

**LİTYUM KATKILI METAL ALKOKSİ
FİLMLERİNİN SOL-JEL TEKNİĞİ ile
HAZIRLANMASI ve KARAKTERİZASYONU**

TÜLAY ÇETİN

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MERSİN
HAZİRAN – 2011**

**LİTYUM KATKILI METAL ALKOKSİ
FİLMLERİNİN SOL-JEL TEKNİĞİ ile
HAZIRLANMASI ve KARAKTERİZASYONU**

TÜLAY ÇETİN

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA
ANA BİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

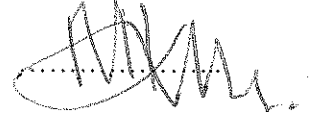
**Danışman
Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ**

**MERSİN
HAZİRAN– 2011**

Tülay ÇETİN tarafından Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ danışmanlığında “Lityum Katkılı Metal Alkoksit Filmlerinin Sol-Jel Tekniği ile Hazırlanması ve Karakterizasyonu” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği/çokluğu ile Yüksek Lisans olarak kabul edilmiştir.

İmza

Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ




Yrd. Doç. Dr. Hülya METİN




Yrd. Doç. Dr. Kasım OCAKOĞLU



Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 28.../07.../2011 tarih ve 2011...17.../...327... sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Doç. Dr. Ahmet Murat GİZİR
Enstitü Müdürü



Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

LİTYUM KATKILI METAL ALKOKSİ FİMLERİNİN SOL-JEL TEKNİĞİ İLE HAZIRLANMASI ve KARAKTERİZASYONU

Tülay ÇETİN

ÖZ

Bu çalışmada lityum katkılı ve katkısız Ce/Ti/Zr oksit filmi sol-jel yöntemiyle İTO ve mikroskop camına kaplanmıştır. Bu işlem için gerekli çözelti uygun miktarlarda amonyum seryum (IV) nitrat, zirkonyum propoksit, titanyum(IV) izopropoksit, izopropil alkol ve katkı için lityum triflorometan sülfonat maddeleri kullanılarak hazırlanmıştır. Filmlerin cam yüzeyine kaplanmasında 10 cm/dak düşey hızla daldırma yöntemi kullanılmıştır. Her kaplama sonunda filmlere 15 dakika süresince 100 °C'de ısıtma işlemi uygulanmıştır. Daha sonra filmlere 450 °C'de 15 dakika ikinci bir ısıtma işlemi uygulanmıştır. Sol'un üzerine günlük olgunlaşma süresi yanında güneş ışınlarının etkisi de incelenmiştir. Filmlerin kristal yapı analizleri X-ışınları kırınım cihazı (XRD) kullanılmıştır. Bu analizler lityum katkılı ve katkısız Ce/Ti/Zr oksit filmlerinin amorf yapıda olduğunu göstermiştir. UV spektrofotometre ölçümleri, katkılı ve katkısız oksit filmlerin 600 nm dalga boyunda ışık geçirgenliklerinin % 89-92 olduğu bulunmuştur. Film kalınlığı ile kırılma indisi arasında kesin bir ilişki gözlenmemiştir. SEM (EDX) cihazı ile lityum katkılı ve katkısız filmlerin yüzey morfolojisi, tanecik boyutu, tanecik boyut dağılımı ve kimyasal içeriği incelenmiştir. DTA/TG cihazı ile sol'un nem, çözücü içeriği ve termal kararlılığı incelenmiştir. Döngüsel voltammetri cihazı ile filmlerin anodik – katodik akımı ölçülmüştür. Sonuç olarak katkısız sol'un onbirinci gününde elde edilen filmin karşıt elektrot olarak kullanmaya daha uygun olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Sol-Jel, İnce Film, Karşıt Elektrot, Elektrokromik Cihaz

Danışman: Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ, Mersin Üniversitesi, Kimya Ana Bilim Dalı

PREPARATION OF LİTHİUM-DOPED METAL ALKOXY FİLMs BY SOL-GEL TECHNIQUE AND CHARACTERIZATION

Tülay ÇETİN

ABSTRACT

In this study, lithium-doped and undoped Ce / Ti / Zr oxide films were coated on a glass plate with an indium tin oxide film (ITO) and microscope glass plate by sol-gel method. The required solutions for this process were prepared appropriate amount of ammonium cerium(IV) nitrate, zirconium isopropoxide, titanium(IV) isopropoxide, isopropyl alcohol and lithium sulfonate triflorürmetan as doped compound. 10 cm / min vertical swiftly dipping method was used for to coat the films on the glass carrier. The coated films were heated at 80 °C for 15 min. Later, they were heated at 450 °C for 15 min in an oxygen atmosphere. The effect of ageing time and sun lights on the sols were studied. XRD was used for crystal structure analysis of the prepared films. The XRD patterns of the investigated films show that lithium-doped and undoped oxide films were mainly amorphous. As result of UV spektrophotometer measurement the light transmision of doped and undoped film found about 89-92% at 600 nm. We did no find any relationships between film thickness and refractive index. The surface morphology , particle size, particle size distribution and chemical analysis of doped and undoped thin films invesigated by SEM (EDX). The humidty and solvent in the sol and thermal stability of the prepared sols were investigated by DTA/TG technique. Anodic and catodic current behaviour of films were measured by cyclic voltammetry with scan speed 50 mv/s. Finally, we find that eleven days aged undoped sol give the best usable films as a counter electrode.

Key Words: Sol-Gel, Thin Films, Counter Electrode, Electrochromic device

Advisor: Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ, Department of Chemistry, University of Mersin

TEŞEKKÜR

“Lityum Katkılı Metal Alkoksit Filmlerinin Sol-Jel Tekniği ile Hazırlanması ve Karakterizasyonu” adlı yüksek lisans tez çalışmam esnasında bilimsel desteklerini esirgemeyen, her zaman hoşgörölü davranan, her konuda rahatlıkla ulaşım danıştığım, büyük desteklerini gördüğüm ve engin deneyimlerimden yararlandığım danışman Hocam ; Sayın Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ’ye teşekkürlerimi ve saygılarımı sunmayı bir borç bilirim.

Çalışmalarım yapılmasında bilimsel olarak katkıda bulunan ve imkanlarımı kullanmamda kolaylık sağlayan değerli Hocamlarım, Sayın Yrd. Doç. Dr. Hülya METİN’e, Sayın Prof. Dr. Fatih KÖLELİ’ye, Sayın Doç. Dr. Meltem ASİLTÜRK’e ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Kasım OCAKOĞLU’na teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Bilgilerini benden esirgemeyen değerli Hocalarım, Sayın Doç. Dr. Hakan ARSLAN, Yrd. Doç. Dr. Göktürk AVŞAR, Yrd. Doç. Dr. M. Fatih EMEN ve Yrd. Doç. Dr. Gün BİNZE’ ve tüm Kimya Anabilim Dalı hocalarına teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

İş hayatımı benim için güzelleştiren ve her konuda yardımlarını esirgemeyen Ramazan ALTINKAYA’ya, Sevda SÖNMEZ’e, Duygu GÜLER’e, Arş. Gör. Rukan SUNA ve Arş. Gör. Anya BEYTAROĞLU’na, ayrıca benim için çalışma hayatımı güzel kılan tüm çalışma arkadaşlarıma ve aileme teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	4
2.1. FİLMİ OLUŞTURAN OKSİTLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ	6
2.1.1. TiO ₂ Kristal Yapısı, Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	6
2.1.2. TiO ₂ 'in Kullanım Alanları.....	7
2.1.3. Zirkon'un (ZrO ₂) Kristal Yapısı, Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	7
2.1.4. Zirkon'un (ZrO ₂) Kullanım Alanları.....	7
2.1.5. CeO ₂ 'in Kristal Yapısı, Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	8
2.1.6. CeO ₂ 'in Kullanım Alanları.....	8
2.2. ELEKTROKROMİK CİHAZLAR	8
2.3. YARIİLETKENLER VE GENEL ÖZELLİKLERİ	9
2.3.1. n-tipi Yarıiletkenler	10
2.3.2. p-tipi Yarıiletkenler	11
2.4. İNCE FİLM HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ	11
2.4.1. Kimyasal Çözelti Depolama (CSD) Yöntemleri.....	11
2.4.1.1. Kaplama Çözeltilerinin Hazırlanması	12
<i>MOD Çözelti Hazırlanması</i>	12
<i>Hibrit Yöntemi</i>	13
<i>Diol ve Süspansiyon Yöntemi</i>	13
<i>Nitrat, Sitrata ve Pechini Yöntemi</i>	13
2.5. SOL-JEL YÖNTEMİ	14
2.5.1. Kolloidal Sistemler.....	14
2.5.1.1. Liyofobik Soller	14
2.5.1.2. Liyofilik Soller	14
2.5.2. Sol-jel Yöntemi.....	15
2.5.2.1. Alkoksit Yöntemi	15

İÇİNDEKİLER DEVAM

Sayfa

2.5.2.2. Alkoksit Tuz Yöntemi	17
2.5.3. Sol Oluşumunu Etkileyen Faktörler	17
2.5.3.1. Katalizör Etkisi	17
2.5.3.2. Su Etkisi.....	18
2.5.3.3. Çözücü Etkisi	18
2.5.4. Sol-jel'in Avantajları ve Dezavantajları.....	19
2.5.4.1. Sol-jel Yönteminin Avantajları.....	19
2.5.4.2. Sol-jel Yönteminin Dezavantajları.....	19
2.6. KAPLAMA TEKNİKLERİ.....	19
2.6.1. Spin Kaplama Tekniği.....	19
2.6.2. Püskürtme ile Kaplama Tekniği.....	20
2.6.3. Daldırma ile Kaplama Tekniği.....	20
2.7. FİLMİN OPTİKSEL ÖZELLİKLERİ	21
2.7.1. Soğurma Katsayısının Hesaplanması	21
2.7.2. Yasak Enerji Aralığının Bulunması	22
2.7.3. Kırılma İndisi Hesabı	24
2.7.4. Film Kalınlığının Belirlenmesi	25
3. MATERYAL VE DENEYSEL AŞAMALAR.....	26
3.1. MATERYAL	26
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar.....	26
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	27
3.2. METOT	28
3.2.1. Kaplama Yüzeyinin Seçimi ve Temizlenmesi.....	28
3.2.2. Kaplama Çözeltisinin Hazırlanması.....	29
3.2.3. Filmin Kaplanma Süreci.....	30
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	31
4.1. MOR ÖTESİ-GÖRÜNÜR BÖLGE SPEKTROFOTOMETRESİ ÖLÇÜMLERİ	31
4.2. XRD ÖLÇÜMLERİ.....	35
4.3. DTA/TG ÖLÇÜMLERİ	36

İÇİNDEKİLER DEVAM

	<u>Sayfa</u>
4.4. DÖNGÜSEL VOLTAMMETRİ ÖLÇÜMLERİ.....	37
4.5. XRF ÖLÇÜMLERİ.....	41
4.6. SEM ÖLÇÜMLERİ	41
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	47
KAYNAKLAR	50
ÖZGEÇMİŞ	55

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. TiO ₂ 'nin yapı parametreleri	6
Çizelge 2.2. TiO ₂ 'nin farklı yapıları için entropi, entalpi ve Eg değerleri	6
Çizelge 4.1. Burada d: film kalınlığı, n: 600nm dalgaboyunda kırılma indisi, Eg: yasak enerji aralığı, % T: 600nm dalgaboyunda yüzde geçirgenlik, C'ler katkısız Ce/Ti/Zr oksit filmleri, L'ler lityum katkılı Ce/Ti/Zr oksit filmleri.....	33
Çizelge 4.2. Katkısız Ce/Ti/Zr oksit filmlerinin 600 nm'deki yüzde geçirgenlik değerleri (güneşte kırmızıdan-sarıya döndüğü andan itibaren) C _g : kırmızıdan-sarıya döndüğü an, C _g 1: 1. saat, C _g 2: 2. saat, C _g 3: 3. saat, C _g 4: 4. saat, C _g 5: 5. saat	34
Çizelge 4.3. Farklı olgunlaşma süreleri ile katkısız ve katkılı sollarde elde edilen filmlerin katodik ve anodik pik potansiyelleri.....	38
Çizelge 4.4. Burada Q _a : anodik yük yoğunluğu, Q _t : toplam yük yoğunluğu, Q _c /Q _a : katodik / anodik yük yoğunluğu oranı, C'ler katkısız Ce/Ti/Zr oksit filmi, L'ler lityum katkılı Ce/Ti/Zr oksit filmi	41

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. İletken, yalıtkan ve yarıiletkene ait band enerji seviyeleri	9
Şekil 2.2. a) n-tipi yarıiletken ve b) p-tipi yarıiletken ait band enerji seviyeleri...	10
Şekil 2.3. (a) Asit katalizörlüğünde (b) Baz katalizörlüğünde (c) Yüksek pH'larda elde edilen sol-jel ürünleri	18
Şekil 2.4. a) Döndürme ile kaplama, b) Püskürtme ile kaplama, c) Daldırma ile kaplama yöntemleri	20
Şekil 2.5. UV/VIS spektrofotometresinde maddeye gelen ışın ve soğurulmadan çıkan ışın	21
Şekil 2.6. Amorf bir yarıiletkenin soğurma katsayısının enerji ile değişimi.....	23
Şekil 2.7. Soğurma katsayısının karesi (α^2) – enerji (E) grafiği	23
Şekil 2.8. İnce filmin geçirgenlik- dalgaboyu grafiği.....	24
Şekil 3.1. Ce/Ti/Zr oksit filminin sol-jel yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi	29
Şekil 4.1. Katkısız Ce/Ti/Zr oksit filminin yüzde geçirgenlik-dalgaboyu grafığı, C3: 3.gün, C5: 5. gün, C8: 8. gün, C11: 11. gün, C13: 13. gün.....	32
Şekil 4.2. Lityum katkılı Ce/Ti/Zr oksit filminin yüzde geçirgenlik-dalgaboyu grafığı, L3:3.gün, L5: 5. gün, L8: 8.gün, L11: 11. gün, L13:13. gün	32
Şekil 4.3. Katkısız Ce/Ti/Zr oksit filmlerinin yüzde geçirgenlik (% T)- dalgaboyu grafiği, (güneşte kırmızıdan-sarıya döndüğü andan itibaren) C _g : kırmızıdan-sarıya döndüğü an, C _g 1: 1. saat, C _g 2: 2. saat, C _g 3: 3. saat, C _g 4: 4. saat, C _g 5: 5.saat.....	34
Şekil 4.4. Katkısız Ce/Ti/Zr oksit filminin güneşte kırmızıdan-sarıya döndüğü andan itibaren kalınlık (d)-zaman grafiği.....	35
Şekil 4.5. Katkısız ve lityum katkılı Ce/Ti/Zr oksit filminin x-ışınları toz deseni; katkısız: siyah, katkılı: kırmızı	35
Şekil 4.6. Katkısız Ce/Ti/Zr sol-jel' inin TGA/DrTGA/DTA eğrileri.....	36
Şekil 4.7. Lityum katkılı Ce/Ti/Zr sol-jel' inin TGA/DrTGA/DTA eğrileri.....	37
Şekil 4.8. İTO cam üzerine kaplı katkısız Ce/Ti/Zr oksit filminin akım yoğunluğu-potansiyel grafiği, kırmızı 3. gün, mavi 5. gün, bordo 8. gün, yeşil 11. gün	39
Şekil 4.9. İTO cam üzerine kaplı katkısız Ce/Ti/Zr oksit filminin akım yoğunluğu- potansiyel grafiği, 13. gün	40
Şekil 4.10. İTO cam üzerine kaplı Li katkılı Ce/Ti/Zr oksit filminin akım yoğunluğu-potansiyel grafiği, mavi 3. gün, kırmızı 5.gün, yeşil 8. gün, lacivert 11. gün, kırmızı 13. gün.....	40
Şekil 4.11. Katkısız Ce/Ti/Zr oksit filminin 200 nm ölçekte SEM görüntüleri ...	42
Şekil 4.12. Katkısız Ce/Ti/Zr oksit filminin 1 µm ölçekte SEM görüntüleri.....	43
Şekil 4.13. Lityum katkılı Ce/Ti/Zr oksit filminin 200 nm ölçekte SEM görüntüleri.....	44

ŞEKİLLER DİZİNİ DEVAM

Sayfa

Şekil 4.14. Lityum katkılı Ce/Ti/Zr oksit filminin 1 µm ölçekte SEM görüntüleri	45
Şekil 4.15. Lityum katkılı Ce/Ti/Zr oksit filminin EDX sonuçları.....	46
Şekil 4.16. Katkısız Ce/Ti/Zr oksit filminin EDX sonuçları.....	46

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

IS	İyon depolama tabakası
EC	Elektrokromik tabaka
ΔH_f°	Oluşum entalpisi
ΔG_f°	Gibbs Serbest Enerji
S°	Entropi
E_g	Yasak enerji aralığı (Band boşluk enerjisi)
CSD	Kimyasal çözelti depolama yöntemi
MOD	Metal-organik ayrıştırma
İTO	İndium kalay oksit
UV/VIS	Ultraviyole-görünür bölge
d	Film kalınlığı
I_o	Gelen ışın şiddeti
I_t	Soğurulmadan çıkan ışın şiddeti
α	Soğurma katsayısı
T	Geçirgenlik
h	Planck Sabiti
v	Frekans
λ	Dalgaboyu
SEM	Taramalı elektron mikroskopu
XRD	X-Işını Difraksiyon spektroskopisi
XRF	X-Işını ışınım spektroskopisi
TG /DTA	Termal analiz cihazı
TGA	Termal gravimetrik analiz
DTA	Diferansiyel termal analiz
Dr TGA	Termal gravimetrik analizin birinci türevi
CV	Döngüsel voltametri
Q_t	Toplam yük yoğunluğu
Q_a	Anodik yük yoğunluğu
Q_a/Q_c	Anodik katodik yük yoğunluğu oranı
PC	Propilen karbonat
C3	Sol'ün 3. gününde kaplanan Ce/Ti/Zr oksit ince filmi
C5	Sol'ün 5. gününde kaplanan Ce/Ti/Zr oksit ince filmi
C8	Sol'ün 8. gününde kaplanan Ce/Ti/Zr oksit ince filmi
C11	Sol'ün 11. gününde kaplanan Ce/Ti/Zr oksit ince filmi
C13	Sol'ün 13. gününde kaplanan Ce/Ti/Zr oksit ince filmi
L3	Li katkılı sol'ün 3. gününde kaplanan Li katkılı Ce/Ti/Zr oksit ince filmi
L5	Li katkılı sol'ün 5. gününde kaplanan Li katkılı Ce/Ti/Zr oksit ince filmi
L8	Li katkılı sol'ün 8. gününde kaplanan Li katkılı Ce/Ti/Zr oksit ince filmi
L11	Li katkılı sol'ün 11. gününde kaplanan Li katkılı Ce/Ti/Zr oksit ince filmi
L13	Li katkılı sol'ün 13. gününde kaplanan Li katkılı Ce/Ti/Zr oksit ince filmi

C _g	Sol'ün güneşte kırmızıdan sarıya döndüğü zaman kaplanan Ce/Ti/Zr oksit ince filmi
C _{g1}	Sol'ün güneşte sarardıktan 1 saat sonra kaplanan Ce/Ti/Zr oksit ince filmi
C _{g2}	Sol'ün güneşte sarardıktan 2 saat sonra kaplanan Ce/Ti/Zr oksit ince filmi
C _{g3}	Sol'ün güneşte sarardıktan 3 saat sonra kaplanan Ce/Ti/Zr oksit ince filmi
C _{g4}	Sol'ün güneşte sarardıktan 4 saat sonra kaplanan Ce/Ti/Zr oksit ince filmi
C _{g5}	Sol'ün güneşte sarardıktan 5 saat sonra kaplanan Ce/Ti/Zr oksit ince filmi
EDX	Enerji dağılımlı x-ışınları floresans spektrometresi
V	Birim hücre hacmi
Z	Birim hücre başına formül sayısı

1. GİRİŞ

Transistörün keşfi ile başlayan elektronik çağının hızla ilerlemesinde ve hayatımızı kolaylaştıran elektronik cihazların bu kadar ucuza elde edilebilmesinde ince film teknolojisinin çok büyük katkısı vardır. Küçük hacimlerde karmaşık özellikli cihazların tasarlanabilmesinin yanı sıra, yüksek hızda çalışabilen ve düşük güç sarfiyatı olan cihazlar da tasarlanabilmektedir.

Uygulanan bir dış potansiyel altında optik geçirgenliklerini değiştiren ve uygulanan potansiyelin işareti değiştirildiğinde tekrar önceki geçirgenlik değerine dönen cihazlara elektrokromik cihazlar denilmektedir. Elektrokromik sistemlerin en çok arzulanan uygulama alanlarından bir tanesi de akıllı camlardır. Akıllı camlarla, kapalı mekanlarda ısı ve ışık düzenlemesi açısından yüksek oranda enerji tasarrufu sağlanabilmektedir. Akıllı camlar gerek ekonomik gerekse bazı teknik sorunlardan dolayı henüz yaygın kullanım oranına erişememiştir. Araba aynalarında ve otomatik olarak koyulaşan algılayıcı kontrollü cihazlarda elektrokromik sistemler kullanılmaktadır.

Elektrokromik cihazlara ticari ve teknolojik ilgi giderek büyümektedir [1–3]. Karşıt elektrot (IS tabakası) elektrokromik tabakaya (EC) yani çalışma elektroduna yük aktarımı ve ayrıca yük dengesini sağlamaktadır. Bir Karşıt elektrot uygulanan potansiyel ve sıcaklık aralığında yük yoğunluğunu koruyabilmelidir. Elektrokromik cihazlarında karşıt elektrot önemli olmasına rağmen, elektrokromik filme oranla gelişimi yavaştır [4]. Karşıt elektrot (IS, İyon depolama tabakası) iki kategoriye ayrılır: Lityumun giriş çıkış sürecinde renklenme gösteren, ki buna *aktif* karşıt elektrot denilmektedir. Diğeri ise elektrokromik aletlerde renklenme göstermeyen *pasif* karşıt elektrottur [5]. Genellikle elektrokromik aletlerde pasif karşıt elektrot tercih edilmektedir; çünkü karşıt elektrotta renklenme elektrokromik tabakadaki (EC) renklenmeyi bozabilmektedir. Lityumun giriş çıkış sürecinin hızlı olabilmesi için anodik ve katodik yük oranının değeri bire yakın olmalıdır. Yük kapasitesi yüksek olmalı; elektrotlardaki tepkimelerin tersinir olması gerekmektedir.

İnce film kaplama için birçok yöntem vardır; ancak karşıt elektrot hazırlarken genellikle sol-jel yöntemi tercih edilmektedir; çünkü elektrotların yüzeyi homojen olmalıdır.

Bu çalışmada sol-jel daldırma ile kaplama yöntemi tercih edildi. Bu yöntem, camın sıvı çözeltiden belirli bir hızda yukarı çekilmesi prensibine dayanır. Daldırmanın ardından yürütülen ısı işlem sırasında çözücü buharlaştırılır ve camın yüzeyinde geriye katı bir film tabakası kalır. Kaplama jel'inin oluşabilmesi sıcaklığa, çözücüye ve katalizöre bağlıdır. Filmlerin kalınlığı, cam örneğin çözeltiden yukarı çekilme hızına, çözeltinin viskozitesine ve derişimine bağlıdır. Daldırarak sol-jel kaplama yöntemi, kimyasal buhar ve püskürtme yöntemlerine göre çok daha ekonomiktir ve bu yöntemin avantajlarından biri de, çok bileşenli sistemlerde kimyasal homojenliği artırması olarak belirtilebilir. Bu yöntemin diğer yöntemlere göre en büyük avantajı ise ince filmin mikro yapısına uyumlu en iyi yöntem olmasıdır. Ayrıca sistemde, kaplanan filmin mikro yapısı ve çözeltideki karışım oranları kontrol edilebilmektedir.

Sol-jel yöntemi, geniş yüzeylere az bir maliyetle uygulanabilmesi ve filmin mikro yapısının kolayca kontrol edilebilmesi sebebiyle tercih edilmektedir [3,6]. Sol-jel ile hazırlanan filmlerin mikro yapısını ve optik özelliklerini etkileyen birçok parametre vardır. Bunlardan bazıları şunlardır: Sol'un kimyasal bileşimi ve derişimi, kaplama parametreleri, filmin kalınlığı, kaplama yapılan her kat arasında uygulanan kurutma sıcaklığı, kurutma süresi ve son ısı işlem sıcaklığıdır [7].

CeO₂ görünür bölgede yüksek optiksel geçirgenliğe, kırılma indisine sahiptir ve anodik/katodik yük yoğunluğu yüksektir; fakat uygulanan potansiyele karşı dayanıksız bir film oluşturur, ayrıca tepkime kinetiği çok yavaştır [8]. İyon depolama tabakası kimyasal olarak dayanıklı olmalıdır. Bu yüzden CeO₂ elektrokromik aletler için uygun bir karşıt elektrot değildir. CeO₂'nin dayanıklılığını arttırmak için ve tepkime kinetiğini arttırmak için birçok çalışma yapıldı, CeO₂-TiO₂, CeO₂-SnO₂, CeO₂-ZrO₂ [9-12].

Ti, Sn, Si, Zr elementlerinin iyonik çapları küçüktür ve böylece lityumun gidiş yolu kısalmış ve tepkime kinetiği geliştirilebilir. CeO₂-TiO₂ filminde yük kapasitesinin düştüğü belirtilmektedir [13]. CeO₂-SiO₂ filminin iyon depolama kapasitesi dikkate değerdir ama elektrokimyasal kararlılığı çok iyi değildir [14]. CeO₂-SnO₂ filminin optiksel yanıtı ve yük değişimi CeO₂ filmini geliştirmeye iyi bir adaydır ama uzun süre kullanılırsa bozulmaktadır [15,16]. CeO₂-ZrO₂ ince filminin diğer filmlerden elektrokimyasal olarak daha kararlı olduğu bulunmuştur [17]. Birçok çalışmada CeO₂-ZrO₂ ince filminin elektrokromik aletlerde iyon depolama tabakası olarak ve yakıt hücrelerinde, bataryalarda katodik elektrot olarak kullanılabileceği gösterilmiştir [18, 19]. Veszelei ve ark. magnetik püskürtme yoluyla CeO₂-ZrO₂ filmini hazırlamışlar ve 0,5µm kalınlığındaki saydam bir filmin yük yoğunluğunun yüksek olduğunu belirlemişlerdir (13,4 mC/cm²) [20]. Diğer filmler gösteriyor ki bunların optik ve elektrokimyasal özellikleri iyidir [21].

Ce/Ti/Zr oksit filmlerinin iyon depolama kapasiteleri ve uygulanan potansiyele karşı dayanıklılığı incelenmiş ve 200 çevrime kadar difüzyona bağlı olarak yük yoğunluğunda düzenli olarak artış tespit edildi. Ayrıca 200-2000 çevrim arasında yük yoğunluğunun sabit kaldığı belirlendi. Lityum katılanmasıyla anodik ve katodik iyileşme saptandı [22]. Diğer bir çalışmada yüzey pürüzlülüğü azaldıkça anodik ve katodik yük oranının arttığı ve bire yaklaştığı bulunmuş ve film kalınlığı artışı ile toplam yük kapasitesinin de arttığı görülmüştür. Ti/Zr mol oranı değiştikçe filmin özellikleri değişmektedir [23]. Filmin elektrokimyasal ve optiksel özellikleri filmin ısıtma sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişmektedir. Hazırlanan aynı özellikte filmler 100 °C, 300 °C ve 500 °C 1saat süreyle ısıtılma sokulmuş ve 500 °C'de optiksel ve elektrokimyasal iyileşme gözlemlenmiştir [24]. Filmin ZrO₂ artışı ile kristalinliği ve kırılma indisi artmaktadır. TiO₂ oranının artışı ile amorf karakteri artmaktadır. Ce/Ti/Zr oksit filmleri genellikle amorf bir yapıya sahiptir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Avellaneda ve ark. tarafından yapılan çalışmada, saydam CeO_2 ince filmi sol-jel yöntemi ile hazırlandı ve elektrokromik aletlerde iyon depolama tabakası olarak kullanılmış ve $\text{CeO}_2/\text{LiClO}_4$ sisteminin elektrokimyasal olarak tersinir olduğu gösterildi [4].

Berton ve ark tarafından yapılan bir çalışmada, karşıt elektrot tabakası olarak $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ ince filmi elektrokromik aletlerde kullanıldı. Film, sol-jel daldırma ile kaplama yöntemiyle hazırlandı. CeO_2 içerisine eklenen silisyum miktarının artışına bağlı olarak iyon depolama kapasitesinde bir artış gözlenmiştir. Geçirgenliği %80 olan filmin, elektrokromik aletlerde karşıt elektrot olarak iyi bir kapasitede kullanılabileceği belirtilmektedir [25].

Birçok bilim insanı, $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ filmlerinin akıllı camlarda karşıt elektrot olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir. Mükemmel iletim ve dayanıklılığa sahip şeffaf filmler elde edildi. Artan TiO_2 oranı ile elektrokromik özelliklerinde iyileşmeler olmuş ve yüzey pürüzlülüğü azaldı. CeO_2 filmi nano kristalin yapı oluştururken TiO_2 eklenmesi ile yapı amorflaşmaktadır [26-30]. Ghodsi ve ark. tarafından yapılan çalışmada, optik özelliklerinin zamanla değişimi incelenmiştir. Paketleme yoğunluğu ilk hafta gözle görülebilir şekilde değişmiştir. Buna bağlı olarak kırılma indisi ve sönüm katsayısında altıncı haftaya kadar düşüş gözlemlendi [31].

ZrO_2 filmi mükemmel özelliklerinden dolayı geniş kullanım alanlarına sahiptir. ZrO_2 filmi yüksek kırılma indisine sahiptir. ZrO_2 dielektrik filmlerde, katı elektrolit materyali, süper iletkenlerde tampon tabaka, koruma filmi, bağ tabakası ve termal tabaka olarak kullanılabilir. Karşıt elektrot olarak kullanıma uygun bir filmidir. Filmin maksimum geçirgenliği %93'tür [32, 33].

Bhosale ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada, püskürtme ile depolama yöntemi seçilmiş başlangıç maddeleri seryum nitrat hekza hidrat ve zirkonyum nitrat bileşikleri kullanılarak ~543–598 nm kalınlığında saydam $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ince filmi

hazırlandı. ZrO_2 'in kristallenmeyi arttırdığı gözlenmiştir. Filmlerin geçirgenliği çok yüksektir ($T \sim 92\%$). 584 nm kalınlığındaki hacimce %5 Zr içeren CeO_2-ZrO_2 ince filmi en yüksek iyon depolama kapasitesine ve elektrokromik kararlılığa sahip olarak ölçülmüştür. Elektrokromik aletlerde CeO_2-ZrO_2 ince filminin optikçe pasif karşı elektrot olarak kullanılabilmesi gösterildi [34].

Tan ve ark. tarafından yapılan çalışmada, iyonik iletkenlik ve duyarlılıklı Ce^{4+} katkılı zirkonyum ince film serisi sol-jel yöntemi ile hazırlandı. Filmin iletkenliğinin katılanan iyon ve onun derişimine bağlı olduğu gösterildi. ZrO_2 (Ce^{4+}) ince film serisinin çok iyi bir iyonik iletken olduğu belirtildi [35].

Luo ve ark. tarafından yapılan çalışmada, sol-jel yöntemi ile Ce-Zr oksit filmi hazırlandı. Saydam Ce-Zr oksit filmlerinin elektrokromik aletlerde karşı elektrot olarak kullanılabilmesi gösterildi [36].

Ghods ve ark. tarafından yapılan çalışmada, sol-jel daldırma ile kaplama yöntemiyle çeşitli Ce:Ti:Zr oranlarında Ce/Ti/Zr ince filmleri hazırlandı. Yüksek yük kapasitesi nedeniyle elektrokromik aletlerde iyi bir karşı elektrot olarak kullanılabilmesi gösterilmiştir [23]. Ayrıca başka çalışmalarda $CeO_2-TiO_2-ZrO_2$ ince filminin ısı davranışları incelenmiş ve yük kapasitesinin 500 °C'de en yüksek olduğunu tespit edildi [24].

Avellaneda ve ark. tarafından yapılan çalışmada, %23 mol Ce, %45 mol Ti ve %32 mol Zr ile $CeO_2-TiO_2-ZrO_2$ ince filmi sol-jel yöntemiyle elde edildi. Sol, $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$, $Ti(OPr^i)_4$ and $Zr(OPr^i)_4$ karışımında hazırlandı. $CeO_2-TiO_2-ZrO_2$ sol jel filmine lityum eklenmesinin giriş çıkış sürecini geliştirdiği gözlenmiştir. 100 nm kalınlığındaki, tek kat film için yük yoğunluğu 6 mC/cm² olduğu ve değerinin 2000 çevrimde değişmeden kaldığı belirlenmiştir. Lityum eklenmesi elektrokimyasal tersinirliği arttırdı. Filmin elektrokromik aletler için karşı elektrot olarak kullanılabilmesi gösterildi [22].

2.1. FİLMİ OLUŞTURAN OKSİTLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ

2.1.1. TiO₂ Kristal Yapısı, Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

TiO₂ amorf ve üç farklı kristal yapıda bulunabilir; rutil, anatas, brookit [37]. Literatürde şimdiye kadar rutil, anatas ve amorf yapılar ayrıntılı olarak incelendi [38]. Ayrıca titan dioksitin kırılma indisi de yüksektir (626 nm'de $n = 2$) [41].

Çizelge 2.1. TiO₂'nin yapı parametreleri (39)

Mineral	Rutil*	Anatas*	Brookit*
Kristal Sistemi	Tetragonal	Tetragonal	Ortorombik
Örgü sabitleri (Å)	a= 4,5936, c=2,9587	a=3,784, c=9,515	a=9,184, b=5,447, c=5,145
Z	2	4	8
V ((Å) ³)	31,216	34,061	32,172
Yoğunluk (g/ml)	4,13	3,79	3,99
Ti-O bağ uzunluğu (Å)	1,949 (4 x) 1,980(2 x)	1,937 (4 tane) , 1,965(2tane)	1,87 ~2,04
O-Ti-O bağ açısı	81,2°; 90,0°	77,7°; 92,6°	77,0° ~105°

Çizelge 2.2. TiO₂'nin farklı yapıları için entropi, entalpi ve Eg değerleri [40]

298,15 K (25 °C)	Rutil	Anatas
ΔH_f° (kcal.mol ⁻¹)	225,8	224,6
ΔG_f° (kcal.mol ⁻¹)	212,6	211,4
S° (cal/deg.mol)	12,03	11,93
Eg (eV)	3,3	3,1

Bu iki kristal yapının örgüleri arasındaki farklılıklar kütle yoğunluğunu, elektronik bant yapısını ve dolayısıyla da kimyasal ve fiziksel özelliklerini değiştirir (Çizelge 2.2).

2.1.2. TiO_2 'in Kullanım Alanları

Titanyum dioksit $1850^\circ C$ gibi çok yüksek bir erime sıcaklığına sahip olduğu için optik kaplama malzemesi olarak kullanılır. Fotokatalizör (photocatalysis) olarak kullanılan TiO_2 ayrıca sıvıların ve havanın temizlenmesinde de büyük bir öneme sahiptir. Ayrıca bakteri, virüs gibi mikro organizmaları yok etmekte ve sudan hidrojeni ayrıştırmakta da kullanılmaktadır [42].

2.1.3. Zirkon'un (ZrO_2) Kristal Yapısı, Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Zirkonyum dioksit, zirkonyumun $1727^\circ C$ 'nin altındaki sıcaklıklarda kimyasal olarak kararlı olan tek oksitidir. Daha yüksek sıcaklıklarda ZrO_2 'in bir kısmı ZrO 'e dönüşür ve oksijen açığa çıkarır. ZrO_2 yüksek erime noktasına ($2680 \pm 15^\circ C$), yüksek kırılma indisine, düşük termal iletkenliğe, yüksek elektriksel dirence ve yüksek sıcaklıkta iyonik iletkenliğe sahip olan bir bileşiktir. Zirkon, monoklinik, tetragonal ve kübik olmak üzere üç farklı kristal yapıda bulunmaktadır. Zirkon'un oda sıcaklığındaki kristal yapısı monoklindir ve bu faz $1170^\circ C$ 'ye kadar kararlıdır. $2370^\circ C$ 'ye kadar tetragonal faz kararlıdır, bu sıcaklıkta kübik yapıya dönüşüm gözlenir ve erime sıcaklığı olan $2680^\circ C$ 'a kadar kübik faz kararlıdır. Asidik kimyasal maddelere ve cürufa karşı direnci yüksektir [43].

2.1.4. Zirkon'un (ZrO_2) Kullanım Alanları

Zirkonyum metali korozyona dayanıklılığı ve nötron soğurma özelliğinin az olması nedeniyle nükleer reaktörlerin yapı malzemesi olarak, erime noktasının yüksek olması nedeniyle askeriyede, ateşe dayanıklı malzemelerin yapımında, cam ve seramik endüstrisinde, düşük sıcaklıklarda süperiletken özelliği nedeniyle

zirkonyum-niobyum alaşımları süperiletken mknatısların yapımında, korozyona dayanıklılığı nedeniyle birçok aletin yapımında kullanılmaktadır [44].

2.1.5. CeO₂'in Kristal Yapısı, Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Ceryum oksitin kübik florit (CeO₂) [45,46] ve hegzagonal (Ce₂O₃) yapıları bulunmaktadır ve her iki form da görünür bölgede saydamdır ve UV bölgede yüksek soğurmaya sahiptir. Uzay grubu Fm3m olan florit yapılı seryum dioksitte oksijenlerin koordinasyon sayısı dört ve seryumların koordinasyon sayısı ise sekizdir.

2.1.6. CeO₂'in Kullanım Alanları

CeO₂'in birçok uygulama alanı mevcuttur, örneğin katalizörlerde, yakıt hücrelerinde, lüminesans maddelerde, seramiklerde kullanılırlar [47]. Bu kullanımlar seryumun yüksek sıcaklığa dayanıklılığına ve onun Ce(III)/Ce(IV) redoks potansiyeline dayanmaktadır. Ayrıca yasak enerji aralığının 3,2-3,6 eV arasında ve dielektrik sabitinin de yüksek olması gibi ilginç fiziksel özellikleri nedeniyle optoelektronik aletlerde kullanılmaktadır. Kimyasal kararlılığından dolayı ara yüzeylerde tampon tabaka olarak kullanılmaktadır [48]. Görünür bölgede yüksek ışık geçirgenliğine ve büyük yük yoğunluğuna (~20,6 mCcm⁻²) sahip olduğu için elektrokromik aletlerde karşıt elektrot olarak kullanılmaktadır [8, 49].

2.2. ELEKTROKROMİK CİHAZLAR

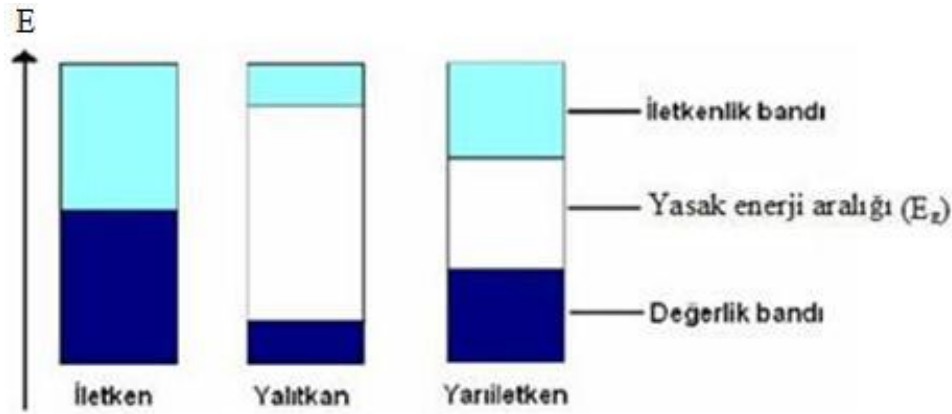
Uygulanan bir dış potansiyel altında optik geçirgenliklerini değiştiren ve uygulanan potansiyelin işareti değiştirildiğinde tekrar önceki geçirgenlik değerine dönen cihazlara elektrokromik cihazlar denilmektedir [1].

Elektrokromizm, elektrokimyasal tepkimelerin (yükseltgenme ve indirgenme) neden olduğu iki yapı arasındaki, A ve B, soğurma spektrumunun tersinir olarak

değişimidir. Bu kromizm çeşidi, kromizmin en önemli ticari kullanım alanını oluşturur. Elektrokromik maddeler 1968 yılından beri bilinmektedir. Bunlar, metal oksit filmleri, moleküler boyalar ve polimer davranışlı olanlardır. Bu sistemlerin bazıları tamamen çözelti (sulu) halinde iken, bazı elektrokromlar çözelti katı karışımı halinde ve çoğu elektrokromlar da tamamen katı sistemlerdir. Bu sistemler potansiyel olarak akıllı yansıtıcılarda ve pencerelerde, aktif optik filtrelerde, ışık gösterilerinde ve bilgisayar veri depolama aygıtlarında kullanılmaktadır [50].

2.3. YARIİLETKENLERVE GENEL ÖZELLİKLERİ

Maddeler elektrik iletimlerine göre üç grupta incelenir, yalıtkanlar özdirençleri çok yüksek ($>10^{10} \Omega\text{-cm}$), metallerin özdirençleri çok düşük ($10^{-4}\text{-}10^{-6} \Omega\text{-cm}$) ve yarıiletkenler özdirençleri ($10^{-4} -10^{10} \Omega\text{-cm}$) ise metallerle yalıtkanlar arasındadır. Yarıiletkenlerin özdirençleri; sıcaklık, optiksel uyarma ve içerisine yerleştirilen katkı maddesi ile büyük ölçüde değiştirilebilir. Elektriksel özelliklerindeki bu çeşitlilik ve değişim elektronik aygıt tasarlanmasında yarıiletkenleri önemli yapmıştır [51].



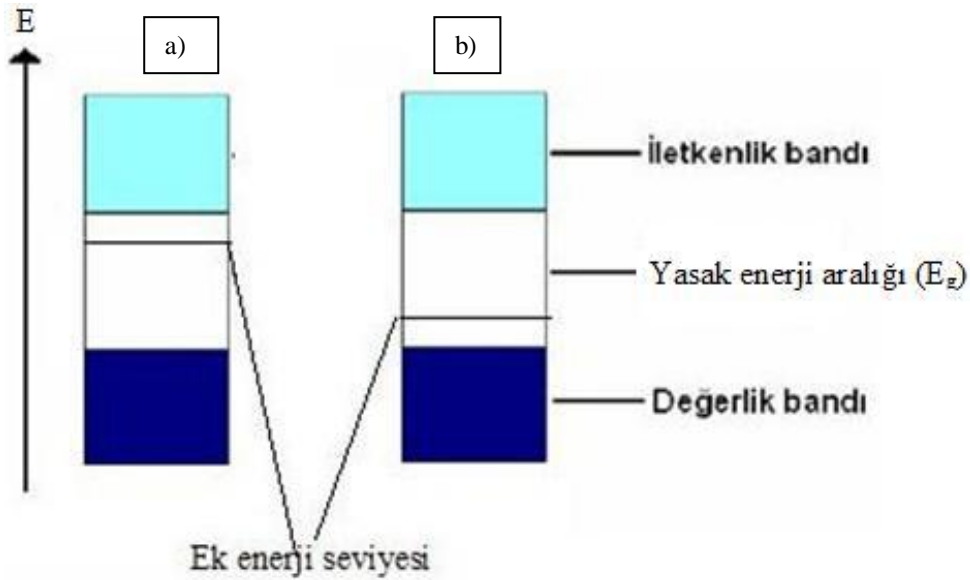
Şekil 2.1. İletken, yalıtkan ve yarıiletkene ait band enerji seviyeleri [42]

Saflık derecesi yüksek bir yarıiletkende mutlak sıfır sıcaklığında iletkenlik bandı tamamen boş olup, değerlik bandından E_g kadar bir enerji ile ayrılır. Yarıiletkenlerde enerji bant aralığı 1 eV ile 3.5 eV arasında değişmektedir.

Yarıiletkenlerde değerlik bandındaki elektronlar ısı, ışık, gerilim gibi uyarılmalarla iletkenlik bandına geçerler. Elektronun geçişi ile değerlik bandında elektron boşluğu (deşik) meydana gelir. Bir dış elektrik ya da manyetik alan uygulandığında bu boşluklar pozitif yük gibi davranırlar. Bir yarıiletkende elektrik akımı, iletkenlik bandındaki elektronların hareketi ile değerlik bandındaki boşlukların hareketlerinin toplamı olarak kabul edilir.

Saf olmayan yarıiletkenler n-tipi ve p-tipi yarıiletken olmak üzere ikiye ayrılırlar:

2.3.1. n-tipi Yarıiletkenler



Şekil 2.2. a) n-tipi yarıiletken ve b) p-tipi yarıiletken ait band enerji seviyeleri

Silisyum ve germanyum gibi periyodik cetvelin IVA grubunda yer alan elementer yarıiletkenlerdir ve atom başına dört değerlik elektronları vardır. Periyodik cetvelin beş değerlik elektronlu 5A grubu elementlerinden biri (N, P, As, Sb, Bi) bu yarıiletken malzemelere katıldığında komşu atomlarla kovalent bağ oluşumu sırasında bağ yapamayan fazlalık bir elektron atoma zayıfça bağlanır. Bu atomlar Şekil 2.2.a'da görüleceği üzere, yasak enerji aralığında iletkenlik bandının altında, yeni bir enerji seviyesi meydana getirirler. Bu oluşan enerji seviyesindeki elektronlar çok

küçük bir enerjiyle uyarılarak iletim bandına geçerler. Yani iletim bandında serbest elektronlar meydana gelirken değerlik bandında boşluklar meydana gelmez. Bu yüzden iletim bandındaki elektron yoğunluğu değerlik bandındaki boşluk yoğunluğundan daha fazladır. Bu tip yarıiletkenlere n-tipi yarıiletken denir.

2.3.2. p-tipi Yarıiletkenler

IVA grubu elementi olan silisyum ve germanyum elementine IIIA grubu elementlerinden biri (B, Al, Ga, In, Tl) katkılanırsa komşu atomlarla kovalent bağ oluşumu sırasında Si ya da Ge elementinin bir elektronu bağ yapamayacaktır. Bu da atoma bağlı bir boşluk olarak kabul edilir. Bu boşluklar Şekil 2.2.b'de görüleceği üzere, değerlik bandının hemen üstünde bir enerji seviyesi oluştururlar. Değerlik bandında ki uyarılmış elektronlar bu enerji seviyesindeki boşluklara yerleşirler. Böylece değerlik bandında boşluklar meydana gelirken iletim bandında serbest elektron meydana gelmez. Yani değerlik bandındaki boşluk yoğunluğu iletim bandındaki elektron yoğunluğundan fazla olur. Bu tip yarıiletkenlere ise p-tipi yarıiletkenler adı verilir [52].

2.4. İNCE FİLM HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ

2.4.1. Kimyasal Çözelti Depolama (CSD) Yöntemleri

Bunlar MOD; Hibrit; Diol ve Süspansiyon; Nitrat, Sitrata ve Pechini; Sol-Jel yöntemleridir. Bunlar içinde en fazla kullanılanlar MOD, Hibrit ve Sol-Jel yöntemleridir. Bu yöntemlerin genel ilkesi, önce gerekli katyon türünün homojen bir çözeltisini hazırlamak, sonra bunları uygun bir yüzeye film olarak kaplamaktır.

Bu yöntemlerle ince film üretimi dört ana basamaktan meydana gelir. Bunlar:

- (i) Kaplama çözeltisinin hazırlanması,
- (ii) Döndürme, püskürtme veya daldırma tekniklerinden birisiyle kaplama;

- (iii) Düşük sıcaklıkta kurutma, organiklerin pirolizlenmesi (300-400 °C) ve amorf bir filmin oluşturulması
- (iv) Uygun yüksek bir sıcaklıkta yoğunlaştırma ve kristallendirme (600-1100 °C) işlemleridir.

Yukarıda sayılan yöntemlerde birinci (i) adım hariç diğer adımlar tüm yöntemlerde aynıdır. Elektronik yapı elemanlarında hemen yalnızca spin kaplama tekniği tercih edilmektedir. Başlangıç reaktifinin seçimi, bu reaktiflerin çözünürlüğü ve reaktiflik derecesine göre belirlenir.

2.4.1.1. Kaplama Çözeltilerinin Hazırlanması

MOD Çözeltisinin Hazırlanması

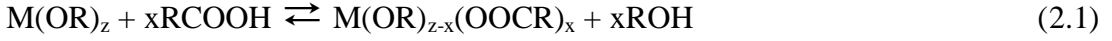
Bu yöntemde büyük karboksilat veya β -diketonat bileşikleri şelat yapıcı ve ksilen de çözücü olarak tercih edilir. Başlangıç bileşikleri suya karşı duyarsız olduğu için onlar sol-jel kimyasında oligomerizasyon göstermez. MOD süreci yalındır, birkaç sınırlamaya sahiptir.

Bu sınırlamaların ilki, başlangıç maddeleri büyük olursa, filmlerin kurutulması sırasında ayrışan bu gruplar filmlerde çatlamalara yol açabilmektedir. Bunun için çözelti derişimin ayarlanması ve ısı işlemler dikkatle seçilip yürütülmelidir.

Sınırlamanın ikincisi ise, başlangıç maddelerinin reaktifliklerinin düşük olmasıdır; çünkü düşük reaktiflikler tepkimenin esnekliğini kısıtlamaktadır. MOD tekniğinde büyük karboksilat bileşikleri hala geniş olarak uygulama bulmaktadır.

Hibrit Yöntemi

Bu yöntemde başlangıç maddesi olarak alkoksitler ve karboksilik asitler kullanılır. Bunlar birbiriyle tepkitilerek oligomer veya kısa polimerler oluşturulur.



Hibrit yöntemi bazen şelat olarak da adlandırılır; çünkü karboksilik asit iki dişli ligant olarak metal iyonunu koordine eder ve sık sık köprü ligant olarak çok çekirdekli kompleks oligomerlerinin oluşmasını sağlar. Bu yöntem hızlı ve basittir. Buradaki tepkimeler sırası ile şelatlaşma, esterleşme, hidroliz ve polimerizasyon sırasında yürür. Sol jel yöntemine göre bu teknikte tepkime sürecinde çökme ihtimali daha yüksektir.

Diol ve Süspansiyon Yöntemi

Yaygın olarak kullanılmasa da bu yöntemle 1,3-propandiol gibi diollerle metallerin şelatları hazırlanır. Genel olarak bu yöntemlerle hazırlanan filmler diğerlerine göre daha kalındır.

Nitrat, Sitrat ve Pechini Yöntemi

Pechini yönteminde metal nitratları suda çözünür ve metal katyonunu koordine etmesi için ortama sitrik asit eklenir ve sonuç olarak polibazik asit oluşur; sonra polihidroksi alkol (genel olarak etilen glikol) eklenerek organik ester bileşikleri oluşturulur ve kaplama yapılır.

Sitrat yöntemi pechini yöntemine benzemektedir. Önce metal nitrat suda çözülür ve üzerine sitrik asit eklenir ve organik içeriği pechini yönteminden daha düşüktür.

Nitrat yönteminde nitratlar suda veya alkolde çözülür [53].

2.5. SOL-JEL YÖNTEMİ

2.5.1. Kolloidal Sistemler

Sulu şeker ya da tuzların gerçek bir çözeltilerinde çözünen partiküller bağımsız moleküller ya da iyonlar halindedir. Diğer taraftan, süspansiyon adı verilen heterojen sıvı-katı karışımlarındaki partiküller gözle ya da en azından ışıklı mikroskopla görülebilecek büyüklüktedir. İki uç hal olarak kabul edilen çözelti ve süspansiyonlar arasında kolloidal sistemler yer almaktadır. 5-200 nm arası parçacıklar kolloidal sistem olarak kabul edilir. Kolloidal partiküller elektron mikroskobu ile görülebilmektedir. Kolloidal sistemlerin kendilerine özgü özellikleri partiküllerdeki yüzey alanı/hacim oranının çok büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Çözeltiye benzerliklerinden dolayı sıvı faz içerisinde dağılarak hazırlanan kolloidal sistemlere sol adı verilmektedir.

Soller iki gruba ayrılmaktadır:

2.5.1.1. Liyofobik Soller

İçinde dağıldıkları sıvıyla etkileşmeyen katı partikülleri içeren sistemlerdir. Dağıtıcı faz su ise hidrofobik soller denilmektedir. Dağıtıcı sıvıyı iten partiküllere sahip sollerin kararlılıkları oldukça azdır.

2.5.1.2. Liyofilik Soller

İçinde dağıldıkları sıvıyla çok etkileşen katı partikülleri içeren sistemlerdir. Dağıtıcı faz su ise hidrofilik sol denilmektedir. Belli koşullarda liyofilik soller içindeki tüm çözücüye içine alarak yumuşak katı özellikli jellere dönüşmektedir [54].

2.5.2. Sol-Jel Yöntemi

Günümüzde bu teknik ile elementlerin alkoksit veya tuzları kullanılarak toz malzeme, cam, seramik, fiber glass elde etmek ve kaplanılmak istenen çeşitli malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır.

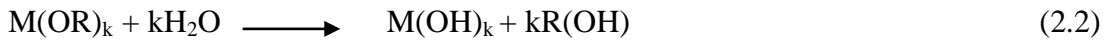
Sol, çok küçük katı parçacıkların sıvı içerisinde asılı kalarak homojen bir dağılım gösterdiği katı-sıvı denge durumudur. Sıvı içerisindeki parçacıkların boyutu 1 mikrometreden daha küçüktür.

Jel, yüksek yoğunlukta sıvı bileşen ve katı bileşenlerin dağılmasıyla oluşur. Bütün sollar jel olmayabilir. Jelin oluşabilmesi için çözücü molekülleri ile çözünen parçacıklar arasında bağ oluşmalıdır.

2.5.2.1. Alkoksit Yöntemi

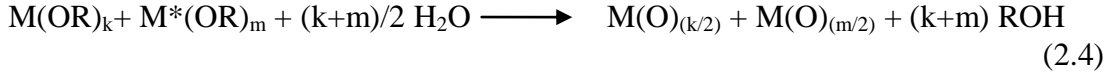
Metal alkoksit olarak adlandırılan bileşikler $M(OR)_k$ kimyasal formülü ile ifade edilirler. Bunlar sol-jel çözeltisini hazırlamak için iyi başlangıç maddeleridir. Kimyasal formülde M, metal; R, alkil grubunu (CH_3 ; metil, CH_3CH_2 ; etil, C_3H_7 v.b) ve k, metal atomun yükseltgenme sayısını simgelemektedir. Metal-oksit-metal bağı, alkoksitin sırayla hidroliz ve kondensasyon tepkimesine uğraması ile gerçekleşmektedir. Alkoksitlerin hidroliz tepkimesi hazırlanan çözeltiye asit veya baz eklenmesiyle gerçekleşmektedir. pH küçüldükçe polimer dizilimleri arasındaki çapraz bağların sayısı da artar.

Hidroliz tepkimeleri genel olarak;



Eşitlikleriyle ifade edilir.

Bu arada oluşan yan ürün alifatik (düz zincir) alkoldür ve kimyasal metotlarla ortamdan uzaklaştırılabilir. Alkoksitler pahalı değil ve saflığı kimyasal metotlarla kolayca arttırılabilir. İki bileşenli bir sistem için hidroliz tepkimesi aşağıdaki gibidir.



Hidroliz tepkimesinden (2.5) sonra metal hidroksit ile metal alkoksit veya metal hidroksit kondensasyon (2.6, 2.7) tepkimesi verir ve böylece polimerleşme tepkimesi meydana gelir. Kondensasyon, sol oluşumundan jelleşmeye ve katılaşmaya kadar gidebilir.



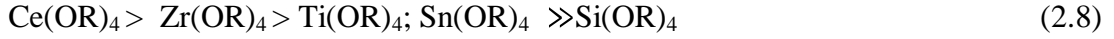
Homojen saf bir ürünün elde edilmesi için tepkime hızının kontrol edilmesine ve derişime bağlıdır. Özellikle ürün hidroliz basamağında iken tepkime hızında meydana gelen ufak bir değişim homojenliğin bozulmasına neden olur.

Hidroliz hızının değişmemesi için;

- Alkoksit çözeltisi uygun bir çözücü içinde hazırlanır ve ortamdaki mevcut nem ile jelleşmesi beklenir.
- Asidik ve bazik tepkime hızlandırıcı içeren sulu alkol çözeltisi yavaş yavaş alkoksit çözeltisine eklenir ve sonuçta homojen ürünler elde edilir ve daha sonra viskozite artışı ile birlikte jelleşme görülür.

Genel olarak metal atomunun elektronegativitesinin artması, metal alkoksitin tepkinliğini azaltır. Örneğin silisyum atomunun elektronegativitesinin yüksek olması

sol-jel tepkimesinin yavaş gerçekleşmesine neden olur. Aşağıda (2.8) bazı metal alkoksitlerin tepkinlikleri karşılaştırıldı [55]:



2.5.2.2. Alkoksit Tuz Yöntemi

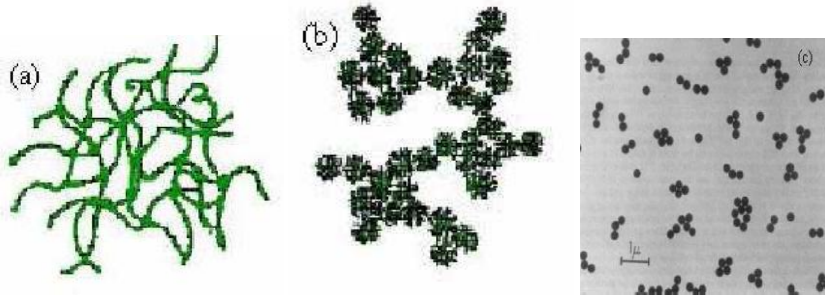
Alkoksit yönteminde ilk olarak hedef alkoksit gruplarının hidrolizinden ve kondensasyonundan M-O-M bağları oluşturulur. Bazı metal oksitlerini elde etmek güç olduğu için bunların tuzlarını tepkimelerde kullanmak daha avantajlıdır. Örneğin 1B ve 2B grubu elementlerinin uçuculuğu azdır ve çözünürlükleri de iyi değildir. Bu nedenle onların tuzları kullanılır ve bu grup elementlerinin metal tuzları ısıtılarak veya oksitlenme yoluyla kolay bir biçimde dönüştüklerin için bu tepkimelerde daha çok tercih edilirler. Organik asit tuzları olarak, asetatlar, nitratlar, formatlar ve sitratlar kullanılır. Nitratlar daha yaygın olarak kullanılır fakat başlangıç maddesi olarak asetatlar daha uygundur. Çünkü asetatlar daha iyi çözünür ve bazik oldukları için jelleşme daha hızlı meydana gelir. Bu yüzden tepkimeyi yavaşlatmak için çözeltiliye asetik asit eklenir. Asetat gruplarının alkoksitlerle tepkimeleri sonucunda alkil asetat "ROAc" oluşmaktadır. Bazik çözeltilerde karboksilik asit esterleri alkil-oksijen bölünme tepkimesi ile hidrolizlenirler. Alkil-oksijen bölünme tepkimesinde tepkimenin hızı, çözeltiliye OH⁻ eklenmesiyle artmaktadır [58].

2.5.3. Sol Oluşumunu Etkileyen Faktörler

2.5.3.1. Katalizör Etkisi

Silisyum alkoksit içeren sol-jel tepkimeleri genellikle tepkime hızını arttırmak amacıyla katalizör varlığında gerçekleştirilir. Katalizör asit veya baz olabilir. Katalizör olarak asit kullanılması halinde, OR grubunun protonlanması sağlanacağından, hidroliz basamağının hızı artacaktır. Baz kullanıldığında ise hidroliz basamağı yavaşlayacaktır. Sonuçta oluşacak ürün de kullanılan katalizöre göre farklı olacaktır. Asit katalizörü kullanıldığında daha düz zincirli bir ağ yapısı (Şekil 2.3-a) elde edilirken, baz katalizörü kullanıldığında yüksek dallanmış bir sahip

(Şekil 2.3-b) ağ yapısı elde edilir. Çok yüksek pH'lara çıkıldığında ise kolloidal (Şekil 2.3-c) silika elde edilir.



Şekil 2.3. (a) Asit katalizörlüğünde, (b) Baz katalizörlüğünde, (c) Yüksek pH'larda elde edilen sol-jel ürünleri [57].

2.5.3.2. Su Etkisi

Sol-jel yönteminde su hem tepkime hızını hem de sonuçta oluşacak ürünü etkiler. Birinci basamakta gerçekleşen hidroliz tepkimesinin hızı, su miktarına birinci dereceden bağlıdır. Ortamdaki su miktarının artması ürünün dallanmış yapıda oluşmasına sağlar.

2.5.3.3. Çözücü Etkisi

Farklı çözücülerin kullanılması etkileşimleri farklılaştıracağından tepkime hızını da etkiler. Aşağıda genel olarak farklı çözücülerin etkileri sıralandı:

- Yüksek hızlar: Polar olmayan aprotik çözücüler (dioksan vb.)
- Orta dereceli hızlar: Polar aprotik çözücüler (DMF, asetonitril vb.)
- Düşük hızlar: Polar protik çözücüler (metanol, formamid vb.) [55-58].

2.5.4. Sol-Jel'in Avantajları ve Dezavantajları

2.5.4.1. Sol-Jel Yönteminin Avantajları

- 1) Kimyasal yönü kontrol edilebilir.
- 2) Ham maddelere kıyasla daha homojen numune elde edilir.
- 3) Nano boyutta tanecik elde edilebilir.
- 4) Üretim için düşük sıcaklıklar yeterlidir.
- 5) İnce film yapımı için uygundur.
- 6) İstenilen yapı ve kalınlık elde edilebilir.
- 7) Daldırma, döndürme, püskürtme ve boyama teknikleriyle film kaplanabilmektedir.
- 8) Diğer kaplama çözeltileri hazırlama yöntemleriyle karşılaştırıldığında daha ucuz bir yöntemdir.

2.5.4.2. Sol-jel Yönteminin Dezavantajları

- 1) Başlangıç maddelerinin maliyeti yüksektir.
- 2) Üretim sırasında büzülme miktarı fazladır.
- 3) Yapıda, ağ yapısına bağlı olarak çatlaklar yer alabilir.
- 4) Yapıda OH (hidroksil) veya organik grupları bulunabilir.
- 5) İşlem süresi uzundur.
- 6) Yapımda kullanılan organik çözeltiler sağlık açısından zararlıdır [59].

2.6. KAPLAMA TEKNİKLERİ

2.6.1. Spin Kaplama Tekniği

Spin kaplamada ince plakaya alttan vakum uygulanır ve çekilir. Plaka 1000-6000 rpm hız ile 10 s'den birkaç dakikaya kadar döndürülür. Yukarıdan çözelti damlatılır ve istenilen yüzey kaplanmış olur. Yüksek hız ve uzun döndürme süresi ile daha ince filmler elde edilir.

2.6.2. Püskürtme ile Kaplama Tekniği

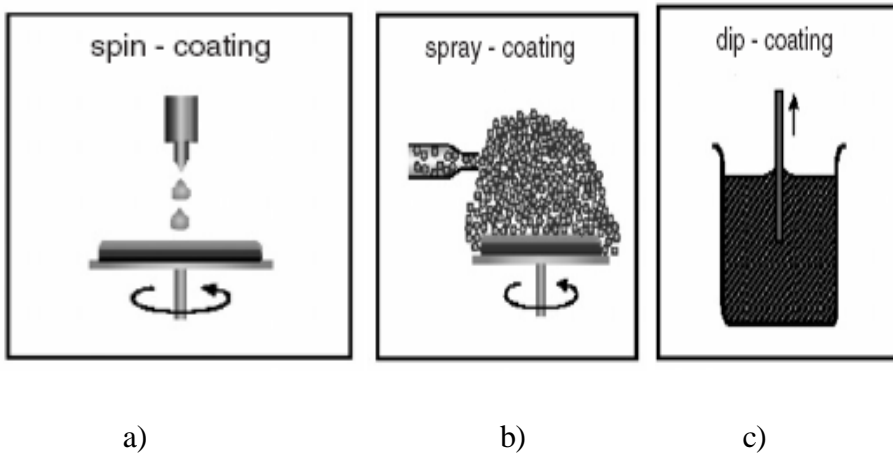
Düzlemsel olmayan yüzeylerde film depolamada avantaj sağlamaktadır. Bu teknik kaplama çözeltisinin aerosol haline dönüşmesine bağlıdır. Spin ve daldırma ile kaplamaya kıyaslandığında çözeltinin viskozitesi daha az olmalıdır. Böylece püskürtme işlemi daha iyi ve küçük damlacıkların oluşumu da daha kolay olmaktadır.

2.6.3. Daldırma ile Kaplama Tekniği

Genel olarak yüzeyin çözelti içersine belli bir hızda daldırılmasını ve çekilmesi ile yürütülür. Daldırma ile kaplamada film kalınlığı, kaplama çözeltisinin viskozitesine ve yüzey gerilimine bağlıdır.

Daldırma tekniğinin avantajları;

- Düzgün bir kaplama elde edilir.
- Kaplama kalınlığı kolayca kontrol edilebilir
- Çok katlı kaplama yapılabilir.
- Değişik optik özellikleri olan bir yöntemdir.
- Kaplanan cismin geometrisi ne olursa olsun aynı özellikte kaplama elde edilir [56].

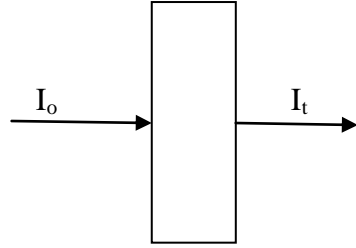


Şekil 2.4. a) Döndürme ile kaplama, b) Püskürtme ile kaplama, c) Daldırma ile kaplama yöntemleri [53].

2.7. FİLMLEİN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Elde edilen ince filmlerin optik özelliklerini belirlemek için önce oda sıcaklığındaki optik geçirgenlikleri ölçülmektedir. Bu ölçümler 300 – 1100 nm dalga boyu aralığına sahip Shimadzu marka UV/VIS lamba 2S Spektrofotometresi ile yapıldı. Ölçümlerde elde edilen optik geçirgenlik değerlerinin taşıyıcı yüzey soğurmasından bağımsız olmasını sağlamak için önce sistemin zemin düzeltmesi yapılır ve camdan geçen ışık %100 olarak normalize edilir. Elde edilen geçirgenlik ve soğurma eğrilerinden, soğurma katsayısı, yasak enerji aralığı, metal oksit filminin kalınlığı, kırılma indisi hesaplamaları yapılır.

2.7.1. Soğurma Katsayısının Hesaplanması



Şekil 2.5. UV/VIS spektrofotometresinde maddeye gelen ışın ve soğurulmadan çıkan ışın

Lambert yasasına göre homojen bir soğurucu ortamdan geçen ışının şiddeti tabaka kalınlığının artması ile üstel olarak azalır.

$$I_t = I_o e^{-\alpha d} \quad (2.9)$$

Burada (2.9) I_o gelen ışının şiddeti, I_t ise örnekten soğurulmadan geçen ışının şiddeti, d filmin kalınlığı, α soğurma katsayısıdır.

(2.9) Eşitliği aşağıdaki gibi düzenlenir ve her iki tarafın logaritması alınır;

$$e^{\alpha d} = I_o/I_t \quad (2.10)$$

$$\alpha = (1/d) \ln(I_0/I_t) \quad (2.11)$$

Eşitlik (2.11) elde edilir.

$$T = I_t/I_0 \quad (2.12)$$

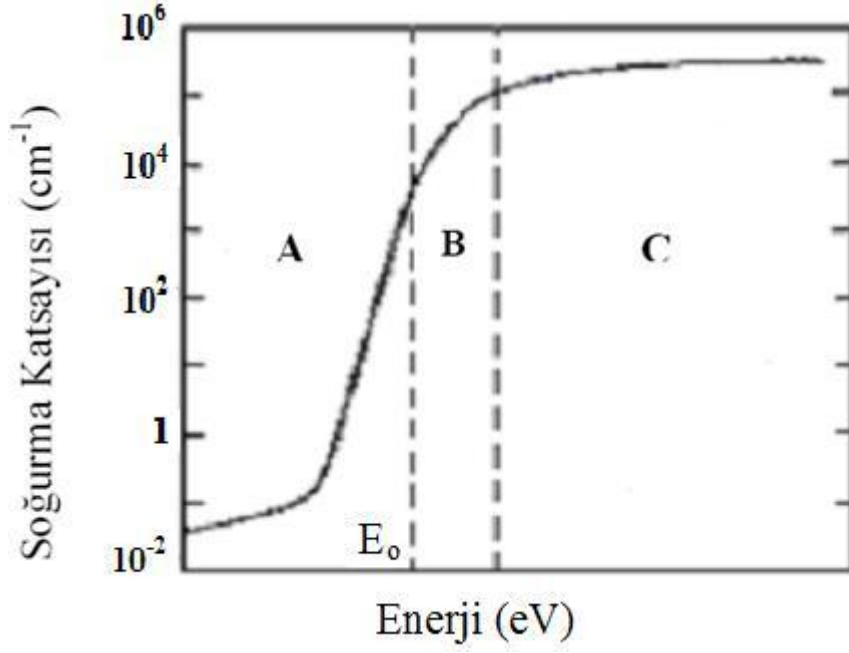
(2.12) Eşitliğiyle T geçirgenlik hesaplanabilir.

$$\alpha = (1/d) \ln(1/T) \quad (2.13)$$

(2.13) Eşitliğiyle, soğurma katsayısı α hesaplanabilir.

2.7.2. Yasak Enerji Aralığının Bulunması

Amorf bir yarıiletkenin soğurma katsayısının enerjiye göre değişimi Şekil 2.6'da görülmektedir. Burada işaretlenen A bölgesi enerji aralığındaki yapı kusurlarının oluşturduğu elektron enerji durumlarına bağlı soğurmasına karşı gelir ve $\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$ dir. B bölgesi Urbach kuyruğu denen değerlik ve iletkenlik bandı elektron enerji durumlarının uzantılarının oluşturduğu soğurmaya karşılık gelen ($1 < \alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$) bölgedir. Bu bölgeler arasındaki sınırlar kesin değil, içi içe girmiş haldedir. B bölgesindeki soğurma yasak enerji aralığına denk gelir. Ölçülen soğurma katsayısından E_g aşağıdaki yöntem ve yaklaşımlar kullanılarak hesaplanabilir. C bölgesi ise banttan banda geçişlerin oluşturduğu bölge olup fotoiletkenlik yöntemiyle bile tamamı ölçülemeyen ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) bir bölgedir.

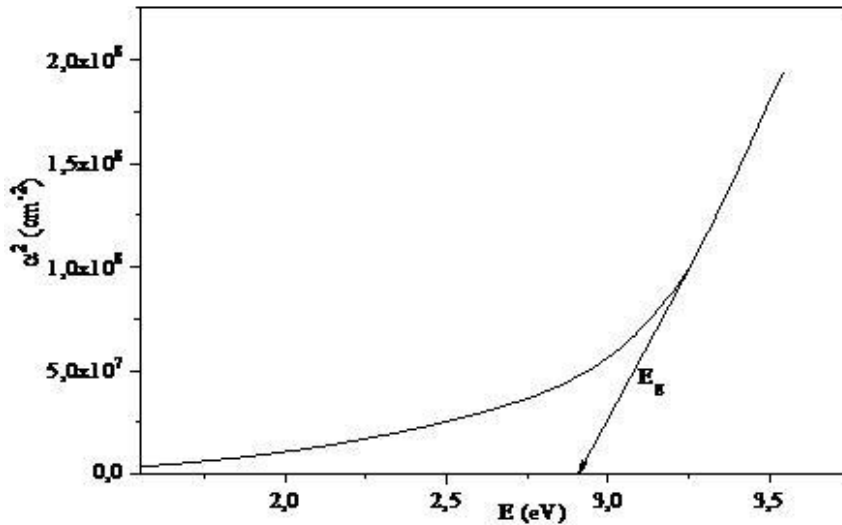


Şekil 2.6. Amorf bir yarıiletkenin soğurma katsayısının enerji ile değişimi [60].

Doğrudan bant aralıklı yarıiletkenlerde soğurma katsayısı için

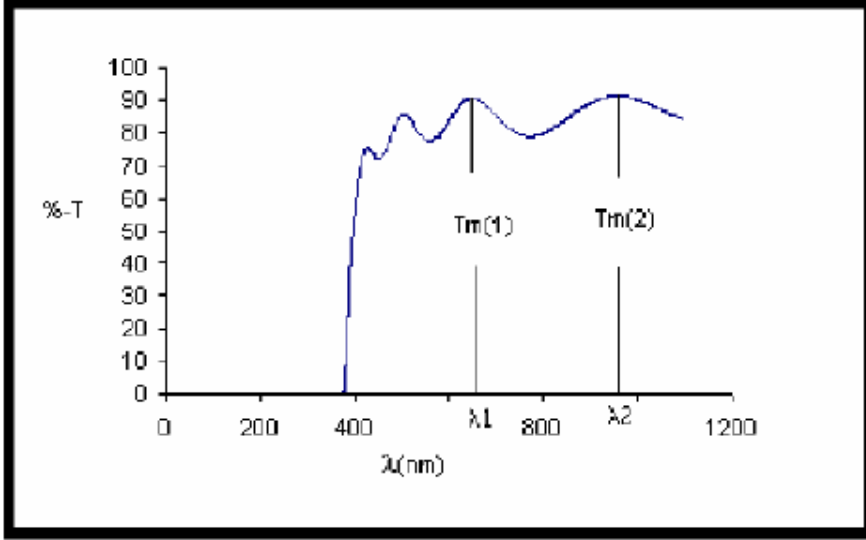
$$\alpha(h\nu) = A (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.14)$$

ifadesi kullanılır. Burada (2.14) α soğurma katsayısını ve E_g yasak enerji aralığını simgeler. Şekil 2.7'deki $\alpha^2 - E$ eğrisi teğetinin enerji eksenini kestiği nokta E_g yasak enerji aralığını verir [60].



Şekil 2.7. Soğurma katsayısının karesi (α^2) – enerji (E) grafiği

2.7.3. Kırılma İndisi Hesabı



Şekil 2.8. İnce filmin geçirgenlik- dalgaboyu grafiği [61].

$$n^2 = (n_s(2-T_m) + 2(n_s(1-T_m)^{1/2}))/T_m \quad (2.15)$$

Bu çalışmada Şekil 2.8'deki gibi iki adet maksimum geçirgenlik değeri belirlenir, her bir T_m için 2.15 Eşitliğinden yararlanılarak filmlerin iki ayrı kırılma indisi (n_1, n_2) hesaplanır. Burada n_s camın kırılma indisi, T_m maksimum geçirgenliği, n ise film kırılma indisini vermektedir.

2.7.4. Film Kalınlığının Belirlenmesi

Şekil 2.8'deki T- λ grafiğinde (tam dalga) birinci dalga tepesinden ikinci dalga tepesine veya birinci çukurdan ikinci çukura ait geçirgenlik değerine denk gelen λ_1 ve λ_2 değerleri ve n_1 , n_2 film kırılma indisleri bilindiği takdirde film kalınlığı 2.16 Eşitliğinden hesaplanabilir. Film kalınlığı hesaplanırken tam dalga alındığı takdirde 2.16. Eşitliğinin bölümündeki ikiye bölünmez şayet yarım dalga (bir çukurdan bir tepeye) söz konusu ise ikiye bölünür. Burada d filmin kalınlığını vermektedir. Bu çalışmada film kalınlığı nanometre (nm) olarak hesaplandı.

$$d = (\lambda_1 \lambda_2) / (2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)) \quad (2.16)$$

3. MATERYAL VE DENEYSEL AŞAMALAR

3.1. MATERYAL

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Zirkonyum(IV) propoksit ($Zr(O(CH_2)_2CH_3)_4$): Sigma-aldrich firmasından temin edilen zirkonyum(IV) propoksit'in izopropanolde ağırlıkça %70 çözeltisi, sol'ü elde edebilmek için başlangıç maddesi olarak kullanıldı.

Amonyum seryum(IV) nitrat ($Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$): Sigma-aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilen madde, sol'ü elde edebilmek için başlangıç maddesi olarak kullanıldı.

Titanyum(IV) izopropoksit ($Ti(OCH(CH_3)_2)_4$): Sigma-aldrich firmasından %97 saflıkta temin edilen madde, sol'ü elde edebilmek için başlangıç maddesi olarak kullanıldı.

İzopropil alkol ($(CH_3)_2CHOH$): Merck firmasından % 99,9 saflıkta temin edilen madde, sol hazırlamada çözücü olarak kullanıldı.

Lityum triflorometan sülfonat ($LiCF_3SO_3$): Sigma-aldrich firmasından %99.995 saflıkta temin edilen madde lityum katkılı Ce/Ti/Zr oksit sol'ünü elde edebilmek için katkı maddesi olarak kullanıldı.

Nitrik asit (HNO_3): Merck firmasından % 65 saflıkta temin edilen madde, mikrokop camının temizlenmesinde kullanıldı.

Sodyum hidroksit ($NaOH$): Merck firmasından % 99 saflıkta temin edilen madde, mikrokop camının temizlenmesinde kullanıldı.

Etanol (CH₃CH₂OH): Merck firmasından % 99,5 saflıkta temin edilen madde, mikroskop camının ve İTO'nun temizlenmesinde kullanıldı.

Aseton (CH₃COCH₃): Merck firmasından % 99,99 saflıkta temin edilen madde, mikroskop camının ve İTO'nun temizlenmesinde kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Termal Analiz Cihazı: Filmlerin nemsizleşme ve çözücü artıklarının uzaklaştırılması koşullarını belirleme ve termal kararlılıklarını tayin için Shimadzu marka TA-60 model DTA/TG kombine sistemi kullanıldı. Ölçümler 10 °C/dk ısıtma hızıyla 500 °C'ye yürütüldü.

Mor Ötesi-Görünür Bölge Spektrofotometresi: Filmlerin optik özelliklerinin belirlenmesi için Shimadzu marka UV/VIS lamba 2S spektrometresi ile 350-800 nm aralığında filmlerin yüzde geçirgenlikleri ölçüldü. Elde edilen verilerle filmlerin yasak enerji aralığı (E_g), kırılma indisi (n) ve film kalınlıkları (d) hesaplandı.

X-Ray Toz Difraktometresi (XRD): Sentezlenen filmlerin faz analizleri, filmlerin kristalin olup olmadıkları Bruker marka D8 model cihaz kullanılarak yapıldı. X-ışınları toz kırınım desenleri ölçülmüş ve fazların tanısı için WinXpow paket programı kullanıldı.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX): Filmlerin tanecik boyutu, tanecik boyutu dağılımı, yırtıklar ve yüzey morfolojisinin aydınlatılması LEO marka 440 model Bilgisayar Kontrollü Dijital taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak yapıldı. Ayrıca EDX'leri alınarak nitel element analizleri yapıldı.

X-Işını Işınım Spektroskopisi (XRF): Lityum katkılı ve katkısız Ce/Ti/Zr oksit filmlerinin nitel element analizleri, Rigaku marka ZSX Primus II model X-Işını ışınlama spektrometresi ile yürütüldü.

Döngüsel Voltammetre (CV) Cihazı: Filmlerin yük yoğunluklarını tespit edebilmek için Workstation marka CHI-B model döngüsel voltammetri (CV) cihazı ile saniyede 50 mV -1,5 V - 1,3 V aralığında potansiyel uygulanarak voltamogram ölçümleri alındı. Voltamogram üçlü hücre yöntemi ile alındı. Platin karşıt elektrot, oksit film çalışma elektrodu ve Ag/AgCl referans elektrot olmak üzere 0,1 M LiClO₄/PC elektrolit kullanıldı.

Ultrasonik Banyo: Solllerin karıştırma işlemi için S 60 H/ Elmasonic marka ultrasonik banyo kullanıldı.

Yatay Tüp Fırın: Hazırlanan filmlerin ısıl işlemleri 25-1500 °C aralığında çalışan Protherm marka PTF 15/75/610 model yatay tüp fırın kullanılarak gerçekleştirildi.

3.2. METOT

3.2.1. Kaplama Yüzeyinin Seçimi ve Temizlenmesi

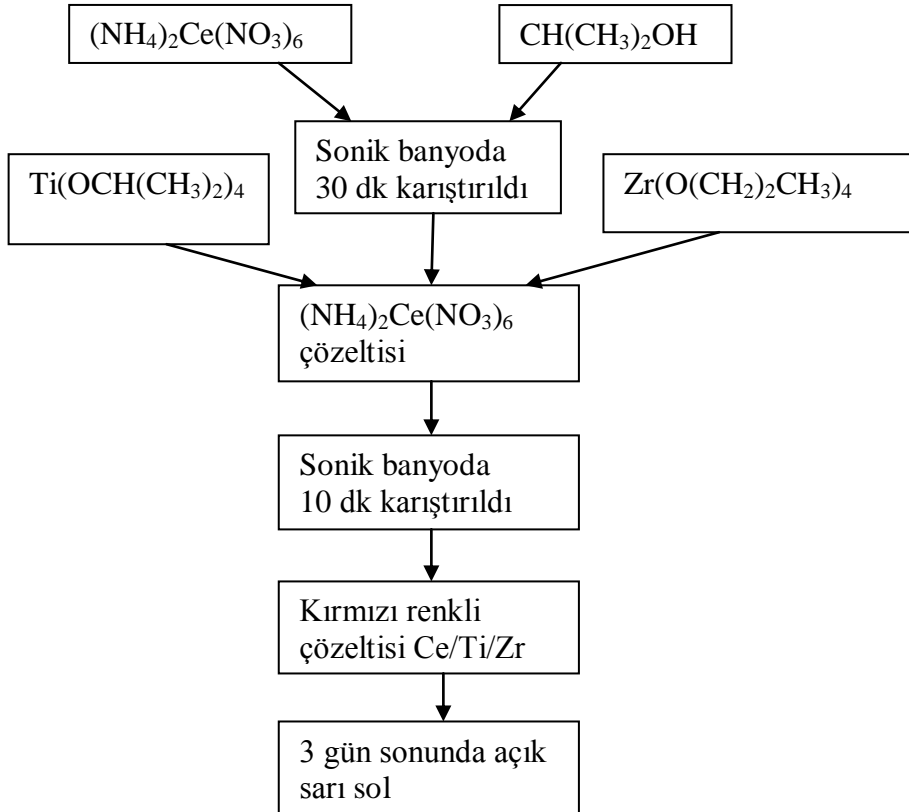
Karşıt elektrot elde etme amacıyla filmin homojen olması gerekmektedir. Bu nedenle cam bir yüzey tercih edildi. Elektrokromik ölçümler için İTO (indiyum kalay oksit) filmi kullanıldı; çünkü İTO %95 geçirgenliğe sahip iyi bir iletkendir. XRF, XRD, UV spektrofotometre ve SEM ölçümleri için mikroskop camı kullanıldı.

Filmin cam yüzeye tutunmasını arttırmak ve yüzeyi kirliliklerden arındırmak için mikroskop camı önce 80°C'a ayarlanmış ultrasonik bir banyoda %15'lik NaOH çözeltisi içerisinde yarım saat bekletildi. Saf su içerisine alınan camlar eldiven yardımıyla ovularak baz atıklarından arındırıldı. Daha sonra % 5'lik HNO₃ çözeltisi içerisinde 5 dk. bekletildi. Saf su içerisine alınan camlar eldiven yardımıyla ovularak atıklarından arındırıldı. Daha sonra etanol içersine aktarılarak ultrasonik bir banyoda 15 dk. karıştırılır ve 2 saat süreyle etüv de 100 °C'de kurtulur.

İTO filminin temizlenmesi ise sırayla saf su, etanol, aseton ve izopropil alkolde 15'er dakika bekletilir ve 1 saat süreyle etüvde 100 °C'de kurtulur.

3.2.2. Kaplama Çözeltisinin Hazırlanması

Sol-jel metal alkoksit yöntemiyle mol bakımından % 23 Ce, % 45 Ti ve % 32 Zr içeren Ce/Zr/Ti sol'u hazırlandı. $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ tuzu izopropil alkolde ultrasonik banyo içerisinde yarım saat karıştırılarak çözüldü. Çözelti içerisine $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ ve $\text{Zr}(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_4$ eklendi ve 10 dk karıştırıldı. Sonuçta kırmızı renkli saydam bir çözelti elde edildi. Elde edilen çözelti kapalı bir cam kaptaki olgunlaşmaya bırakıldı. Laboratuvar ortamında yaklaşık üç günün sonunda çözeltinin rengi kırmızıdan açık sarıya dönmektedir. Sonuç olarak 0,22 molar derişimde bir sol hazırlandı. Lityum katkılı sol'u hazırlamak için, sol'ün mol olarak % 10'u kadar LiCF_3SO_3 tuzu eklendi.



Şekil.3.1. Ce/Ti/Zr oksit filminin sol-jel yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi

Sol'un üzerine güneşlenme süresinin etkisini incelemek için yukarıda anlatılan şekilde katkısız Ce/Ti/Zr kırmızı renkli bir sol hazırlandı ve sararması için güneşte beklemeye bırakıldı. Sol'un yaklaşık 50 dk. sonra sarardığı gözlemlendi. Ayrıca farklı bir denemede sararmış sol karanlık bir ortama bırakıldı ve sol'un çöktüğü gözlemlendi.

3.2.3. Filmin Kaplanma Süreci

Saydam sollar mikroskop camı ve İTO camı üzerine 10 cm/dk daldırma-çekme hızı ile kaplandı. Sol'un kaplanmaya en uygun zamanını tespit etmek için çözelti olgunlaşmaya bırakıldı ve sonra kaplandı. Bunun için sol'un 3. gününde, 5. gününde, 8. gününde, 11. gününde ve 13. gününde kaplamalar yapıldı.

Ayrıca güneşin sol üzerindeki etkisini inceleyebilmek için sol'un sararmasından itibaren 1 saat aralıklarla 6 adet mikroskop camı kaplandı.

Kaplanan ince filmlerin içerisindeki çözücü ve kondensasyon sonucu oluşan suyu uzaklaştırmak için filmler hava ortamında önce 100 °C'de 15 dk. ısıtma işlemine tutuldu. Daha sonra filmlerin elektriksel iletkenliğini yükseltmek için hazırlanan ince filmler 450 °C'de 15 dk. ısıtma işlemine tutuldu. Lityum katkılı ve katkısız Ce/Ti/Zr oksit filmi sol-jel yöntemiyle İTO ve mikroskop camına bu yöntemle kaplandı.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

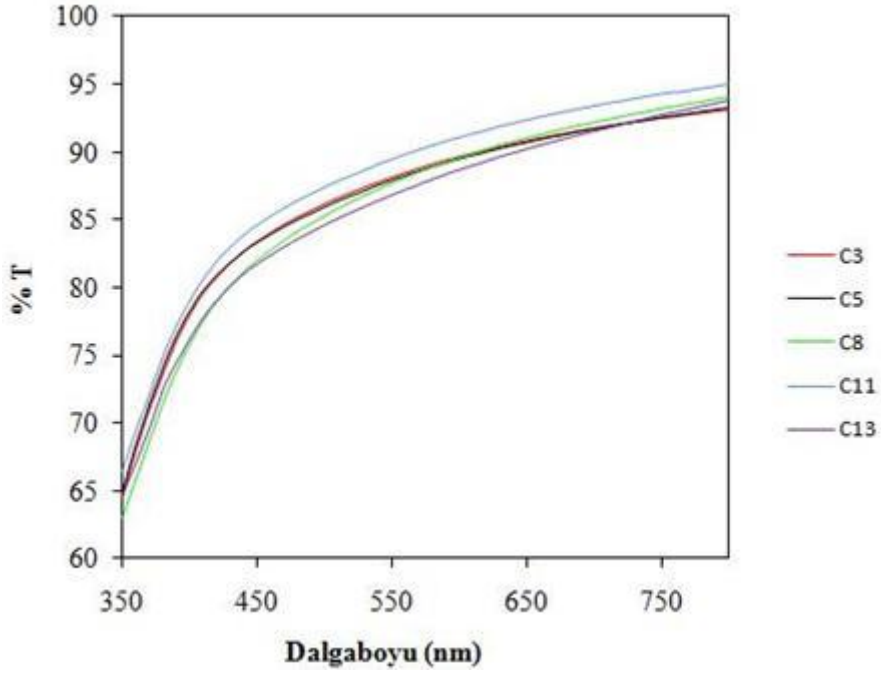
Lityum katkılı ve katkısız Ce/Ti/Zr oksit filmlerinin yüzde geçirgenlik ölçümleri UV/VIS bölge spektrofotometresi ile ölçüldü ve bu ölçümler aracılığı ile film kalınlığı, kırılma indisi ve yasak enerji aralığı hesaplandı. Faz analizleri ve kristalinlik tayini için XRD yönteminden yararlanıldı. Sol'un sıcaklıkla kütle kaybı ve termal kararlılığı DTA/TG teknikleriyle incelendi. Hazırlanan filmlerin yüzey morfolojisi, tanecik boyutu ve tanecik boyut dağılımı ve element analizleri SEM-EDX tekniği ile incelendi. Filmlerin yine element analizlerinde XRF yöntemi kullanıldı. Döngüsel voltammetri yöntemi ile filmlerin yük yoğunlukları, anodik ve katodik tepkimelerin tersinir olup olmadıkları belirlendi.

4.1. MOR ÖTESİ-GÖRÜNÜR BÖLGE SPEKTROFOTOMETRESİ ÖLÇÜMLERİ

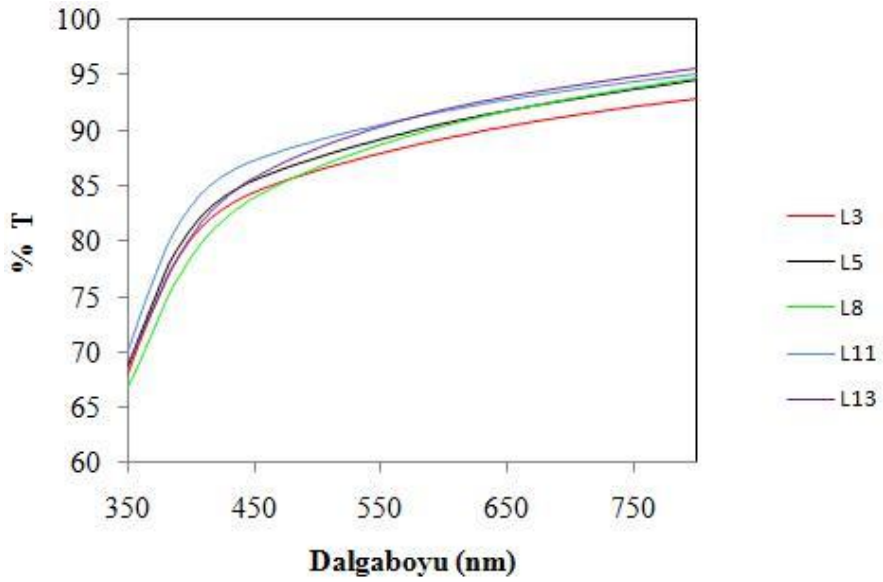
Sollerin olgunlaşma süresine bağlı olarak ışık geçirgenliklerini incelemek için sol'un 3., 5., 8., 11. ve 13. günlerinde kaplanan camların yüzde geçirgenlik ölçümleri UV/VIS spektrofotometresi ile alındı. Ayrıca sol'un üzerine güneşin etkisini görmek için güneşlenme süresine bağlı olarak saatlik kalınlık ölçümleri yapıldı.

Şekil 4.1 ve 4.2'deki yüzde geçirgenlik-dalgaboyu grafiklerinden yararlanılarak Çizelge 4.1 hazırlandı. Çizelge 4.1'den görüleceği gibi sol içersine lityum katkılama ile geçirgenlik değerlerinde az da olsa iyileşme görüldü. Literatürdeki geçirgenlik değerlerinden daha yüksek geçirgenlikler elde edildi [22]. Eg değerleri yaklaşık olarak 3 eV civarında bulundu ve bu değer tipik yarıiletkenlik değerleri arasına düşmektedir. Lityum eklenmesi ile film kalınlığı ortalama olarak artmıştır. Lityum eklenmesi ile kırılma indisinde genel hissedilir oranda bir azalma tespit edildi. Bu da geçirgenlik değerleri ile uyum içersindedir.

Farklı günlerde hazırlanan katkısız oksit filmlerinin kalınlıklarında azda olsa farklılıklar mevcuttur. Aynı dalgalanma Li⁺ katkılı filmler için de geçerlidir. Farkın ortamın nem miktarı, sıcaklığı ve güneşlenme süresine bağlı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.1. Katkısız Ce/Ti/Zr oksit filminin yüzde geçirgenlik-dalgaboyu grafiği, C3: 3.gün, C5: 5. gün, C8: 8. gün, C11: 11. gün, C13: 13. gün

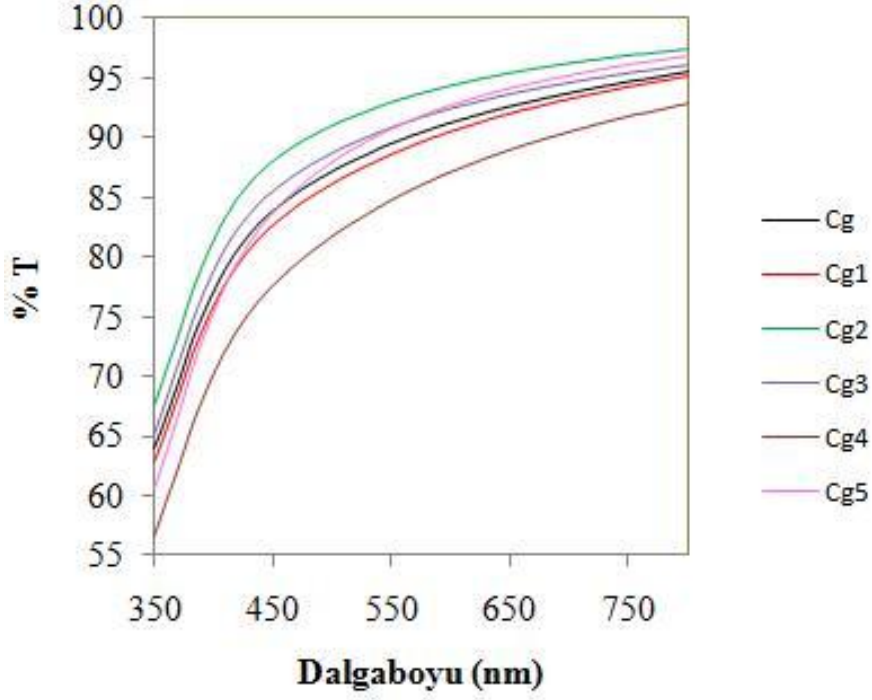


Şekil 4.2. Lityum katkılı Ce/Ti/Zr oksit filminin yüzde geçirgenlik-dalgaboyu grafiği, L3: 3.gün, L5: 5. gün, L8: 8.gün, L11: 11. gün, L13: 13. gün

Çizelge 4.1. Burada d: film kalınlığı, n: 600 nm dalgaboyunda kırılma indisi, Eg: yasak enerji aralığı, % T: 600 nm dalgaboyunda yüzde geçirgenlik, C'ler katkısız Ce/Ti/Zr oksit filmleri, L'ler lityum katkılı Ce/Ti/Zr oksit filmleri

Süre (gün)	d (nm)		n (600 nm'de)		Eg (eV)		%T (600 nm)	
	C	L	C	L	C	L	C	L
3	121,0	132,0	1,72	1,73	3,00	3,04	89,6	89,25
5	123,0	131,0	1,72	1,69	2,95	3,06	89,5	90,55
8	117,0	127,0	1,72	1,70	2,95	2,94	89,5	90,43
11	124,0	134,0	1,68	1,65	3,00	3,11	91,0	91,81
13	123,0	131,0	1,75	1,65	2,95	2,93	88,8	91,83
Orta lama	121,6 ±2,8	131,0 ±2,6	1,72 ±0,02	1,69 ±0,03	2,97 ±0,03	3,02 ±0,08	89,7 ±0,8	90,77 ±1,08

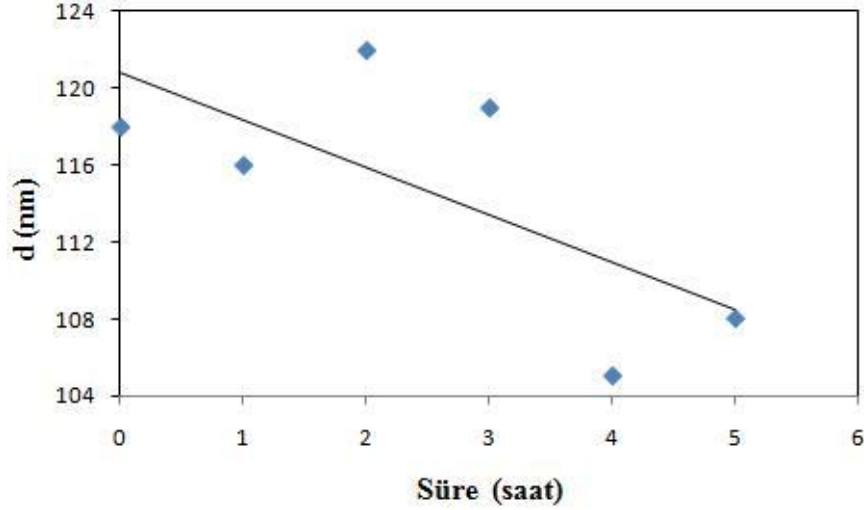
Diğer bir çalışma olan sol'un üzerine güneşin etkisinin incelenmesi deneyidir ki sol'un sararmasından (sol yaklaşık 50 dk'da sararmaktadır) başlanarak birer saat aralıklarla 6 adet mikroskop camı kaplandı. Her bir filmin yüzde geçirgenlik-dalgaboyu grafiği Şekil 4.3'te görülmektedir. Şekil 4.3'den çıkılarak Çizelge 4.2 çıkarıldı. Güneş ışınlarının etkisi ile geçirgenlikte dalgalanmalar meydana gelmektedir. Şekil 4.3'den çıkılarak Şekil 4.4'deki film kalınlık-zaman grafiği çizildi. Şekil 4.4'den görüleceği gibi güneşlenme süresinin film kalınlığı üzerine etkisi ihmal edilemez. Güneşlenme süresiyle film kalınlığında azalma meydana gelmektedir. Bunun nedeni güneş etkisi ile sol'un viskozitesinin düşmesi olabilir. Hidroliz sonucu oluşan su bunun nedeni olabileceği gibi düşük bir ihtimalde olsa kondensasyon sonucu oluşan bağların kopması da olabilir. Sarardıktan sonra karanlık ortama maruz bırakılan sol'un çöktüğü gözlemlendi.



Şekil 4.3. Katkısız Ce/Ti/Zr oksit filmlerinin yüzde geçirgenlik (% T)-dalgaboyu grafiği, (güneşte kırmızıdan-sarıya döndüğü andan itibaren) C_g: kırmızıdan- sarıya döndüğü an, C_{g1}: 1. saat, C_{g2}: 2. saat, C_{g3}: 3. saat, C_{g4}: 4. saat, C_{g5}: 5.saat

Çizelge 4.2. Katkısız Ce/Ti/Zr oksit filmlerinin 600 nm'deki yüzde geçirgenlik değerleri (güneşte kırmızıdan-sarıya döndüğü andan itibaren) C_g: kırmızıdan-sarıya döndüğü an, C_{g1}: 1. saat, C_{g2}: 2. saat, C_{g3}: 3. saat, C_{g4}: 4. saat, C_{g5}: 5.saat ,% T yüzde ışık geçirgenliği.

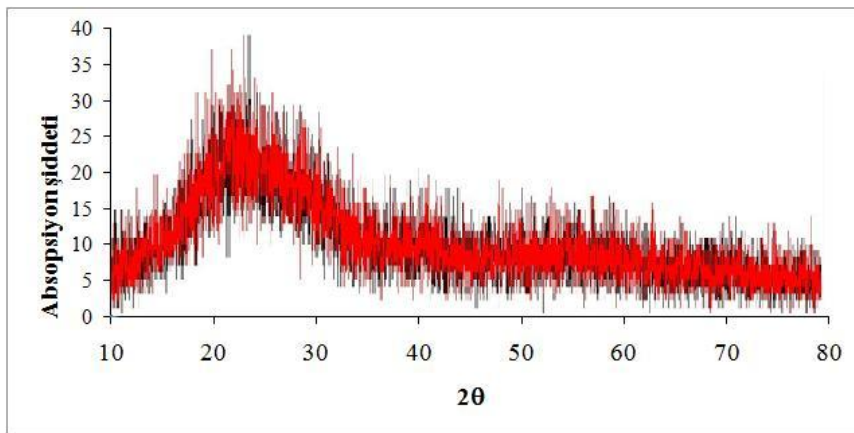
Kod	%T (600 nm)
C _g	91,3
C _{g1}	90,5
C _{g2}	94,4
C _{g3}	92,4
C _{g4}	87,1
C _{g5}	92,6



Şekil 4.4. Katkısız Ce/Ti/Zr oksit filminin güneşte kırmızıdan-sarıya döndüğü andan itibaren kalınlık (d)-zaman grafiği

4.2. XRD ÖLÇÜMLERİ

Lityum katkılı ve katkısız Ce/Ti/Zr oksit filmlerinin yapıları X-ışınları kırınım tekniği ile kontrol edildi. Yapılan XRD çözümlemesinde ne seryum oksitin kübik florit (CeO_2) [45,46] ve hekzagonal (Ce_2O_3) kristal yapıları, ne TiO_2 'in rutil, anatas ve brookit kristal yapıları ne de ZrO_2 'in monoklinik, tetragonal ve kübik yapılarına ait yansımalar gözlemlendi. Şekil 4.5'de görüldüğü gibi yansıma açısı 2θ : 10 ve 40 arasındaki geniş band filmlerin amorf yapıda olduğunu göstermektedir. Bulunan ölçüm sonuçları literatürdekileri desteklemektedir [22-24].

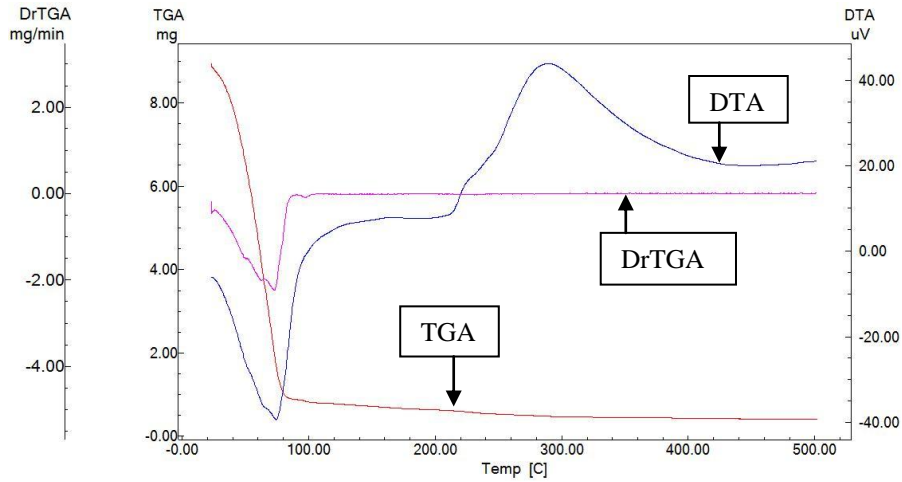


Şekil 4.5. Katkısız ve lityum katkılı Ce/Ti/Zr oksit filminin x-ışınları toz deseni; katkısız: siyah, katkılı: kırmızı

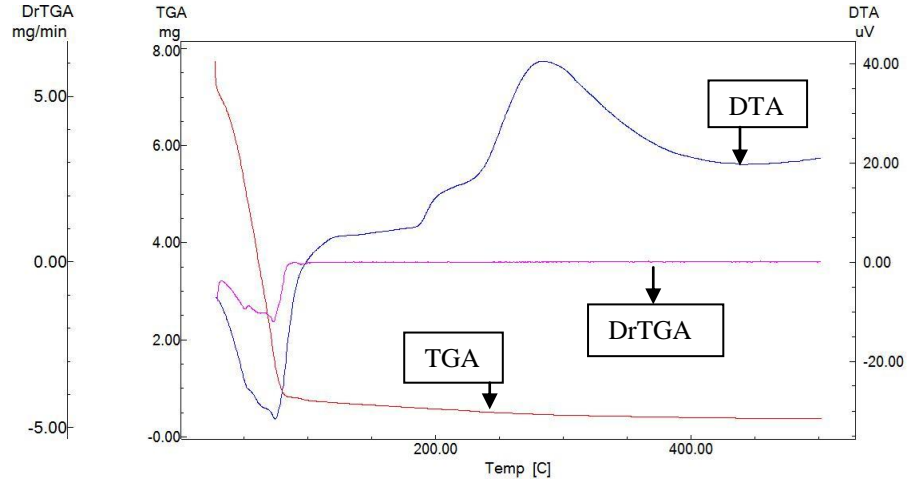
4.3. DTA/TG ÖLÇÜMLERİ

CeO₂-TiO₂-ZrO₂ ince filminin termal kararlılığı DTA/TGA teknikleri ile Ce/Ti/Zr sol'ünün yapısal değişimi izlendi.

DTA/TG ölçümlerinde literatürdekine benzer endotermik ve ekzotermik pikler gözlemlendi [22]. Şekil 4.6'de TG'nin türevi DrTGA eğrisinden görüleceği gibi solların tek aşamada bozunup kütle kaybına uğramaktadır. Bu durum DTA eğrisinde endotermik bir pik olarak görülmektedir. 23-100 °C aralığında % 90 kütle kaybı meydana gelmektedir. Bu kütle kaybı organik türlerin ve kondensasyon sonucu oluşan suyun uzaklaştığını göstermektedir. 210-430 °C görülen ekzotermik pik ise literatürde de [22] belirtildiği gibi seryum oksit faz dönüşümünden kaynaklanıyor olabilir ama bu faz dönüşümü seryumun kristalin faz dönüşümüne denk gelemez; çünkü XRD sonuçlarında filmler amorf bir yapıya sahiptir. Benzer sonuçlar Şekil 4.7'den görüleceği gibi Li katkılı solde de gözlemlendi.



Şekil 4.6. Katkısız Ce/Ti/Zr sol-jel'inin TGA/DrTGA/DTA eğrileri



Şekil 4.7. Lityum katkılı Ce/Ti/Zr sol-jel'inin TGA/DrTGA/DTA eğrileri

4.4. DÖNGÜSEL VOLTAMMETRİ ÖLÇÜMLERİ

Olgunlaşma süreleri 3., 5., 8., 11. ve 13. günler olan sollerden hazırlanmış filmlerin akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri döngüsel voltammetre cihazı ile ölçüldü. Platin karşıt elektrot, Ag/AgCl referans elektrot ve oksit filmler çalışma elektrodu ve 0,1 M LiClO₄/PC elektrolit olarak kurulan üçlü hücre içerisinde yapılan ölçümler 50 mV/s hızla -1,5 V - 1,3 V aralığında potansiyel uygulanarak akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri alındı.

Şekil 4.8, 4.9 ve 4.10'un katodik ve anodik pik potansiyelleri Çizelge 4.3'de gösterilmektedir. Filmlerin katodik pik potansiyelleri lityum girişi ile ilgilidir ve anodik pik potansiyelleri ise lityum çıkışı ile ilgilidir.

Çizelge 4.3. Farklı olgunlaşma süreleri ile katkısız ve katkılı solerden elde edilen filmlerin katodik ve anodik pik potansiyelleri

Süre (gün)	Katodik Pik Potansiyeli (V)		Anodik Pik Potansiyeli (V)	
	C	L	C	L
3	-1 V	-0,66 V	0,8 V	0,28 V
5	-0,7 V	-0,6 V	0,3 V	0,2 V
8	-0,6 V	-0,44 V	0,63 V	0,34 V
11	-0,67 V	-0,6 V	0,45 V	0,08 V
13	-0,67 V	-0,52 V	0,45 V	0,4 V

Şekil 4.8, 4.9 ve 4.10'deki akım yoğunluğu-potansiyel eğrilerinden anodik - katodik yük yoğunlukları ve tepkime süreleri hesaplanarak Çizelge 4.4 oluşturuldu.

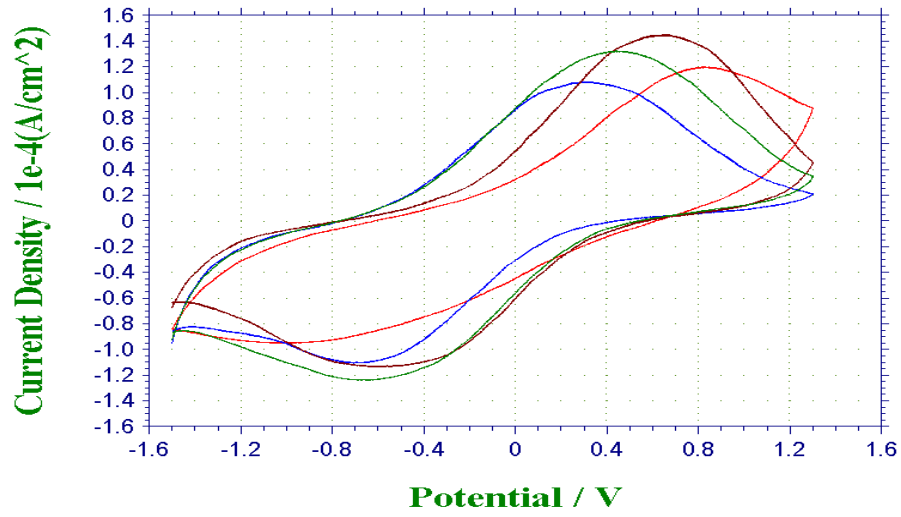
Avellaneda ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada lityum katkılı ile amorf yapının, anodik yük yoğunluğunu artırıcı şekilde düzenlendiğini belirtti [22]. Literatürde kaplama yapılan solerlerin olgunlaşma süresi hakkında bir bilgiye rastlanmadı. Bu çalışmada Çizelge 4.4'de görüleceği üzere lityum katkılı filmlerde katkısız filmlere göre sadece 13. gün kaplanan filmde anodik iyileşme gözlemlendi. Lityum giriş çıkış sürecinin en iyi olanı olmasına karşın, yük yoğunluğu diğer kaplamaların birçoğundan daha düşüktür.

En yüksek anodik ve katodik yük yoğunluğu, 3 gün süreyle olgunlaşan katkısız solden hazırlanan katkısız filmde gözlemlenmiştir, ancak lityum giriş çıkış süresi (46 s) diğer kaplamalar arasında en uzun olanıdır. Oysa elektrokromik aletlerde bu sürenin kısa olması tercih edilmektedir.

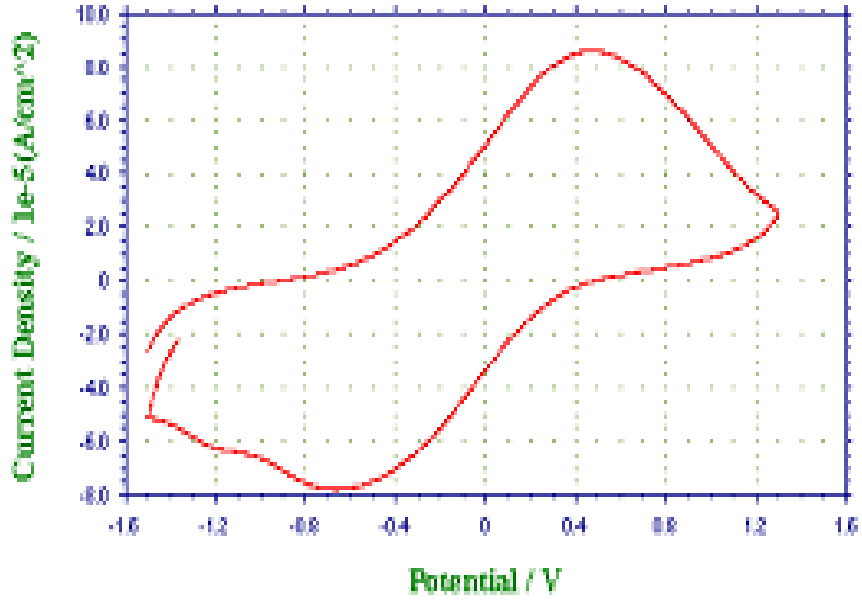
Lityum katkılı filmlerde katodik/anodik yük yoğunluğu oranı katkısız filmlere göre genel olarak yüksektir; fakat katkısız filmlerin toplam yük yoğunlukları daha

fazladır.

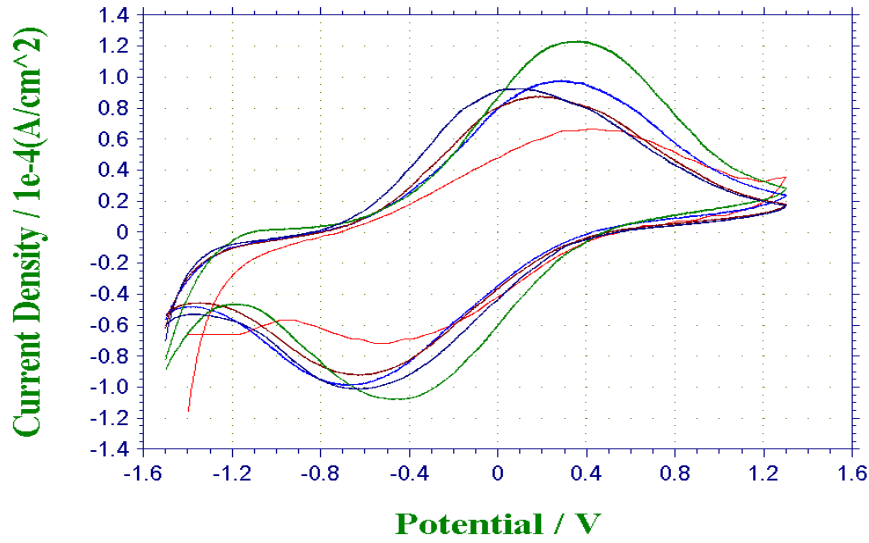
Işık geçirgenlik değerleri göz önünde tutulduğunda lityum katkılı filmlerde iyileşme söz konusudur; fakat geçirgenlik değerlerinde dikkatte değer bir fark söz konusu değildir. Bu nedenle bu çalışma için katodik/anodik yük yoğunluğu oranı, toplam yük yoğunluğu, katodik ve anodik (lityum giriş ve çıkışı) tepkime süresi ve yüzde ışık geçirgenlik değerleri göz önünde bulundurulduğunda sol'un 11. gününde hazırlanan katkısız Ce/Ti/Zr oksit filminin, elektrokromik cihazlarda kullanımının daha uygun olduğu söylenebilir.



Şekil 4.8. İTO cam üzerine kaplı katkısız Ce/Ti/Zr oksit filminin akım yoğunluğu-potansiyel grafiği, kırmızı 3. gün, mavi 5. gün, bordo 8. gün, yeşil 11. gün



Şekil 4.9. İTO cam üzerine kaplı katkısız Ce/Ti/Zr oksit filminin akım yoğunluğu-potansiyel grafiği, 13. gün



Şekil 4.10. İTO cam üzerine kaplı Li katkılı Ce/Ti/Zr oksit filminin akım yoğunluğu-potansiyel grafiği, mavi 3. gün, kırmızı 5.gün, yeşil 8. gün, lacivert 11. gün, kırmızı 13. gün

Çizelge 4.4. Burada Q_a : anodik yük yoğunluğu, Q_t : toplam yük yoğunluğu, Q_c/Q_a : katodik/anodik yük yoğunluğu oranı, C'ler katkısız Ce/Ti/Zr oksit filmi, L'ler lityum katkılı Ce/Ti/Zr oksit filmi

Süre (gün)	Q_a (mC/cm ²)		Q_t (mC/cm ²)		Q_c/Q_a		Anodik zaman (s)		Katodik zaman (s)	
	C	L	C	L	C	L	C	L	C	L
3	9,2	5,3	17,3	10,2	0,88	0,92	46	36	46	39
5	6,95	4,73	12,27	9,09	0,77	0,92	36	34	40	39
8	8,9	7,7	15	12,58	0,69	0,63	42	37	37	36
11	8,4	4,79	14,6	9,31	0,73	0,94	39	32	39	39
13	4,33	4,73	8,42	8,48	0,94	0,79	39	36	40	36

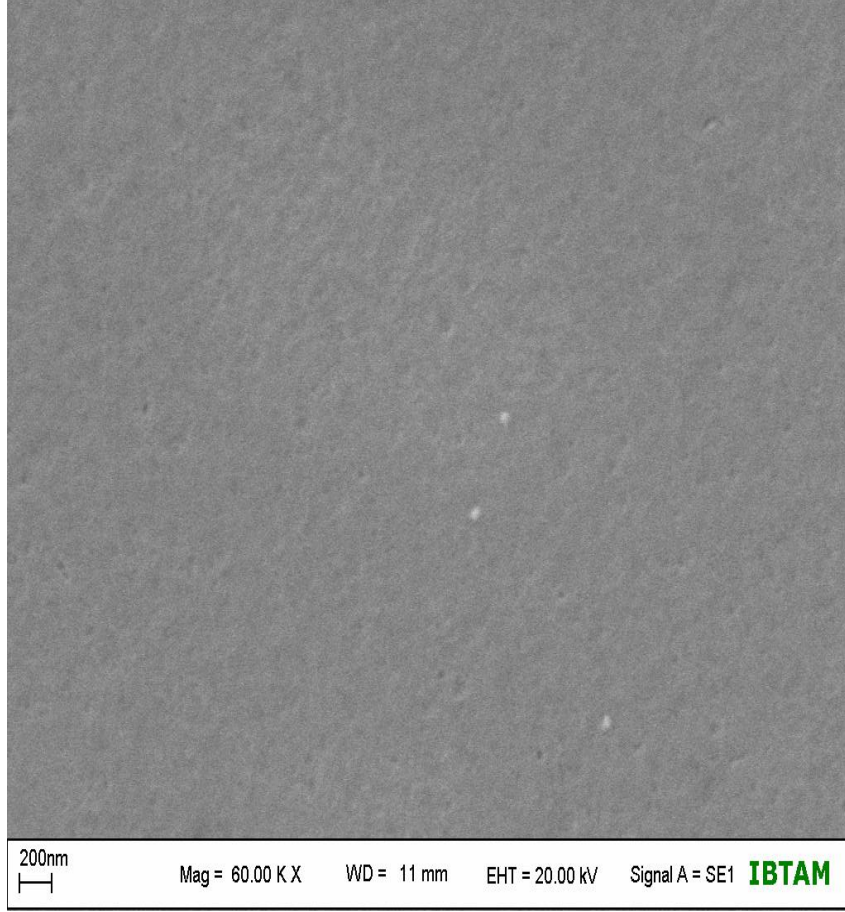
4.5. XRF ÖLÇÜMLERİ

Lityum katkılı ve katkısız filmlerin XRF ölçüm sonuçları filmlerin içerisinde Zr, Ti ve Ce iyonlarının bulunduğunu göstermektedir.

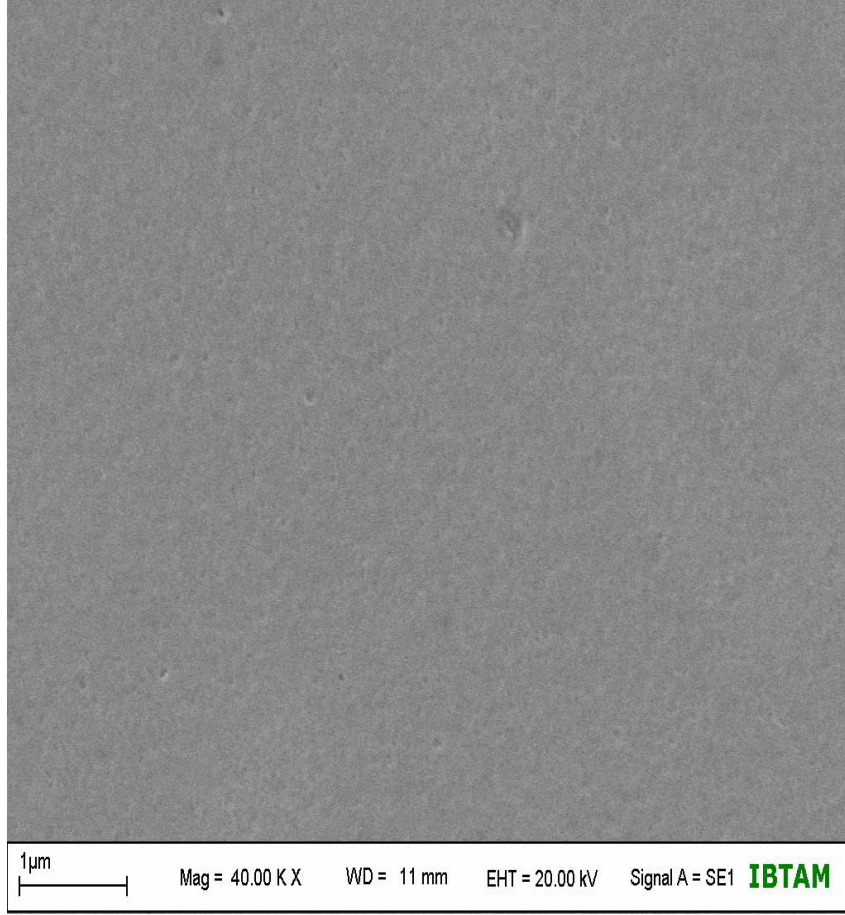
4.6. SEM ÖLÇÜMLERİ

Katkısız ve katkılı filmlere ait 200 nm ve 1 µm ölçekli SEM görüntüleri Şekil 4.11, 4.12, 4.13 ve 4.14'te görülmektedir. Şekillerden görüleceği gibi katkısız ve katkılı filmlerin yüzeyleri homojen bir dağılım göstermektedir. Katkılı filmlerin tanecik boyutu katkısız filmlerin tanecik boyutundan büyüktür. Katkılı filmlerin tanecik boyutu 200 nm ve altındadır. Katkılı filmlerin yüzey pürüzlülüğünün katkısız filmlerden daha fazla olduğu gözlemlendi. Literatürde yüzey pürüzlülük derecesi azaldıkça yük yoğunluğunda artacağı öne sürülmektedir [23]. Bunun nedeni oluşan çukurlar, iyonları tutmaktadır ve lityumun çıkış sürecini engellemektedir; ayrıca oluşan tepeler lityum girişini engellemektedir. Sonuçlar literatürle uyum içindedir

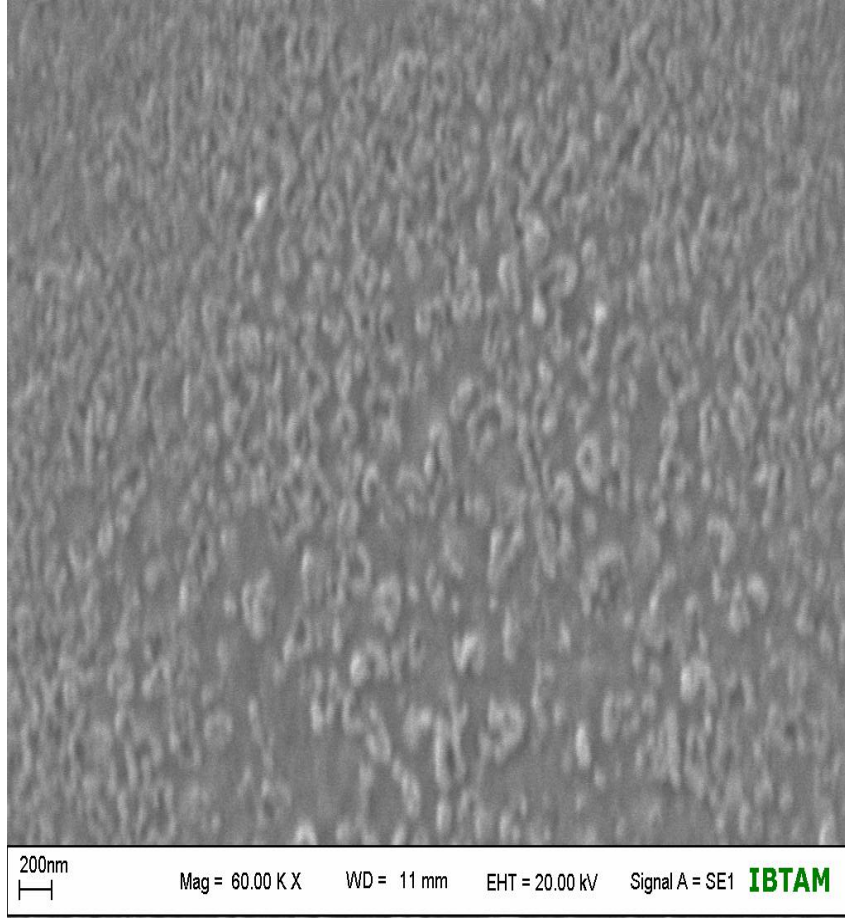
katkılı filmlerin pürüzlülüğü katkısızlardan daha fazladır ve genel olarak yük yoğunlukları daha düşüktür.



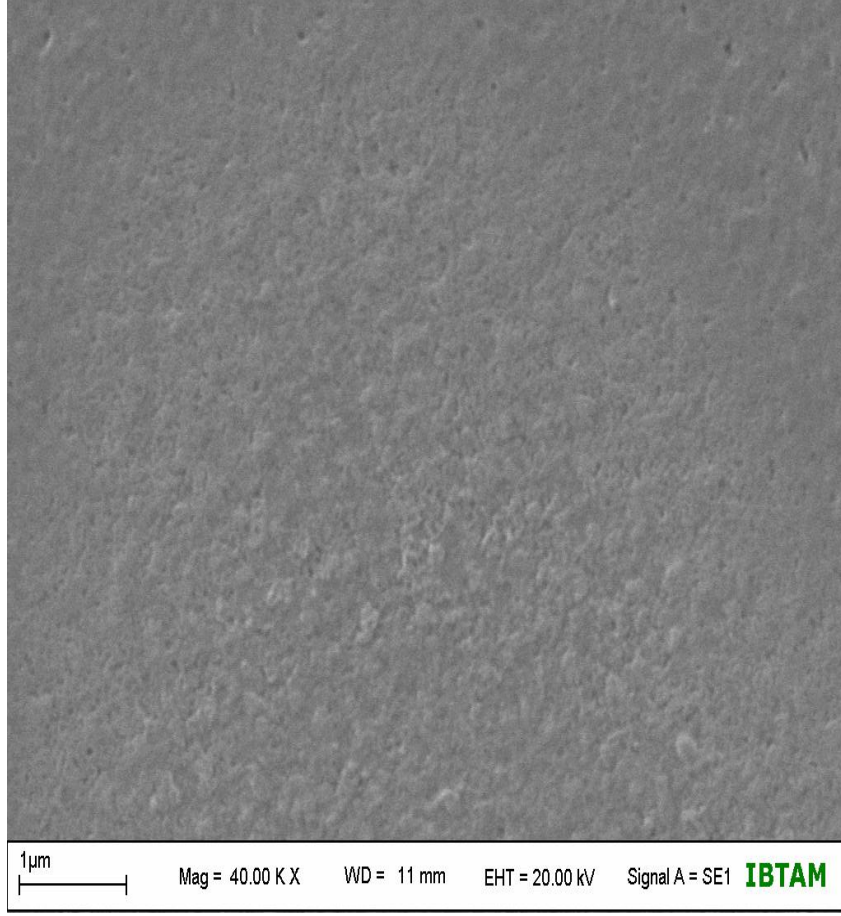
Şekil 4.11. Katkısız Ce/Ti/Zr oksit filminin 200 nm ölçekte SEM görüntüleri



Şekil 4.12. Katkısız Ce/Ti/Zr oksit filminin 1µm ölçekte SEM görüntüleri

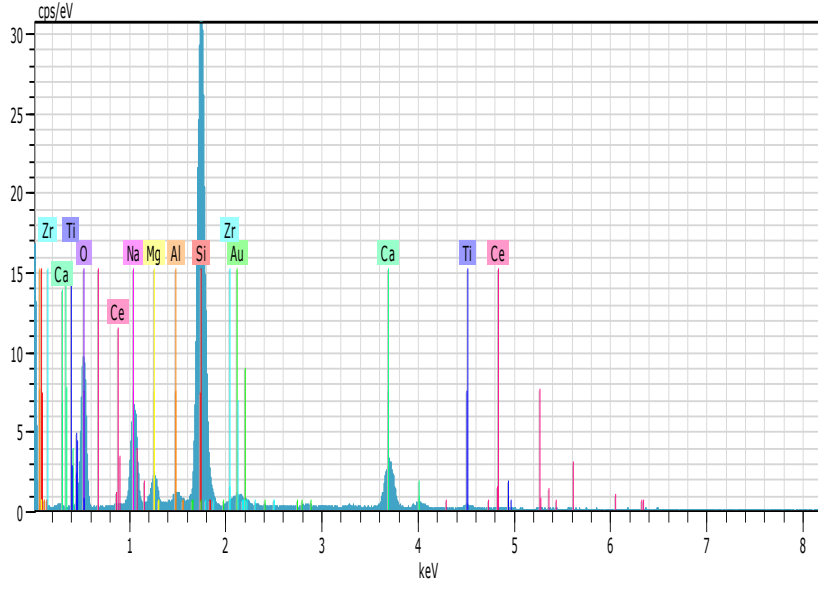


Şekil 4.13. Lityum katkılı Ce/Ti/Zr oksit filminin 200 nm ölçekte SEM görüntüleri

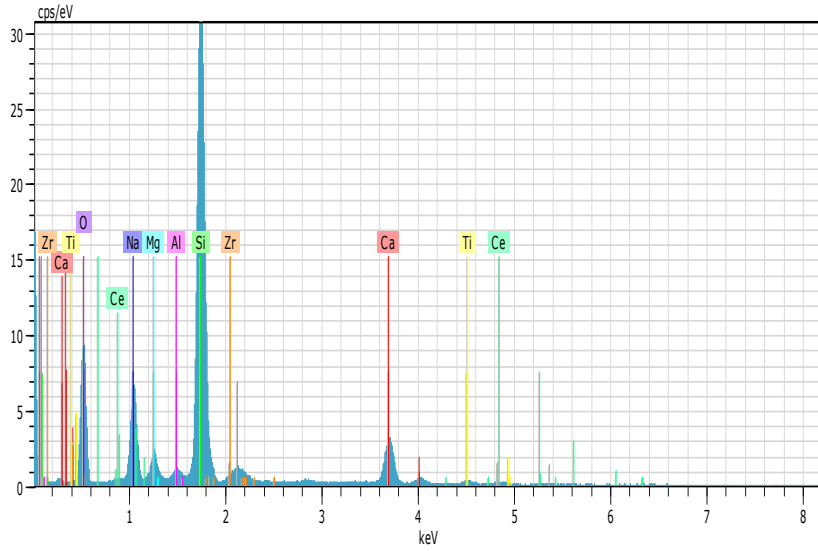


Şekil 4.14. Lityum katkılı Ce/Ti/Zr oksit filminin 1 µm ölçekte SEM görüntüleri

EDX sonuçları XRF sonuçları ile uyum içindedir. Şekil 4.15 ve 4.16'dan da görüleceği gibi filmler içerisinde Ce, Ti ve Zr iyonları bulunmaktadır.



Şekil 4.15. Lityum katkılı Ce/Ti/Zr oksit filminin EDX sonuçları



Şekil 4.16. Katkısız Ce/Ti/Zr oksit filminin EDX sonuçları

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

- Sol-jel metal alkoksit yöntemiyle amonyum seryum (IV) nitrat, zirkonyum propoksit, titanyum(IV) izopropoksit ve izopropil alkol başlangıç maddeleri ile mol bakımından % 23 Ce, % 45 Ti ve % 32 Zr içeren Ce/Zr/Ti sol'u hazırlandı. Lityum katkılı sol'u hazırlamak için, sol %10 düzeyinde LiCF₃SO₃ ile katkılandı. Filmi kaplamak için 10 cm/dk daldırma hızı tercih edildi.
- Sol'un üzerine günlük olgunlaşma süresi ve güneşlenme süresinin etkisi incelendi. Optik geçirgenlik ölçümleri yapılan filmlerin yasak enerji aralığı, kırılma indisleri ve kalınlıklarının hesaplanmasında spektrofotometrik yöntem kullanıldı. XRD yöntemi ile filmin yapısı incelendi. SEM ölçümüyle tanecik boyutu ve yüzey morfolojisi incelendi. XRF ile filmin kimyasal bileşimi hakkında bilgi edinildi. DTA/TG ölçümleriyle sol'un sıcaklığa bağlı olarak değişimi incelendi. Döngüsel akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri yardımıyla elektrokromik özellikleri tartışıldı.
- XRD sonuçları filmlerin beklenildiği gibi amorf yapıda olduğunu gösterdi. SEM sonuçlarıyla film tanecik boyutları ve tanecik boyut dağılımı hakkında bilgi edinildi. Katkılı ve katkısız filmlerin nano boyutta taneciklere sahip olduğu ve homojen bir dağılıma sahip olduğu gözlemlendi. XRF VE EDX ölçümleri Ce/Ti/Zr iyon bileşimine sahip filmlerin elde edildiğini gösterdi.
- İyi bir karşıt elektrot kimyasal ve mekanik etkilere karşı dayanıklı olmalıdır. Yüksek anodik ve katodik yük yoğunluğuna sahip olmalıdır, ayrıca anodik/katodik yük yoğunluğu bire yakın olmalıdır. Anodik-katodik tepkime hızı yüksek olmalı, ayrıca kullanım alanına göre geçirgenliği yüksek olmalıdır.

- ✓ Elde edilen filmlerin (literatür değerlerine göre), yüzde ışık geçirgenliğinde (% 89-92, literatür değerleri; % 79) ve yük yoğunluğunda iyileşmeler görüldü (4,73-9,2 mC/cm², literatür değeri; 6 mC/cm²), ama yükseltgenme-indirgenme tepkime süresi genel olarak literatür (30 s) değerlerinden yüksek (36-46 s) bulundu [22].
- ✓ Literatürde [22] lityum katkılanmasıyla Ce/Ti/Zr oksit filmlerinin elektrokromik (ortalama yük yoğunluğu 6 mC/cm², katkıda anodik/katodik yük oranı 1 ve katkısızda 0,92'dir) ve optik özelliklerinde iyileşme kaydedildi. Bu çalışmada lityum katkılama ile aynı etki sadece sol'un 13. gününde kaplanan filmde gözlemlendi, fakat anodik yük yoğunluğu sol'un 3., 5., 8. ve 11. günlerinde kaplanan katkısız filmlere göre düşüktür. Lityum katkılı filmlerin genel olarak anodik/katodik yük oranı katkısız filmlerden iyi olmasına karşın anodik yük yoğunluğu düşük bulundu.
- ✓ Bu çalışma için katodik/anodik yük yoğunluğu oranı, toplam yük yoğunluğu, katodik ve anodik (lityum giriş ve çıkışı) tepkime süresi ve yüzde geçirgenlik değerleri göz önünde bulundurulduğunda sol'un 11. gününde kaplanan katkısız Ce/Ti/Zr oksit filminin elektrokromik cihazlarda kullanıma daha uygun olduğu görüldü.
- Sol-jel yönteminde ortamın nemi, güneş ışını miktarı ve sıcaklığının etkisi büyüktür. Belli oranlarda su ve asit eklenerek hazırlanan sollarde jelleşme gözlemlenirken susuz ve asitsiz sollarde 13. günün sonunda çökme gözlemlendi. Karanlık ortamda susuz sollar çökmektedir.
- Kullanılan kimyasal maddelerin saflığı önemlidir. Çözelti hazırlanırken yüksek saflıkta başlangıç malzemeleri kullanılmalıdır.
- Taşıyıcı olarak kullanılacak camın kalitesi ve temizliği homojen ve düzgün bir film oluşturmak için çok önemlidir. Taşıyıcı yüzeylere kesinlikle çıplak elle dokunulmamalı, ultrasonik banyoda filmlerin birbirini çizmemesi için önlem

alınmalıdır. Temizliđin son aşaması, yüksek saflıkta aseton kullanılarak yapılmalıdır.

- Taşıyıcının çözeltiye daldırılması sırasında çözelti yüzeyi ile taşıyıcı yüzeyi birbirine dik durumda olmalıdır.
- Filmin optiksel ve elektrokromik özellikleri; sol ortamının nemine, güneşlenme süresine, başlangıç maddesine, çözücünün cinsine, sol'un derişimine, su miktarına, katalizörün cinsine, katalizör miktarına, kaplama hızına, kaplanacak yüzeyin çözeltinin yüzeyi ile yaptığı açığa, filmin ısıtılma sıcaklığına, çok katlı filmlerde her bir kaplamadan sonra yapılan ısıtma sıcaklığına, ısıtma süresine ve kaplanacak yüzeye bağlı olarak değişmektedir. Sonraki çalışmalar da bu parametreler herhangi biri değiştirilerek farklı bir çalışma elde edilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Monk, P.M.S., Mortimer, R.J. ve Rosseinsky, D.R., "Elektrokromizm ve elektrookromik cihazlar", Cambridge (2007).
- [2] Granqvist, C.G. "Handbook of Inorganic Electrochromic Materials", Elsevier, Amsterdam, (2002).
- [3] Bole, M.P. ve Patil, D.S. "Effect of annealing temperature on the optical constants of zinc oxide films", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 70 : 466-471, (2009).
- [4] Avellaneda, C.O., Berton, M.A.C. ve Bulhoes, L.O.S. "Optical and electrochemical properties of CeO₂ thin film prepared by an alkoxide route", Solar Energy Materials & Solar Cells, 92 : 240-244, (2008).
- [5] Kim, C.Y., Cho, S.G. ve Lim, T.Y. "Cycle test and degradation analysis of WO₃/PC+LiClO₄/CeO₂ center dot TiO₂ electrochromic device", Solar Energy Materials & Solar Cells, 93 : 2056-2061, (2009).
- [6] Atkarskaya, A.B. ve Zaitseva, M.I. "Film formation in binary sol-gel systems", Glass and Ceramics, 62 : 272-275, (2005).
- [7] Musat, V., Teixeira, B., Fortunato E. ve Monteiro R.C.C. "Effect of post-heat treatment on the electrical and optical properties of ZnO: Al thin films", Thin Solid Films, 502 : 219-222 (2006).
- [8] Azens, A. ve Kullman, L. "Electrokromizm in oksit filmlerine dayalı lanthanidler", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 56 : 193-203, (1999).
- [9] El Idrissi, B., Addou M. ve Outzourhit A. "Sprayed CeO₂ thin films for elektrookromik uygulamalar", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 69 : 1-8, (2001).
- [10] Avellaneda, C.O. ve Pawlicka, A. "Preparation of transparent CeO₂-TiO₂ coatings for elektrookromik cihazlar", Thin Solid Films, 335 : 245-248, (1998).
- [11] Pawlicka, A. ve Avellaneda, C.O. "Thin film sol-gel of CeO₂-ZrO₂: the candidate for counter electrode in elektrookromik cihazlar", J. Mol. Cryst. Liquid Cryst., 354 : 1051-1061, (2000).
- [12] Liu, B., Zhao, X., Zhang, N., Zhao, Q., He, X. ve Feng, J. "Photokatalitik mekanizma of TiO₂-CeO₂ filmlerine hazırlanmış magnetron sputtering under UV ve görünür ışık", Surface Science 595 : 203-211, (2005).
- [13] Keomany, D., Petit J.P. ve Deroo D. "Structure of sol-gel made CeO₂-TiO₂ and relation with elektrookromik insertion of lithium", Proc. SPIE., 2255 : 363-370, (1994).

- [14] Bhosale, A.K., Shinde, P.S., Tarwal, N.L., Kadam, P.M., Mali, S.S. ve Patil, P.S. "Synthesis and characterization of spray pyrolyzed nanocrystalline CeO₂-SiO₂ thin films as passive counter electrodes", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 94: 781-787, (2010).
- [15] Orel, Z.C. ve Orel B. "Electrochemical and optical- properties of sol-gel derived CeO₂ and mixed CeO₂-SnO₂ coatings", Proc. SPIE , 2255 : 285-296, (1994).
- [16] Li, C., Bi, L., Fang, S.M., Xu, Y., Wang H., Xu J. ve Chen R. "Structural and electrochemical properties of ceria-doped SnO₂ prepared by sol-gel method", Journal of Rare Earths, 25 : 512-514 , (2007).
- [17] Veszelei M, Kullman L. ve Azens A. "Transparent ion intercalation films of Zr-Ce oxide", J. Appl. Phys., 81 : 2024-2026 , (1997).
- [18] Zhu, B. "Fast ionic conducting film ceramic membranes with advanced applications", Solid State Ionics, 119 : 305-310, (1999).
- [19] Azens, A., Kullman, L., Ragan, D.D., Granqvist, C.G., Hjorvarsson, B. ve Vaivars, G. "Optical and electrochemical properties of dc magnetron sputtered Ti-Ce oxide films", Appl. Phys. Lett., 68 : 7301, (1996).
- [20] Veszelei, M., Kullman, L. ve Mattsson, MS. "Optical and electrochemical properties of Li⁺ intercalated Zr-Ce oxide and Hf-Ce oxide films ", J. Appl. Phys., 83 : 1670-1676 , (1998).
- [21] Pawlicka, A. ve Avellaneda, C.O. "Thin film sol-gel of CeO₂-ZrO₂: the candidate for counter electrode in electrochromic devices", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 354 : 1051-1061, (2000).
- [22] Avellaneda, C.O., Bulhoes, L.O.S. ve Pawlicka A. "The CeO₂-TiO₂-ZrO₂ sol-gel film: a counter-electrode for electrochromic devices", Thin Solid Films, 471 : 100- 104 (2005).
- [23] Ghodsi, F.E., Tepehan, F.Z. ve Tepehan, G.G. "Optical and structural properties of sol-gel made Ce/Ti/Zr mixed oxide thin films as transparent counter electrode for electrochromic devices ", Optical Materials, 31 : 63-67 (2008).
- [24] Ghodsi, F.E., Tepehan, F.Z. ve Tepehan, G.G. "Electrochromic properties of heat-treated thin films of CeO₂-TiO₂-ZrO₂ prepared by sol-gel route", Solar Energy Materials & Solar Cells, 92 : 234-239, (2008).
- [25] Berton, M.A.C., Avellaneda, C.O. ve Bulhoes, L.O.S. "Thin film of CeO₂-SiO₂ a new ion storage layer for smart windows ", Solar Energy Materials and Solar Cells, 80 : 443-449 (2003).

- [26] Ghodsi, F.E., Tepehan, F.Z. ve Tepehan, G.G. "Optical and electrochromic properties of sol-gel made CeO₂-TiO₂ thin films", *Electrochimica Acta* , 44 : 3127-3136 (1999).
- [27] Verma, A., Samanta, S.B., Mehra, N.C., Bakhshi, A.K. ve Agnihotry, S.A. "Sol-gel derived nanocrystalline CeO₂-TiO₂ coating for electrochromic windows", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 86 : 85-103 (2005).
- [28] Verma, A., Bakhshi, A.K. ve Agnihotry, S.A. "Effect of different precursor sols on the properties of CeO₂-TiO₂ films for electrochromic window applications", *Electrochimica Acta* , 51 : 4639-4648 (2006).
- [29] Verma, A., Samanta, S.B., Bakhshi, A.K. ve Agnihotry, S.A. "Optimization of CeO₂-TiO₂ composition for fast switching kinetics and improved Li ion storage capacity", *Solid State Ionics*, 171: 81-90 (2004).
- [30] Baundry, P., Rodrigues, A.C.M., Aegerter, M.A. ve Bulhoes, L.O. "Dip-coated TiO₂-CeO₂ films as transparent counter electrode for transmissive electrochromic devices", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 121 : 319-322 (1990).
- [31] Ghodsi, F.E. , Tepehan, F.Z. ve Tepehan, G.G. "Study of time effect on the optical properties of spin-coated CeO₂-TiO₂ thin films", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 68 : 355-364 (2001).
- [32] Gao, P.T., Meng, L.J., Dos Santos, M.P., Teixeira, V. ve Andritschky M. "Characterisation of ZrO₂ films prepared by rf reactive sputtering at different O₂ concentrations in the sputtering gases", *Vacuum*, 56 : 143-148 (2000).
- [33] Gao, P.T., Meng, L.J., Dos Santos, M.P., Teixeira, V. ve Andritschky M. "Study of ZrO₂/Al₂O₃ multilayers", *Vacuum*, 64 : 267-273 (2002).
- [34] Bhosale, A.K., Shinde, P.S., Tarwal, N.L., Pawar, R.C., Kadam, P.M. ve Patil, P.S."Synthesis and characterization of highly stable optically passive CeO₂-ZrO₂ counter electrode", *Electrochimica Acta*, 55:1900-1906 (2010).
- [35] Tan, G.L. ve Wu, X.J. " Electronic conductivity of a ZrO₂ thin film as an oxygen sensor ", *Thin Solid Films*, 330 : 59-61 (1998).
- [36] Luo, X., Zhu, B., Xia, C., Niklasson G. A. ve Granqvist C. G. "Transparent ion-conducting ceria-zirconia films made by sol-gel technology", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 53 : 341-347 (1998).
- [37] Rino, J.P. ve Studart, N." Structural correlations in titanium dioxide", *Physical Review*, 59 : 6643-6649 , (1999).
- [38] Hou, Y.Q., Zhuang, D.M. ve Zhang, G. "Influence of annealing temperature on the properties of titanium oxide thin film", *App. Surface Sci.*, 218 : 97-105,

- (2003).
- [39] Mo, SD. ve Ching, WY.” Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide; rutile, anatase”, Physical Review, 51 : 23-32, (1995).
- [40] Fahmi, A., Minot, C., Sılvı, B. ve Causa, M. “Structure of titanium dioxide”, Physical Review B, 47:717, (1993).
- [41] Gülsen, G. ve İnci, M.N. “Thermal optical properties of TiO₂ films”, Optic. Mater., 18 : 373-381, (2002).
- [42] Sayılkan, F. “Nano-TiO₂ Fotokatalizör sentezi ve fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi”, Yüksek Lisans, İnönü Ün., (2007).
- [43] Boyacıoğlu, T. “Katı oksit yakıt hücrelerinde elektrolit malzemesi olarak kullanılan kübik zirkonyum oksitin (c-ZrO₂) değişik oranlarda metal oksit katkıları ile oda sıcaklığındaki mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi”, Yüksek Lisans, Gazi Ün., (2007).
- [44] Coşkun, S. “ZrO₂ ve Al₂O₃ katkılı biyoseramik tozların üretimi ve karakterizasyonu”, Afyonkarahisar Kocatepe Ün., (2007).
- [45] Skorodumova, NV., Ahuja, R. ve Simak, SI.”Electronic, bonding, and optical properties of CeO₂ and Ce₂O₃ from first principles”, Phys. Rev. B, 64: 115108, (2001).
- [46] Wuilloud, E., Delley, B. ve Schneider, WD.”Spectroscopic evidence for localized and extended f-symmetry states in CeO₂-repy”, Phys. Rev. Lett., 53 : 2519-2519 , (1984).
- [47] Wang, ZL. ve Feng, XD.” Polyhedral shapes of CeO₂ nanoparticles”, J. Phys. Chem. B, 107 : 13563-13566 , (2003).
- [48] Luo, L., Wu, XD. ve Dye, RC.”A-axis oriented YBa₂Cu₃O₇-X thin-films on Si with CeO₂ buffer layers”, Appl. Phys. Lett., 59 : 2043-2045, (1991).
- [49] Granqvist, CG., Azens, A., Hjelm, A. ve Kullman, L.”Recent advances in electrochromics for smart Windows applications ”, Sol. Energy, 63 : 199-216, (1998).
- [50] Bozkurt, G.”Fotokromik bileşiklerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans, Çukurova Ün., (2007).
- [51] Yazıcı D. “Fosfin metal komplekslerinin fiziksel özellikleri”, Yüksek Lisans, Çukurova ün., (2007).

- [52] Bilge, Y. ” Sol-gel yöntemiyle üretilen nanokristal ZnO:Ga ince filmlerinin optik ve mikroyapısal özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü, (2008).
- [53] Bhuiyan, MS., Paranthaman, M. ve Salama, K. “Solution-derived textured oxide thin films—a review”, Supercond. Sci. Technol., 19 : R1-R21 , (2006).
- [54] Sarıkaya, Y.”Fizikokimya”, Ankara Üniv., 659-660, (2006).
- [55] Palalı, E.” Sol-jel yöntemiyle İndiyum Kalay Oksit (İTO) ince film üretimi”, Yüksek Lisans, Harran Üniv., (2005).
- [56] Gökteş, A.” Sol-jel metodu ile manyetik film yapımı ve karakterizasyonunun incelenmesi”, Yüksek Lisans, Harran Üniv., (2007).
- [57] Vural, S.” Nanometrik boyuttaki metal oksit sollarının oluşumları, yapısal kontrolü ve fizikokimyasal özelliklerinin araştırılması”, Yüksek Lisans, İnönü Üniv., (2007).
- [58] Hasançelebi, Ö.”Sol-jel yöntemiyle hazırlanan bakır oksit ince filminin elektriksel, yapısal ve optiksel özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans, Ankara Üniv., (2006).
- [59] Wright, JD. ve Sommerdijk, N.”Sol-gel materials chemistry and applications”, University of Kent, UK, London, Newyork, (2001).
- [60] Kara, K.” Atmalı filtreli katodik vakum ark depolama yöntemi ile p-tipi ZnO üretimi ve yapısal özellikleri”, Yüksek Lisans, Çukurova Üniv., (2008).
- [61] Şener, D.”Sol-jel yöntemiyle hazırlanan metal oksit ince filmlerin elektriksel, yapısal ve optiksel özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans, Ankara Üniv., (2006).

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Tülay ÇETİN

Doğum Tarihi: 12/08/1983

Öğrenim Durumu:

Derece	Bölüm/Program	Okul	Yıl
Lise	Düz Lise	Mersin Dumlupınar	1998-2001
Lisans	Kimya	Mersin Üniversitesi	2004-2009
Yüksek Lisans	Anorganik Kimya	Mersin Üniversitesi	2009-