Termiyonik Vakum Ark Metodu ile Üretilen Titanyum Dioksit İnce Filmlerin Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi

Erbil Şilik

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Haziran 2017

Investigation of Electrochromic Properties of Titanium Dioxide Thin Films Grown by Thermionic Vacuum Arc Method

Erbil Şilik

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Physics

June 2017

Termiyonik Vakum Ark Metodu ile Üretilen Titanyum Dioksit İnce Filmlerin Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi

Erbil Şilik

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Fizik Anabilim Dalı
Yüksek Enerji ve Plazma Fiziği Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Suat Pat

Haziran 2017

ONAY

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Erbil Şilik'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Termiyonik Vakum Ark Metodu ile Üretilen Titanyum Dioksit İnce Filmlerin Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman **:** Doç. Dr. Suat Pat

İkinci Danışman **:** ----------

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Doç. Dr. Suat Pat

Üye : Yrd. Doç. Dr. Şadan Korkmaz

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mehmet Özkan

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

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr. Suat Pat danışmanlığında hazırlamış olduğum "Termiyonik Vakum Ark Metodu ile Üretilen Titanyum Dioksit İnce Filmlerin Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik 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. 2/6/2017

Erbil Şilik

İmza

ÖZET

Bugüne kadar birçok inorganik ve organik malzemenin elektrokromik özellikleri incelenmiş ve çeşitli uygulamalarda kullanılmak üzere ince filmleri hazırlanmıştır. Elektrokromik özelliğe sahip malzemelerin ince filmlerini kullanarak bir camın geçirgenlik ve yansıma özelliklerini elektronik olarak değiştirmek mümkündür. Son yıllarda, elektrokromizm, akıllı camlar, yansıma önleyici kaplamalar, otomatik kararan aynalar, akıllı ısı kontrolü kaplamalar, gösterge ekranlar ve elektronik kağıtlar gibi çok çeşitli elektrokimyasal cihaz uygulamalarında umut vaat etmektedir. Elektrokromik cihazlar, çok çeşitli uygulama alanlarına sahip olmakla birlikte az enerji harcayarak, büyük bir enerji tasarrufu da sağlarlar.

Bu tez çalışmasında, termiyonik vakum ark yöntemi (TVA) ile titanyum dioksit (TiO_2) ince filmleri flor kalay oksit/cam ve indiyum kalay oksit/cam üzerine kaplanmıştır. Kaplanan filmlerin fazları X-ışını kırınım desenlerinden anataz ve rutil olarak belirlenmiştir. Hazırlanan numunelerin yasak enerji aralığı ~3.0 eV olarak bulunmuştur. TiO_2 ince filmlerinin elektrokromik özellikleri çevrimsel voltametri ve kronoamperometri çalışmaları ile araştırılmıştır. Elektrokimyasal katyon girişi 0,1 M $LiClO_4$ propilen karbonatta gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, giren/çıkan yük miktarı, difüzyon katsayısı, renklenme verimliliği, optik modülasyon ve tersinebilirlik hesaplanmıştır. En iyi sonuçlar TiO_2/FTO örneğinde 18,6 cm^2/C renklenme verimliliği ve %8 optik modülasyon ile elde edilmiştir. Bu çalışma, TVA sistemi ile elektrokromik cihaz yapımındaki ilk çalışma olmasına rağmen üretilen cihazın renklenme verimliliği mevcut literatüre göre daha yüksek orandadır ve elde edilen sonuçlar umut vaat etmektedir.

Anahtar Kelimeler: Elektrokromizm, elektrokromik cihaz, TiO_2, ince film, titanyum dioksit, TVA, renklenme verimliliği, optik modülasyon

SUMMARY

Up to these times, the electrochromic properties of a large number of organic and inorganic materials have been examined, whereby the use of thin films in various applications has arisen. Electronically it is possible to change the transmission and reflection properties of a glass with the use of thin films of electrochromic materials. In recent years, electrochromism has been shown promising applications in a wide variety of electrochemical devices, such as smart windows, antireflection coatings, autodimming mirrors, smart thermal control coatings, displays, and electronic papers. Electrochromic devices have a wide range of application areas, offering energy-saving devices, which have the advantage of very significant energy savings.

This thesis study presents a method of titanium dioxide (TiO_2) thin films, which were deposited in fluorine tin oxide/glass and indium tin oxide/glass substrates by thermionic vacuum arc (TVA). The deposited films phases were identified as anatase and rutile from X-ray diffractions. The bandgap of prepared samples has been found ~3.0 eV. The electrochromic properties of TiO_2 thin films were investigated using cyclic voltammograms and chronoamperometry studies. Electrochemical cation intercalation was promoted using 0.1 M $LiClO_4$ in propylene carbonate. In this work, the amount of inserted/extracted charge, diffusion coefficient, coloration efficiency, optical modulation and reversibility was calculated. The best results were obtained from TiO_2/FTO sample with 18.6 cm^2/C coloration efficiency and 8% optical modulation. Though this work it is the first time to work with the TVA system in the production of electrochromic devices, the coloration efficiency yield of the device we made is higher than the current literature and these results promise hope.

Keywords: Electrochromism, electrochromic device, TiO_2, thin film, titanium dioxide, TVA, coloration efficiency, optical modulation

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca yaklaşımları ve önerileri ile beni yönlendiren saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Suat PAT'a en içten teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim. ESOGÜ Plazma Fiziği ve Teknolojileri Araştırma Laboratuvarı ekibine, her türlü desteklerinden dolayı teşekkür ederim. Grafik ve yazılım konusundaki desteklerinden dolayı arkadaşlarım, Gonca DENKGELEN'e ve İlker ÇAVUŞ'a teşekkür ederim. Gerek yüksek lisans eğitimime başlarken gerek de yüksek lisans eğitimim boyunca beni maddeten ve manen yalnız bırakmayan canım aileme destekleri için çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET vi

SUMMARY vii

TEŞEKKÜR viii

İÇİNDEKİLER ix

ŞEKİLLER DİZİNİ xi

ÇİZELGELER DİZİNİ xiii

KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ xiv

1. GİRİŞ VE AMAÇ 1

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 4

3. ELEKTROKROMİZM 7

3.1. Elektrokromik Cihazın Yapısı 8

3.2. Elektrokromik Terimler 12

3.3. Elektrokromik Cihaz Üretimindeki Altı Zorluk 13

4. MATERYAL VE YÖNTEM 14

4.1. Titanyum Dioksit (TiO_2) 14

4.2. Termiyonik Vakum Ark (TVA) Tekniği 15

4.3. Optik Ölçümler 20

4.3.1. Optik katsayılar 20

4.3.2. Tauc bağıntısı ve optik bant aralığının hesaplanması 22

4.3.3. Ultraviyole-görünür (Uv-Vis) spektrofotometre cihazı 23

4.4. Yapısal ve Yüzey Ölçümleri 23

4.4.1. Cauchy bağıntısı ve film kalınlığı ölçümleri 23

4.4.2. X-ışını kırınımı (XRD) ve kristal boyutları 25

4.4.3. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) 26

4.5. Elektrokromik Ölçümler 27

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4.5.1. Elektrot elektrokimyası ve redoks reaksiyon çeşitleri 27
4.5.2. Çevrimsel voltametri (CV) 31
4.5.3. Kronoamperometri (CA) 36
4.5.4. Elektrokimyasal ölçüm ve analizlerde kullanılan cihaz ve yazılımlar 37
5. BULGULAR VE TARTIŞMA 38
5.1. Yapısal ve Morfolojik Çalışmalar 38
5.2. Optik Karakterizasyon 42
5.3. Elektrokromik Ölçüm ve Hesaplamalar 45
5.3.1. Çevrimsel voltametri ölçümleri 46
5.3.2. Kronoamperometri ölçümleri 49
5.3.3. Tersinebilirlik oranı ve dayanıklılık testleri 51
5.3.4. Optik çalışmalar 53
5.3.5. Sistemin tanımlanan elektrokimyasal ve elektrokromik özellikleri 56
6. SONUÇ VE ÖNERİLER 58
7. KAYNAKLAR DİZİNİ 60

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

3.1. Elektrokromik cihazların uygulamaları 7
3.2. Yarım hücrenin şematik gösterimi 8
3.3. Elektrokromik cihazın yapısı 9
3.4. Elementlerin periyodik cetveli (lantanitler ve aktinitler hariç).. 10
4.1. Anataz titanyum dioksitin bulk kristal yapısı.. 15
4.2. TVA sisteminin şematik gösterimi 18
4.3. TVA sistemi ekipmanları. 18
4.4. Malzeme üzerine gelen ışığın davranışları 20
4.5. X-ışını kırınımı 25
4.6. Basit bir elektrot reaksiyonunun şematik gösterimi 28
4.7. Sıvı elektrolite daldırılmış üç elektrot sistemi modeli 30
4.8. Elektrokimyasal hücreyle özdeş bir elektronik devre 30
4.9. Elektrot | çözelti arayüzeyinin şematik gösterimi 31
4.10. Çevrimsel voltametri için üçgen dalga formu 32
4.11. CV deneyinde, numuneye gerilim uygulayınca elde edilecek olan akımın şekli 33
4.12. Tersinir (a) ve tersinmez (b) çevrimsel voltametri eğrileri. 34
5.1. TiO_2/FTO ince filminin 100.000 kat büyütülmüş FESEM fotoğrafı 39
5.2. TiO_2/ITO ince filminin 100.000 kat büyütülmüş FESEM fotoğrafı 39
5.3. Kaplanan ince filmlerin XRD desenleri 40
5.4. Kaplanan ince filmlerin kırma indislerinin dalga boyu ile değişimi 42
5.5. Kaplanan ince filmlerin yansıtma oranlarının dalga boyu ile değişimi 43
5.6. Kaplanan ince filmlerin dielektrik sabitlerinin dalga boyu ile değişimi 43
5.7. TiO_2/FTO için Tauc modeli ile hesaplanan bant genişliği 44
5.8. TiO_2/ITO için Tauc modeli ile hesaplanan bant genişliği 44
5.9. Tepe akımları ile tarama hızı karesi arasındaki lineer ilişki 46
5.10. TiO_2/FTO örneğinin 30 mV/s tarama hızındaki CV eğrisi 47
5.11. TiO_2/ITO örneğinin 30 mV/s tarama hızındaki CV eğrisi 47
5.12. TiO_2/FTO örneğinin 10 mV/s tarama hızındaki CV eğrisi 48

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

5.13. TiO_2/ITO örneğinin 10 mV/s tarama hızındaki CV eğrisi 48
5.14. TiO_2/FTO'nun CA eğrisi 49
5.15. TiO_2/FTO'nun RCA eğrisi 50
5.16. TiO_2/ITO'nun CA eğrisi 50
5.17. TiO_2/ITO'nun RCA eğrisi 51
5.18. TiO_2/FTO yarım hücresinde farklı tarama hızları için elde edilen CV eğrileri 52
5.19. 20 mV/s tarama hızıyla TiO_2/FTO yarım hücresinde yapılan 20 çevrim 53
5.20. TiO_2/ITO'nun 30 mV/s tarama hızından sonra alınan geçirgenlik ölçümleri 54
5.21. TiO_2/FTO'nun 30 mV/s tarama hızından sonra alınan geçirgenlik ölçümleri 54
5.22. TiO_2/ITO'nun 10 mV/s tarama hızından sonra alınan geçirgenlik ölçümleri 55
5.23. TiO_2/FTO'nun 10 mV/s tarama hızından sonra alınan geçirgenlik ölçümleri 55

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

4.1. Titanyum dioksitin yapı parametreleri 14
4.2. İnce filmlerin üretiminde kullanılan başlıca teknolojiler 16
4.3. TVA sistemini oluşturan ekipmanların teknik özellikleri ve fonksiyonları 19
5.1. Anataz TiO_2 için deşarj parametreleri..... 38
5.2. TiO_2/FTO için XRD sonuçlarından yararlanarak hesaplanan veriler..... 41
5.3. TiO_2/ITO için XRD sonuçlarından yararlanarak hesaplanan veriler..... 41
5.4. TiO_2/FTO ve TiO_2/ITO için hesaplanan elektrokromik parametreler..... 56
5.5. Literatürde yer alan bazı elektrokromik parametre değerleri 56
5.6. TiO_2/FTO numunesinin elektrokimyasal özellikleri 57

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	**Açıklama**
C	Coulomb
λ	Dalga boyu
D	Difüzyon katsayısı
T	Geçirgenlik
n	Kırma indisi
h	Planck sabiti
V	Volt
E_g	Yasak enerji aralığı

Kısaltmalar	**Açıklama**
FESEM	Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
CV	Çevrimsel voltametri
FTO	Flor kalay oksit
ITO	İndiyum kalay oksit
CA	Kronoamperometri
$LiClO_4$	Lityum perklorat
PC	Propilen karbonat
TVA	Termiyonik vakum ark
TiO_2	Titanyum dioksit
XRD	X-ışını kırınımı

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Karbon dioksitin (CO_2) atmosferdeki oranı 1950'lerin sonlarında ~315 ppm iken, 2014 yılına doğru ~400 ppm'e yükselmiş ve artış hızı neredeyse üçe katlanmıştır. CO_2'nin bu orandaki artışının başlıca nedenleri; kömür, gaz ve petrolün yakılmasıdır ve bunun Dünya'da yaşam açısından önemli sonuçları olduğuna inanılmaktadır (Granqvist, 2016). Artan enerji talebi ve çevresel kirlilik, yenilenebilir kaynaklara ve daha yüksek enerji verimliliğine sahip teknolojilerin geliştirilmesine neden olmuştur ve her iki zorunluluğun ortak çözümü, "doğal" enerji kaynaklarını "etkin" olarak kullanmaktır (Pehlivan, 2007; Tong vd., 2016).

Optik olarak aktif ince film kaplamalar, optik özelliklerini dış bir uyarının fonksiyonu olarak değiştirebilir. Hem inorganik hem de organik malzemeleri içeren bu malzemeler son zamanlarda "kromojenik" olarak isimlendirilmiştir. Kromojenik özellik, uyarılma şekline bağlı olarak; elektrokromik, termokromik, fotokromik ve gazokromik olabilir. Katı ve sıvılarda moleküler yapıda, simetride ve enerji bantlarında tersinir dönüşümler sıkça görülür. Bu dönüşümler; elektrik yoluyla, ısı yoluyla, basınçla veya ultraviyole-görünür (Uv-Vis) ışımasına maruz bırakılarak gözlenebilir (Tabatabaei Mohseni, 2013). Malzemenin optik özelliğini değiştirmek için sıcaklık kullanılıyorsa bu malzemeye "termokromik", ışık kullanılıyorsa "fotokromik", elektrik kullanılıyorsa "elektrokromik" malzeme denilir (Lampert, 2004; Pehlivan, 2007).

Elektrokromik olay en genel tanımıyla, bazı geçiş metallerinin oksitlerine bir elektrik alan veya akımı yardımıyla elektron (e^-) ve küçük iyonların (H^+, Li^+, Na^+, K^+) verilmesi (katodik elektrokromik) veya alınması (anodik elektrokromik) ile meydana gelen tersinir bir renk değişimidir (Triana vd., 2014). Son yıllarda, elektrokromizm çeşitli elektrokimyasal cihazlarda geniş yelpazede umut vaat edici uygulamalar göstermiştir. Bu uygulamalara örnek olarak; akıllı camlar, yansıma önleyici kaplamalar, otomatik kararan aynalar, akıllı ısı kontrolü kaplamalar, gösterge ekranlar ve elektronik kağıtlar verilebilir (Tong vd., 2016). Elektrokromik tabanlı fenestrasyon (binalarda elektrokromik camların kullanılması diğer bir deyişle elektrokromik pencereleme) ilk olarak 1984 yılında Lampert, Svensson ve Granqvist tarafından önerilmiştir (Lampert, 1984; Svensson ve Granqvist, 1984).

Elektrokromik camlar, enerji verimliliği ve iç ortamdaki konforu geliştirmekle birlikte, finansal yararı da beraberinde getirmektedir. Uppsala Üniversitesi'nde, Karlsson tarafından yapılan bir çalışma, akıllı cam kullanımının Stockholm benzeri bir iklime sahip yerlere yılda 0-50 $kWhm^{-2}$, Miami benzeri bir iklime sahip yerlere de yılda 50-150 $kWhm^{-2}$ enerji tasarruf değerlerini sağlayabileceğini göstermiştir. Oysa, akıllı camların çalıştırılması için yılda yaklaşık 0,08 $kWhm^{-2}$ gibi az bir miktarda enerji tüketilmektedir (Tong vd., 2016).

Son zamanlarda çalışmalar çok fonksiyonlu bir elektrokromik cihazın geliştirilmesine yoğunlaşmıştır. Çok fonksiyonlu cihaz hem elektrokromik hem de enerji depolama özelliğine sahip bir cihazdır (Cai vd., 2016; Huang vd., 2016; Tong vd., 2016). Bu tür enerji depolayan akıllı camlar düşük bir elektrik alanın uygulanmasıyla güneşten gelen ışınların cam boyunca ısı kontrolünü yapmakla birlikte aynı zamanda bir enerji depolama cihazı olarak çalışırlar. Camlarda depolanmış enerji seviyesi renk değişimleri aracılığıyla gözlenebilir. Camlarda depolanan bu enerji lambalara veya farklı elektronik cihazlara güç olarak verildiğinde cam tekrar renksiz duruma geçer (Cai vd., 2016).

Bu çalışmada, titanyum dioksitin (TiO_2) elektrokromik, elektrokimyasal, yapısal, morfolojik ve optik özellikleri incelenmiştir. En yaygın elektrokromik katodik malzeme olarak tungsten trioksit (WO_3) kullanılmasına rağmen, titanyum dioksit de umut vaat eden bir katodik elektrokromik malzemedir (Yang vd., 2016). Bunun nedeni, elektrokromik cihazların çok geniş bir kullanım alanına sahip olmaları ve renklenme verimliliği ve süresinin uygulama alanına bağlı olduğu gerçeğidir (Pehlivan, 2007). WO_3'le benzer özelliklere sahip TiO_2'in ayrıca daha kararlı yapısının yanında toksit veya çevreye zararlı etkisi olmaması nedeniyle bu çalışmada TiO_2 tercih edilmiştir. Bugüne kadar titanyum dioksit kaplamak için birçok farklı yönteminin kullanıldığı ve kaplama yöntemine göre elektrokromik özelliklerin değiştiği görülmüştür. Bu çalışmada, ilk defa termiyonik vakum ark (TVA) yöntemi ile ticari olarak temin edilen, flor kalay oksit (FTO) ve indiyum kalay oksit (ITO) cam alttaşları üzerinde kaplanan titanyum dioksit ince filmlerinin elektrokromik özellikleri incelenmiş ve kaplanan ince filmlerin elektrokromik parametreleri hesaplanmıştır. Bu çalışmanın amacı, TVA tekniği ile üretilen elektrokromik cihazın bazı elektrokimyasal ve elektrokromik özelliklerini belirleyerek literatür ile karşılaştırmasını yapmaktır.

Bu çalışmanın ikinci bölümünde literatür araştırmasına yer verilmiştir. Üçüncü bölümde elektrokromizm olgusu teorik açıdan incelenmiş ve kullanım alanları ile uygulamadaki bazı zorluklarından bahsedilmiştir. Dördüncü bölümde, kullanılan materyal hakkında bilgi verilip, ince film üretim teknikleri ve termiyonik vakum ark tekniği özel olarak anlatılmıştır. Bunun yanı sıra, üretilen ince filmlerin fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonunda kullanılan cihazları ve bu cihazların fiziksel ilkeleri hakkında bilgi verilmiştir. Tezin beşinci bölümünde yapılan deneysel çalışma açıklanıp, üretilen ince filmlerin fiziksel, elektrokimyasal ve elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Son bölümde, elde edilen sonuçlar tartışılmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Metal oksit ince filmlerde elektrokromizm, bağımsız çalışmalarla birkaç defa keşfedilmiştir. Sülfürik asit içine daldırılmış ve elektriksel olarak indüklenmiş tungsten oksit filmlerindeki renk değişimine ait ilk ayrıntılı açıklama Lihtenştayn'da 1953 yılında uluslararası bir belgede verilmiştir. Deb tarafından incelenen tungsten (W) oksit filmleri benzer sonuçlar vermiş ve bu konu hakkında ki ilk çalışmalar 1969 veya 1973 yıllarında yapılmıştır. Bu yayınlar, elektrokromik cihazların araştırılması ve geliştirilmesinin başlangıç noktası olarak görülmektedir. Elektrokromik cihazlarla ve malzemelerle ilgili artan çalışmalar ABD'de, Sovyetler Birliği'nde, Japonya'da ve Avrupa'da bu cihazların elektrokromik ekranlarda olası uygulamaları ile ilgi görmüş ve 1970'lerin ilk yarısında birkaç büyük şirket bu konuda büyük çaba sarf etmiştir. Elektrokromik ekranlara olan bu ilgi, 1970'lerin sonlarına doğru, Sıvı kristal ekran (LCD) tabanlı cihazların küçük ekran pazarına hükmetmeye başlaması ile azalmıştır. Elektrokromik tabanlı dikiz aynalar (araba ve kamyonlarda) diğer önemli bir uygulama alanı sunar ve bununla ilgili ilk araştırmaların ve gelişmelerin 1970'lerde yaşandığı düşünülmektedir. Oksit tabanlı elektrokromizm, 1980'lerin ilk yarısında, bu teknolojinin elektrokromik fenestrasyonda büyük bir önemi olduğu anlaşılınca tekrardan ilgi odağı haline gelmiştir. "Akıllı cam" gibi terimler ilk olarak 1984/1985 yıllarında kullanılmış ve hem araştırmacılar hem de medya aracılığıyla halkın da dikkatini çekmeyi başarmıştır (Mortimer vd., 2015).

Elektrokromik malzemeler, cihazlar ve bunların optik modülasyon için uygulamaları; Graqvist, Mortimer ve Deb gibi birçok tanınmış uzman tarafından incelenmiştir (Deb, 2008; Mortimer, 2011; Granqvist, 2012). En yaygın kullanılan oksit; WO_3 olmasına rağmen TiO_2'de katodik elektrokromik malzeme olarak, paylaşılan kenarlardan dolayı oluşan boşluklar nedeniyle lityum (Li^+) iyonlarını ve protonları (H^+) barındırabilir (Chen vd., 2012; Qiang vd., 2013). TiO_2 bugüne kadar; DC/RF magnetron sıçratma (Wang ve Lin, 2006; Triana vd., 2014), kimyasal çözelti birikimi (Lin vd., 2008), sol-jel (Niu vd., 2015), daldırmalı sol-jel (Özer, 1992; Dinh vd., 2003), reaktif termal buharlaştırma (Yonghong vd., 1997), polivinil alkolde dağılma (Ottaviani vd., 1986), atmosferik basınçta kimyasal buhar birikimi (Quinonez vd., 2010) gibi birçok farklı teknik ile üretilmiştir.

Wang ve Lin (2006) tarafından yapılan çalışmada, TiO_2, radyo frekansı (RF) magnetron sıçratma yöntemi ile kaplanmış ve kaplanan titanyum dioksitlerin fazı amorf olarak bulunmuştur. Çevrimsel voltametri (CV) aralığı +1,0 V ile -3,2 V arasında alınmış ve 50 mV/s tarama hızı ile taranmıştır. Giren yük miktarı 28,21 mC/cm^2 ve renklenme verimliliği 4,5 cm^2/C olarak bulunmuştur.

Lin vd. (2008) tarafından yapılan çalışmada, TiO_2, kimyasal çözelti birikimi yöntemi ile kaplanmış ve anataz fazını oluşturmak için ince filmler 400 ℃'den daha yüksek sıcaklıklarda tavlanmıştır. Bu çalışmada, CV ölçümleri +2,0 V ile -3,8 V aralığında ve 50 mV/s tarama hızıyla alınmış ve maksimum optik modülasyon %14,2 olarak bulunmuştur.

Ottaviani vd. (1986) farklı tarama hızları ve farklı CV aralıklarında, TiO_2 ince filmlerinin özelliklerini araştırmış ve difüzyon katsayısını $3{,}17\times10^{-10}$ cm^2/s olarak hesaplamışlardır. Maksimum ve minimum tepelerin en belirgin olduğu tarama hızının 40 $\mu V/s$ olduğunu göstermişlerdir.

Dinh vd. (2003), daldırmalı sol-jel yöntemiyle hazırladıkları TiO_2 ince filmleri için giren yük miktarını 56 mC/cm^2 ve renklenme süresini 45 dakika olarak bulmuşlardır.

Yonghong vd. (1997), TiO_2 ince filmleri için giren yük miktarını hazırladıkları birkaç numune için 1,8 mC/cm^2 ve 9,2 mC/cm^2 aralığında bulmuşlardır. Optik modülasyon için ise bu aralığı, %3,3 ile %9,5 arasında bildirmişlerdir.

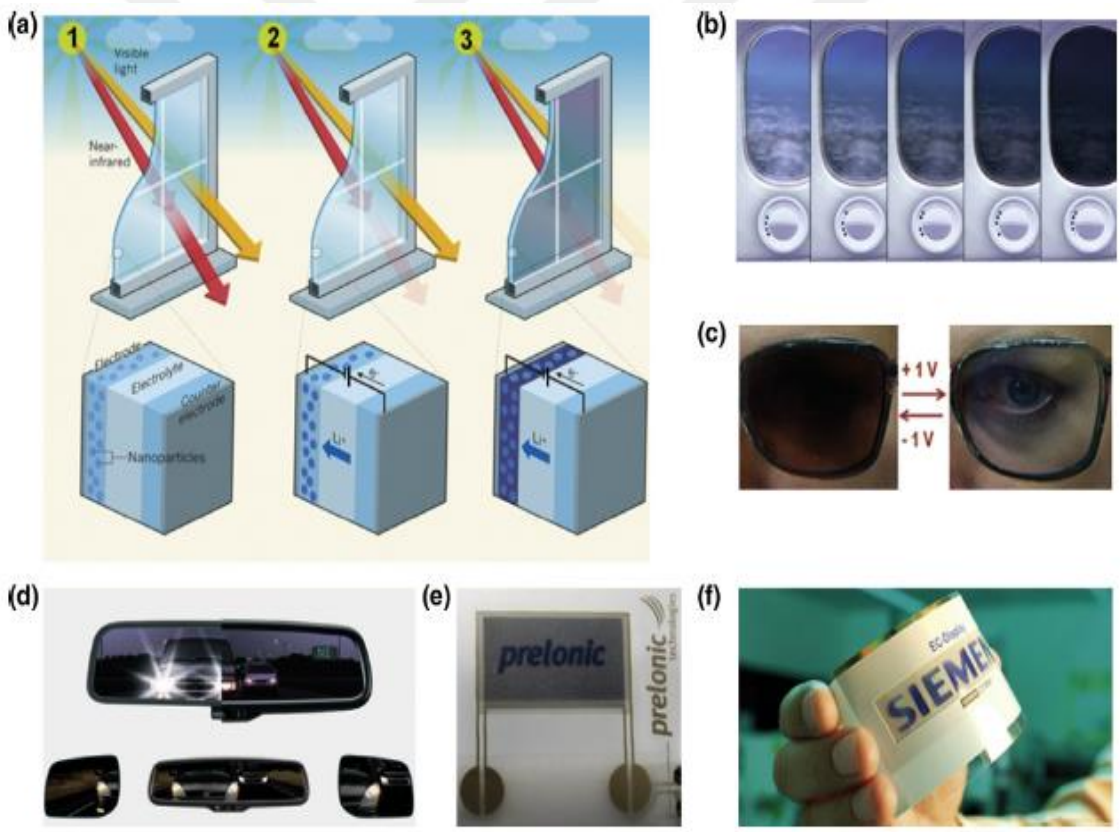
Triana vd. (2014), doğrusal akım (DC) magnetron sıçratma tekniği ile hazırladıkları TiO_2 ince filmlerinin elektrokromik özelliklerini, üç elektrot yöntemi ile incelemişlerdir. Bu çalışmada, CV ölçümleri 10 mV/s tarama hızıyla; 2,0-4,0 V potansiyel farklarında alınmıştır. Aynı zamanda sistemin tersinebilirliği 30 çevrim alınarak incelenmiştir.

Niu vd. (2015), 50 mV/s tarama hızıyla farklı gerilimlerde ($\pm$0,5 V, $\pm$1 V, $\pm$2 V) ürettikleri TiO_2 ince filmlerin elektrokromik özelliklerini incelemişlerdir. Voltajın az olması durumunda Li^+ iyonlarının filme tam olarak giremediğini ancak voltajın fazla (2,50 V'den daha büyük) olması durumunda ince filmlerin yandığını açıklamışlardır.

Son zamanlarda, izotropik olmayan TiO_2 nanokristallerinin sentezlenmesi elektrokromik cihaz yapımında umut vaat etmektedir. Üretilen bu cihazda, 1,5 V gerilim uygulanması ile (800 nm'de) 130 cm^2/C gibi muhteşem bir renklenme verimliliğine ulaşılmıştır ve cihazın renkli ve renksiz durumlar arasında ki geçiş süreleri (cevap zamanı) de diğer çalışmalardaki verilere göre son derece (renklenme süresi: 5s) kısadır (Giannuzzi vd., 2014).

3. ELEKTROKROMİZM

Birçok inorganik ve organik malzeme farklı elektronik absorbsiyon (soğurma) spektrumdan redoks (indirgeme) durumlarına sahiptir. Redoks durumlarının değiştirilmesi yeni veya farklı görünür bölge spektrumları üretiyorsa, malzeme elektrokromiktir. Elektrokromizm, elektroaktif ürünleri içerir ve elektroaktif bir yüzey filminin veya elektroaktif çözünenin elektron transferinin sonucu olarak elektrotta renklenmesidir. Elektrokimyasal reaksiyon, elektrotlar arasına uygulanan gerilimin sonucudur (Rosseinsky ve Mortimer, 2001). Elektrokromik cihazların bazı uygulama alanları Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Elektrokromik cihazların uygulamaları (Yang vd., 2016) (a) Elektrokromik cam tasarımı (b) Boeing uçaklarında kullanılan SmartTint tarafından üretilen optik geçirgenliği ayarlanabilir akıllı cam (c) Elektrokromik gözlük (d) Gentex tarafından üretilen otomatik kararan araba dikiz aynası. Yazdırılabilir ve esnek elektrokromik ekranlar (e) Prelonic Teknolojileri ve (f) Siemens

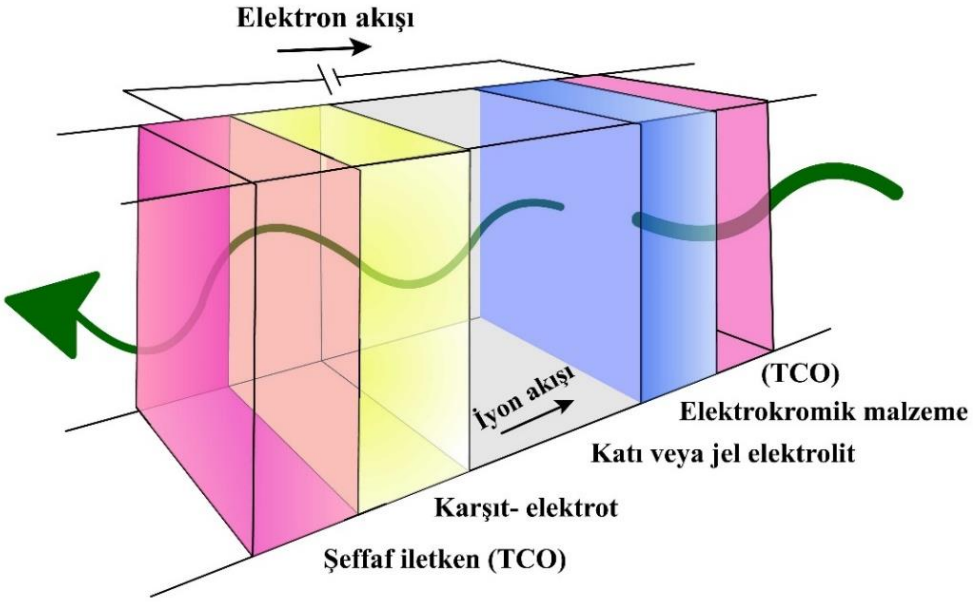
3.1. Elektrokromik Cihazın Yapısı

Bir yarım hücre; plastik veya cam bir alttaş, bir şeffaf iletken katman ve elektrokromik bir katmandan oluşur. Burada elektrokromik katman anodik veya katodik renklenmeye sahip bir malzeme olarak seçilebilir ve bu yarım hücre sıvı bir elektrolite daldırılarak üzerine potansiyel fark uygulanıp renklendirilebilir (Demirel, 2014). Bir yarım hücrenin yapısı Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Yarım hücrenin şematik gösterimi

Bir elektrokromik cihaz başlıca üç ana farklı parçadan oluşur: bunlar saf bir iyon iletimini sağlayan elektrolit ve bu elektrolitin iki ayrı ucunda bulunan iki elektrokromik filmden ibarettir (böylece elektrolit iki elektrokromik filmi birbirinden ayırır). Elektrokromik filmler uygulanan potansiyel işaretine göre hem iyon hem de elektronları yayınlarlar veya depolarlar. Burada iyon kaynağı elektrolit, elektron kaynağı ise şeffaf iletkenlerdir. Sisteme potansiyel uygulandığında elektrokromik filmler işlem sürecine girer bu durumda elektrokromik filmler uygulanan potansiyel değerine bağlı olarak hem elektron hem iyon toplayıcısı oldukları gibi potansiyel değerine göre yayınlayıcısı da olmaktadırlar. Bu nedenle karışık iletkenler sınıfında yer alırlar. Optik soğurma şeffaf iletkendeki elektronların elektrolitteki yük dengeleyici iyonlar ile birlikte elektrokromik filme girmesiyle gerçekleşir. Elektrokromik cihazların çalışması ile ilgili oldukça basitleştirilmiş bu açıklama bu cihazların optik soğurmayı değiştiren "elektriksel ince film" pilleri olarak düşünülebileceğini göstermektedir (Mortimer vd., 2015). Bir elektrokromik cihazın yapısı Şekil 3.3'te gösterilmiştir.

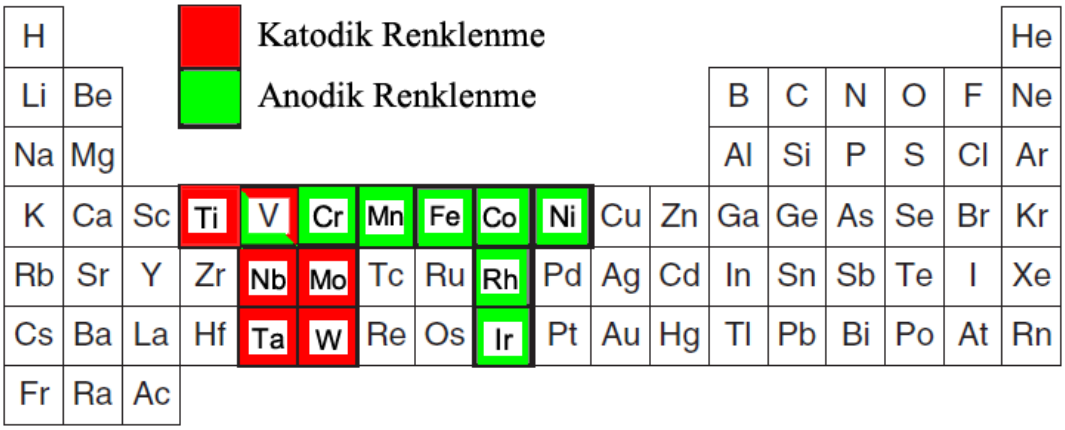


Şekil 3.3. Elektrokromik cihazın yapısı (Yang vd., 2016)

Elektrokromik cihazlar, farklı uygulamalarda kullanılabilecek birçok karakteristik özelliğe sahiptir. Dahası, elektrik pilleri gibi "açık devre hafızasına" sahiptirler ve optik özelliklerini geniş zaman aralığında enerji harcamadan elektrolitin elektriksel yalıtkanlığına bağlı olarak sürdürebilirler (Mortimer vd., 2015; Yang vd., 2016). Elektrokromik cihazlarda "iris etkisi" denilen, cihazın kenarlarında daha hızlı, ortalarda daha yavaş renk değişimi görülebilir. Ancak bu etki uygun bir güç uygulanması ile giderilebilir (Granqvist, 2016). Optik soğurma, minimum ve maksimum noktaları arasında herhangi bir yere ayarlanabilir. Optik değişimler yavaştır ve tipik süreleri saniyelerden onlarca dakikaya kadar değişebilir. Bu da optik değişimin oluş süresinin insan gözünün ışığa olan adaptasyon süresiyle yakın olduğunu gösterir.

Genellikle katkılanmış, geniş yasak enerji aralığına (bir malzemenin değerlik bandı ve iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı) sahip iletken oksitler, elektrokromik cihazlarda sıkça kullanılır. Elektrokromik cihazlarda elektrolitler oldukça önemlidir. Elektrokromik cihazlarda genellikle; ince katı elektrolit filmler, polimer katmanlar ve iyonik sıvılar olmak üzere üç farklı tip elektrolit yapı kullanılmaktadır. Başlıca iki çeşit elektrokromik oksitli bileşik vardır. Bunlar katodik ve anodik malzeme olarak kullanılır. "Katodik" olanlar, iyon aldığında renklenirler ve "anodik" olanlar, iyon verdiğinde renklenirler. Elektrokromik oksitlerin işaretlendiği periyodik cetvel Şekil 3.4'te gösterilmiştir.

ELEKTROKROMİK OKSİTLER:



Şekil 3.4. Elementlerin periyodik cetveli (lantanitler ve aktinitler hariç). İşaretlenenler katodik ve anodik renklenme gösterebilen metal oksitleri göstermektedir (Mortimer vd., 2015).

Çizelge 3.1'de bir elektrokromik cihazda kullanılan bazı malzemelerin listesi verilmiştir. Elektrokromik tabaka olarak kullanılacak olan malzemeler için saydam ve renkli durumdaki renkleri belirtilmiştir. Ancak, elektrokromik filmin hangi renk olacağı; kullanılan metal oksite, metal oksitin içine giren iyona ve filmin yapısına bağlıdır (Pehlivan, 2007). Örneğin, titanyum dioksite Li^+ iyonu girerse gri renklenme, H^+ iyonu girerse mavi renklenme gözlenir.

Çizelge 3.1. Elektrokromik cihazların yapımında kullanılan tipik malzemeler (Hans ve Dieter, 2003)

Elektrokromik malzemeler	
Katodik renklenen	**Anodik renklenen**
- WO_3 (saydam/koyu mavi), - MoO_3 (saydam/koyu mavi), - Nb_2O_5 (saydam/koyu kahverengi), - TiO_2 (saydam/açık mavi), - V_2O_5 (sarı/yeşilimtırak mavi)	- IrO_2 (saydam/siyah), -IRTOF (Ir, Sn oksit film) (saydam/siyah), - NiO (saydam/koyu kahverengi), - CoO_x (kırmızı/mavi), - Rh_2O_3 (sarı/yeşil), -$Fe_4[Fe(CN)_6]a$ (Prusya mavisi) (saydam/koyu mavi)
Elektrolitler	
Sıvı - H_2SO_4, H_2S0_4 + gliserol, PC'de $LiClO_4$ **Jel** - asitli PYA (polivinialkol) **Polimer** - Poly-Amps (2-acrylamido-2-methylpropane-sulfonic asit), NAFION **Katıhal** - Ta_2O_5, SiO_2, ZrO_2, Na-B-alümin, CeF_3, MgF_2, $LiAlF_4$, LiaN	
Elektrotlar	
Saydam elektrotlar - ITO, SnO_2, SnO_2 (CI, F)	

3.2. Elektrokromik Terimler

Optik modülasyon (ΔT): Bir elektrokromik katmanın belirli bir dalga boyu için saydam ve renkli durum arasındaki yüzdece geçirgenlik farkıdır. Bu değer, eşitlik 3.1'de verildiği gibi hesaplanır. Burada T_b saydam haldeki, T_c ise renkli haldeki geçirgenlik değerleridir. Genellikle, dalga boyu optik spektrumun tam ortasındaki veya insan gözünün en duyarlı olduğu 550 nm dalga boyu olarak seçilir (Demirel, 2014).

$$\Delta T = T_b - T_c \tag{3.1}$$

Renklenme verimliliği (η): Farklı elektrokromik cihazların ve malzemelerin performanslarını kıyaslamak için renklenme verimliliğini veren ifade aşağıdaki gibidir.

$$\eta(\lambda) = \frac{\Delta OD(\lambda)}{q/A} = \frac{\ln\left(\frac{T_b}{T_C}\right)}{Q} \tag{3.2}$$

Burada Q, birim alan boyunca (A) elektrokromik cihaza giren veya çıkan yük miktarıdır. Renk katodik bir malzemeden üretildiyse pozitif bir değere, anodik bir malzemeden üretildiyse negatif bir değere sahip olur. ΔOD ise optik yoğunluktaki değişim olarak tanımlanır (Yang vd., 2016).

Cevap zamanı: Cevap zamanı elektrokromik cihazın renksiz durumdan renkli duruma (t_c) veya renkli durumdan renksiz duruma (t_b) geçmesi için geçen süredir. Genel olarak her iki durum için cevap zamanları birbirine eşit değildir. Elektrokromik malzemelerin cevap zamanları kullanılabilecekleri uygulama açısından önemlidir (Pehlivan, 2007).

Tersinirlik: Malzeme renklenirken yapı içerisine katılan katodik ve şeffaflaşırken yapı içerisinden çıkan anodik yük miktarlarının ne kadarının geri çıkabildiğinin bir ölçüsüdür (Meenakshi vd., 2016).

$$Tersinirlik = \frac{Q_a}{Qc} \tag{3.3}$$

3.3. Elektrokromik Cihaz Üretimindeki Altı Zorluk

Elektrokromik cihaz teknolojisi hala gelişim sürecindedir. Bu gelişimin uzun sürmesi ile ilgili olarak birçok neden vardır. Bu nedenlerden en önemlisi, elektrokimya ile optik teknolojisini birleştirerek, ince film bilimini onlarca yıl zor şartlar altında çalışabilecek bir cihaz üretmenin güçlüğünden kaynaklanmaktadır. Cihaz üretiminde altı zorluk belirlenmiştir (Mortimer vd., 2015; Granqvist, 2016):

1) Elektrokromik filmler nano-gözenekli bir yapıya sahip olmalıdır.
2) Şeffaf iletkenler, mükemmel elektriksel iletkenliğe ve yüksek optik geçirgenliğe sahip olmalıdır.
3) Elektrokromik cihazı bir ince film pili olarak düşünerek anlaşılabilir. Yük giriş-çıkışı ve yük dengesi bu tür bir cihaz için kritik bir öneme sahiptir.
4) Elektrolit, iyon iletkenliğini, düşük elektronik iletkenliği ile sağlamalı, güneş ışığına karşı dayanıklılığı yüksek olmalıdır.
5) Uzun ömürlü çevrim sayısı olmalıdır.
6) Büyük ölçekte üretilebilirliği ve ekonomik bir fiyatı olmalıdır.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

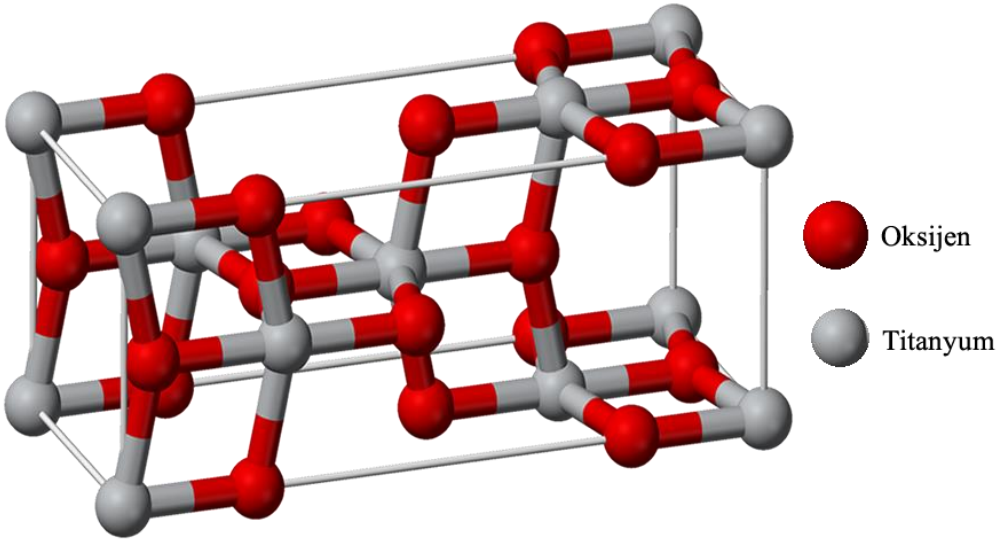
4.1. Titanyum Dioksit (TiO_2)

Titanyum dioksit, sahip olduğu dikkat çekici elektrik, manyetik, katalitik ve elektrokimyasal özelliklerinden dolayı son yıllarda yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Bu özellikleri nedeniyle titanyum dioksitin; katalizör olarak, elektrokromizmde ve algılayıcılarda çok çeşitli teknolojik uygulamaları mümkündür (Mo ve Ching, 1995). Titanyum dioksit, sentetik olarak üç kristal formda bulunur. Bunlar; rutil, anataz ve brookite kristal yapılarıdır. TiO_2, 1850 C^0 gibi çok yüksek erime sıcaklığına sahiptir (Bardakçı, 2007). Kırma indisi, anataz fazı için 2,4 (MINDAT, 2017a), rutil fazı için 2,9 (MINDAT, 2017b) ve yasak enerji aralığı ~ 3,0 eV'dir (Kohtani vd., 2012). Farklı fazlar için titanyum dioksitin yapı parametreleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Titanyum dioksitin yapı parametreleri (Mo ve Ching, 1995)

	Rutil	**Anataz**	**Brookite**
Kristal Yapısı	Tetragonal	Tetragonal	Ortorombik
Örgü Sabitleri (A^0)	a = 4,5936	a = 3,784	a = 9,184
	c = 2,9587	c = 9,515	b = 5,447 c = 5,145
Molekül/Birim hücre	2	2	8
Hacım/Molekül (A^{03})	31,2160	34, 061	32,172
Yoğunluk (g/cm^3)	4,13	3,79	3,99
Ti-O bağ uzunluğu (A^0)	1,949 (4 tane)	1,937 (4 tane)	1,87 ~ 2,04
	1,980 (2 tane)	1,965 (2 tane)	
O-Ti-O bağ açısı	$81,2^0$; $90,0^0$	$77,7^0$; 92,60	$77,0^0$ ~ 105^0

Deneylerde kaplanacak malzeme olarak yığın (hacimli) anataz titanyum dioksit kullanılmıştır. Anataz titanyum dioksitin yığın kristal yapısı Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Anataz titanyum dioksitin kristal yapısı. Titanyum atomları gri, oksijen atomları kırmızı renk ile gösterilmiştir (Yang vd., 2015).

4.2. Termiyonik Vakum Ark (TVA) Tekniği

İnce film teknolojisi oldukça uzun zamandır bilinmesine rağmen, günümüz teknolojisindeki farklı anlayış ile birlikte oldukça farklı uygulamalarda kullanılmaktadır. İnce film, kalınlığı nanometreden birkaç mikrometreye kadar değişebilen bir malzeme katmanıdır. Bir yüzeye, ince film oluşturma eylemine ince film kaplama adı verilir. İşlemin kimyasal veya fiziksel olmasına göre kaplama teknikleri iki ana kategoriye ayrılır. Günümüzde birçok uygulamada ince film kaplamalarından yararlanılır. Buna örnek olarak, elektronik yarıiletken cihazlar ve optik kaplamalar verilebilir. Bir diğer örnek ise bu tez çalışmasının konusu olan elektrokromik aygıtlardır. Çizelge 4.2'de ince film üretiminde kullanılan bazı metotlar verilmiştir.

Çizelge 4.2. İnce filmlerin üretiminde kullanılan başlıca teknolojiler (Tabatabaei Mohseni, 2013)

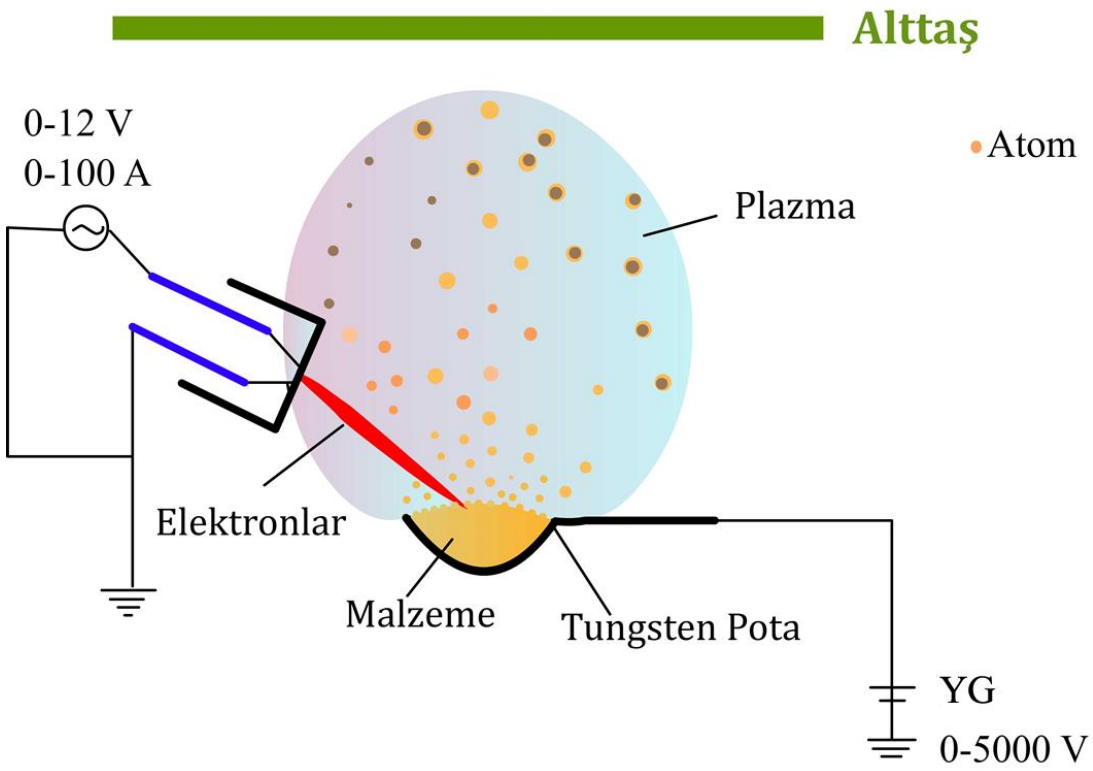
Kategori	**Metot**	**Çeşitlilik**
Fiziksel	Buharlaştırma	Vakum
		Reaktif (O_2, N_2, H_2O)
	Sıçratma	Reaktif olmayan (Ar)
		Reaktif (Ar + O_2)
		Kimyasal (O_2 + CF_4)
Elektrokimyasal	Elektrokaplama	
	Anotlama	
Kimyasal	Buhar biriktirme	Atmosfer basıncı
		Düşük basınç
		Plazma ile güçlendirilmiş
	Sol-jel	Daldırma
		Döndürmeli kaplama
		Püskürtme
	Püskürtme pirolizi	
	Parçalanma reaksiyonu	
	Isıl oksitlenme	

1983 yılında yüksek vakum koşullarında (10^{-6} Torr) anot materyalinin plazmasının üretilebilmesine olanak sağlayan **termiyonik vakum ark** adıyla yeni tip bir vakum ark üretim yöntemi Ulusal Lazer Plazma ve Radyasyon Fiziği Enstitüsünün (INFLPR, Bükreş, Romanya) yer alan Geavit MUSA ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir (Musa vd., 1983). Termiyon tanımı yüksek sıcaklıkta materyalden elektriksel yüklü parçacığın yayınımı ya da yüksek sıcaklıktaki materyallerden elektron veya iyon yayınımı olması nedeniyle verilmiştir (Richardson, 1909).

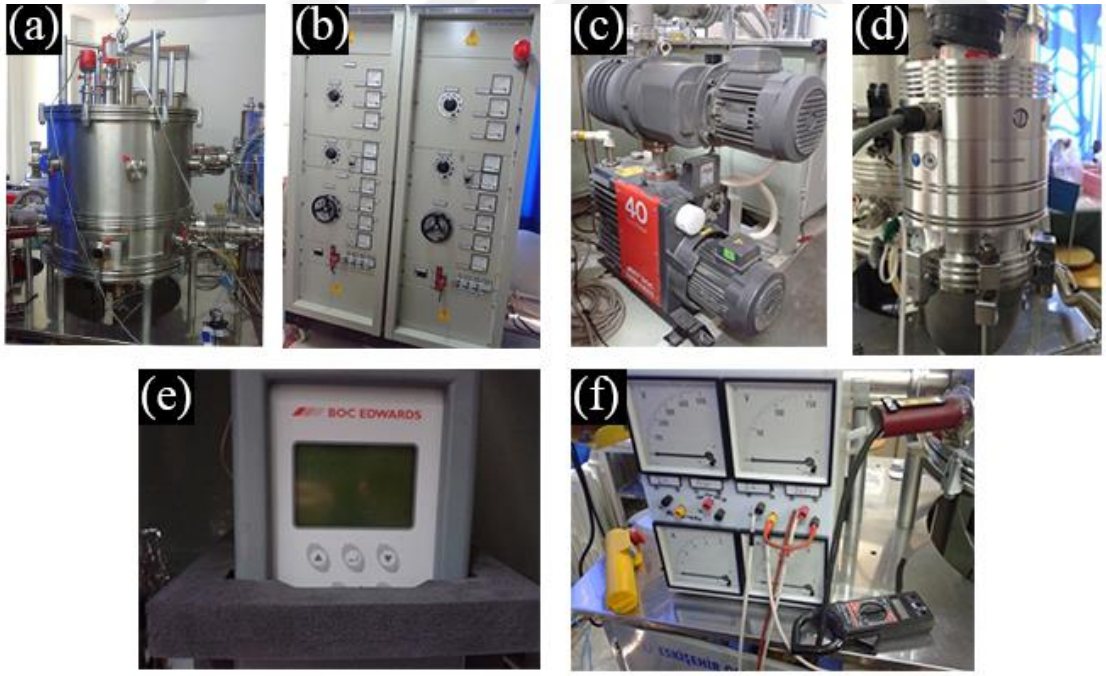
Plazma ark deşarjı, anota doğru odaklanmış Wehnelt silindiri içindeki filaman tarafından yayınlanan elektron bombardımanı ile elde edilmektedir. Kaplanacak olan malzeme pota içine yerleştirilir ve hızlandırılmış elektronlar tarafından çarpıştırılarak buharlaştırılıncaya kadar ısıtılır (Pat, 2007). Artan pozitif DC yüksek gerilim anot üzerine uygulanır ve sonuç olarak, plazma haline geçen buharlaşmış malzeme; içerisindeki iyonlar hızlı elektronlar ile nötr atomların çarpışmalarıyla ortaya çıkmaktadır.

İyonizasyonun derecesi, anot malzemesini sürekli olarak buharlaştıran ivmelendirilerek hızlandırılmış elektronlar ve nötr atom çarpışmalar ile artar ve gerilimin belli bir değerinde parlak bir plazma olarak ortaya çıkar (Korkmaz vd., 2012; Özen vd., 2015; Pat vd., 2017, Mohammadigharehbagh vd., 2017).

TVA metodunun özgünlüğü, plazmanın oluşturulması için aynı anda bir elektron tabancası ve yüksek voltaj kaynağının kullanmasıdır. Malzemenin buharlaşması, anot malzemesinin filamanı tarafından yayınlanan ve iki elektrot arasında hızlandırılan elektronlar tarafından bombardıman ile elde edilir. İnce film, anottan buharlaşan malzemenin plazması oluşturulduktan sonra alttaşlar üzerinde toplanır. Bu yöntemin en büyük avantajlarından biri yüksek saflık derecesini içermesidir (Özen vd., 2015). Bir başka avantajı ise, iyonların enerjisidir. İyon enerjisi katot potansiyel düşmesi ile doğru orantılıdır. Katot, toprak potansiyelindedir, böylece vakum odasının duvarına göre plazma potansiyeli katotun düşmesine eşittir. 1 A karakteristik anot akımı için, katot düşüşüne eşit bir potansiyel farkı, 500 eV enerjiye kadar iyonları vakum odasının duvarlarına doğru hızlandıracaktır (Vladoiu vd., 2016). TVA sisteminin şematik gösterimi Şekil 4.2'de, sistemi oluşturan ekipmanları ise Şekil 4.3'te ve teknik özellikleri Çizelge 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.2. TVA sisteminin şematik gösterimi



Şekil 4.3. TVA sistemi ekipmanları: (a) vakum odası, (b) güç kaynakları, (c) mekanik pompa (d) turbo moleküler pompa, (e) basınç ölçer göstergesi, (f) akım ve voltaj ölçüm sistemleri.

Çizelge 4.3. TVA sistemini oluşturan ekipmanların teknik özellikleri ve fonksiyonları (Özen, 2017)

Ekipman	**Teknik Özellikler**	**Fonksiyonu**
Vakum Odası Özel imal edilmiş	Yükseklik: 60 cm, Çapı: 60 cm, Paslanmaz Çelik, Dayanaklık: 10^{-9} Torr'a kadar	Vakum odası
Güç Kaynakları Özel imal edilmiş	0-12 V AC güç kaynağı 0-5000 V DC güç kaynağı	Termiyonik emisyon sağlamak Hızlandırmak
Vakum Sistemleri Edwards E2M40/EH250 Agilent Twistorr 304FS	10^{-2} Torr'a kadar düşüren mekanik pompa 10^{-6} Torr'a kadar düşüren turbo moleküler pompa	Vakum odasının basıncının düşürülmesi
Basınç Ölçüm Sistemleri Edwards Active Pirani Gauge APG-M Active Inverted Magnetron Gauge AIM-S	10^{-3} Torr'a kadar düşük basınçları 10^{-3} ile 10^{-6} Torr arasındaki çok düşük basınçları	Basınç değerlerinin ölçülmesi
Akım ve Voltaj Ölçüm Sistemleri		Elektrotlar arasındaki deşarj akımı, ateşleme voltajı düşümü değerleri ölçülmesi

4.3. Optik Ölçümler

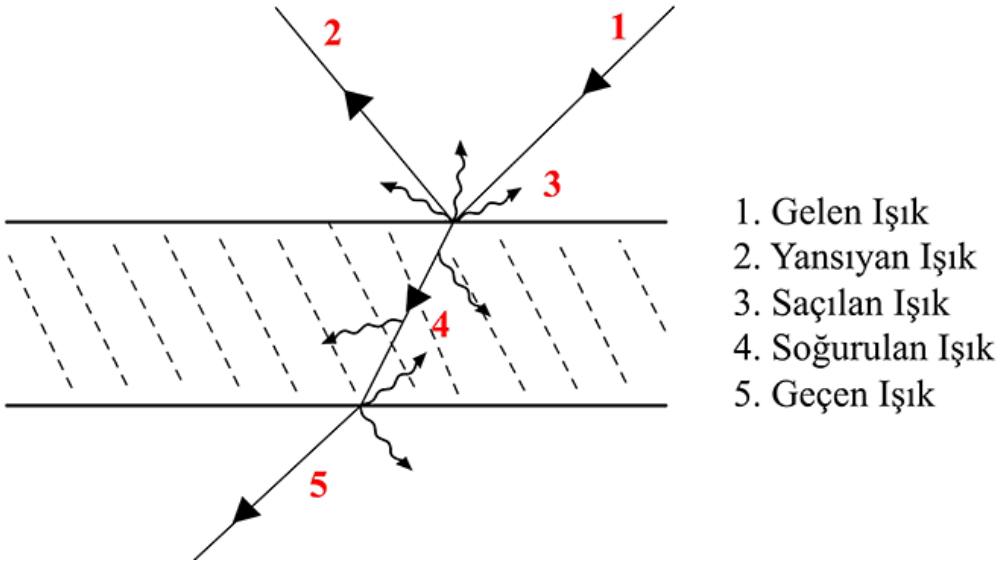
4.3.1. Optik katsayılar

Makroskobik düzeyde kaplamanın optik özelliklerinin belirlenmesi çok sayıda parametre yardımıyla yapılır. Yüzeyde meydana gelen yansıma, yansıma katsayısı (R) ile tanımlanmakta ve yüzey üzerinden yansıyan elektromanyetik dalga şiddetinin yüzey üzerine gelen dalga şiddetine oranı ($R = I(R)/I_0$) olarak ifade edilmektedir. Geçirme katsayısı veya geçirgenlik (T) ise geçen elektromanyetik dalga şiddetinin yüzey üzerine gelen dalga şiddetine oranı ($I = I(T)/I_0$) olarak ifade edilmektedir (Arığ, 2010). Saçılma ve soğurmanın olmadığı bir örnekte,

$$R+T=1 \tag{4.1}$$

olur (Fox, 2001). Eğer ortamda soğurma ve saçılma varsa, soğurma katsayısı A ve saçılma katsayısı S olmak üzere, enerjinin korunumu gereğince şu koşul sağlanır (Demirel, 2014):

$$R+T+A+S=1 \tag{4.2}$$



Şekil 4.4. Malzeme üzerine gelen ışığın davranışları

Şekil 4.4'te belli bir açı ile malzeme üzerine gelen ışığın davranışları gösterilmiştir.

Geçirgen bir ortamın içinden geçen ışığın yayılımı, kırma indisi (n) ile ifade edilir. Işığın boşluktaki hızının (c), ortamdaki hızına (v) oranıdır (Fox, 2001).

$$n = \frac{c}{v} \tag{4.3}$$

Işığın soğurulması, soğurma katsayısı (α) ile ifade edilir. Soğurma katsayısı ortamın birim uzunluğunda soğurulan güç olarak tanımlanır. Eğer ışık z ekseninde yayılıyorsa ve z doğrultusunda şiddeti $I(z)$ ise, şiddetin değişen dz uzunluğu boyunca azalması eşitlik 4.4 ile verilir.

$$dI = -\alpha dz \times I(z) \tag{4.4}$$

Eşitlik 4.4'ün integrali alınırsa, Eşitlik 4.5'te verilen Beer Yasası elde edilir.

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \tag{4.5}$$

Eşitlik 4.5'te I_0, z = 0'daki optik şiddetidir.

Optik bir ortamın soğurganlığı bazen optik yoğunluk ($O.D.$) olarak da anılmaktadır. Bu bazen soğurma olarak adlandırılmaktadır ve aşağıdaki eşitlikle (Eşitlik 4.6) ifade edilir:

$$O.D. = -log_{10}\left(\frac{I(l)}{I_0}\right) \tag{4.6}$$

burada l soğurgan ortamın uzunluğudur. Eşitlik 4.5'te verilen Beer yasası eşitlik 4.6'ya uygulanırsa,

$$O.D. = \frac{\alpha l}{log_e(10)} = 0.434\alpha l \tag{4.7}$$

elde edilir.

4.3.2. Tauc bağıntısı ve optik bant aralığının hesaplanması

Optik bant aralığı, malzemenin geçirgenlik ve yansıtma eğrileri elde edildikten sonra hesaplanabilir. Bunun için Eşitlik 4.8'de verilen Tauc eşitliği kullanılır.

$$\alpha h\upsilon = A\left(h\upsilon - E_g\right)^m \tag{4.8}$$

$$\alpha = -\frac{1}{l}\ln\left(T\right) \tag{4.9}$$

Eşitlikte A bir sabit, α soğurma katsayısı, $h\upsilon$ gelen foton enerjisi, E_g optik bant aralığı ve m ise izinli direk olmayan geçişler, yasak direk olmayan geçişler, izinli direk geçişler ve yasak direk geçişler için sırasıyla 2, 3, 1/2 ve 1/3 değerlerini alır. Eğer $\alpha h\upsilon^{1/m}$ değerlerine karşı $h\upsilon$ değerlerinin grafiği çizilirse, bu grafiğin teğetinin başlangıç eksenini kestiği nokta, malzemenin optik bant aralığını verecektir.

4.3.3. Ultraviyole-görünür (Uv-Vis) spektrofotometre cihazı

Elektromanyetik spektrumun morötesi ve görünür bölgede geçirgenlik ve soğurma ölçümlerinin alındığı cihaza Uv-Vis spektrofotometre cihazı denir. Spektrofotometre cihazları ölçüm alınan dalga boyu aralığına göre isimlendirilirler. Morötesi için UV, görünür bölge için VIS ve kızıl ötesi için IR terimleri kullanılır. Bir Uv-Vis spektrofotometre cihazı morötesinden kızılötesine kadar olan dalga boylarında ölçüm alabilmektedir. Uv-Vis spektrofotometre cihazı bir ışık kaynağı, bir monokromatör ve birde dedektörden oluşmaktadır. Bir ışık kaynağı geniş dalga boyu aralığına sahip ışınlardan oluşmaktadır. Materyalin soğurma ölçümü esnasında ışık materyale ulaşmadan önce ışık kaynağından gelen çok dalga boylu ışıktan (polikromatik) tek bir dalga boyunda (monokromatik) ışık seçilerek örneğe gönderilir ve polikromatik ışıktan monokromatik ışık elde edilmesini sağlayan düzeneğe monokromatör adı verilmektedir (Özen, 2017). Tek dalga boyuna ayrıştırılmış olan ışık materyal üzerine düşer. Burada eğer fotonun enerjisi, enerji bant aralığından daha büyük ise fotonlar soğurulur, enerji bant aralığından daha küçük ise fotonlar soğurulmadan direk geçer. Materyalden geçen ışığın ne kadar soğurulduğunu anlamak için geçen ışık demetinin şiddeti sistemdeki dedektör tarafından ölçülür. Bir kaydedici veya galvanometre aracılığıyla optik sinyal elektrik sinyaline dönüştürülür ve veriler bilgisayar yazılımı aracılığıyla elde edilir (Pat, 2007).

4.4. Yapısal ve Yüzey Ölçümleri

4.4.1. Cauchy bağıntısı ve film kalınlığı ölçümleri

Bir ince filmin yansıma ölçümleri ile o ince filmin kalınlığı, kırma indisi, sönüm katsayısı gibi optik sabitleri ve pürüzlülüğü belirlenebilmektedir. İnce filmin özellikleri bu cihaz ile belirlenirken ölçüm alınan dalga boyu aralığında her bir dalga boyuna karşılık gelen ince filmden yansıyan ışık miktarı ölçülür. Ölçülen bu yansıma tayfı hesaplanan yansıma tayfının bir dizi serisi ile karşılaştırılır. Bu karşılaştırma işlemi bilgisayar yazılımı vasıtasıyla uygulanacak malzemeye uyumlu olabilecek model seçilerek gerçekleştirilir.

Cauchy modeli, saydam malzemelerde (yalıtkanlar, camlar) uzak UV bölgede optik soğurması olmayan veya çok az olan malzemelerde kullanılır. “Cauchy Transparan”

denklemi görünür spektrumda optik soğurma göstermeyen malzemeler için en iyi sonuçlar verir ve bunun sonucu olarak normal dispersiyona sahiptir. Bu da kırma indisinin artan dalga boyuyla azalacağı anlamına gelir (Horiba, 2006).

$$1 < n\left(\lambda_{kırmızı}\right) < n\left(\lambda_{mavi}\right) \tag{4.10}$$

Aşağıdaki denklem dalga boyu (nm) ile kırma indisi arasındaki ilişkiyi göstermektedir:

$$n(\lambda) = A + \frac{10^4 B}{\lambda^2} + \frac{10^9 C}{\lambda^4} \tag{4.11}$$

$$k(\lambda) = 0 \tag{4.12}$$

Yukardaki denklemlerden de görülebileceği gibi "Cauchy Transparan" modelinde üç parametre vardır.

- A boyutsuz bir parametredir:

$$\lambda \to \infty \; ; \; n(\lambda) \to A \tag{4.13}$$

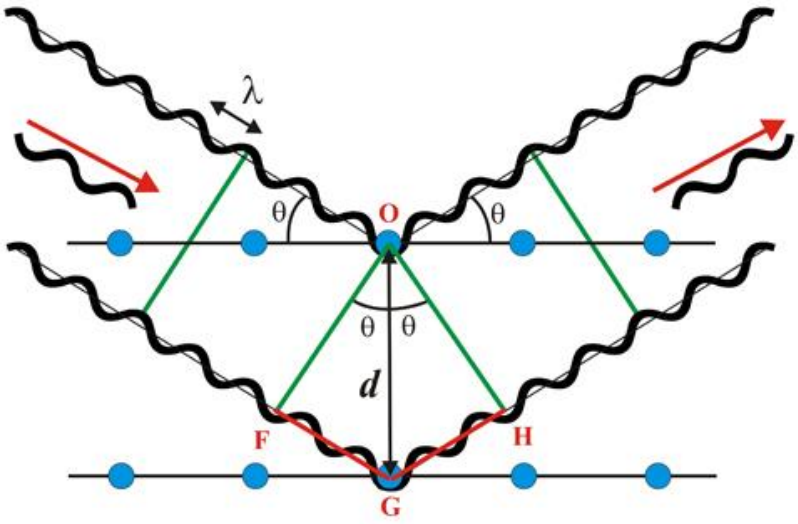
- B (nm^2) görünürdeki orta dalga boyuna sahip kırma indislerinin eğriliğini ve genliğini etkiler.
- C (nm^4) UV'de kısa dalga boyuna sahip kırma indislerinin eğriliğini ve genliğini etkiler. Genellikle,

$$O < |C| < |B| < |1 < A \tag{4.14}$$

Ölçülen ve hesaplanan yansıma eğrisinin uyumu GOF (goodness of fit) adı verilen eğri uyum iyiliği ile belirlenmektedir. Bu değer 0 (sıfır) ile 1 (bir) arasında değişen bir değerdir. Sıfır değeri hiçbir şekilde uyumun olmadığını, 1 değeri ise mükemmel bir uyuma işaret eder. Uygulamada bir mükemmel uyum GOF değerine ulaşmak mümkün değildir. Kullanıcı FILMeasure adı verilen yazılım aracılığıyla sadece istediği GOF değerlerinde eşleştirme yapma seçeneğine sahiptir (Özen, 2017).

4.4.2. X-ışını kırınımı (XRD) ve kristal boyutları

X-ışınları elektromanyetik spektrumda ultraviyole ve gama ışınları arasında kalan 0,01 – 100 A^0 dalga boyuna sahip elektromanyetik ışımalardır. X-ışını kırınımı deneyi; X-ışını kaynağı, araştırılmak istenen numune ve kırınan X-ışınlarını algılayacak bir dedektörden oluşur (Tabatabaei Mohseni, 2013). Dedektör, ulaşan X-ışınını toplar ve ışığın şiddetini gösterir. Neden bazı özel açı değerlerinin tepe yaptığı, malzemenin kristal yapısı incelenerek anlaşılabilir. Malzemenin kristal yapısı incelendiğinde (hkl) indisleri ile ifade edilen birbirine paralel düzlemlerden oluştuğu görülür. X-ışını kaynağından gelen bazı ışınlar birincil düzlemden, bazıları ise ikinci veya diğer düzlemlerden yansır. Birbirleriyle aynı fazda olan ışınların tepe noktaları ve çukurları karşılıklıdır. Aynı fazda olan dalgaların toplanması ile genlik *n* kat artar ve bu olay yapıcı girişim olarak bilinir. Tepe noktaları, yapıcı girişim gerçekleştiğinde meydana gelir.



Şekil 4.5. X-ışını kırınımı (Anonim, 2017)

$$\Delta GFO, sin\theta = \frac{FG}{GO} = \frac{FG}{d} \tag{4.15}$$

$$\Delta FG = dsin\theta \tag{4.16}$$

$$\Delta GHO, sin\theta = \frac{GH}{GO} = \frac{SP}{d} \tag{4.17}$$

$$\Delta GH = dsin\theta \tag{4.18}$$

$$Yol\ farkı = FG + GH \tag{4.19}$$

$$n\lambda = dsin\theta + dsin\theta \tag{4.20}$$

$$n\lambda = 2dsin\theta \quad (4.21)$$

Eğer ikinci ışın birinci ışığın λ nın katları olacak şekilde gerisinde ise $FG + GH = n\lambda$ olması durumunda aynı fazda olacakları görülür (Anonim, 2017). Bazı tarihsel nedenlerden dolayı şiddete göre açı θ değerine göre değil 2θ değerine göre çizilir. Hangi açı değerlerinde şiddetli tepeler olduğu malzemenin karakteristik özelliğidir ve malzemeler bu değerlere göre belirlenir. Bugüne kadar 50.000 inorganik ve 25.000 organik tek bileşenin kristal fazları ve kırınım desenleri toplanmış ve manyetik veya optiksel ortamda saklanmaktadır. Katıların %95'i kristal fazdadır (Tabatabaei Mohseni, 2013).

Filmin kristal boyutunu hesaplamakta Scherrer Formülü kullanılır.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta cos\theta} \quad (4.22)$$

Burada D, kristal boyutunu; K, deneysel bir düzeltme katsayısını (K = 0,94); λ, kullanılan X-ışının dalga boyunu (1,54 Å); β, X-ışını kırınım desenindeki tepenin yarı yüksekliğindeki tam genişliğinin radyan cinsinden değerini (full width at half maxima, FWHM); ve θ kırınım açısını göstermektedir (Sorar ve Sarıgül, 2016).

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

Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopu (FE-SEM) materyallerin yüzeysel özelliklerini belirlemek ve yüksek çözünürlükte görüntüler elde etmek için elektronları kullanan bir mikroskop türüdür. FE-SEM cihazının çözünürlük gücünün yüksek olması, odaklama derinliğinin iyi olması, ve elde edilen görüntü ile analiz verilerini birleştirebilme özelliğinden dolayı kullanım alanı oldukça geniştir (Özen, 2017).

Bir FE-SEM cihazında, elektronlar bir alan emisyon kaynağından yayınlanır ve yüksek bir elektrik alan gradyanında hızlandırılır. Yüksek vakumda birincil elektronlar, malzemeye bombardıman eden dar bir tarama ışını üretmek üzere elektronik merceklerle odaklanır ve saptırılır. Neticede, malzemedeki her noktadan ikincil elektronlar salınır. Bu ikincil elektronların açısı ve hızı malzemenin yüzey yapısına ilişkindir. Bir dedektör ikincil elektronları yakalar ve bir elektronik sinyal üretir. Bu sinyal büyütülür ve bir monitörde veya

kaydedilebilen dijital bir görüntüye görülebilen bir video tarama daha da işlenmiş görüntüye dönüştürülür (Anonim, 2014).

4.5. Elektrokromik Ölçümler

4.5.1. Elektrot elektrokimyası ve redoks reaksiyon çeşitleri

Elektron kaynağı olarak davranabilen metalik bir malzeme bir sıvıya daldırıldığında aşağıdaki gibi bir reaksiyon gerçekleşir;

$$O(sulu) + ne^{-}(m) \rightleftharpoons R^{n-}(sulu) \tag{4.23}$$

Burada O yükseltgenen R ise indirgenendir. Elektron transferi dengeye ulaşıncaya kadar, elektrot ve çözelti arasında bir toplam yük dengesi ayrımı gelişecek ve çözelti | elektrot (burada | işareti farklı fazlarda bulunan maddelerin temas halinde bulunduğunu göstermektedir) yüzeyi arasında bir potansiyel fark oluşturacaktır. Böylece arayüzeydeki voltaj düşmesi aşağıdaki (4.24) eşitlikle verilir:

$$\Delta\phi = \phi_m - \phi_s \tag{4.24}$$

Böyle bir değeri ölçmek için devrenin tamamlanması gerekir. Çözüm bir çözelti | elektrot arayüzeyi ve bir referans elektrot kullanmaktır ve bu eşitlik 4.25 ile verilir.

$$E = (\phi_m - \phi_s) + X \tag{4.25}$$

Bu gibi ölçümler hücreden akım geçmediği yani denge durumunda alınır. Potansiyel (E), O ve R'nin göreli konsantrasyonların bağlı olarak sabit bir değere (E_e) ulaşır. Eşitlik 4.23 gibi bir reaksiyon için Nernst denklemi:

$$E_e = E_f^0\left(\frac{O}{R}\right) + \left(\frac{RT}{nF}\right) ln\left(\frac{[O]}{[R]}\right) \tag{4.26}$$

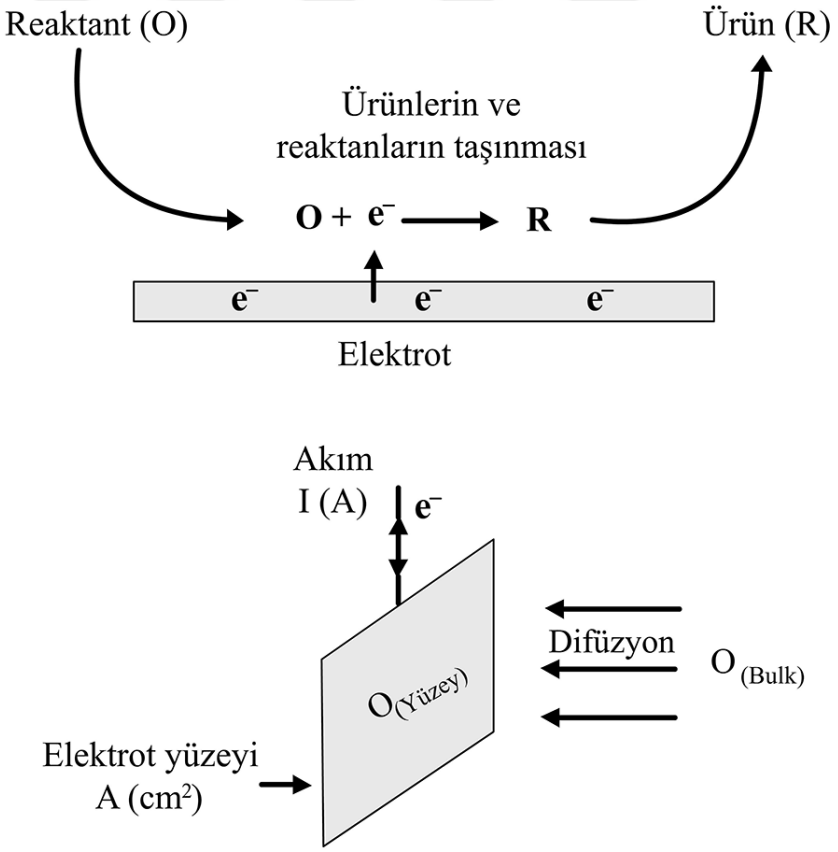
ile verilir. Burada, $E_f^0(O/R)$ formal (standart) elektrot potansiyelidir. Formal potansiyel, sıcaklık, basınç ve elektrolitin konsantrasyonuna bağlıdır (Brownson ve Banks, 2014). Nernst denklemi uygulanan gerilime göre elektrot yüzeyindeki türlerin konsantrasyonunu belirlemede kullanılır ve sadece uygulanan gerilime ani cevap verebilen sistemler için doğru

sonuçlar verir (Schroll ve Cohen, 2016). Denge elektrokimyası, yani dengede yapılan elektrokimyasal ölçümler; termodinamik parametrelerin (tepkime serbest enerjileri, entropiler, denge sabitleri ve çözelti PH'ı) elde edilmesini sağlar. Ancak, birçok uygulama dinamik elektrokimyayı gerektirir (Brownson ve Banks, 2014).

Denge elektrokimyasından ayrılıp dinamik elektrokimyaya geçildiğinde, elektrota uygun bir negatif potansiyel uygulanması ile elektrotta,

$$O(sulu) + ne^{-}(m) \rightarrow R^{n-}(sulu) \tag{4.27}$$

tepkimesinin gerçekleştiği görülür. Gerekli elektrik akımının çözeltiyi geçmesini kolaylaştıracak ikincil bir elektrotun ve daha önce de tanımlandığı gibi bir referans elektrotu gereklidir. Şekil 4.6'da basit bir elektrot reaksiyonu şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Basit bir elektrot reaksiyonunun şematik gösterimi

Şekil 4.6'daki gibi bir süreç şu genel adımlarla gerçekleşir: ilk olarak reaktanlar hacimli çözeltiden elektrot arayüzeyine difüze ederler (kütle transferi). Devamında, E_e'den farklı

olan bir potansiyel hücreye uygulanır. Potansiyel fark, elektrot yüzeyi ile çözelti arasında elektronların değiş tokuşuna neden olur ve çözelti türlerinin akısı ile akımın şiddeti arasında ilişki;

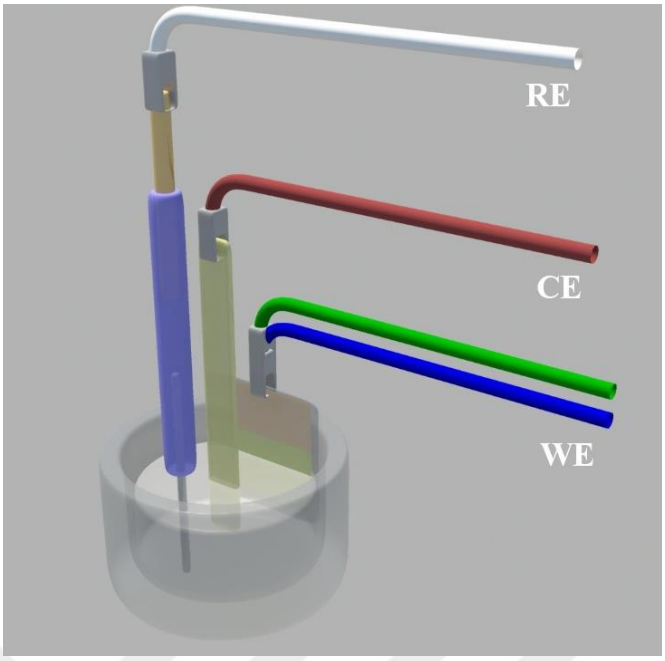
$$i = nAFj \tag{4.28}$$

olduğunda elektroliz gerçekleşir. Burada *i*, akımı; *n*, elektronun mol sayısı; *F*, Faraday sabiti; *j* ise çözelti türlerinin akısıdır. Elektrot ve *O (sulu)* türleri arasında elektron transferi elektrota yakın (10-20 Å) elektrot ve reaktanların arasında kuantum mekaniksel tünelleme yoluyla gerçekleşir. Yukardaki işlemler; elektroaktif ürünlerin reaktivitesine, elektrot yüzeyinin doğasına (şekil, geometri), uygulanan gerilime ve elektron transferinin gerçekleştiği arayüzeye bağlıdır. Eşitlik 4.28'de akımın birimi: $mol\ cm^{-2}s^{-1}$'dir ve bu saniyede elektrot yüzeyine ulaşan maddenin miktarını belirler. Hız yasası aşağıdaki (4.29) eşitlikle verilir.

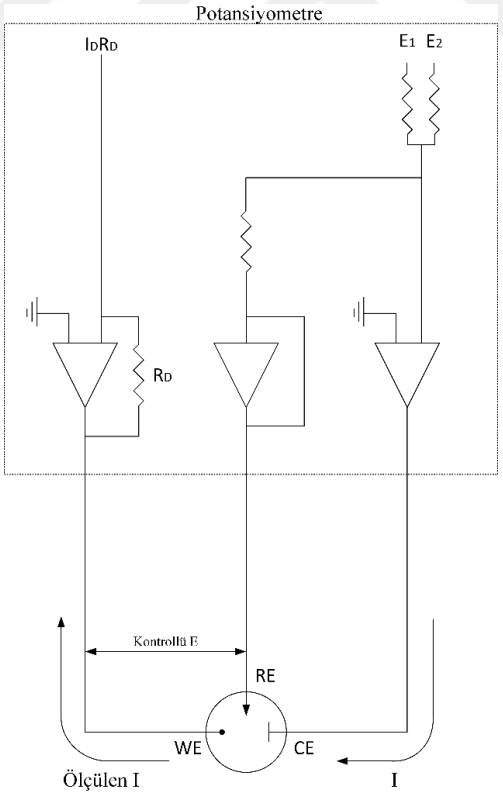
$$j = k(n)\left[Reaktant\right]_0 \tag{4.29}$$

Burada $k(n)$, n. dereceden elektrotun tepkime hız sabitidir ve $[Reaktant]_0$ elektroaktif türlerin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonudur (Brownson ve Banks, 2014).

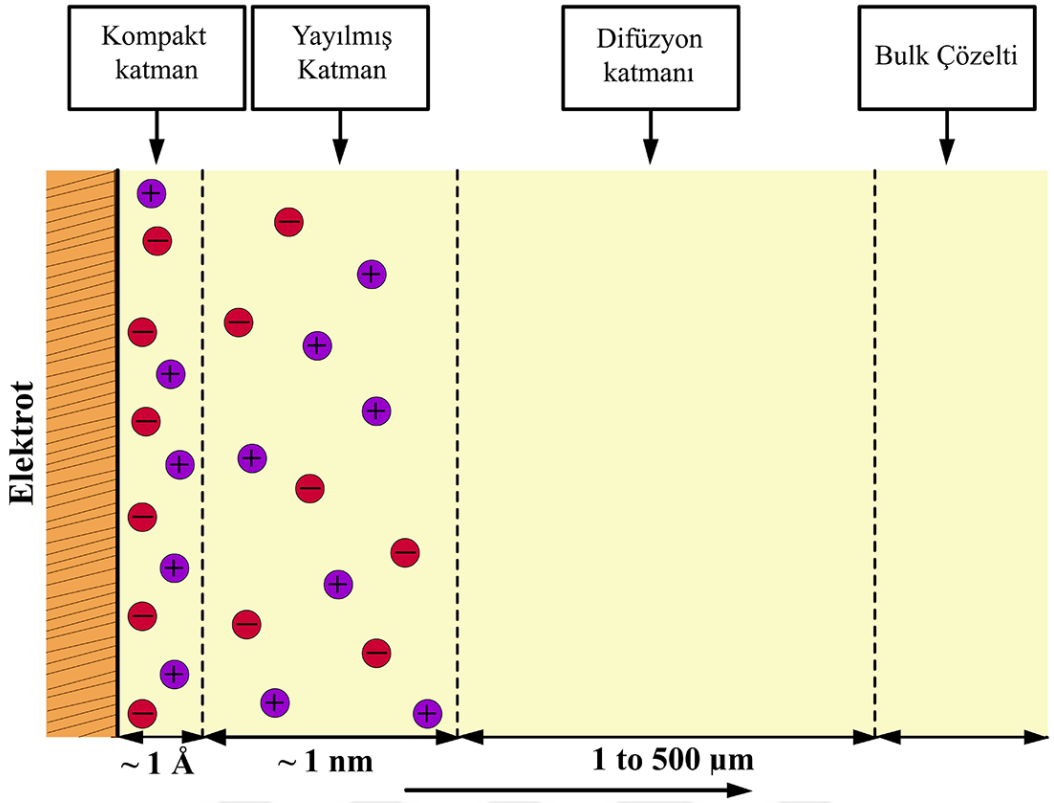
Dinamik elektrokimyasal bir deney çalıştırmak yaygın olarak üç elektrotun kullanımını gerektirir: çalışan elektrot (WE), karşıt (yardımcı) elektrot (CE), referans elektrot (RE) (Pehlivan, 2007). Tüm elektrotlar bir potansiyometreye bağlıdır. Potansiyometre referans ve çalışan elektrot arasındaki potansiyeli ohmik (IR) düşmelerini minimal girişimle kontrol edilmesini sağlar. Üç elektrot sisteminin kullanıldığı tipik bir deneysel düzenek Şekil 4.7'de ve bunun devre şeması Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Referans elektrot gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) olabilir. Karşıt (yardımcı) elektrot platin veya karbon gibi reaktif olmayan bir malzeme olmalıdır ve çalışan elektrot analiz edilecek malzemedir (Brownson ve Banks, 2014).



Şekil 4.7. Sıvı elektrolite daldırılmış üç elektrot sistemi modeli



Şekil 4.8. Elektrokimyasal hücreyle özdeş bir elektronik devre

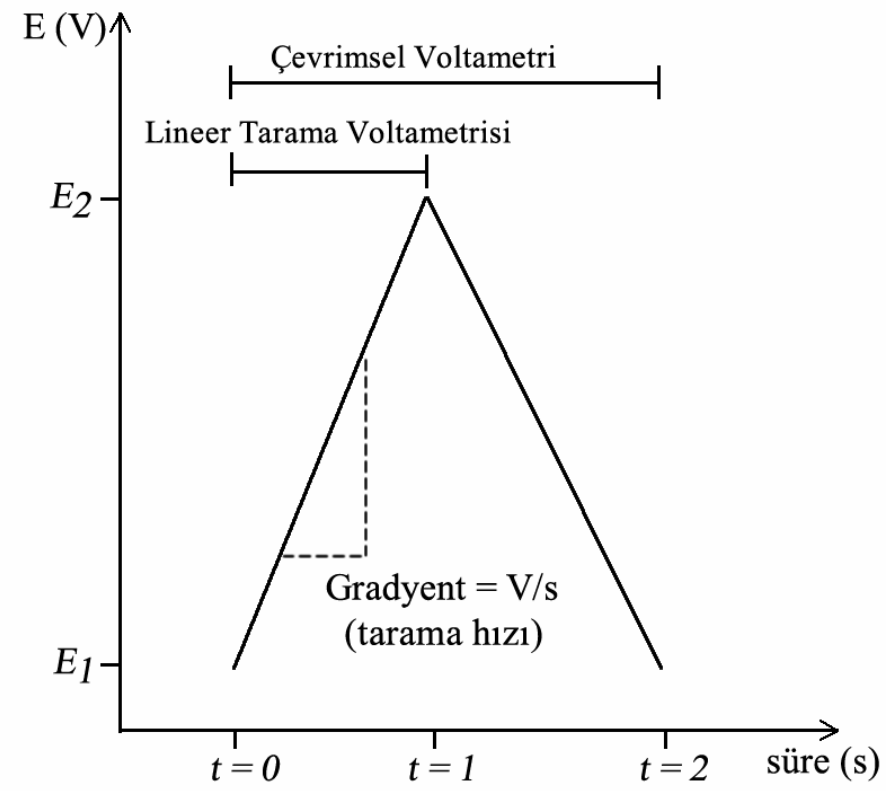


Şekil 4.9. Elektrot | çözelti arayüzeyinin şematik gösterimi

Şekil 4.9, çalışan elektrot yüzeyine yakın çözelti fazı bileşiminin şematik bir temsilini göstermektedir. Dinamik bir elektrokimyasal deneyde voltaj sürekli olarak değişir. Bu nedenle yüzey oryantasyonu da sürekli değişir ve difüzyon katmanı elektroaktif ürünlerin difüzyon katsayısı ile ilişkilidir.

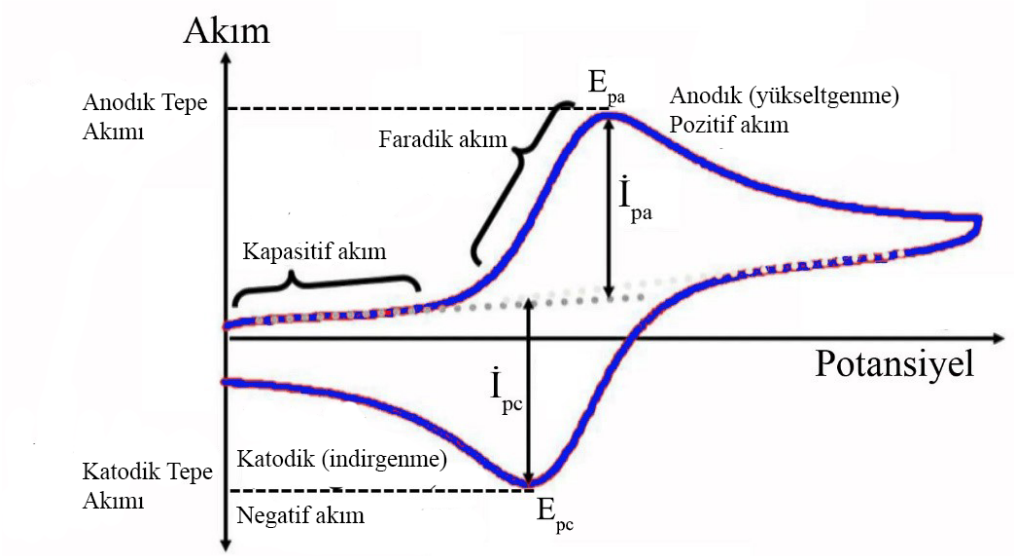
4.5.2. Çevrimsel voltametri (CV)

Çevrimsel voltametri elektrokimyasal reaksiyon hakkında nitel bilgi almak için kullanılan en geniş çaplı tekniktir. Redoks potansiyellerinin belirlenmesinde, redoks işleminin termodinamiğinde ve heterojen elektron transfer reaksiyonlarının ve adsorpsiyon (yüzeyde toplanma) işleminin kinetiği hakkında önemli bilgiler sunar (Schroll ve Cohen, 2016). Şekil 4.10, üçgen dalga formu kullanılarak, elektrot potansiyelinin doğrusal (lineer) olarak taranmasını göstermektedir. Potansiyel, E_1 değerinden E_2 değerine kadar taranmakta ve doğrunun gradyenti tarama hızını vermektedir. Potansiyel E_2 noktasında durdurulursa buna lineer tarama voltametrisi (LSV) denir. Eğer tarama E_1'e geri döndürülürse (tam potansiyel çevrim) bu çevrimsel voltametridir (Brownson ve Banks, 2014).



Şekil 4.10. Çevrimsel voltametri için üçgen dalga formu

Potansiyel tarama işlemi boyunca potansiyometre uygulanan gerilime karşılık akımı ölçer. Avrupa sisteminde katodik akımlar negatif işaretli, anodik akımlar pozitif işaretli alınır. Amerikan sisteminde ise katodik akımlar pozitif, anodik akımlar negatif işaretli alınır (Pehlivan, 2007). Şekil 4.11'de araştırılacak olan malzemeye gerilim uygulandığında elde edilmesi beklenen çevrimsel voltametri eğrisi gösterilmiştir.



Şekil 4.11. CV deneyinde, numuneye gerilim uygulayınca elde edilecek olan akımın şekli

Şekil 4.11'de, E_{pa} yükseltgenme (anodik) voltajının olduğu tepe değerini, E_{pc} indirgenme (katodik) voltajın olduğu tepe değerini, I_{pa} ve I_{pc} akımları ise bu tepe potansiyellerine karşılık gelen akım değerlerini göstermektedir.

Makroelektrotta gözlemlenen akım Randles-Ševćik denklemi ile verilir (Brownson ve Banks, 2014; Schroll ve Cohen, 2016):

$$I_p^{Tersinir} = \pm 0.44nFAC\left(nFDv/RT\right)^{1/2} \tag{4.30}$$

Burada n, elektronun mol sayısı; A, elektrotun alanı (cm^2); C, reaktant malzemenin konsantrasyonu (mol/cm^3); F, Faraday sabiti; T, sıcaklık; R, ideal gaz sabiti; D, difüzyon katsayısı ve v tarama hızıdır (volt/saniye). Eşitlikte, artı (+) yükseltgenmeyi, eksi (-) indirgenmeyi temsil etmektedir. 298 K'de bu denklem aşağıdaki formda yazılabilir.

$$I_p^{\text{Tersinir}} = \pm\left(2.686\times10^5\right)n^{3/2}v^{1/2}D^{1/2}AC \tag{4.31}$$

Tersinir reaksiyonlar için tanımlanmış bazı karakteristik özellikler vardır (Fisher, 2010; Brownson ve Banks, 2014; Schroll ve Cohen, 2016):

i) Tepe akımları arasındaki gerilim farkı

$$\Delta E = E_{pa} - E_{pc} = \frac{59}{n} mV \tag{4.32}$$

ii) Tepe pozisyonu voltaj tarama hızının bir fonksiyonu olarak değişmez.

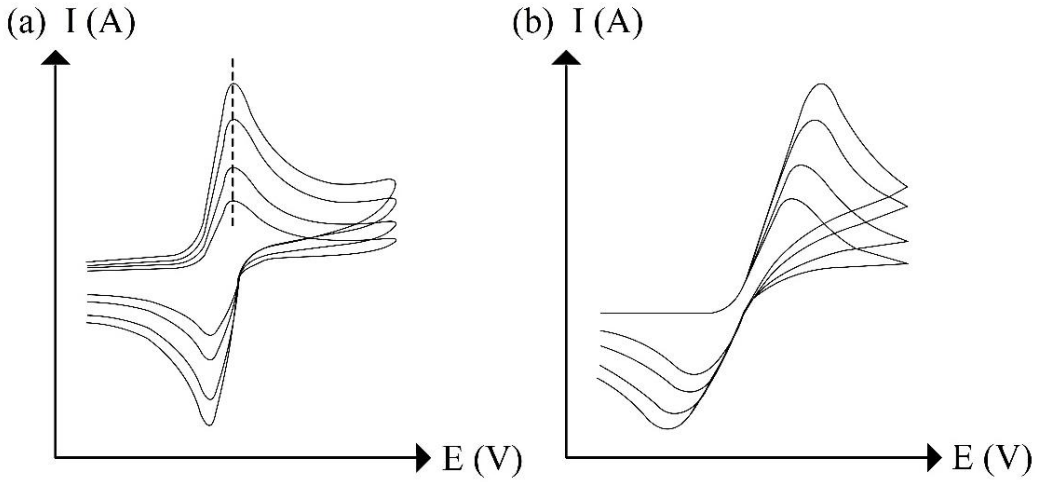
iii) Tepe akımlarının birbirlerine oranı bire eşittir.

$$\left| \frac{i_{pa}}{i_{pc}} \right| = 1 \tag{4.33}$$

iv) Tepe akımları tarama hızının karekökü ile orantılıdır.

Sistemin karakteristik özellikleri CV analizlerinin farklı tarama hızları ile yapılması ile anlaşılabilir. Eşitlik 4.30'un öngördüğü gibi tarama hızının artmasıyla akım artmaktadır. Akımın maksimum noktası aynı potansiyel değerde, tarama hızının değişmesiyle potansiyelde kayma olmadığı elektron transfer kinetiğinin hızlı olduğu bu reaksiyon tipi, tersinir elektron transfer reaksiyonları olarak isimlendirilir. Standart elektrot potansiyeli voltamogramı oluşturan iki voltametrik tepenin ortalamasından bulunabilir.

$$E_f^0 = \left(E_p^{\text{yükseltgenme}} + E_p^{indirgenme} \right) / 2 \tag{4.34}$$



Şekil 4.12. Tersinir (a) ve tersinmez (b) çevrimsel voltametri eğrileri.

Farklı tarama hızları ile elde edilebilecek CV eğrileri Şekil 4.12'de gösterilmiştir. Tersinmez bir elektrokimyasal çifti için ΔE_p tersinir ve yarı tersinir değerden daha büyüktür ve reaksiyonu sürdürmek için yüksek potansiyeller gereklidir. Standart elektrokimyasal hız sabiti, k^0'ın hızlı veya yavaş olmasına göre "elektrokimyasal tersinir" veya "elektrokimyasal tersinmez" olur ve gözlemlenen voltametride değişiklikler belirgindir. Bunların rölatif olduğunu ve elektrot yüzeyinde gerçekleşen kütle transfer hızı ile ilişkili olduğunu bilmek önemlidir. Kütle transfer katsayısı,

$$m_T = \sqrt{D/\left(RT/Fv\right)} \tag{4.34}$$

ile verilir. Hızlı veya yavaş elektrot kinetiği, $k^0 \gg m_T$ elektrokimyasal tersinebilirliği veya $'k^0 \ll m_T'$ elektrokimyasal tersinmezliği gösterir. Tersinir reaksiyonlarda elektron transfer hızı tüm potansiyellerde kütle transfer hızından büyüktür ve tepe potansiyeli uygulanan voltametrik tarama hızından bağımsızdır (Şekil 4.12a). Yarı-tersinir (kuasi) sistemlerde elektron transfer hızı kütle transfer hızıyla kıyaslanabilir bir değerdedir. Bu bölgede tepe potansiyeli uygulanan tarama hızıyla artar. Tersinmez durumda elektron transfer hızları kütle transfer hızından küçüktür. Gözlemlenen elektrokimyasal davranışın uygulanan voltametrik tarama hızına bağlı olduğunu gösterilmiştir (Matsuda ve Ayabe, 1955).

Farklı voltaj tarama hızlarında difüzyon katmanının kalınlığı değişir. Düşük tarama hızlarında difüzyon katmanı oldukça kalınken, hızlı tarama hızlarında rölatif olarak incedir. Yarı-tersinir sistem için (298 K'de) Randles-Ševćik denklemi:

$$I_p^{\text{yarı-tersinir}} = \pm\left(2.65\times10^5\right) n^{3/2} ACD^{1/2} v^{1/2} \tag{4.35}$$

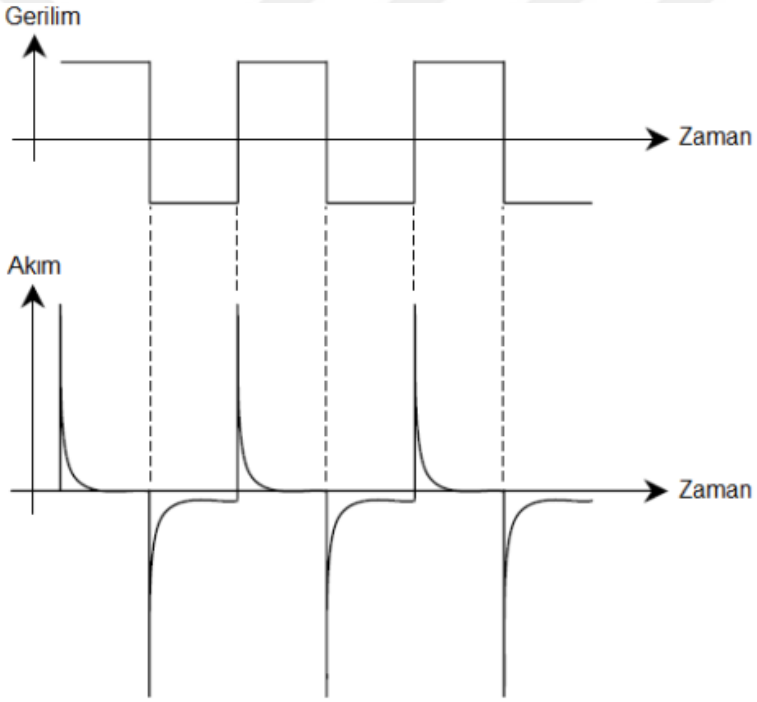
Tersinmez bir sistem için Randles-Ševćik denklemi:

$$I_p^{\text{tersinmez}} = \pm 0.496\left(\alpha n'\right)^{1/2} nFAC\left(FDv/RT\right)^{1/2} \tag{4.36}$$

ile verilir. Burada $\propto$, transfer katsayısıdır (genellikle 0,5 alınır), n' ise hız kısıtlayıcı basamaktan önceki transfer edilen toplam elektron sayısıdır. Elektrokimyasal sınıflandırma ve sistem özellikleri ile ilgili daha detaylı bilgi için Brownson ve Banks'a (2014) bakınız.

4.5.3. Kronoamperometri (CA)

Difüzyon kontrollü elektrokimyasal reaksiyonların ve kompleks elektrokimyasal mekanizmaların araştırılmasında kronoamperometri (CA) kullanılmaktadır. Kronoamperometri ölçümlerinde ilk olarak faradik reaksiyonların gerçekleşmediği bir başlangıç potansiyeli uygulanır, daha sonra bu potansiyel değer arttırılarak elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği değere getirilir (Gamry, 2017). Şekil 4.11' de, uygulanan gerilim ve bu sırada elektrokromik malzemeden geçen, zamanla değişen akım gösterilmiştir. Akım değerinin integrali uygulanan gerilim periyodu boyunca elektrokromik malzemeye giren/çıkan yük miktarlarını verecektir (Demirel, 2014).



Şekil 4.11. Uygulanan gerilim ve bu gerilim ile elektrokromik malzemede meydana gelen zamanla değişen akım değeri

Kronoamperometrik ölçümlerin birkaç çevrim için alınması, tekrarlamalı kronoamperometrik (RCA) ölçümleri olarak bilinir.

4.5.4. Elektrokimyasal ölçüm ve analizlerde kullanılan cihaz ve yazılımlar

Çevrimsel voltametri ve kronoamperometri ölçümlerinde Gamry Reference 3000 cihazı ve Gamry Framework yazılımı kullanılmıştır. Veri analizinde (parametrelerin hesaplanmasında) ise Echem Analyst yazılımından yararlanılmıştır. Renklenme verimliliği ve tersinebilirlik hesaplanması ile ilişkin teorik arka plan daha önce Pehlivan (2007) ve Demirel'de (2014) verilmiştir. Echem Analyst yazılımı ile bu değerlerin nasıl hesaplatılacağı ve sistemin karakteristik özelliklerinin nasıl belirleneceği ile ilişkin bilgi için Gamry (2011) ve Schroll ve Cohen'a (2016) bakınız.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

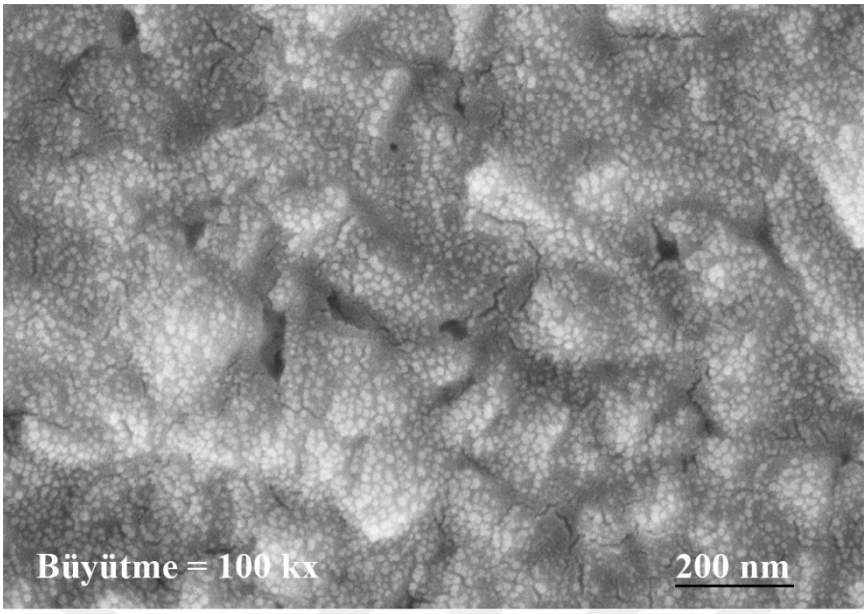
İnce film büyütme işleminde Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fizik Bölümü, Plazma Fiziği ve Teknolojileri Araştırma Laboratuvarında bulunan termiyonik vakum ark sistemi kullanılmıştır. Hazırlanan TiO_2 ince filmlerin optik, yapısal, morfolojik ve elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Alttaş olarak ticari FTO/cam ve ITO/cam (10-20 Ω dirence sahip) hedef malzeme olarak anataz TiO_2 kullanılmış ve deney parametreleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Anataz TiO_2 için deşarj parametreleri

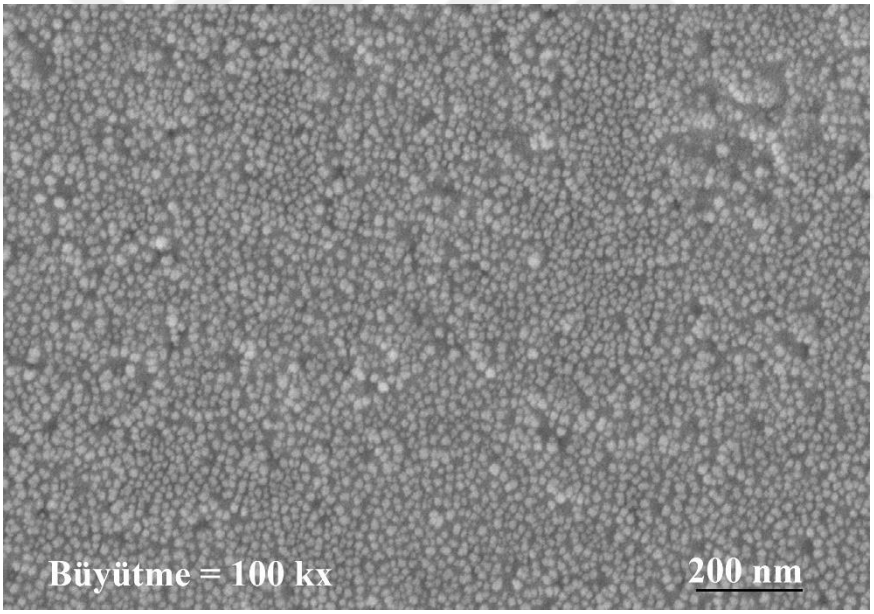
Numuneler	TiO_2/FTO, TiO_2/ITO
Deşarj akımı (A)	0,3
Kaplama süresi (s)	30
Çalışma basıncı (Torr)	5×10^{-5}
Uygulanan gerilim (V)	800
Gerilim düşmesi (V)	400
Filaman akımı (A)	18,5

5.1. Yapısal ve Morfolojik Çalışmalar

TiO_2/FTO ve TiO_2/ITO örneklerinin FE-SEM fotoğrafları Şekil 5.1 ve Şekil 5.2'de verilmiştir. FE-SEM görüntülerinin elde edilmesinde Zeiss Supra 40 VP cihazı kullanılmıştır. Üretilen TiO_2/FTO ince filminde baskın adacık tipi büyümeler görülmüştür. Bu kaplamalarda belirgin olarak tane büyümesi gözlenmiştir. Tanecik büyümesi, daha küçük tanelerin asimilasyonundan ve daha büyük taneler arasında gözeneklerin oluşumundan kaynaklanmaktadır.



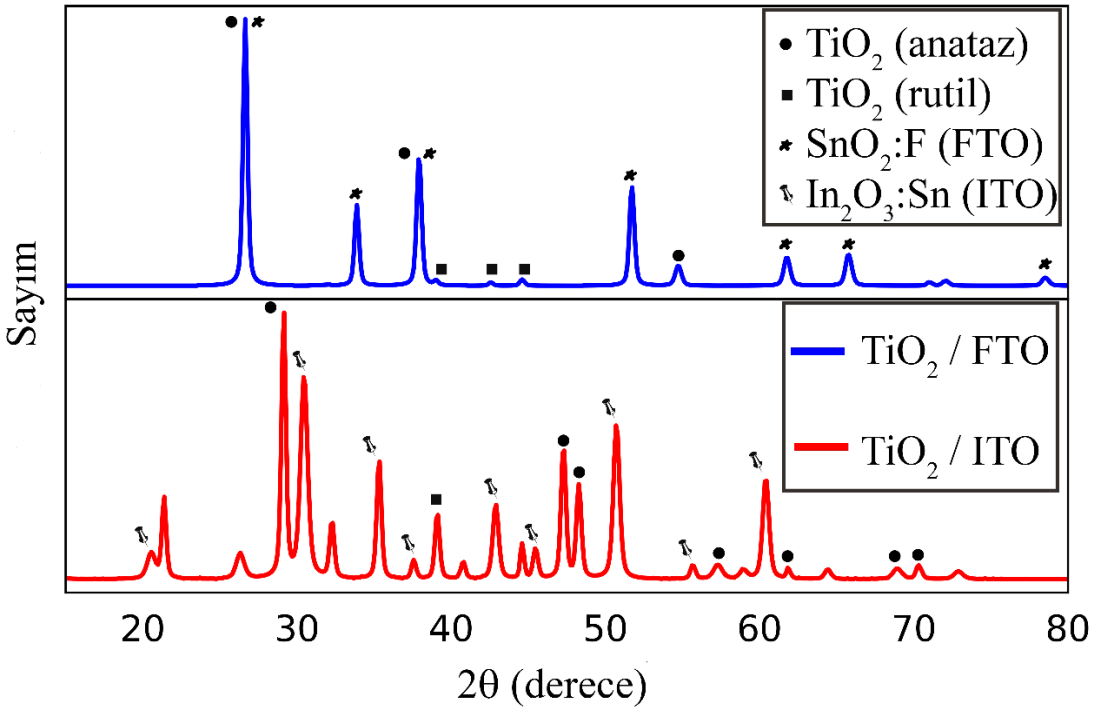
Şekil 5.1. TiO_2/FTO ince filminin 100.000 kat büyütülmüş FESEM fotoğrafı



Şekil 5.2. TiO_2/ITO ince filminin 100.000 kat büyütülmüş FESEM fotoğrafı

Ancak, Şekil 5.2'deki örneğin morfolojisi Şekil 5.1'den farklıdır ve ITO alttaşta tabaka tipi büyüme olduğu ve bu taneciklerin homojen ve düzgün dağıldığı görülmektedir. Yüzey yapılarındaki bu değişim alttaş etkisi olarak değerlendirilmiştir.

TiO_2 ince filmlerinin kristal fazları Panalytcal Empryan X-ışını kırınımı analizi ile elde edilmiştir. Numunelerin XRD kırınım desenleri karşılaştırmalı olarak Şekil 5.3'te verilmiştir. Belirlenen tepeleri ve numuneleri temsil etmek için farklı işaretleyiciler kullanılmıştır. Tepe pozisyonları ve fazlar, literatür ile uyumludur ve referanslardan doğrulanmıştır (Choi vd., 2012; Zhou vd., 2012; Wei vd., 2013; Jana vd., 2015; Miszczak ve Pietrzyk, 2015; Shi vd., 2015).



Şekil 5.3. Kaplanan ince filmlerin XRD desenleri

TiO_2 nanokristallerinin ortalama kristal boyutlarını bulmak için Scherrer formülü (Bkz. 4.22 eşitliği) kullanılmış ve hesaplanan kristal boyutları Çizelge 5.2 ve Çizelge 5.3'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, üretilen ince filmler anataz ve rutil fazda oldukları gözlenmiştir. Kristal boyutları ise 4 nm – 43 nm aralığında değişmektedir.

Çizelge 5.2. TiO_2/FTO için XRD sonuçlarından yararlanarak hesaplanan veriler

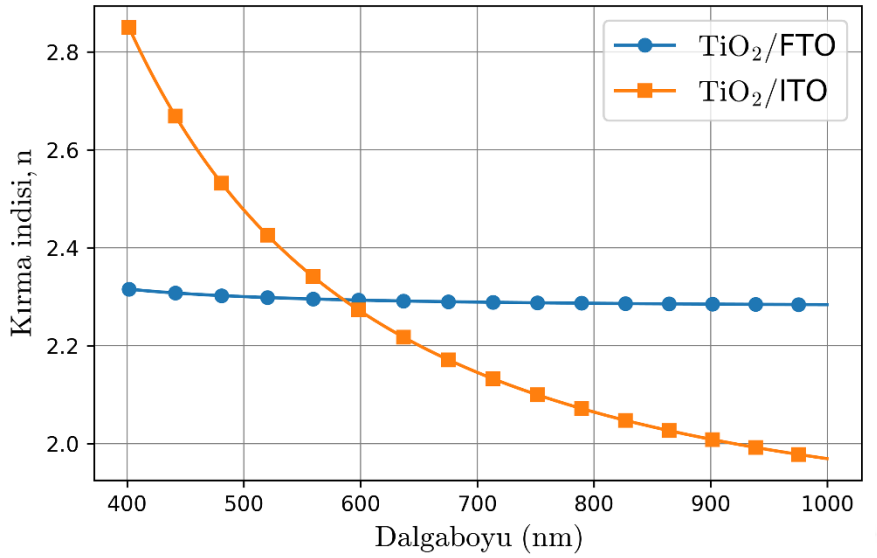
2θ (derece)	Faz	Kristal boyutu (nm)
26,64	Anataz	40
37,88	Anataz	27
39,03	Rutil	4
42,60	Rutil	28
44,60	Rutil	42
54,68	Anataz	29
70,95	Anataz	32

Çizelge 5.3. TiO_2/ITO için XRD sonuçlarından yararlanarak hesaplanan veriler

2θ (derece)	Faz	Kristal boyutu (nm)
26,33	Anataz	16
29,16	Anataz	40
32,31	Rutil	27
39,14	Rutil	27
47,33	Anataz	28
48,27	Anataz	43
57,30	Rutil	15
61,82	Anataz	30
68,96	Anataz	15
70,32	Anataz	24

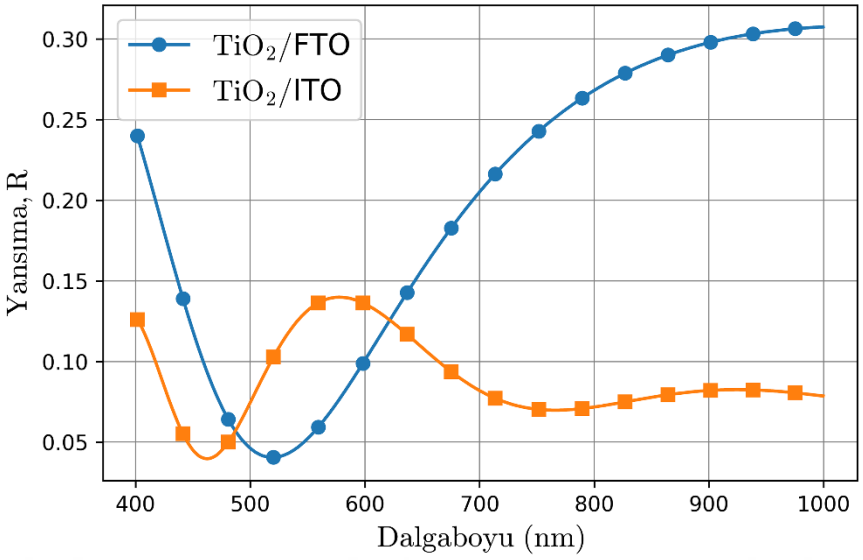
5.2. Optik Karakterizasyon

İnce filmlerin optik karakterizasyonunda Filmetrics F20 cihazı kullanılmıştır. Bu cihazın çalışma prensibine ilişkin açıklama Materyal ve Yöntem bölümünde yapılmıştır. Cauchy modelini kullanarak fitlenen eğriler için kırma indisleri ve yansımalara ilişkin veriler kaydedilmiş ve dielektrik sabiti kırma indislerinin kareleri alınarak hesaplanmıştır.

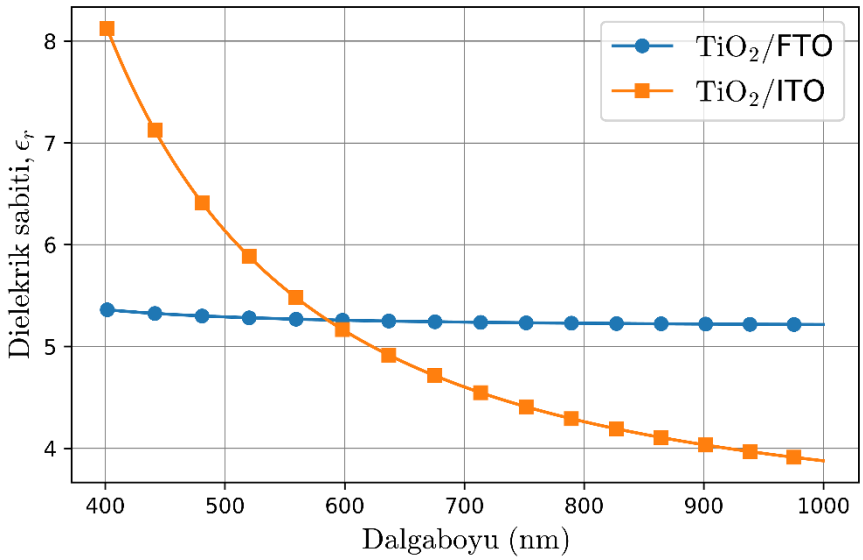


Şekil 5.4. Kaplanan ince filmlerin kırma indislerinin dalga boyu ile değişimi

Şekil 5.4'ten de görülebileceği gibi kırma indisi Cauchy modelinin öngördüğü gibi artan dalga boyu ile azalmaktadır. Yansıma grafiği Şekil 5.5'te, dielektrik sabiti grafiği Şekil 5.6'da verilmiştir.



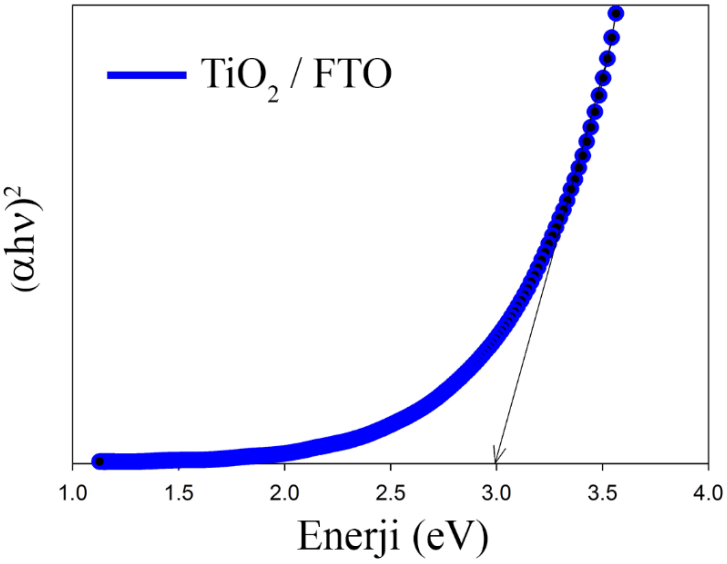
Şekil 5.5. Kaplanan ince filmlerin yansıtma oranlarının dalga boyu ile değişimi



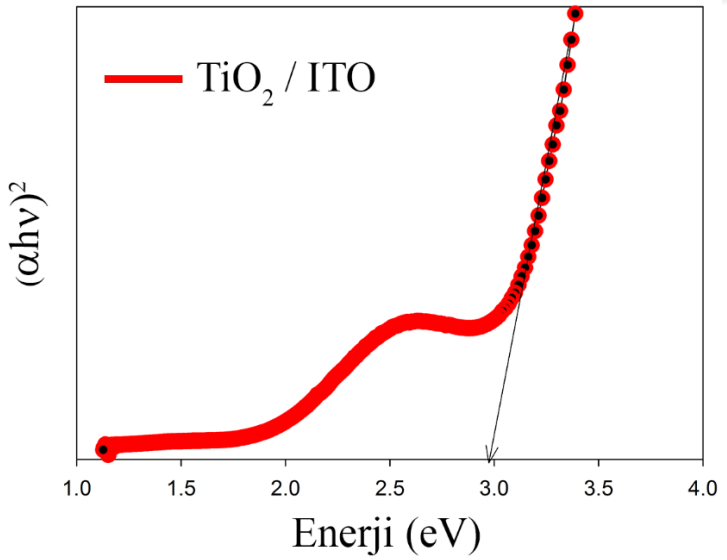
Şekil 5.6. Kaplanan ince filmlerin dielektrik sabitlerinin dalga boyu ile değişimi

Yansıma grafiklerine göre kaplamadan sonra yapılan ölçümlerde yaklaşık 550 nm'deki yansıma değeri %5'in altına düştüğü görülmüştür. Bu değer, neredeyse kaplamasız camın yansıma değerinden düşüktür. Spektrumun kenarlarına doğru gidildikçe yansıma değerleri artmaktadır. Bu da TiO_2 filmlerin yansıma önleyici film olarak da kullanılmasının sebeplerindendir. Bu model ve cihaz yardımıyla TiO_2 katmanının FTO üzerindeki kalınlığı 110 nm ve ITO üzerindeki kalınlık değeri 50 nm olarak kaydedilmiştir.

Hazırlanan ince filmler için yasak enerji aralığı, $(\alpha h\nu)^2$ değerlerine karşı $h\nu$ değerlerinin grafiği çizilerek bulunmuştur (Şekil 5.7, Şekil 5.8). Yasak enerji aralığı her iki numune için de ~3,0 eV'dir ve bu değer literatür ile uyumludur (Kohtani vd., 2012).



Şekil 5.7. TiO_2/FTO için Tauc modeli ile hesaplanan bant genişliği



Şekil 5.8. TiO_2/ITO için Tauc modeli ile hesaplanan bant genişliği

5.3. Elektrokromik Ölçüm ve Hesaplamalar

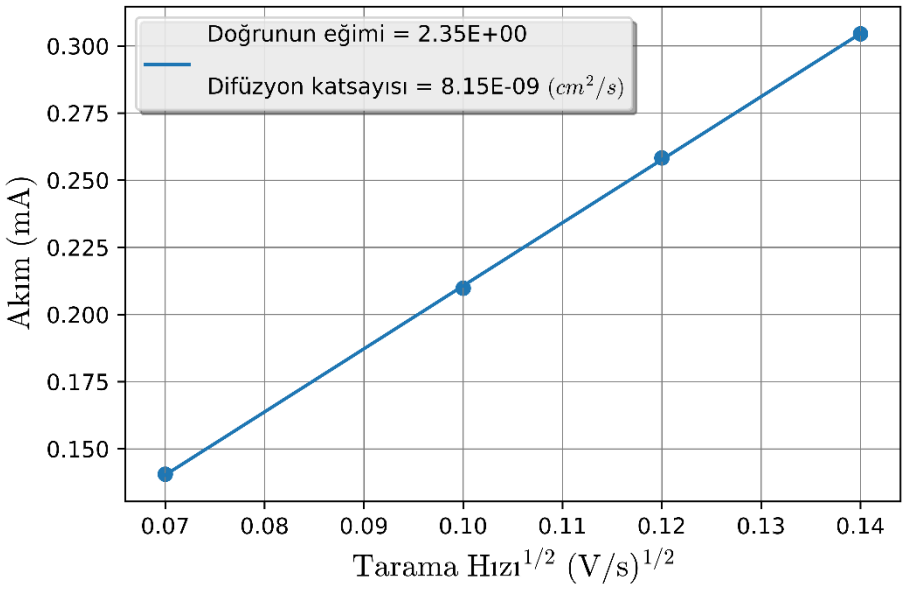
FTO/cam ve ITO/cam kaplı alttaşlar üzerine kaplanmış TiO_2 ince filmlerin elektrokimyasal özelliklerini incelemek için hazırlanan ince film 0,1 M lityum perklorat ($LiClO_4$)-propilen karbonat (PC) çözeltisi içerisine (giren kısmın alanı yaklaşık 1 cm^2 olacak şekilde) daldırılmıştır. Standart üç elektrot hücresi olarak; önce TiO_2/FTO daha sonra TiO_2/ITO çalışan elektrot (WE), ITO/Cam yardımcı elektrot (CE) ve Ag/AgCl referans elektrot (RE) olarak kullanılmıştır.

Elektrokromik reaksiyonun kabul gören modeli, elektronların ve tek değerli iyonların oksit matrisine verilmesidir (Meher ve Balakrishnan, 2014):

$$TiO_2 + x\left(M^+ + e^-\right) \leftrightarrow M_x TiO_2 \tag{5.1}$$

Burada M_x kullandığımız çözeltiden dolayı Li^+ iyonlarıdır. Ekleme katsayısı, x değeri, kaplanmış ince filmlerin mikro yapısına bağlı olarak değişebilir. (Meher ve Balakrishnan, 2014).

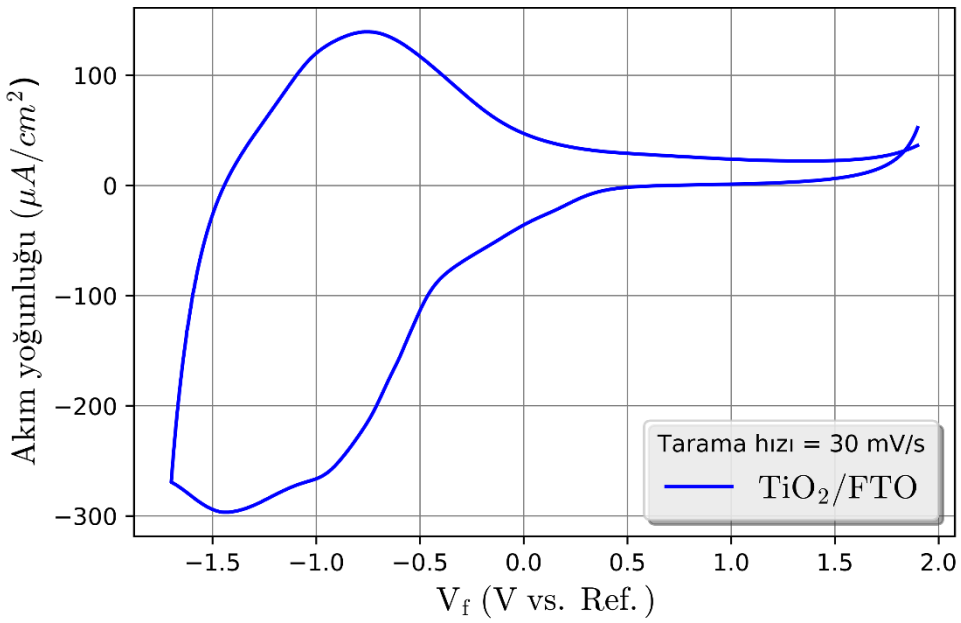
Difüzyon katsayısının hesaplanmasında daha önce verilen Randles-Ševćik denklemi kullanılmıştır (bkz. Eşitlik 4.30 ve 4.35). Tersinir sistemler için bu eğri lineerdir ancak tersinirliğin olmadığı veya az olduğu durumlarda bu eğri lineerlikten sapacaktır. Bu konuda daha fazla bilgi edinmek için Brownson ve Bank'a (2014) bakınız. Farklı tarama hızlarını (5 mV/s, 10 mV/s, 15 mV/s, 20 mV/s) kullanarak TiO_2/FTO yarım hücresi için difüzyon katsayısı hesaplanmıştır. Fitleme işleminden elde edilen doğrunun eğimi 2,35 ve bu değer yardımıyla hesaplanan difüzyon katsayısı $8{,}15 \times 10^{-9}$ cm^2/s'dir. Tepe akımları ile tarama hızı karesi arasındaki lineer ilişki Şekil 5.9'da gösterilmiştir.



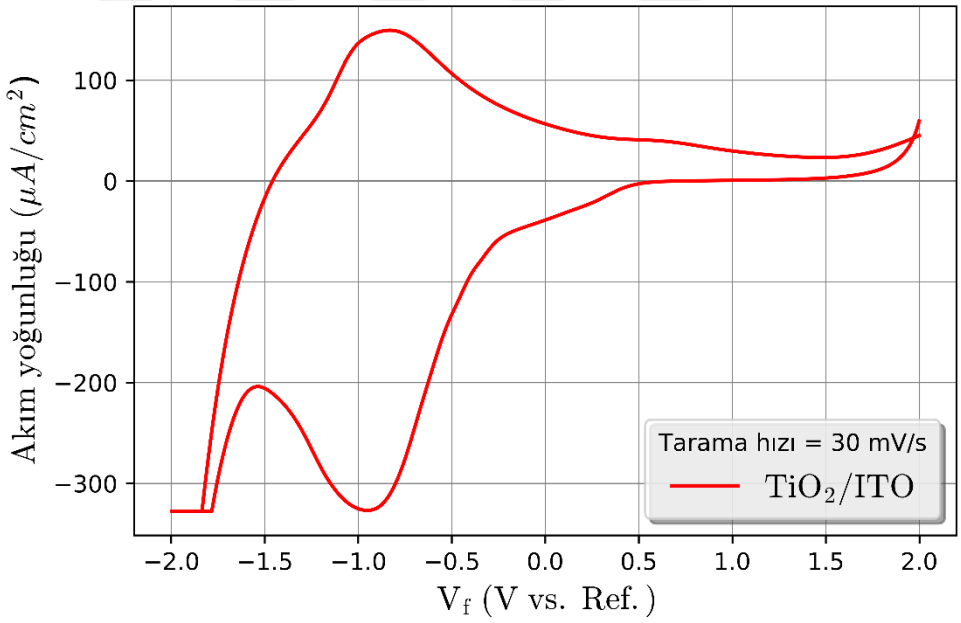
Şekil 5.9. Tepe akımları ile tarama hızı karesi arasındaki lineer ilişki

5.3.1. Çevrimsel voltametri ölçümleri

İnce filmlerin elektrokromik özelliklerinin incelenmesinde CV analizleri yapılmıştır. İlk olarak, TiO_2/ITO örneği üzerinde $\pm$2 V arasında test ölçümleri gerçekleştirilmiştir. TiO_2/ITO üzerinde yapılan test ölçümleri, -1,7 V'den daha düşük negatif potansiyellerin ve +1,9 V'den daha yüksek pozitif potansiyellerin, çalışan elektrota zarar verebileceğini göstermiştir. Bu nedenle, TiO_2/FTO örneği için bu aralık sınırlandırılmıştır. CV ölçümleri geniş bir aralıkta alınmıştır. Her iki örnek için de üretilen yarım hücrelerin 30 mV/s hızdaki CV eğrileri Şekil 5.10 ve 5.11'de, 10 mV/s hızdaki CV eğrileri ise Şekil 5.12 ve Şekil 5.13'te gösterilmiştir.

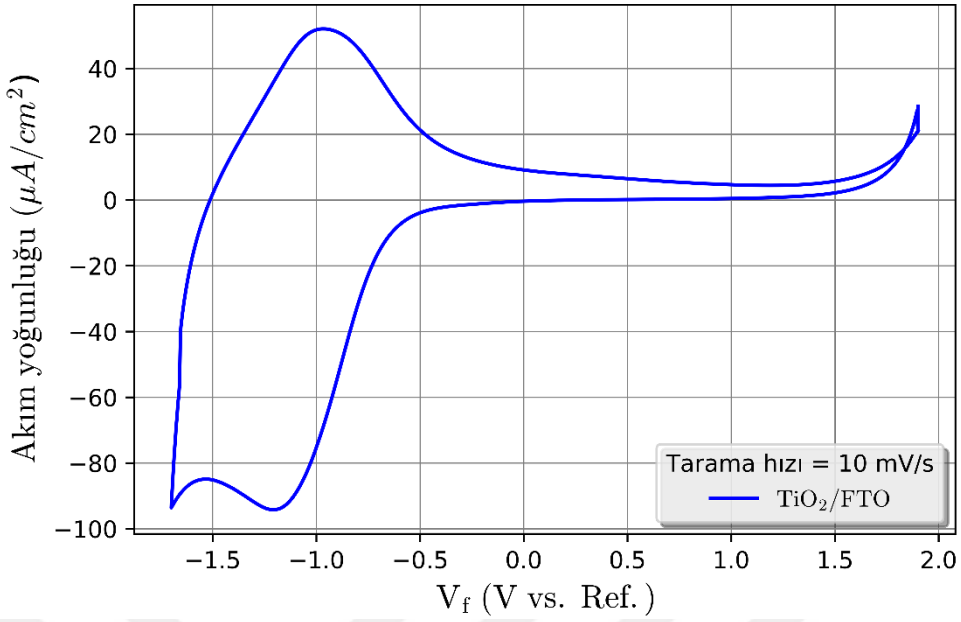


Şekil 5.10. TiO_2/FTO örneğinin 30 mV/s tarama hızındaki CV eğrisi

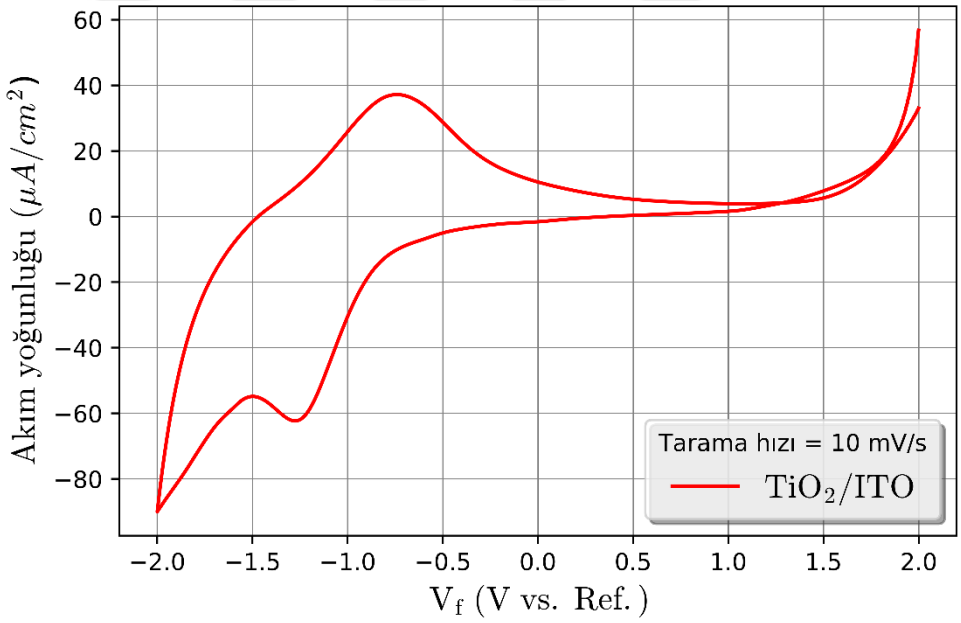


Şekil 5.11. TiO_2/ITO örneğinin 30 mV/s tarama hızındaki CV eğrisi

Ölçümden elde edilen grafiklerden de görülebileceği gibi TiO_2/FTO örneği için tepeler belirgin değildir ve aynı zamanda TiO_2/ITO'ya aşırı yük bindiği için -1,7 V değerinden sonra düz bir çizgi çizmektedir. Bu tür durumlar filmin yapısına zarar vermektedir ve optik ölçümlerinde bazı tutarsızlıklara neden olabilmektedir.



Şekil 5.12. TiO_2/FTO örneğinin 10 mV/s tarama hızındaki CV eğrisi

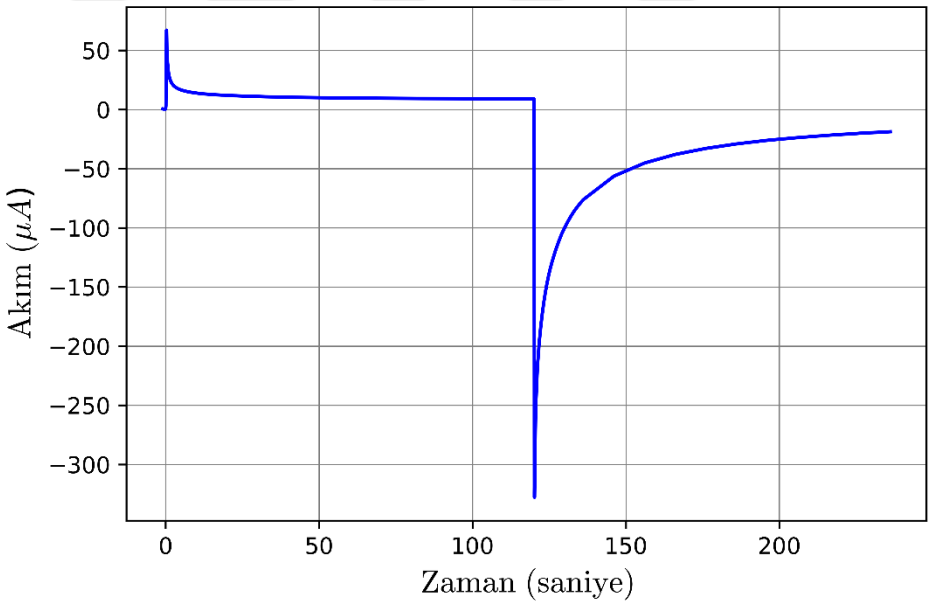


Şekil 5.13. TiO_2/ITO örneğinin 10 mV/s tarama hızındaki CV eğrisi

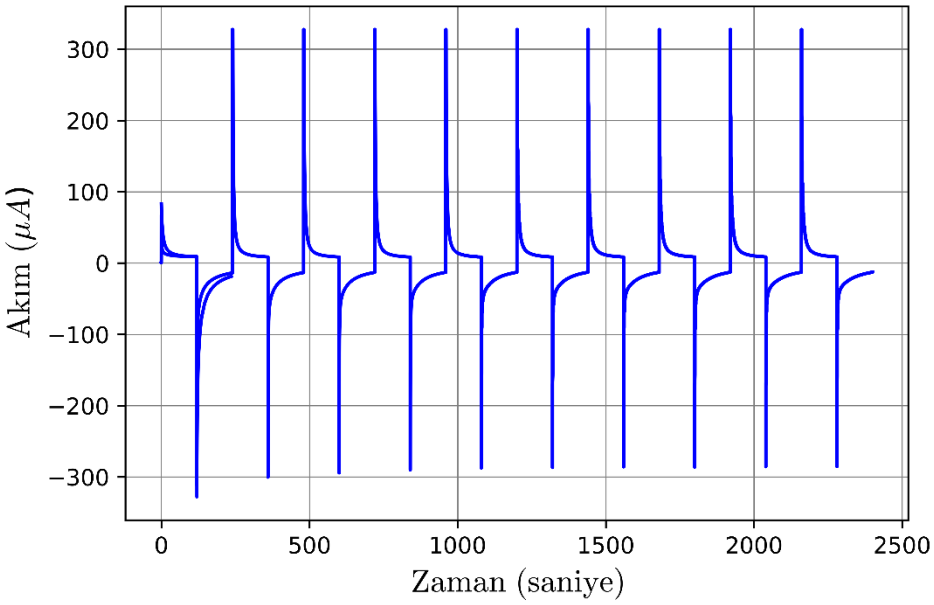
+2 V ve -2V ve aynı zamanda +1,9 V ile -1,7 V, 10 mV/s tarama hızıyla katodik taramaları boyunca her iki durum için de katodik tepe -1,2 V değerinde görülmüştür. Maksimum ve minimumların 10 mV/s tarama hızında belirgin olduğu grafiklerden görülebilir. Gözlemlenen bu tepe eğer katodik ise elektrot yüzeyine ulaşan bileşeni indirgeyecek kadar negatif, anodik ise yükseltgeyecek kadar pozitif olduğunu göstermektedir.

5.3.2. Kronoamperometri ölçümleri

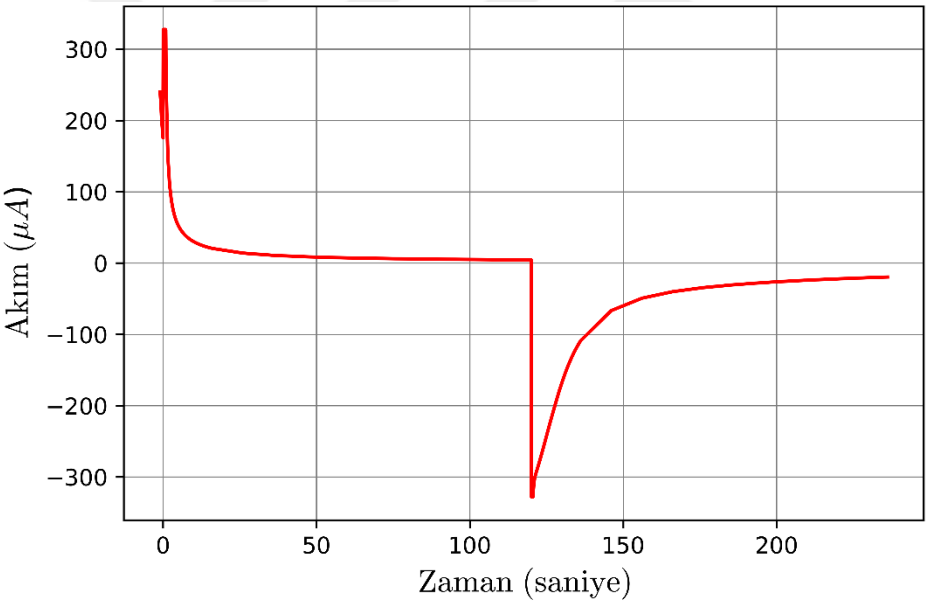
Kronoamperometrik ve tekrarlamalı kronoamperometrik eğrileri TiO_2/FTO için Şekil 5.14 ve Şekil 5.15'te, TiO_2/ITO için ise Şekil 5.16 ve Şekil 5.17'de verilmiştir. Ölçüm boyunca potansiyel +1,9 V'den -1,7 V'ye 120 saniyede (renklenme) ve tekrar +1,9 V'ye 120 saniyede (şeffaflaşma) ayarlanmıştır. Filme giren/çıkan yük miktarı CV ölçümlerinden hesaplanabileceği gibi, CA ölçümlerinden de hesaplanabilir. Genellikle hızlı ve tersinir reaksiyon gösteren (diğer bir tanımla basit) sistemlerde CV ölçümleri kullanılır. Ancak, kompleks sistemlerde elektrokromik parametreler genellikle CA eğrilerinden hesaplanır. Aşağıdaki şekillerden de görülebileceği gibi, uygulanan gerilimin zamanla değiştirilmesi ile akım-zaman grafiği elde edilir ve filme giren/çıkan yük miktarı bu akım değerinin integralinin alınması ile bulunabilir.



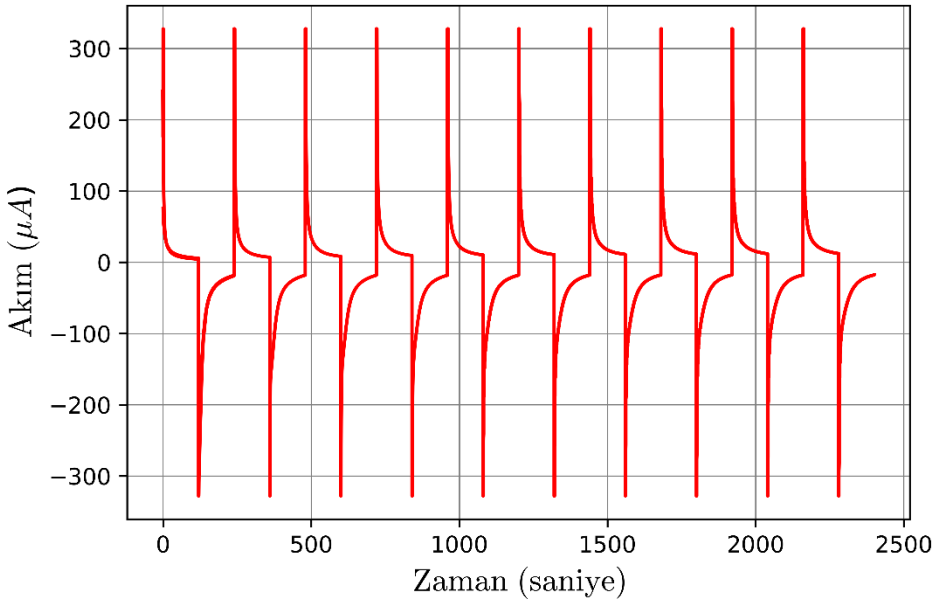
Şekil 5.14. TiO_2/FTO'nun CA eğrisi



Şekil 5.15. TiO_2/FTO'nun RCA eğrisi



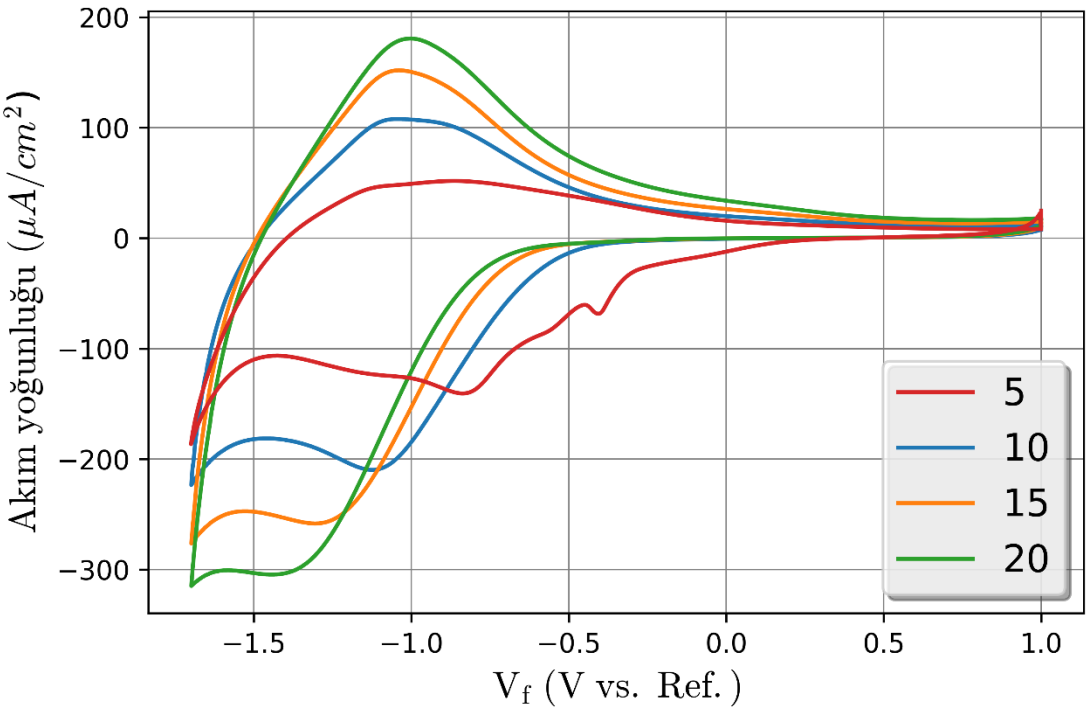
Şekil 5.16. TiO_2/ITO'nun CA eğrisi



Şekil 5.17. TiO_2/ITO'nun RCA eğrisi

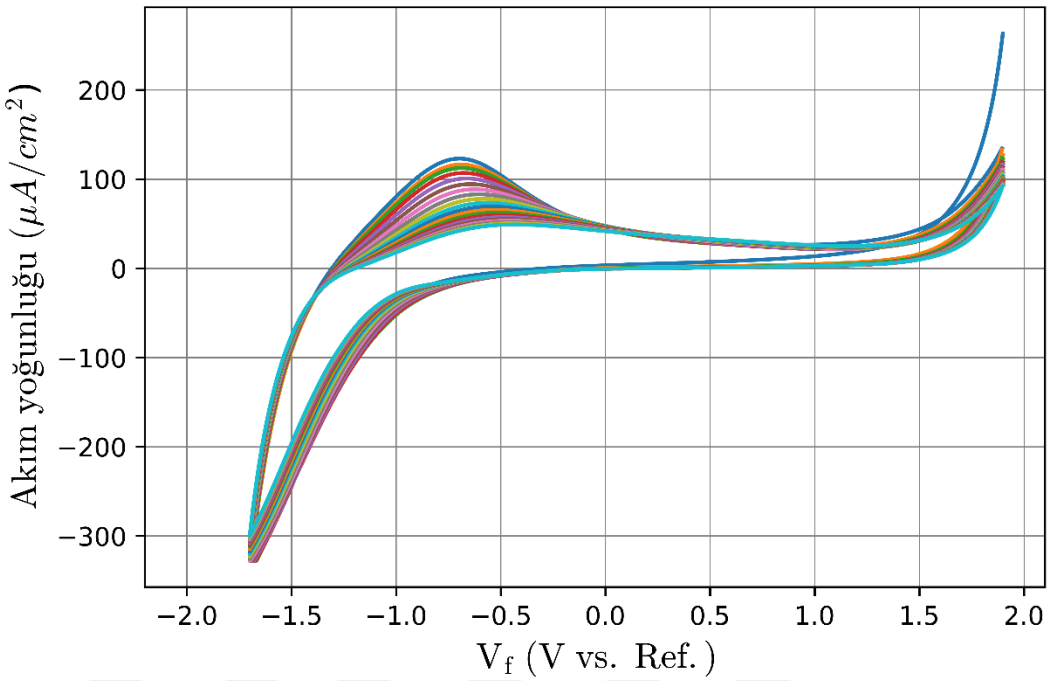
5.3.3. Tersinebilirlik oranı ve dayanıklılık testleri

Giren Li^+ iyonlarının ne kadarının geri çıkabildiği tersinebilirlik oranının hesaplanmasından bulunabilir. Farklı tarama hızlarında yapılan ölçümlerde CV eğrilerinin tepe noktalarının konumu ise sistemin tersinebilirliğinin bir ölçüsüdür. Bu testler, TiO_2/FTO örneğinde yapılmıştır. Şekil 5.18, sistemden farklı tarama hızları için alınan CV ölçümlerini göstermektedir. Bu ölçümlerde gözlenen tepe konumlarında kayma gözlemlenmiştir.



Şekil 5.18. TiO_2/FTO yarım hücresinde farklı tarama hızları için elde edilen CV eğrileri

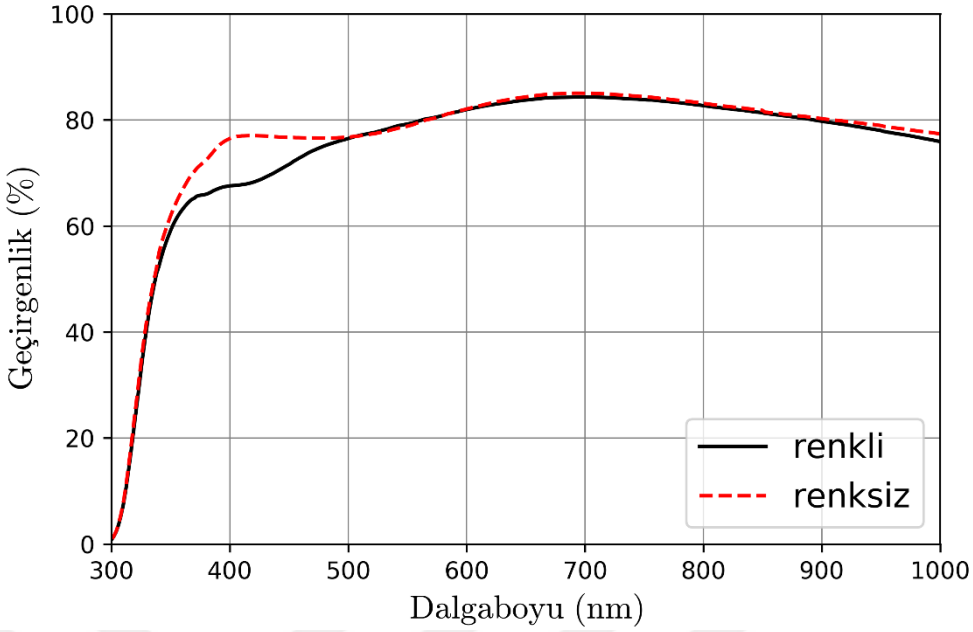
Şekil 5.19'da aynı tarama hızında yapılan 20 çevrim görülmektedir. Koyu mavi ilk CV ve turkuaz sonuncusu olmak üzere, çevrim sayısı arttıkça yükseltgenme tepkimesine katılan bileşiğin bir bölümünün kaybolduğu görülmektedir. Ancak, 20 çevrime rağmen CV ölçümünün aynı eğriyi çizdiği gözlenmiştir.



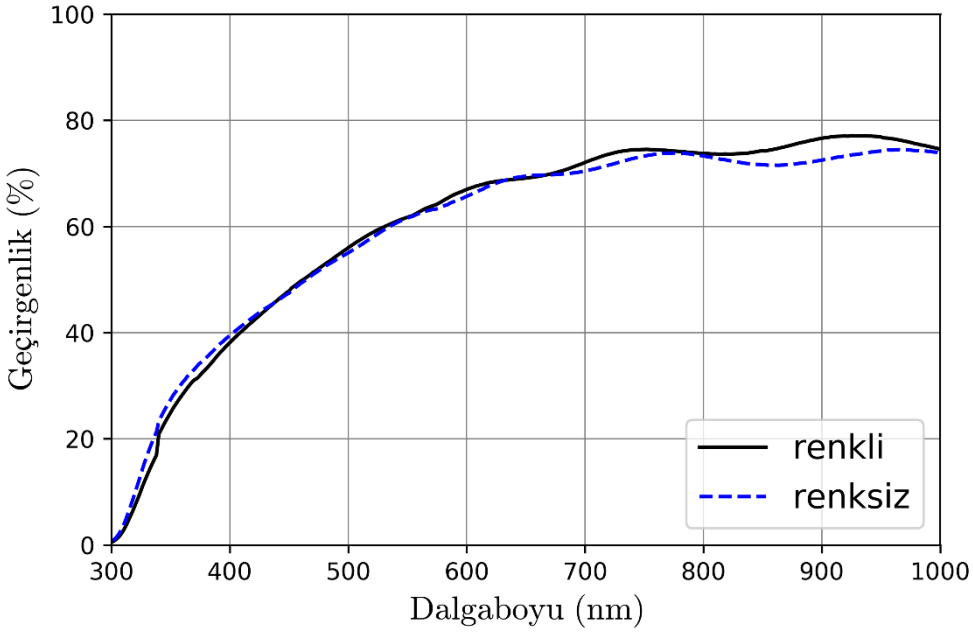
Şekil 5.19. 20 mV/s tarama hızıyla TiO_2/FTO yarım hücresinde yapılan 20 çevrim

5.3.4. Optik çalışmalar

Elektrokromik cihazın renklenme verimliliği 300-1000 nm arasında optik geçirgenlik ölçümleri alınarak belirlenmektedir. Genellikle görünür bölgenin tam ortasında ($\lambda = 550$ nm) renkli ve saydam haldeki geçirgenlik değerlerine bakılır. 30 mV/s tarama hızında renkli ve saydam haldeki TiO_2/ITO ve TiO_2/FTO geçirgenlik grafikleri Şekil 5.20 ve Şekil 21'de, 10 mV/s tarama hızındaki grafikler ise Şekil 5.22 ve Şekil 5.23'te verilmiştir.

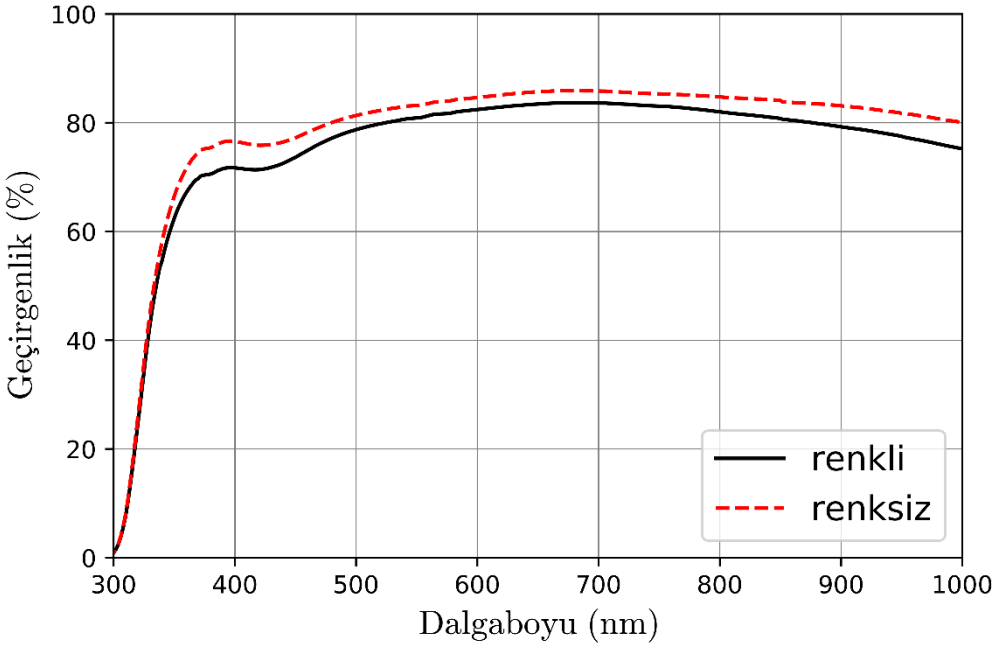


Şekil 5.20. TiO_2/ITO'nun 30 mV/s tarama hızından sonra alınan geçirgenlik ölçümleri

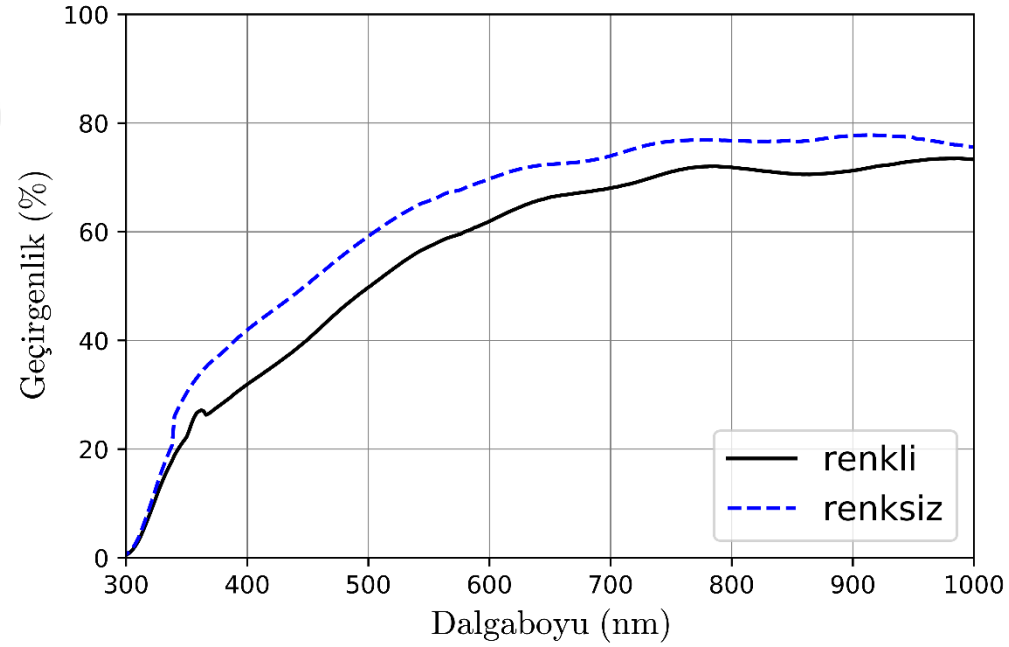


Şekil 5.21. TiO_2/FTO'nun 30 mV/s tarama hızından sonra alınan geçirgenlik ölçümleri

Hızlı tarama sonrasında sistemin istenilen optik özellikleri göstermediği gözlenmiştir. Bunun nedeni, bu sistem için indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının gerçekleşmesi için daha fazla zamana ve dolayısıyla daha düşük tarama hızına ihtiyaç duyulmasıdır.



Şekil 5.22. TiO_2/ITO'nun 10 mV/s tarama hızından sonra alınan geçirgenlik ölçümleri



Şekil 5.23. TiO_2/FTO'nun 10 mV/s tarama hızından sonra alınan geçirgenlik ölçümleri

10 mV/s tarama hızında TiO_2/FTO örneği için görece iyi bir optik modülasyon elde edilmiştir.

5.3.5. Sistemin tanımlanan elektrokimyasal ve elektrokromik özellikleri

Yapılan elektrokimyasal çalışmalardan üretilen ince filmlerin elektrokromik parametreler hesaplanmış ve Çizelge 5.4'te verilmiştir. Literatür araştırması bölümünde bahsedilen çalışmalardaki değerler ise kıyaslamayı daha rahat yapabilme açısından tablolaştırılmıştır (Çizelge 5.5).

Çizelge 5.4. TiO_2/FTO ve TiO_2/ITO için hesaplanan elektrokromik parametreler

Numune	Qa (mC/cm^2)	Qc (mC/cm^2)	Tersinebilirlik (Qa/Qc) (%)	Geçirgenlik (%)		Renklenme verimliliği (cm^2/C)
				Tb	Tc	
TiO_2/FTO	4,9	7,3	67,7	65	57	18,6
TiO_2/ITO	3,1	5,6	56,3	83	80	2,2

Çizelge 5.5. Literatürde yer alan bazı elektrokromik parametre değerleri

Araştırma makalesi	Qc (mC/cm^2)	Geçirgenlik (%)		Renklenme verimliliği (cm^2/C)
		Tb	Tc	
Wang ve Lin (2006)	28,21	82	60	4,5
Lin vd. (2008)	5,668	14,2		7,98
Dinh vd. (2003)	56	65	10	
Yonghong vd. (1997)	1,8 – 9,2	3,3 ile 9,5		

Sistemin elektrokimyasal davranışı ile ilgili bazı parametreler TiO_2/FTO numunesi üzerinde yapılan çalışmalardan görülebilir. Bu özellikler, Çizelge 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.6. TiO_2/FTO numunesinin elektrokimyasal özellikleri

	Tarama Hızı (mV/s)	Katodik Tepe (mV)	Anodik Tepe (mV)	E_0^f (mV)	E_p (mV)
ΔV = 3,6 V	1	-999,4	-1095	-1047,2	-95,6
	10	-1207	-963,4	-1085,2	243,6
	30	-1439	-747,9	-1093,45	691,1

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Günümüzde enerji üretim yatırımı yapılmakla beraber aynı zamanda üretilmiş enerjinin etkili ve verimli bir şekilde kullanılması için birtakım uygulamalar geliştirilmektedir. Bu uygulamalardan biri akıllı camlardır. Akıllı camlar enerji tasarrufu sağlamasının yanında farklı amaçlara da hizmet edebilmektedir. Bu elektrokromik cam teknolojisi binalarda ısıtma ve soğutma verimliliği, araba dikiz aynaları ve yan aynalar, göstergeler, uçaklarda seyir camları, araç açılır tavanları, kask vizörleri gibi birçok alanda etkin kullanılmaya başlanmıştır. Endüstriyel olarak farklı elektrokromik aygıt tasarımları mümkündür. Genellikle organik yapılar tercih edilmektedir. Elektrotlar için ise şeffaf iletken oksit malzemeler kullanılmaktadır. Organik moleküller, verimliliği yüksek olmasına rağmen çevreye olan zararları ve uzun ömürlü kullanılmaması nedeniyle genellikle tercih edilmemektedir. Elektrokromik camların 2013 yılındaki pazar payı 1,7 milyar USD'dir. 2020 yılına kadar pazar payının yaklaşık 2,6 milyar dolar olması beklenmektedir. Bu pazarın daha hızlı büyümesi için yeni ve umut verici yapılar elde edilmesi gerektiği gibi verimliliğinde arttırılması gerekmektedir. Elektrokromik cihazların aynı zamanda süperkapasitörler ve bataryalar gibi farklı elektrokimyasal cihazlarla entegrasyonunun araştırıldığı da bilinmektedir. Gelişen teknolojiye paralel olarak bu alanda yapılacak çalışmalar ve alternatif metot önerileri, maliyeti yüksek olan bu tür uygulamalar için esastır. Bu doğrultuda, yapılan çalışmada bir prototip ürün geliştirme yolunda, sistemi karakterize etmeye çalışarak bazı adımlar atılmıştır.

Bu çalışmada literatürde düşük verimli olan TiO_2 inorganik bileşiği kullanılarak bir elektrokromik cihaz tasarlanmıştır. TiO_2 kaplanmış saydam iletken oksitler devrenin katot kısmı olarak kullanılmış ve karşıt elektrot ise ITO kaplı cam kullanılmıştır. Daha sonra ise üretilmiş bu cihazın verimleri kıyaslanmıştır. Katodik malzeme olarak kullanılan titanyum dioksitin birçok farklı yöntemle üretildiği ve elektrokromik özelliklerinin araştırıldığı bilinmektedir. Termiyonik vakum ark sistemi ile üretilen titanyum dioksit yarım hücresinin elektrokromik özellikleri ilk defa bu çalışmada araştırılmıştır. Bu nedenle, üretilen bu yarım hücrenin elektrokimyasal özelliklerini belirlemek için çeşitli testler yapılmış ve elektrokimyasal deneyleri/ölçümleri çalıştırmak için en uygun olan parametreler tespit edilmiştir. Elektrokromik özellikler de bu belirlenen parametreler çerçevesinde

araştırılmıştır. Yapılan çalışma, sisteme en uygun tarama hızının 10 mV/s olduğunu göstermiştir. Voltaj aralığı ise +1,9 V ile -1,7 V olarak belirlenmiştir. Görece iyi renklenme %8 optik modülasyon ve 18,68 cm^2/C renklenme verimliliği ile TiO_2/FTO örneğinde gözlenmiştir. Sistemin tersinirliği ve dayanıklılığı yapılan CV ölçümlerinden tespit edilmiştir. Genel olarak değerlendirdiğimizde ise yaptığımız cihazın renklenme verimi mevcut literatüre göre daha yüksek orandadır. TVA sistemi ile ilk defa elektrokromik cihaz üretiminde bir çalışma olmasına rağmen bu sonuç ve geliştirilen cihaz umut vaat etmektedir.

Sonuç olarak literatüre göre oldukça düşük verimli olan TiO_2 malzemesinin veriminin arttırılmasına yönelik birtakım olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlardan bir tanesi akım toplayıcı olarak kullanılan saydam iletken oksit tabaka FTO olduğunda verim ITO'ya göre daha fazla miktarda artmıştır. Bu değerler oldukça küçük bir potansiyel farkı aralığında elde edilmiştir. Bilindiği gibi potansiyel fark değeri attırılırsa bu değer artar fakat filmin kullanım ömrü ve cihazın çevrim sayısı oldukça hızlı bir şekilde azalır. Sistemin uzun ömürlü ve yüksek çevrim sayılı olabilmesi buradaki potansiyel fark ile doğrudan alakalıdır. Çünkü yüksek potansiyel fark değerlerinde kaplama malzemesi olan TiO_2 tabakasının dekorasyonun sonucunda elde edilen yapı tersinir yerine kalıcı hale gelmektedir. Bu da yapıdan Li^+ iyonlarını tekrar alınmasına engel olur.

Diğer yandan, yapılan çalışma, sistemin kompleks olduğunu göstermektedir ve tersinir sistemlerin karakteristik özelliklerini gösterebilmesi için bazı iyileştirmeler yapılmalıdır. Bu bağlamda, daha önce bahsedilen bazı elektrokromik cihaz yapımındaki zorluklardan hangilerinin bu cihaz üretimindeki zorluklardan biri olduğu araştırılmalıdır.

7. KAYNAKLAR DİZİNİ

Anonim, 2014, Information on the FESEM (Field-emission Scanning Electron Microscope), http://www.vcbio.science.ru.nl/public/pdf/fesem_info_eng.pdf, erişim tarihi: 04.04.2017.

Anonim, 2017, Deriving an informal interpretation of Bragg's Law, http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5-en.html, erişim tarihi: 20.01.2017.

Arığ, A.B., 2010, TiN ve TiO2 ince filmlerinin hazırlanması ve optik özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans tezi, Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, 101 s. (yayımlanmamış).

Bardakçı, S., 2007, Sol jel yöntemiyle hazırlanan TiO2 ince filmlerinin optik özelliklerinin belirlenmesi, Yüksek Lisans tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 60 s. (yayımlanmamış).

Brownson, D.A.C., Banks, C.E., 2014, The handbook of graphene electrochemistry, Springer, p.23-44.

Cai, G., Wang, J., Lee, P.S., 2016, Next-generation multifunctional electrochromic devices, Accounts of Chemical Research, 49(8), 1469-1476.

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

Choi, S.C., Lee, H.S., Oh, S.J., Sohn, S.H., 2012, Light scattering TiO2 particles surface-modified by Al2O3 coating in a dye-sensitized solar cell, Physica Scripta, 85(2), 025801.

Deb, S.K., 2008, Opportunities and challenges in science and technology of WO3 for electrochromic and related applications, Solar Energy Materials and Solar Cells, 92(2), 245-258.

Demirel, S., 2014, Reaktif rf magnetron kopartma yöntemi kullanılarak hazırlanan WO3 ince filmlerin optik, yapısal ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans tezi, Hacettepe Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı, 60 s. (yayımlanmamış).

Dinh, N.N., Oanh, N.T.T., Long, P.D., Bernard, M.C., Hugot-Le Goff, A., 2003, Electrochromic properties of TiO2 anatase thin films prepared by a dipping sol–gel method, Thin Solid Films, 423(1), 70-76.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Fisher, A.C., 2010, Electrochemistry Teaching Notes, http://www.ceb.cam.ac.uk/research/groups/rg-eme/teaching-notes, erişim tarihi: 4.4.2017.

Fox, M., 2001, Optical properties of solids, Oxford University Press, p.1-9.

Gamry, 2017, PHE200 (Physical Electrochemistry Software), https://www.gamry.com/assets/Uploads/PHE200-Product-Brochure.pdf, erişim tarihi: 04.05.2017.

Giannuzzi, R., Manca, M., De Marco, L., Belviso, M.R., Cannavale, A., vd., 2014, Ultrathin TiO2 (B) nanorods with superior lithium-ion storage performance, ACS Applied Materials and Interfaces, 6, 1933-1943.

Granqvist, C.G., 2012, Oxide electrochromics: an introduction to devices and materials, Solar Energy Materials and Solar Cells, 99, 1-13.

Granqvist, C.G., 2016, Electrochromics and thermochromics: towards a new paradigm for energy efficient buildings, Materials Today: Proceedings, 3, S2-S11.

Hans, B., Dieter, K., 2003, Thin films on glass, Springer Science and Business Media, p.262.

Horiba, 2006, Cauchy and related Empirical Dispersion Formulae for Transparent Materials, http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Downloads/OpticalSchool_CN/TN/ellipsometer/Cauchy_and_related_empirical_dispersion_Formulae_for_Transparent_Materials.pdf, erişim tarihi: 04.04.07.

Huang, Y., Zhu, M., Huang, Y., Pei, Z., Li, H., vd., 2016, Multifunctional energy storage and conversion devices, Advanced Materials, 28, 8344–8364.

Jana, S., Mondal, P., Tripathi, S., Mondal, A.,Chakraborty, B., 2015, Electrochemical synthesis of FeS2 thin film: An effective material for peroxide sensing and terephthalic acid degradation, Journal of Alloys and Compounds, 646, 893-899.

Kohtani, S., Yoshioka, E., Miyabe, H., 2012, Photo-catalytic hydrogenation on semiconductor particles, Karamé (Ed.), Hydrogenation, InTech, Rijeka, 291-308.

Korkmaz, Ş., Elmas, S., Ekem, N., Pat, S.,Balbağ, M.Z., 2012, Deposition of MgF2 thin films for antireflection coating by using thermionic vacuum arc (TVA), Optics Communications, 285(9), 2373-2376.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Lampert, C.M., 1984, Electrochromic materials and devices for energy efficient windows, Solar Energy Materials, 11(1-2), 1-27.

Lampert, C.M., 2004, Chromogenic smart materials, Materials today, 7(3), 28-35.

Lin, S.-Y., Chen, Y.-C., Wang, C.-M., Liu, C.-C., 2008, Effect of heat treatment on electrochromic properties of TiO2 thin films, Journal of Solid State Electrochemistry, 12(11), 1481-1486.

Matsuda, H., Ayabe, Y., 1955, Zur Theorie der Randles-Sevčikschen Kathodenstrahl-Polarographie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 59(6), 494-503.

Meenakshi, M., Sivakumar, R., Perumal, P.,Sanjeeviraja, C., 2016, Studies on electrochromic properties of RF sputtered Vanadium Oxide: Tungsten Oxide thin films, Materials Today: Proceedings, 3, S30-S39.

Meher, S.,Balakrishnan, L., 2014, Sol–gel derived nanocrystalline TiO2 thin films: A promising candidate for self-cleaning smart window applications, Materials Science in Semiconductor Processing, 26, 251-258.

MINDAT, 2017a, Anatase, https://www.mindat.org/min-213.html, erişim tarihi: 03.27.2017.

MINDAT, 2017b, Rutile, https://www.mindat.org/min-3486.html, erişim tarihi: 03.27.2017.

Miszczak, S.,Pietrzyk, B., 2015, Anatase–rutile transformation of TiO 2 sol–gel coatings deposited on different substrates, Ceramics International, 41(6), 7461-7465.

Mo, S.-D.,Ching, W., 1995, Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite, Physical Review B, 51(19), 13023.

Mohammadigharehbagh, R., Özen, S., Yudar, H.H., Şenay, V., Pat, S., vd., 2017, Investigation on the physical properties of C-doped ZnO thin films deposited by the thermionic vacuum arc, The European Physical Journal Plus, 132(1), 28.

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

Mortimer, R.J., Rosseinsky, D.R., Monk, P.M., 2015, Electrochromic materials and devices, John Wiley and Sons, p.3-33.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Musa, G., Betiu, N., Mustata, I., Baltog, A.,Popescu, A., 1983, Low-voltage arc-welding in vacuum, 28(10), 907-908.

Niu, W., Wang, G., Liu, X.-d., Tang, J.,Bi, X.-g., 2015, Preparation and Electrochromic Performance of TiO2 Thin Film, International Journal of Electrochemical Science, 10(3), 2613-2620.

Ottaviani, M., Panero, S., Morzilli, S., Scrosati, B.,Lazzari, M., 1986, The electrochromic characteristics of titanium oxide thin film electrodes, Solid State Ionics, 20(3), 197-202.

Özen, S., 2017, Nitratlı bileşiklerin üretilmesi ve bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi, Doktora tezi, ESOGÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 112 s. (yayımlanmamış).

Özen, S., Şenay, V., Pat, S., Korkmaz, Ş., 2015, Deposition of a Mo doped GaN thin film on glass substrate by thermionic vacuum arc (TVA), Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 26(7), 5060-5064.

Özen, S., Şenay, V., Pat, S., Korkmaz, Ş., 2015, Investigation on the morphology and surface free energy of the AlGaN thin film, Journal of Alloys and Compounds, 653, 162-167.

Özer, N., 1992, Reproducibility of the coloration processes in TiO2 films, Thin Solid Films, 214(1), 17-24.

Pat, S., 2007, Çoklu gaz karışımı plazmalarının optik emisyon spektroskopisi, Doktora tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 149 s. (yayımlanmamış).

Pat, S., Ozen, S., Senay, V., Korkmaz, S., 2017, Optical and Surface Characteristics of Mg-Doped GaAs Nanocrystalline Thin Film Deposited by Thermionic Vacuum Arc Technique, Journal of Electronic Materials, 46(1), 1-5.

Pehlivan, E., 2007, Saf ve katkılı niobyum pentoksit ince filmlerin optik, yapısal, elektriksel ve elektrokromik özellikleri, Doktora tezi, İTÜ Fizik Mühendisliği, 96 s. (yayımlanmamış).

Qiang, P., Chen, Z., Yang, P., Cai, X., Tan, S., vd., 2013, TiO2 nanowires for potential facile integration of solar cells and electrochromic devices, Nanotechnology, 24(43), 435403.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Quinonez, C., Vallejo, W.,Gordillo, G., 2010, Structural, optical and electrochemical properties of TiO 2 thin films grown by APCVD method, Applied Surface Science, 256(13), 4065-4071.

Richardson, O., 1909, LXXVII. Thermionics, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 17(102), 813-833.

Rosseinsky, D.R.,Mortimer, R.J., 2001, Electrochromic systems and the prospects for devices, Advanced Materials, 13(11), 783-793.

Schroll, C.A.,Cohen, S.M., 2016, Introduction to Experimental Electrochemistry, Gamry Instruments, Inc., p.41-51.

Shi, Z., Deng, K.,Li, L., 2015, Pt-free and efficient counter electrode with nanostructured CoNi2S4 for dye-sensitized solar cells, Scientific reports, 5, 9317

Sorar, İ.,Sarıgül, H., 2016, Sol-jel yöntemiyle hazırlanan TiO2 filmlerin optik ve elektrokromik özellikleri, Marmara Fen Bilimleri Dergisi, 2, 81-88.

Svensson, J.,Granqvist, C., 1984, Electrochromic tungsten oxide films for energy efficient windows, Solar Energy Materials, 11(1-2), 29-34.

Tabatabaei Mohseni, A., 2013, Synthesis and analysis of tungsten oxide-based chromogenic systems, M.Sc. Thesis, ITU Nanoscience & Nanoengineering Program, 61 p. (unpublished).

Tong, Z., Tian, Y., Zhang, H., Li, X., Ji, J., vd., 2016, Recent advances in multifunctional electrochromic energy storage devices and photoelectrochromic devices, Science China Chemistry, 1-25.

Triana, C.A., Granqvist, C.-G.,Niklasson, G., 2014, Electrochromic Properties of Li+-Intercalated Amorphous Tungsten (aWO3-x) and Titanium (aTiO2-x) Oxide Thin Films. in Journal of Physics: Conference Series, (IOP Publishing, 012004).

Vladoiu, R., Porosnicu, C., Mandes, A., Jepu, I., Dinca, V., vd., 2016, DLC Thin Films and Carbon Nanocomposite Growth by Thermionic Vacuum Arc (TVA) Technology. in Diamond and Carbon Composites and Nanocomposites, Intech.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Wang, C.,Lin, S., 2006, Electrochromic properties of sputtered TiO2 thin films, Journal of Solid State Electrochemistry, 10(4), 255-259.

Wei, X., Zhu, G., Fang, J.,Chen, J., 2013, Synthesis, Characterization, and photocatalysis of well-dispersible phase-pure anatase TiO2 nanoparticles, International Journal of Photoenergy, 2013, 726872.

Yang, P., Sun, P.,Mai, W., 2016, Electrochromic energy storage devices, Materials Today, 19(7), 394-402.

Yang, S., Huang, N., Jin, Y.M., Zhang, H.Q., Su, Y.H., vd., 2015, Crystal shape engineering of anatase TiO2 and its biomedical applications, CrystEngComm, 17(35), 6617-6631.

Yonghong, Y., Jiayu, Z., Peifu, G., Xu, L., Jinfa, T., 1997, Electrochromism of titanium oxide thin films, Thin Solid Films, 298(1), 197-199.

Zhou, Z., Yuan, S., Fan, J., Hou, Z., Zhou, W., vd., 2012, CuInS2 quantum dot-sensitized TiO2 nanorod array photoelectrodes: synthesis and performance optimization, Nanoscale Res Lett, 7(652).