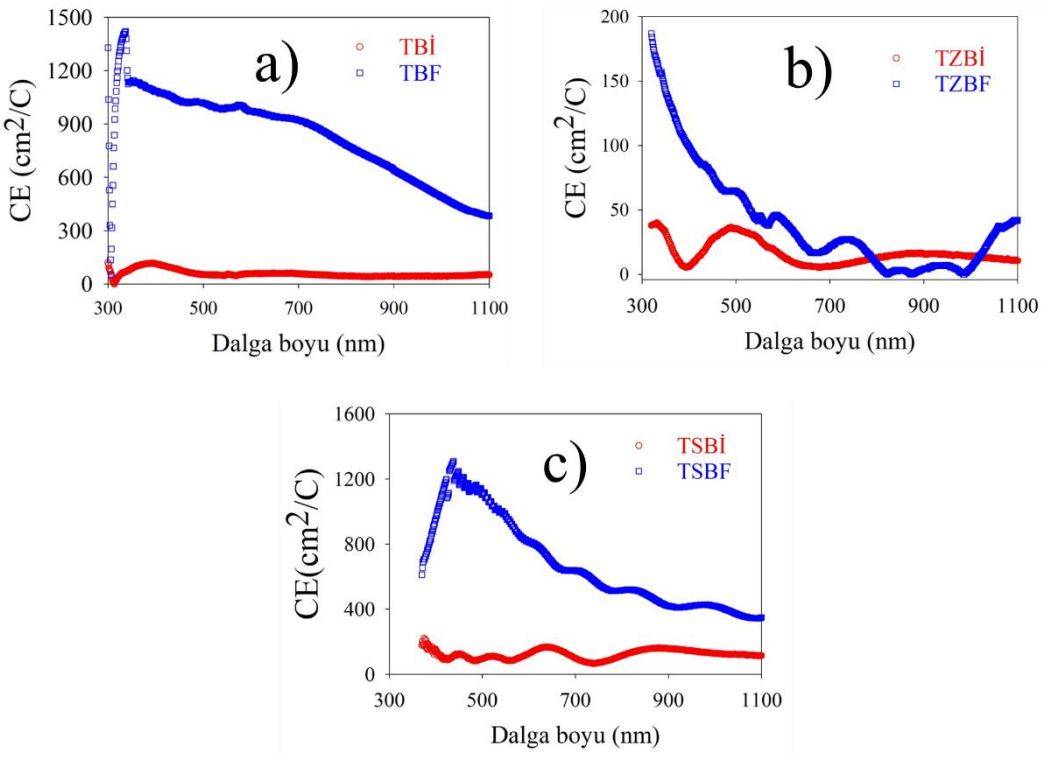
K.K.Purushothaman (WO_3 = 0,62) (Purushothaman vd. 2021), R. A. Patil (TiO_2 = 0,85) (Patil vd. 2016), T.Dhandayuthapani (WO_3/TiO_2 = 0,77) (Dhandayuthapani vd. 2021), R. C. Pullar (TiO_2 = 1,4) (Pullar vd. 2022), R. Liu (TiO_2: Nb = 0,22) (Liu vd. 2022), B. Seelandt (TiO_2 = 1,01) (Seelandt ve Wark 2012) daha yüksektir.



Şekil 4. 37. İTO ve FTO kaplı cam üzerine üretilen a) katkısız TiO_2/BN, b) ZnO katkılı TiO_2/BN ve c) SnO_2 katkılı TiO_2/BN ince filmlerin ΔOD-λ eğrileri

Şekil 4.38'de katkılı ve katkısız TiO_2 ince filmlerin dalga boyuna karşı CE davranışları verilmiştir. Bu parametre elektrokromik alanında kullanmak istenilen malzemeler için çok önemlidir. Bu değerin yüksek olması her zaman bir elektrokromik katman için istenilen bir durumdur. Bu eğrilere göre en yüksek değerler FTO üzerindeki malzemelerde elde edilmiştir. Tüm örneklerde dalga boyu artınca CE değerleri azalmıştır. Bu azalma ise katkı malzeme ve kullanılan alttaşa bağlı olmadığını göstermiştir. Ayrıca, ZnO katkı malzemesi bu paramtreyi negatif yönde etkilediği açıktır. Bu araştırmada İTO/cam altlıklar üzerine hazırlanan katkısız, ZnO ve SnO_2 katkılı TiO_2/BN ince filmlerin renklenme performans (CE) değerleri sırasıyla 54, 27, 86 cm^2/C ve FTO/cam alttaş üzerindeki yapıda ise 993, 45, 967 cm^2/C olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan sonuçlara göre

bu parametre katkı malzeme ve kullanılan altlığın özelliklerine bağlıdır. Bu araştırmada üretilen filmlerin CE değerleri B. Seelandt (TiO_2 = 117 cm^2/C) (Seelandt ve Wark 2012), Y. Chen (TiO_2@prussian mavisi= 131 cm^2/C) (Chen vd. 2017), J. Z. Chen (TiO_2 = 14 cm^2/C) (Chen vd. 2012), G. Cai (TiO_2/NiO = 61 cm^2/C) (Cai vd. 2014), B. Zhang (Co-TiO_2 = 19 cm^2/C) (Zhang vd. 2020), X. Lv (TiO_2 = 597 cm^2/C) (Lv vd. 2020), G. Bo (NiO/TiO_2 = 148 cm^2/C) (Bo vd. 2017), K. Zhang (NiO-TiO_2 = 30 cm^2/C) (Zhang vd. 2013), K. Tang (WO_3/TiO_2 = 102 cm^2/C) (Tang vd. 2020), R. A. Patil (TiO_2 = 226 cm^2/C) (Patil vd. 2016), T.Dhandayuthapani (WO_3/TiO_2 = 128 cm^2/C) (Dhandayuthapani vd. 2021), (TiO_2 = 56 cm^2/C) (Pullar vd. 2022), J. Xiong (TiO_2:N-B = 35 cm^2/C) (Xiong vd. 2022), T. Dhandayuthapani (TiO_2: Ni = 267 cm^2/C) (Dhandayuthapani vd. 2020), B. Zhang (TiO_2: Nb = 61 cm^2/C) (Zhang vd. 2022), S. Pat (TiO_2:Gr = 77 cm^2/C) (Pat vd. 2020) ve arkadaşlarının rapor ettiği sonuçlardan daha yüksektir.



Şekil 4. 38. İTO/cam ve FTO/cam üstüne üretilen a) katkısız TiO_2/BN, b) ZnO katkılı TiO_2/BN ve c) SnO_2 katkılı TiO_2/BN ince filmlerin dalga boyuna karşı renklenme verimliliği (CE) eğrileri

İTO/cam ve FTO alttaşlar üzerine büyütülmüş katkısız TiO_2 filmlerin tersinirlik parametresi sıraıyla 35% ve 42%, ZnO katkılı TiO_2 ince filmlerde 47% ve 45%, ve SnO_2 katkılı TiO_2 filmlerde ise bu değerler 29% ve 33% olarak hesaplanmıştır. Hesaplamalara

göre en yüksek tersinirlik değer ise en iyi performans anlamına gelir. Bu yüzden ZnO katkı malzemenin eklenmesi TiO_2/BN yapıdaki elektrokromik performansını artırıken SnO_2 katkı malzemesinin eklenmesi ise tam ter bir etki yaratır. Elde edilen tersinirlik sonucu R. A. Patil (TiO_2 = 99%) (Patil vd. 2016), T.Dhandayuthapani (WO_3/TiO_2 = 77%) (Dhandayuthapani vd. 2021) ve S. Pat (TiO_2:Gr = 71%) (Pat vd. 2020) daha düşüktür.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Türkiye boron nitrür (BN) malzemesi açısında en zengin ülkelerden biridir. Dünyanın 70% bor rezervuarların Türkiyede bulunduğu açıktır. Bu malzeme karbon ailesinin kardeşi olarak sayılır. Bu yüzden araştırmacılar tarafından beyaz karbon olarak adlandırılmıştır. Ancak uygulama alanı olarak bu malzeme daha çok dezenfekte alanında kullanılmaktadır. Bu malzeme benzersiz özelliklere sahiptir ve dünya her gün geçen güne göre daha farklı alanlarda kullanımı rapor edilir. Bu yüzden bu tez çalışmasının BN bir ince film olarak iletken İTO ve FTO kaplı cam üzerine büyütülmüştür. Daha sonra ise katkılı (SnO_2 ve ZnO) ve katkısız titanyum dioksit (TiO_2) ince filmleri üretilmiştir. Bu araştırmada toplam 6 örnek seçilmiştir. Bu araştırma asıl hedef ise BN ara katmanların katkılı ve katkısız TiO_2 ince film üzerindeki elektrkromik performansını değerlendirmektir. Bu nedenle iki farklı özelliklere sahip İTO ve FTO tabakası alttaş olarak seçilmiştir. BN ve katkılı ve katkısız TiO_2 filmlerin kaplaması termiyonik vakum ark (TVA) ile gerçekleşmiştir.

Hazırlanan filmlerin yapısal, optiksel ve yüzeysel özellikleri FTİR, ultraviyole-görünür-yakın infrared spektrofotometre, Filmetriks, ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ölçüm cihazları ile gerçekleşmiştir. Daha sonra BN ara katmanların, katkılı ve katkısız TiO_2 ince film üzerinde etkisi renklendirme verimliliği, tersinirlik ve geçirgenlik gibi farklı parametreleri hesaplayarak araştırılmıştır. Bu analizlerde üç elektrot düzeneği ve iki farklı molariteye (0,1 ve 1 M) sahip elektrolit ($LiClO_4$) seçilmiştir.

Yapısal ölçümler sonucunda TiO_2 ve BN fazları tespit edilmiştir. Katkı malzemesinin eklenmesi FTİR ölçümleri soncunda elde edilen desenlere yansımıştır. Ayrıca, katkı malzemesinin TiO_2 film yapısında bulunması pik merkezlerinde kaymaya neden olmuştur. Ortaya çıkan pik merkezleri BN ara katman malzemesinin altıgen yapıya sahip olduğunu açıklamıştır.

Yüzeysel ölçümlerden elde edilen pürüzlülük değerine göre BN kaplandıktan sonra bu değer azalmaktadır ve yüzey dağılımı daha iyi ve pozitif biçimde etkilenmiştir. Bu etki ise daha sonra elektrokimyasal ve elektrokromik ölçümlerinde net biçimde ortaya çıkmıştır. Pürüzlülük değerinin azalması, katkılı ve katkısız TiO_2 film yüzey ve elektrolit arasındakı temas yüzey alanın artırmıştır.

Optiksel ölçümler soncunda katkı malzemesi geçirgenlik eğrilerini etkilemiştir, ve bu değeri azaltmıştır. Tam tersine aynı dalga boyu aralığında soğurma miktarı artmıştır. SnO_2 katkılı TiO_2 malzemesinde en düşük geçirgenlik vardır. Kırılma ve yansıma

parametrelerin kaplanan BN ve katkılı ve katkısız TiO_2 filmlerin yüzey ve yapısına bağlı olduğu belirlenmiştir. BN ara katmanlarda daha az yansıma değerleri mevcutken katkı malzemesinin eklnemesi bu değeri artırmıştır.

Sonuç olarak BN ara katmanları üretilen katkılı ve katkısız TiO_2 ince filmlerin elektrokromik (EK) performansını artırmıştır. Bu analizlerde hesaplanan elektrokimyasal ve elektrokromik parametrelerin güçlü olarak kullanılan alttaşın özelliklerine, seçilen katkı malzemesi, katmanların arayüzünde oluşan direnç ve yapışma gibi parametrelere bağlıdır.

EK performans, yüzeysel, ve optiksel parametrelerin kullanılan katkı malzemesi, elektrolit molaritesi ve seçilen alttaşa bağlı olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışmada BN ara katmanlar kullanarak katkılı ve katkısız TiO_2 ince filmler daha pürüzsüz ve homojen bir yüzey üzerine kaplanmışlardır. Ayrıca, FTO ve İTO malzemelerden kaynaklanan tepe ve çukur sayılar azalmıştır. BN ara katman sayesinde daha homojen yüzeyler elde edilmiştir. BN ara katmanlar kaplandıktan sonra yansıma ve kırılma indisi çok değişmemiştir. Ayrıca, geçirgenlik spektrumları ise bu ara katmanların çok şeffaf olduğunu göstermiştir.

Bu ara katmanlar döngüsel voltametride belirlenen potansiyel aralığında tarama hızı ve katkı malzemesine bağımsız olarak tamamen faradaik olmayan davranış göstermiştir. EİS analizde ise BN ara katmandan ve BN malzemesinin yalıtkan özelliğinden daha yüksek solüsyon direnci göstermiştir. Ancak SnO_2 katkı malzemesi bu değeri çok azaltmıştır. Bu ara katmanın olması ise yük transfer sürecinde daha yüksek direncin oluşumuna neden olmuştur. Bu değerler ise kullanılan alttaş malzemenin özellikleri (gözenek ve tane boyutu) ve kullanılan katkı malzemeye bağlıdır. Bu ara katman direkt olarak Li-iyonların malzeme içerisine difüze etmesini sağlamaktadır. Bunun en belirgin nedeni ise BN ara katman daha saf ve pürüzsüz yüzey hazırlayarak, katkısız ve katkılı TiO_2 ince filmlerin sıvı $LiClO_4$-PC elektrolit içerisinde daha yüksek temas alanı sağlamıştır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Adamson, H., A. M. Bond and A. Parkin, 2017. Probing biological redox chemistry with large amplitude Fourier transformed ac voltammetry, Chemical Communications, 53(69): 9519-9533.

Ahmed, R., S. J. Hashemifar and H. Akbarzadeh, 2007. First principles study of structural and electronic properties of different phases of boron nitride, Physica B: Condensed Matter, 400(1-2): 297-306.

Akkurt, N., S. Pat, R. Mohammadigharehbagh, A. Olkun and Ş. Korkmaz, 2020. Electrochromic properties of graphene doped Nb2O5 thin film, ECS Journal of Solid State Science and Technology, 9(12): 125004.

Akkurt, N., S. Pat, R. Mohammadigharehbagh, M. Özgür, U. Demirkol, A. Olkun and Ş. Korkmaz, 2020. Investigation of TiO2 thin films as a cathodic material for electrochromic display devices, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 31(12): 9568-9578.

Alem, N., Q. M. Ramasse, C. R. Seabourne, O. V. Yazyev, K. Erickson, M. C. Sarahan, C. Kisielowski, A. J. Scott, S. G. Louie and A. Zettl, 2012. Subangstrom edge relaxations probed by electron microscopy in hexagonal boron nitride, Physical review letters, 109(20): 205502.

Angizi, S., S. A. A. Alem, M. H. Azar, F. Shayeganfar, M. I. Manning, A. Hatamie, A. Pakdel and A. Simchi, 2022. A comprehensive review on planar boron nitride nanomaterials: From 2D nanosheets towards 0D quantum dots, Progress in Materials Science, 124: 100884.

Ansari, A. A., A. Kaushik, P. R. Solanki and B. e. D. Malhotra, 2009. Electrochemical cholesterol sensor based on tin oxide-chitosan nanobiocomposite film, Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis, 21(8): 965-972.

Anwar, M. (2011). Electrospun nanofiber based biosensor for ultrasensitive protein detection, Wichita State University.

Aoki, K. and J. Osteryoung, 1981. Diffusion controlled current at a stationary finite disk electrode: Experiment, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 125(2): 315-320.

Aravindan, V., Y.-S. Lee, R. Yazami and S. Madhavi, 2015. TiO2 polymorphs in 'rocking-chair' Li-ion batteries, Materials Today, 18(6): 345-351.

Arcs, V. (1980). Theory and Practice, edited by JW Lafferty, John Wiley.

Armstrong, A. R., C. Arrouvel, V. Gentili, S. C. Parker, M. S. Islam and P. G. Bruce, 2010. Lithium Coordination Sites in Li x TiO2 (B): A Structural and Computational Study, Chemistry of Materials, 22(23): 6426-6432.

Balmain, W., 1842. Bemerkungen über die Bildung von Verbindungen des Bors und Siliciums mit Stickstoff und gewissen Metallen, Journal für Praktische Chemie, 27(1): 422-430.

Banerjee, S., D. D. Dionysiou and S. C. Pillai, 2015. Self-cleaning applications of TiO2 by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis, Applied Catalysis B: Environmental, 176: 396-428.

Bedeaux, D. and J. Vlieger (2004). Optical properties of surfaces, Imperial College Press.

Beranek, R., 2011. (Photo) electrochemical methods for the determination of the band edge positions of TiO2-based nanomaterials, Advances in Physical Chemistry, 2011.

Binnig, G., C. F. Quate and C. Gerber, 1986. Atomic force microscope, Physical review letters, 56(9): 930.

Blase, X., J.-C. Charlier, A. De Vita and R. Car, 1999. Structural and electronic properties of composite BxCyNz nanotubes and heterojunctions, Applied Physics A, 68(3): 293-300.

Blase, X., A. De Vita, J.-C. Charlier and R. Car, 1998. Frustration effects and microscopic growth mechanisms for BN nanotubes, Physical Review Letters, 80(8): 1666.

Bo, G., X. Wang, K. Wang, R. Gao, B. Dong, L. Cao and G. Su, 2017. Preparation and electrochromic performance of NiO/TiO2 nanorod composite film, Journal of Alloys and Compounds, 728: 878-886.

Bosc, F., D. Edwards, N. Keller, V. Keller and A. Ayral, 2006. Mesoporous TiO2-based photocatalysts for UV and visible light gas-phase toluene degradation, Thin Solid Films, 495(1-2): 272-279.

Boxman, R. and V. Zhitomirsky, 2006. Vacuum arc deposition devices, Review of scientific instruments, 77(2): 021101.

Boxman, R. L., D. Sanders and P. J. Martin (1996). Handbook of vacuum arc science & technology: fundamentals and applications, William Andrew.

Cai, G., J. Tu, D. Zhou, L. Li, J. Zhang, X. Wang and C. Gu, 2014. Constructed TiO2/NiO core/shell nanorod array for efficient electrochromic application, The Journal of Physical Chemistry C, 118(13): 6690-6696.

Camurlu, P., 2014. Polypyrrole derivatives for electrochromic applications, RSc Advances, 4(99): 55832-55845.

Chaitra, U., D. Kekuda and K. M. Rao, 2017. Effect of annealing temperature on the evolution of structural, microstructural, and optical properties of spin coated ZnO thin films, Ceramics International, 43(9): 7115-7122.

Chanda, A., S. R. Joshi, V. Akshay, S. Varma, J. Singh, M. Vasundhara and P. Shukla, 2021. Structural and optical properties of multilayered un-doped and cobalt doped TiO2 thin films, Applied Surface Science, 536: 147830.

Chen, J.-Z., W.-Y. Ko, Y.-C. Yen, P.-H. Chen and K.-J. Lin, 2012. Hydrothermally processed TiO2 nanowire electrodes with antireflective and electrochromic properties, ACS nano, 6(8): 6633-6639.

Chen, Y., Z. Bi, X. Li, X. Xu, S. Zhang and X. Hu, 2017. High-coloration efficiency electrochromic device based on novel porous TiO2@ prussian blue core-shell nanostructures, Electrochimica Acta, 224: 534-540.

Chen, Z., J. Zou, G. Liu, F. Li, Y. Wang, L. Wang, X. Yuan, T. Sekiguchi, H. Cheng and G. Lu, ACS Nano 2008, 2, 2183–2191 [ACS Full Text ACS Full Text], Google Scholar There is no corresponding record for this reference.

Choi, W., A. Termin and M. R. Hoffmann, 2002. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO2: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics, The Journal of Physical Chemistry, 98(51): 13669-13679.

Chopra, N. G., R. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie and A. Zettl, 1995. Boron nitride nanotubes, science, 269(5226): 966-967.

Ciupina, V., C. P. Lungu, R. Vladoiu, G. Prodan, C. Porosnicu, M. Belc, I. M. Stanescu, E. Vasile and R. Rughinis, 2014. Silicon carbide multilayer protective coating on carbon obtained by thermionic vacuum arc method, Journal of Nanophotonics, 8(1): 083996.

Corso, M., W. Auwarter, M. Muntwiler, A. Tamai, T. Greber and J. Osterwalder, 2004. Boron nitride nanomesh, Science, 303(5655): 217-220.

Deng, D., M. G. Kim, J. Y. Lee and J. Cho, 2009. Green energy storage materials: Nanostructured TiO 2 and Sn-based anodes for lithium-ion batteries, Energy & Environmental Science, 2(8): 818-837.

Deng, Z., Y. Tian, X. Yin, Q. Rui, H. Liu and Y. Luo, 2008. Physical vapor deposited zinc oxide nanoparticles for direct electron transfer of superoxide dismutase, Electrochemistry communications, 10(5): 818-820.

Depaz, M., 2007. Processing and characterization of zinc oxide thin films.

Dhandayuthapani, T., R. Sivakumar, R. Ilangovan, C. Sanjeeviraja, K. Jeyadheepan, C. Gopalakrishnan, P. Sivaprakash and S. Arumugam, 2020. Brown coloration and electrochromic properties of nickel doped TiO2 thin films deposited by nebulized spray pyrolysis technique, Thin Solid Films, 694: 137754.

Dhandayuthapani, T., R. Sivakumar, D. Zheng, H. Xu, R. Ilangovan, C. Sanjeeviraja and J. Lin, 2021. WO3/TiO2 hierarchical nanostructures for electrochromic applications, Materials Science in Semiconductor Processing, 123: 105515.

Dhas, C. R., R. Venkatesh, R. Sivakumar, T. Dhandayuthapani, B. Subramanian, C. Sanjeeviraja and A. M. E. Raj, 2019. Electrochromic performance of chromium-doped Co3O4 nanocrystalline thin films prepared by nebulizer spray technique, Journal of Alloys and Compounds, 784: 49-59.

Di Paola, A., M. Bellardita and L. Palmisano, 2013. Brookite, the least known TiO2 photocatalyst, Catalysts, 3(1): 36-73.

Dobrzhinetskaya, L. F., R. Wirth, J. Yang, H. W. Green, I. D. Hutcheon, P. K. Weber and E. S. Grew, 2014. Qingsongite, natural cubic boron nitride: The first boron mineral from the Earth's mantle, American Mineralogist, 99(4): 764-772.

Dolotov, J., V. Lutseenko, V. Lunev, V. Usov, N. Atamansky, V. Gorbunov and L. Sablev (1974). Apparatus for metal evaporation coating, Google Patents.

Dorodnov, A., A. Kuznetsov and V. Petrosov, 1979. New anode-vapor vacuum arc with a permanent hollow cathode, Pisma v Zhurnal Tekhnischeskoi Fiziki, 5: 1001-1006.

Dylla, A. G., G. Henkelman and K. J. Stevenson, 2013. Lithium insertion in nanostructured TiO2 (B) architectures, Accounts of chemical research, 46(5): 1104-1112.

Fayemi, O. E. (2015). Electrochemical properties of nanoporous based materials doped with metal oxide nanoparticles for potential application as sensors, North-West University (South Africa).

Fletcher, S., 2015. The definition of electrochromism, Journal of Solid State Electrochemistry, 19: 3305-3308.

Fox, M. (2001). Condensed Matter Physics, Oxford Master Series.

Fujishima, A., X. Zhang and D. A. Tryk, 2008. TiO2 photocatalysis and related surface phenomena, Surface science reports, 63(12): 515-582.

Furthmüller, J., J. Hafner and G. Kresse, 1994. Ab initio calculation of the structural and electronic properties of carbon and boron nitride using ultrasoft pseudopotentials, Physical review B, 50(21): 15606.

Gargari, M. R., E. Mahmoudi, M. M. Majidi, H. Sohrabi, M. R. Majidi and A. Niaei, 2023. Mesoporous perovskite-type La0. 8Sr0. 2Cu0. 7Mn0. 3O3/SiO2 nanocomposite-decorated-graphene-oxide nanosheets: Green synthesis and application in the sensitive determination of Morin in kiwi fruit samples, Synthetic Metals, 293: 117257.

Golberg, D. and Y. Bando, 2001. Unique morphologies of boron nitride nanotubes, Applied Physics Letters, 79(3): 415-417.

Golberg, D., Y. Bando, Y. Huang, T. Terao, M. Mitome, C. Tang and C. Zhi, 2010. Boron nitride nanotubes and nanosheets, ACS nano, 4(6): 2979-2993.

Gorbachev, R. V., I. Riaz, R. R. Nair, R. Jalil, L. Britnell, B. D. Belle, E. W. Hill, K. S. Novoselov, K. Watanabe and T. Taniguchi, 2011. Hunting for monolayer boron nitride: optical and Raman signatures, Small, 7(4): 465-468.

Gordon, T. R., M. Cargnello, T. Paik, F. Mangolini, R. T. Weber, P. Fornasiero and C. B. Murray, 2012. Nonaqueous synthesis of TiO2 nanocrystals using TiF4 to engineer morphology, oxygen vacancy concentration, and photocatalytic activity, Journal of the American Chemical Society, 134(15): 6751-6761.

Gouma, P. I. and M. J. Mills, 2001. Anatase-to-rutile transformation in titania powders, Journal of the American Ceramic Society, 84(3): 619-622.

Hafdallah, A., F. Ynineb, M. Aida and N. Attaf, 2011. In doped ZnO thin films, Journal of Alloys and Compounds, 509(26): 7267-7270.

Halo, M., C. Pisani, L. Maschio, S. Casassa, M. Schütz and D. Usvyat, 2011. Electron correlation decides the stability of cubic versus hexagonal boron nitride, Physical Review B, 83(3): 035117.

Han, W.-Q., L. Liu, T. Sham and Z. Liu, 2012. Structure and luminescence properties of 10-BN sheets, Nanoscale, 4(22): 6951-6954.

Han, W.-Q., L. Wu, Y. Zhu, K. Watanabe and T. Taniguchi, 2008. Structure of chemically derived mono-and few-atomic-layer boron nitride sheets, Applied Physics Letters, 93(22): 223103.

Hanaor, D. A. and C. C. Sorrell, 2011. Review of the anatase to rutile phase transformation, Journal of Materials science, 46(4): 855-874.

Hossain, N. (2019). Synthesis and Characterization of NbOx Thin Film, University of Saskatchewan.

Hu, Y. S., L. Kienle, Y. G. Guo and J. Maier, 2006. High lithium electroactivity of nanometer-sized rutile TiO2, Advanced Materials, 18(11): 1421-1426.

Huang, P. J., H. Chang, C. T. Yeh and C. W. Tsai, 1997. Phase transformation of TiO2 monitored by Thermo-Raman spectroscopy with TGA/DTA, Thermochimica Acta, 297(1-2): 85-92.

Jiang, X.-F., Q. Weng, X.-B. Wang, X. Li, J. Zhang, D. Golberg and Y. Bando, 2015. Recent progress on fabrications and applications of boron nitride nanomaterials: a review, Journal of Materials Science & Technology, 31(6): 589-598.

Jin, C., F. Lin, K. Suenaga and S. Iijima, 2009. Fabrication of a freestanding boron nitride single layer and its defect assignments, Physical review letters, 102(19): 195505.

Katayama, K., K. Hasegawa, Y. Takahashi, T. Akiba and H. Yanagida, 1990. Humidity sensitivity of Nb2O5-doped TiO2 ceramics, Sensors and Actuators A: Physical, 24(1): 55-60.

Kment, Š., 2022. Nanostructures and nanohybrids based on TiO2 and α-FE2O3 for photocatalytic and photoelectrochemical applications.

Koh, J., Y. Lu, C. Wronski, Y. Kuang, R. Collins, T. Tsong and Y. Strausser, 1996. Correlation of real time spectroellipsometry and atomic force microscopy measurements of surface roughness on amorphous semiconductor thin films, Applied physics letters, 69(9): 1297-1299.

Komornicki, S., M. Rekas, K. Schneider and J. Wyrwa, 2013. Self-cleaning layers of TiO2 on the brick surfaces, Materiały Ceramiczne, 65(2): 130--134.

Koudriachova, M. V., N. M. Harrison and S. W. de Leeuw, 2002. Density-functional simulations of lithium intercalation in rutile, Physical Review B, 65(23): 235423.

Koudriachova, M. V., N. M. Harrison and S. W. de Leeuw, 2003. Diffusion of Li-ions in rutile. An ab initio study, Solid State Ionics, 157(1-4): 35-38.

Kroto, H. W., J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, 1985. C60: Buckminsterfullerene, nature, 318(6042): 162-163.

Krutenat, R. and W. Gesick, 1970. Vapor deposition by liquid phase sputtering, Journal of Vacuum Science and Technology, 7(6): S40-S44.

Leng, W., Z. Zhang and J. Zhang, 2003. Photoelectrocatalytic degradation of aniline over rutile TiO2/Ti electrode thermally formed at 600° C, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 206(1-2): 239-252.

Li, J., Z. Tang and Z. Zhang, 2005. Preparation and novel lithium intercalation properties of titanium oxide nanotubes, Electrochemical and Solid-State Letters, 8(6): A316.

Li, L., 2010. Boron nitride nanomaterials: from fabrication to characterization.

Li, L. H., Y. Chen, G. Behan, H. Zhang, M. Petravic and A. M. Glushenkov, 2011. Large-scale mechanical peeling of boron nitride nanosheets by low-energy ball milling, Journal of materials chemistry, 21(32): 11862-11866.

Lin, H.-M., C.-H. Keng and C.-Y. Tung, 1997. Gas-sensing properties of nanocrystalline TiO2, Nanostructured Materials, 9(1-8): 747-750.

Liu, H., Z. Bi, X. G. Sun, R. R. Unocic, M. P. Paranthaman, S. Dai and G. M. Brown, 2011. Mesoporous TiO2–B microspheres with superior rate performance for lithium ion batteries, Advanced Materials, 23(30): 3450-3454.

Liu, R., Y. Ren, Y. Wang, C. Zhang, J. Wang, Y. Zhang, Y. Wang, K. Yun and G. Zhao, 2022. Fabrication of TiO2: Nb array films and their enhanced electrochromic performance, Electrochimica Acta, 426: 140784.

Luo, X., A. Morrin, A. J. Killard and M. R. Smyth, 2006. Application of nanoparticles in electrochemical sensors and biosensors, Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis, 18(4): 319-326.

Luttrell, T., S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter and M. Batzill, 2014. Why is anatase a better photocatalyst than rutile?-Model studies on epitaxial TiO2 films, Scientific reports, 4(1): 1-8.

Lv, X., X. Xu, Y. Zhang, D. S. Wright, Y. Zhang and C. Zhang, 2020. Highly transparent TiO2 nanowires as charge-balancing layers for assembling electrochromic devices: effect of thickness on electrode potentials and electrochromic performance, Nanotechnology, 31(35): 355201.

Macklin, W. and R. Neat, 1992. Performance of titanium dioxide-based cathodes in a lithium polymer electrolyte cell, Solid State Ionics, 53: 694-700.

Marom, N., J. Bernstein, J. Garel, A. Tkatchenko, E. Joselevich, L. Kronik and O. Hod, 2010. Stacking and registry effects in layered materials: the case of hexagonal boron nitride, Physical review letters, 105(4): 046801.

Matthews, A., 2003. Plasma-based physical vapor deposition surface engineering processes, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 21(5): S224-S231.

Meenakshi, M., V. Gowthami, P. Perumal, R. Sivakumar and C. Sanjeeviraja, 2015. Influence of dopant concentration on the electrochromic properties of tungsten oxide thin films, Electrochimica Acta, 174: 302-314.

Meng, H. (2021). Organic Electronics for Electrochromic Materials and Devices, John Wiley & Sons.

Meyer, J. C., A. Chuvilin, G. Algara-Siller, J. Biskupek and U. Kaiser, 2009. Selective sputtering and atomic resolution imaging of atomically thin boron nitride membranes, Nano letters, 9(7): 2683-2689.

Mitome, M., H. Sawada, Y. Kondo, Y. Tanishiro and K. Takayanagi, 2012. Element discrimination in a hexagonal boron nitride nanosheet by aberration corrected transmission electron microscopy, Ultramicroscopy, 122: 6-11.

Mohammadigharehbagh, R. (2018). Termiyonik vakum ark (TVA) tekniği ile üretilen In, Si, Ge, B ve Cr katkılı ZnO ince filmlerin bazı özellikleri, ESOGÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Mohammadigharehbagh, R., S. Özen, H. H. Yudar, S. Pat and Ş. Korkmaz, 2017. The electrical, elemental, optical, and surface properties of Si-doped ZnO thin films prepared by thermionic vacuum arc, Materials Research Express, 4(9): 096404.

Mohammadigharehbagh, R., S. Özen, H. H. Yudar, S. Pat and Ş. Korkmaz, 2017. Investigation of the some physical properties of Ge-doped ZnO thin films deposited by thermionic vacuum arc technique, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 28(19): 14131-14137.

Mohammadigharehbagh, R., S. Pat, N. Akkurt and Ş. Korkmaz, 2021. Studies on the morphological, structural, optical and electrical properties of Fe-doped ZnO magnetic nano-crystal thin films, Physica B: Condensed Matter, 609: 412921.

Mohammadigharehbagh, R., S. Pat, C. Musaoglu, Ş. Korkmaz and S. Özen, 2018. The investigation of the Cr doped ZnO thin films deposited by thermionic vacuum arc technique, Materials Research Express, 5(2): 026403.

Mohammadigharehbagh, R., S. Pat, S. Özen, H. H. Yudar and Ş. Korkmaz, 2018. Investigation of the optical properties of the indium-doped ZnO thin films deposited by a thermionic vacuum arc, Optik, 157: 667-674.

Mortimer, R. J., 2011. Electrochromic materials, Annual review of materials research, 41: 241-268.

Mosuang, T. and J. Lowther, 2002. Relative stability of cubic and different hexagonal forms of boron nitride, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 63(3): 363-368.

MOUCHAAL, Y., 2016. Élaboration et étude de nouvelles électrodes transparentes substituts de l'ITO dans les dispositifs optoélectroniques, Oran: Université Ahmed Ben Bella.

Musa, G., H. Ehrich and M. Mausbach, 1994. Studies on thermionic cathode anodic vacuum arcs, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 12(5): 2887-2895.

Nag, A., K. Raidongia, K. P. Hembram, R. Datta, U. V. Waghmare and C. Rao, 2010. Graphene analogues of BN: novel synthesis and properties, ACS nano, 4(3): 1539-1544.

Novoselov, K. S., A. K. Geim, S. V. Morozov, D.-e. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films, science, 306(5696): 666-669.

Novoselov, K. S., D. Jiang, F. Schedin, T. Booth, V. Khotkevich, S. Morozov and A. K. Geim, 2005. Two-dimensional atomic crystals, Proceedings of the National Academy of Sciences, 102(30): 10451-10453.

Oberlin, A., M. Endo and T. Koyama, 1976. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition, Journal of crystal growth, 32(3): 335-349.

Ohzuku, T., Z. Takehara and S. Yoshizawa, 1979. Nonaqueous lithium/titanium dioxide cell, Electrochimica Acta, 24(2): 219-222.

Özgür, M., S. Pat, R. Mohammadigharehbagh, U. Demirkol, N. Akkurt, A. Olkun and Ş. Korkmaz, 2020. Two-dimensional BN-doped ZnO thin-film deposition by a thermionic vacuum arc system, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 31(9): 6948-6955.

Özgür, M., S. Pat, R. Mohammadigharehbagh, C. Musaoğlu, U. Demirkol, S. Elmas, S. Özen and Ş. Korkmaz, 2019. Al doped ZnO thin film deposition by thermionic vacuum arc, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 30(1): 624-630.

Paine, R. T. and C. K. Narula, 1990. Synthetic routes to boron nitride, Chemical Reviews, 90(1): 73-91.

Pakdel, A., Y. Bando and D. Golberg, 2014. Nano boron nitride flatland, Chemical Society Reviews, 43(3): 934-959.

Pakdel, A., Y. Bando, D. Shtansky and D. Golberg, 2013. Nonwetting and optical properties of BN nanosheet films, Surface Innovations, 1(1): 32-39.

Pakdel, A., C. Zhi, Y. Bando and D. Golberg, 2012. Low-dimensional boron nitride nanomaterials, Materials Today, 15(6): 256-265.

Palombo Blascetta, N., M. Liebel, X. Lu, T. Taniguchi, K. Watanabe, D. K. Efetov and N. F. van Hulst, 2020. Nanoscale imaging and control of hexagonal boron nitride single photon emitters by a resonant nanoantenna, Nano letters, 20(3): 1992-1999.

Pat, S., N. Akkurt, R. Mohammadigharehbagh, A. Olkun, U. Demirkol, M. Özgür and Ş. Korkmaz, 2020. Electrochromic properties of graphene doped TiO2 layer deposited by thermionic vacuum arc, ECS Journal of Solid State Science and Technology, 9(6): 061016.

Pat, S., Ö. Bayer, S. K. Akay, R. Mohammadigharehbagh and M. Kaya, 2021. Investigation of the structural, magnetic, and cooling performance of AlFe thin film and AlFeGd nanometric giant magnetocaloric thin films, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 32(5): 5635-5644.

Pat, S., R. Mohammadigharehbagh, C. Musaoglu, S. Özen and Ş. Korkmaz, 2018. Investigation of the surface, morphological and optical properties of boron–doped ZnO thin films deposited by thermionic vacuum arc technique, Materials Research Express, 5(6): 066419.

Pat, S., R. Mohammadigharehbagh, C. Musaoglu, S. Özen and Ş. Korkmaz, 2021. Investigation of Al-doped CuO thin film deposition by the thermionic vacuum arc technique, Transactions of the IMF, 99(6): 286-291.

Pat, S., H. H. Yudar, Ş. Korkmaz, S. Özen, R. Mohammadigharehbagh and Z. Pat, 2017. Transparent nano layered Li3PO4 coatings on bare and ITO coated glass by thermionic vacuum arc method, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 28(24): 19010-19016.

Patil, R. A., R. S. Devan, Y. Liou and Y.-R. Ma, 2016. Efficient electrochromic smart windows of one-dimensional pure brookite TiO2 nanoneedles, Solar Energy Materials and Solar Cells, 147: 240-245.

Pauling, L., 1966. The structure and properties of graphite and boron nitride, Proceedings of the National Academy of Sciences, 56(6): 1646-1652.

Pullar, R. C., R. Giannuzzi, T. Prontera, D. M. Tobaldi, M. Pugliese, L. De Marco, P. Cossari, G. Gigli and V. Maiorano, 2022. High colouring efficiency, optical density and inserted charge in sol–gel derived electrochromic titania nanostructures, Energy Advances, 1(5): 321-330.

Purushothaman, K., G. Muralidharan and S. Vijayakumar, 2021. Sol-Gel coated WO3 thin films based complementary electrochromic smart windows, Materials Letters, 296: 129881.

Qin, L., J. Yu, M. Li, F. Liu and X. Bai, 2011. Catalyst-free growth of mono-and few-atomic-layer boron nitride sheets by chemical vapor deposition, Nanotechnology, 22(21): 215602.

Qiu, Y., J. Yu, J. Yin, C. Tan, X. Zhou, X. Bai and E. Wang, 2009. Synthesis of continuous boron nitride nanofibers by solution coating electrospun template fibers, Nanotechnology, 20(34): 345603.

Rasheed, M. and R. Barillé, 2017. Optical constants of DC sputtering derived ITO, TiO2 and TiO2: Nb thin films characterized by spectrophotometry and spectroscopic ellipsometry for optoelectronic devices, Journal of Non-Crystalline Solids, 476: 1-14.

Rau, U. and H. Schock, 1999. Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.

Sakthivel, S. and H. Kisch, 2003. Photocatalytic and photoelectrochemical properties of nitrogen-doped titanium dioxide, ChemPhysChem, 4(5): 487-490.

Salari, M., 2013. Functionalization of nanostructured titania (TiO2) as electrode materials for supercapacitors.

Salimi, A., E. Sharifi, A. Noorbakhsh and S. Soltanian, 2007. Immobilization of glucose oxidase on electrodeposited nickel oxide nanoparticles: direct electron transfer and electrocatalytic activity, Biosensors and Bioelectronics, 22(12): 3146-3153.

SAMSUDIN, N. A. B., 2017. ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF MODIFIED TITANIA NANOTUBES INCORPORATED WITH Mn2O3 AND Co3O4 FOR SUPERCAPACITOR APPLICATION.

Santos, A. S., N. Durán and L. T. Kubota, 2005. Biosensor for H2O2 response based on horseradish peroxidase: effect of different mediators adsorbed on silica gel modified with niobium oxide, Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis, 17(12): 1103-1111.

Santos, W. J., P. R. Lima, A. A. Tanaka, S. M. Tanaka and L. T. Kubota, 2009. Determination of nitrite in food samples by anodic voltammetry using a modified electrode, Food Chemistry, 113(4): 1206-1211.

Schubert, M., B. Rheinländer, E. Franke, H. Neumann, J. Hahn, M. Röder and F. Richter, 1997. Anisotropy of boron nitride thin-film reflectivity spectra by generalized ellipsometry, Applied physics letters, 70(14): 1819-1821.

Seelandt, B. and M. Wark, 2012. Electrodeposited Prussian Blue in mesoporous TiO2 as electrochromic hybrid material, Microporous and mesoporous materials, 164: 67-70.

Şilik, E., S. Pat, S. Özen, R. Mohammadigharehbagh, H. H. Yudar, C. Musaoğlu and Ş. Korkmaz, 2017. Electrochromic properties of TiO2 thin films grown by thermionic vacuum arc method, Thin Solid Films, 640: 27-32.

Singh, J. (2006). Optical properties of condensed matter and applications, John Wiley & Sons.

Snaper, A. A. (1971). Arc deposition process and apparatus, Google Patents.

Sokołowska, A. and M. Wronikowski, 1986. The phase diagram (P, T, E) of boron nitride, Journal of crystal growth, 76(2): 511-513.

Solozhenko, V. L., V. Z. Turkevich and W. B. Holzapfel, 1999. Refined phase diagram of boron nitride, The Journal of physical chemistry B, 103(15): 2903-2905.

Sōma, T., A. Sawaoka and S. Saito, 1974. Characterization of wurtzite type boron nitride synthesized by shock compression, Materials Research Bulletin, 9(6): 755-762.

Stephan, O., Y. Bando, A. Loiseau, F. Willaime, N. Shramchenko, T. Tamiya and T. Sato, 1998. Formation of small single-layer and nested BN cages under electron irradiation of nanotubes and bulk material, Applied Physics A: Materials Science & Processing, 67(1).

Tang, K., Y. Zhang, Y. Shi, J. Cui, X. Shu, Y. Wang, Y. Qin, J. Liu, H. H. Tan and Y. Wu, 2020. Fabrication of WO3/TiO2 core-shell nanowire arrays: Structure design and high electrochromic performance, Electrochimica Acta, 330: 135189.

Tauc, J., R. Grigorovici and A. Vancu, 1966. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, physica status solidi (b), 15(2): 627-637.

Terao, N., 1963. Structures des oxydes de niobium, Japanese Journal of Applied Physics, 2(3): 156.

Tian, Y., B. Xu, D. Yu, Y. Ma, Y. Wang, Y. Jiang, W. Hu, C. Tang, Y. Gao and K. Luo, 2013. Ultrahard nanotwinned cubic boron nitride, Nature, 493(7432): 385-388.

Topsakal, M., E. Aktürk and S. Ciraci, 2009. First-principles study of two-and one-dimensional honeycomb structures of boron nitride, Physical Review B, 79(11): 115442.

Uberuaga, B. P. and X.-M. Bai, 2011. Defects in rutile and anatase polymorphs of TiO2: kinetics and thermodynamics near grain boundaries, Journal of Physics: Condensed Matter, 23(43): 435004.

van Hal, P. A., M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. Verhees, L. H. Slooff, W. J. van Gennip, P. Jonkheijm and R. A. Janssen, 2003. Photoinduced electron transfer and photovoltaic response of a MDMO-PPV: TiO2 bulk-heterojunction, Advanced Materials, 15(2): 118-121.

Wang, X., A. Pakdel, C. Zhi, K. Watanabe, T. Sekiguchi, D. Golberg and Y. Bando, 2012. High-yield boron nitride nanosheets from 'chemical blowing': towards practical applications in polymer composites, Journal of Physics: Condensed Matter, 24(31): 314205.

Wang, Y., Z. Shi and J. Yin, 2011. Boron nitride nanosheets: large-scale exfoliation in methanesulfonic acid and their composites with polybenzimidazole, Journal of Materials Chemistry, 21(30): 11371-11377.

Wang, Z.-h., Q.-l. Liang, Y.-m. Wang and G.-a. Luo, 2003. Carbon nanotube-intercalated graphite electrodes for simultaneous determination of dopamine and serotonin in the presence of ascorbic acid, Journal of Electroanalytical Chemistry, 540: 129-134.

Wang, Z., X. Wang, S. Cong, F. Geng and Z. Zhao, 2020. Fusing electrochromic technology with other advanced technologies: A new roadmap for future development, Materials Science and Engineering: R: Reports, 140: 100524.

Warner, J. H., M. H. Rummeli, A. Bachmatiuk and B. Buchner, 2010. Atomic resolution imaging and topography of boron nitride sheets produced by chemical exfoliation, ACS nano, 4(3): 1299-1304.

Will, G., G. Nover and J. Von der Gönna, 2000. New experimental results on the phase diagram of boron nitride, Journal of Solid State Chemistry, 154(1): 280-285.

Wu, W., M. Wang, J. Ma, Y. Cao and Y. Deng, 2018. Electrochromic metal oxides: recent progress and prospect, Advanced Electronic Materials, 4(8): 1800185.

Xia, C., W. Ning and G. Lin, 2009. Facile synthesis of novel MnO2 hierarchical nanostructures and their application to nitrite sensing, Sensors and Actuators B: Chemical, 137(2): 710-714.

Xiang, G., T. Li, J. Zhuang and X. Wang, 2010. Large-scale synthesis of metastable TiO 2 (B) nanosheets with atomic thickness and their photocatalytic properties, Chemical communications, 46(36): 6801-6803.

Xie, Z., Q. Zhang, Q. Liu, J. Zhai and X. Diao, 2018. Enhanced electrochromic performance of 2D grid-structured WO3 thin films, Thin Solid Films, 653: 188-193.

Xiong, J., L. Yu, L. Xia, A. Fei, C. Xu, S. Chen, G. Jiang and Y. Zhang, 2022. Fabrication of nitrogen doped TiO2-B nanotube film with novel electrochromic performance, Materials Science in Semiconductor Processing, 139: 106347.

Yi, M., M. Han, J. Chen, Z. Hao, Y. Chen, Y. Yao and R. Sun, 2022. A Novel Method to Prepare Transparent, Flexible and Thermally Conductive Polyethylene/Boron Nitride Films, Nanomaterials, 12(1): 111.

Yu, J., T. Zhao and B. Zeng, 2008. Mesoporous MnO2 as enzyme immobilization host for amperometric glucose biosensor construction, Electrochemistry communications, 10(9): 1318-1321.

Yu, W., W. Lau, S. Chan, Z. Liu and Q. Zheng, 2003. Ab initio study of phase transformations in boron nitride, Physical Review B, 67(1): 014108.

Yuanbi, Z., Q. Zumin and J. Huang, 2008. Preparation and analysis of Fe3O4 magnetic nanoparticles used as targeted-drug carriers, Chinese Journal of Chemical Engineering, 16(3): 451-455.

Yuwono, A. H., B. Liu, J. Xue, J. Wang, H. I. Elim, W. Ji, Y. Li and T. J. White, 2004. Controlling the crystallinity and nonlinear optical properties of transparent TiO 2–PMMA nanohybrids, Journal of Materials Chemistry, 14(20): 2978-2987.

Zhang, B., J. Luo, Z. Chen, Y. Xiang, L. Tang, H. Jiang, Y. Tian and S. Liu, 2022. Nb-doped TiO2 mesoporous films with improved electrochemical and electrochromic energy storage performance, Optical Materials, 131: 112728.

Zhang, B., G. Xu, S. Tan, C. Liu and J. Zhang, 2020. Study on electrochromic properties of TiO2 films under Co ion content fluctuations, Optical Materials, 100: 109659.

Zhang, H., J. Yu, Y. Chen and J. Fitz Gerald, 2006. Conical boron nitride nanorods synthesized via the ball-milling and annealing method, Journal of the American Ceramic Society, 89(2): 675-679.

Zhang, K., X. Zhang, C. Zhang, S. Zhang, X. Wang, D. Sun and M. Aegerter, 2013. Electrochromic behavior of NiO–TiO2 films prepared with sodium dodecyl sulfonate added to the sol, Solar energy materials and solar cells, 114: 192-198.

Zhi, C., Y. Bando, C. Tang, H. Kuwahara and D. Golberg, 2009. Large-scale fabrication of boron nitride nanosheets and their utilization in polymeric composites with improved thermal and mechanical properties, Advanced Materials, 21(28): 2889-2893.