

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİNALARDA ENERJİ TASARRUFU SAĞLAYAN NİOBYUM KATKILI
VANADYUM DİOKSİT ESASLI TERMOKROMİK İNCE FİMLERİN
GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

EREN DOĞAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
METALURJİ ve MALZEME MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. ALİ ERÇİN ERSUNDU

İSTANBUL, 2018

T.C
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİNALARDA ENERJİ TASARRUFU SAĞLAYAN NİOBYUM KATKILI
VANADYUM DİOKSİT ESASLI TERMOKROMİK İNCE FİMLERİN
GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

Eren DOĞAN tarafından hazırlanan tez çalışması 15.03.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Ali Erçin ERSUNDU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Ali Erçin ERSUNDU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Esra ÖZKAN ZAYİM
İstanbul Teknik Üniversitesi



Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün FYL-2017-3132 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında bana olan inancını ve desteğini esirgemeyen yaşanan tüm olumsuzluklara rağmen destek olan, başarıya inandıran, çalışmayı öğretene ve sevdiren çok kıymetli ve sevgili danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Ali Erçin ERSUNDU'ya
Çalışmalarımız sırasında enerjisi, farklı bakış açısı ve eğlenceli kişiliği ile bize destek olan hocam Yrd. Doç. Dr. Miray ÇELİKBİLEK ERSUNDU'ya

Hazırlık sınıfında başlayan arkadaşlığımızın zamanla dostluğa dönüştüğü, birlikte harikulade anlar geçirdiğimiz, enerjisi ve cana yakınlığı ile önce lisans sonra da yüksek lisans yıllarımın özel olmasını sağlayan yol arkadaşım sevgili Yük. Müh. M. Berkay GÜVEN'e

Laboratuvarımızın başkanı, açık sözlülüğü, samimiyeti, çalışkanlığı ve meraklı kişiliği sayesinde daha da çok sevdiğim yüksek lisans eğitimim sırasında değerli fikirlerini benimle paylaşan Yük. Müh. Orhan KIBRISLI'ya

Özverilerinden dolayı değerli çalışma arkadaşlarım Nuşik GEDİKOĞLU ve İpek TUNÇ'a,
Deneysel çalışmalarım sırasında özveri göstererek benden yardımlarını esirgemeyen Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvar'ına,

Bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi, bana her kararında destek olan çok sevgili annem Fatma DOĞAN ve babam Sadullah DOĞAN olmak üzere tüm aileme,

Teşekkür ederim.

Şubat, 2018

Eren DOĞAN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xvi
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Orijinal Katkı	2
BÖLÜM 2	
TEORİK BİLGİ.....	5
2.1 Binaların Enerji Tüketimi	4
2.2 Pencere Sistemlerinin Performans Parametreleri	6
2.3 Statik Pencere Sistemleri	7
2.3.1 Isı Soğuran (Renkli) Pencere Sistemleri	8
2.3.2 Yansıtıcı (Reflekte) Pencere Sistemleri.....	9
2.3.3 Düşük Yayınımlı (Low-E) Pencere Sistemleri.....	8
2.4 Dinamik Pencere Sistemleri.....	10
2.5 Termokromizm	12
2.5.1 Termokromik Özellik Gösteren Geçiş Metal Oksitler.....	12
2.5.2 Vanadyum Oksitler ve Özellikleri.....	13
2.6 VO ₂ Esaslı İnce Film Kaplama Yöntemleri	16
2.6.1 Fiziksel Buhar Biriktirme	16

2.6.2	Kimyasal Buhar Biriktirme	16
2.6.3	Sol-Jel Yöntemi	17
BÖLÜM 3		
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....		24
3.1	Kaplama Öncesi Altlıkların Hazırlanması	24
3.2	Sol Çözeltilerinin Hazırlanması	24
3.2.1	SiO ₂ Sol Çözeltilesi Hazırlanması.....	25
3.2.2	VO ₂ Esaslı Sol Çözeltilerinin Hazırlanması.....	26
3.3	Sol Çözeltilerinin Daldırmalı Kaplama Yöntemi ile Kaplanması	27
3.4	Isıl İşlem.....	28
3.5	Karakterizasyon Çalışmaları.....	29
3.5.1	İnce Filmlerin Kalınlık Ölçümü	29
3.5.2	Numunelerin Isıl Karakterizasyonu.....	30
3.5.3	Numunelerin Optik Karakterizasyonu	30
3.5.4	Numunelerin Mikroyapı ve Faz Karakterizasyonu	30
BÖLÜM 4		
DENEYSEL SONUÇLAR.....		33
4.1	Altlık Malzeme	32
4.2	SiO ₂ İnce Film Ara Katman Kaplama	33
4.3	Vtip Numunesi.....	34
4.4	Vtip-1Nb Numunesi	38
4.5	Vtip-2,5Nb Numunesi	40
4.6	Vtip-5Nb Numunesi	43
4.7	Vtip-7,5Nb Numunesi	45
4.8	VO(acac) ₂ Numunesi.....	48
4.9	VO(acac) ₂ -1Nb Numunesi.....	51
4.10	VO(acac) ₂ -2,5Nb Numunesi.....	54
4.11	VO(acac) ₂ -5Nb Numunesi.....	56
4.12	VO(acac) ₂ -7,5Nb Numunesi.....	57
BÖLÜM 5		
DENEYSEL SONUÇLARIN YORUMLANMASI.....		66
5.1	Numunelerin Optik Davranışlarının İncelenmesi.....	60
5.2	Numunelerin Isıl Davranışlarının İncelenmesi	63
5.3	Numunelerin Faz Karakterizasyon Sonuçlarının İncelenmesi.....	64
5.4	Numunelerin Mikroyapı Özelliklerinin İncelenmesi	67
BÖLÜM 6		
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....		78
KAYNAKLAR		74
ÖZGEÇMİŞ		78

SİMGE LİSTESİ

W	Watt
m	Metre
mm	Milimetre
nm	Nanometre
K	Kelvin
T_c	Termokromik Dönüşüm Sıcaklığı
$^{\circ}C$	Santigrat derece
T_v	Görünür Bölge Geçirgenlik Değeri
U	Isı Geçirgenlik Katsayısı
U_f	Çerçevenin Isıl İletimi
U_g	Camın Isıl İletimi
A_f	Çerçeve Yüzey Alanı
A_g	Camın Yüzey Alanı
l_g	Camın Boyutu
Ψ	Cam Kenarının Doğrusal Isı İletimi
h	Filmin Kalınlığı
η	Solün Vizkozitesi
u	Taşıyıcı Solün Daldırma Hızı
ρ_s	Solün Yoğunluğu
x_{Lv}	Sıvı Buhar Gerilimi
g	Yerçekimi Sabiti

KISALTMA LİSTESİ

AB	Avrupa Birliği
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
E	Emissivity (Yayınım)
EDS	Enerji dispersif X-ışınları spektrometresi
ICDD	International Center for Diffraction Data (Uluslararası Kırınım Veri Merkezi)
PVP	Polivinilpirolidon
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SHGC	Solar Heat Gain Coefficient (Güneş Işığı Isı Kazanım Katsayısı)
TEOS	Tetraetilortosilikat
TS	Türk Standardı
VO(acac) ₂	Vanadyum oksiasetilaseton
Vtip	Vanadyum triisopropoksit
XRD	X-ışını kırınım difraktometresi

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Dünya birincil enerji tüketiminin sektörlere göre dağılımı.....	4
Şekil 2.2 Bina bileşenlerinin ısı kayıp ve kazançları (a) yaz aylarında binaların ısı kazançları, (b) kış aylarında binaların ısı kayıpları.....	5
Şekil 2.3 Soğuk iklimli bölgelerde yaygın olarak kullanılan Low-E kaplamalı çift cam konfigürasyonu.....	9
Şekil 2.4 Boeing 787 Dreamliner yolcu uçaklarında kullanılan elektrokromik özelliğe sahip pencereler.....	10
Şekil 2.5 Gözlük camlarında kullanılan fotokromik camlar.....	10
Şekil 2.6 (a) VO ₂ (R) rutil yapısı (b) VO ₂ (M) monoklinik yapısı.....	13
Şekil 2.7 Sol-jel yöntemi ile elde edilen ürünler.....	17
Şekil 2.8 Daldırmalı kaplama işlemi (a) daldırma, (b) yukarı çekme ve kaplama, (c) süzülme ve buharlaşma.....	20
Şekil 3.1 (a) cam altlıkların uygun boyutlarda kesilmesi (b) ultrasonik banyoda altlıkların temizlenmesi.....	23
Şekil 3.2 Kaplamaya hazır SiO ₂ sol çözeltisi.....	24
Şekil 3.3 Vtip (solda) ve VO(acac) ₂ (sağda) başlangıç malzemesi kullanılarak hazırlanan sol çözeltileri.....	25
Şekil 3.4 NbCl ₅ 'in vakum odasında çözeltiliye alınma işlemi.....	26
Şekil 3.5 Sol çözeltisinin kaplanması sırasında a) daldırma b) kurutma ve buharlaştırma aşamaları.....	27
Şekil 3.6 Tüp fırın ısı işlem düzeneği.....	27
Şekil 4.1 Corning 2947 soda kireç altlık camının dalga boyuna bağlı geçirgenlik değişimi.....	30
Şekil 4.2 Bir ve iki katman SiO ₂ kaplamalı altlıklara ait dalga boyu - geçirgenlik değişimi.....	31
Şekil 4.3 Vtip ince film numunesinin sıcaklığa bağlı geçirgenlik değişimi.....	32
Şekil 4.4 Vtip toz numunesinin DSC analiz sonucu.....	33
Şekil 4.5 Vtip ince film numunesinin XRD analiz sonucu.....	33
Şekil 4.6 Vtip toz numunesinin XRD analiz sonucu.....	34
Şekil 4.7 Vtip ince film numunesinin SEM yüzey görüntüleri a) 10000x b) 20000x c) 40000x ve d) 20000x kesit görüntüsü.....	35
Şekil 4.8 Vtip ince film numunesinin SEM kesit görüntüleri a) 20000x b) 30000x.....	35
Şekil 4.9 Vtip-1Nb ince film numunesinin sıcaklığa bağlı geçirgenlik değişimi.....	36

Şekil 4.10 Vtip-1Nb toz numunesinin DSC analiz sonucu.....	37
Şekil 4.11 Vtip-1Nb ince film numunesinin XRD analiz sonucu.....	37
Şekil 4.12 Vtip-1Nb numunesinin SEM yüzey görüntüleri a)10000x b)20000x c)40000x.....	38
Şekil 4.13 Vtip-2,5Nb ince film numunesinin sıcaklığa bağlı geçirgenlik değişimi.....	39
Şekil 4.14 Vtip-2,5Nb toz numunesinin DSC analizi sonucu.....	39
Şekil 4.15 Vtip-2,5Nb ince film numunesinin XRD analizi sonucu.....	40
Şekil 4.16 Vtip-2,5Nb numunesinin SEM yüzey görüntüleri a) 10000x b) 20000x c) 40000x.....	40
Şekil 4.17 Vtip-5Nb ince film numunesinin sıcaklığa bağlı geçirgenlik değişimi.....	41
Şekil 4.18 Vtip-5Nb toz numunesinin DSC analizi sonucu.....	42
Şekil 4.19 İnce film Vtip-5Nb numunesinin XRD analizi sonucu.....	42
Şekil 4.20 Vtip-5Nb numunesinin SEM yüzey görüntüleri a) 10000x b) 20000x c) 40000x	43
Şekil 4.21 Vtip-7,5Nb ince film numunesinin sıcaklığa bağlı geçirgenlik değişimi.....	44
Şekil 4.22 Vtip-7,5Nb toz numunesinin DSC analizi sonucu.....	44
Şekil 4.23 Vtip-7,5Nb ince film numunesinin XRD analizi sonucu.....	45
Şekil 4.24 Vtip-7,5Nb numunesinin SEM yüzey görüntüleri a) 10000x b) 20000x c) 40000x.....	45
Şekil 4.25 VO(acac) ₂ ince film numunesinin sıcaklığa bağlı geçirgenlik değişimi.....	46
Şekil 4.26 VO(acac) ₂ toz numunesinin DSC analizi sonucu.....	47
Şekil 4.27 VO(acac) ₂ ince film numunesine ait XRD sonucu.....	47
Şekil 4.28 VO(acac) ₂ toz numunesinin XRD analiz sonucu.....	48
Şekil 4.29 VO(acac) ₂ ince film numunesinin SEM yüzey görüntüleri a)10000x b)20000x c) 40000x.....	49
Şekil 4.30 VO(acac) ₂ ince film numunesinin 10000x büyütmede SEM kesit görüntüsü	49
Şekil 4.31 VO(acac) ₂ -1Nb ince film numunesinin sıcaklığa bağlı geçirgenlik değişimi....	50
Şekil 4.32 VO(acac) ₂ -1Nb toz numunesinin DSC analizi sonucu.....	50
Şekil 4.33 VO(acac) ₂ -1Nb ince film numunesinin XRD analizi sonucu.....	51
Şekil 4.34 VO(acac) ₂ -1Nb numunesinin SEM yüzey görüntüleri a) 10000x b) 20000x c) 40000x.....	51
Şekil 4.35 VO(acac) ₂ -2,5Nb ince film numunesinin sıcaklığa bağlı geçirgenlik değişimi.....	52
Şekil 4.36 VO(acac) ₂ -2,5Nb toz numunesinin DSC analizi sonucu.....	53
Şekil 4.37 VO(acac) ₂ -2,5Nb ince film numunesinin XRD analizi sonucu.....	53
Şekil 4.38 VO(acac) ₂ -2,5Nb numunesinin SEM yüzey görüntüleri a)10000x b)20000x c)40000x.....	54
Şekil 4.39 VO(acac) ₂ -5Nb ince film numunesinin sıcaklığa bağlı geçirgenlik değişimi....	54
Şekil 4.40: VO(acac) ₂ -7,5 ince film numunesinin sıcaklığa bağlı geçirgenlik değişimi....	55
Şekil 4.41 VO(acac) ₂ -7,5Nb toz numunesinin DSC analizi sonucu.....	56
Şekil 4.42 VO(acac) ₂ -7,5Nb ince film numunesinin XRD analizi sonucu.....	56
Şekil 4.43 VO(acac) ₂ -7,5Nb numunesinin SEM yüzey görüntüleri a) 10000x b) 20000x c) 40000x.....	57
Şekil 5.1 Vtip numunesinin sıcaklığa bağlı geçirgenlik değerleri (1000-1600 nm).....	59
Şekil 5.2 Vtip esaslı numunelerin karşılaştırmalı DSC sonuçları.....	61

Şekil 5.3 VO(acac) ₂ esaslı numunelerin karşılaştırmalı DSC sonuçları.....	61
Şekil 5.4 Vtip esaslı ince film numunelerin XRD sonuçları.....	62
Şekil 5.5 Vtip ve Vtip-5Nb toz numunelerine ait XRD analizi sonucu.....	63
Şekil 5.6 VO(acac) ₂ esaslı ince film numunelerin XRD analizi sonucu.....	63
Şekil 5.7 VO(acac) ₂ esaslı toz numunenin XRD analizi sonucu.....	64
Şekil 5.8 Vtip esaslı numunelerin 20000x büyütmedeki SEM görüntüleri a) Vtip b) Vtip-1Nb c) Vtip-2,5Nb d) Vtip-5Nb e) Vtip-7,5Nb.....	65
Şekil 5.9 VO(acac) ₂ esaslı numunelerin 20000x büyütmedeki SEM görüntüleri a) VO(acac) ₂ b)VO(acac) ₂ -1Nb c)VO(acac) ₂ -2,5Nb d)VO(acac) ₂ -7,5Nb.....	66



ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Düşük yayınım kaplamalı yalıtım camlarının ara konfigürasyon ve boşluk dolgu türüne göre ısı geçirgenlik katsayıları.....	9
Çizelge 2.2 Bazı vanadyum oksitlerin metal-yarı iletken dönüşüm sıcaklıkları.....	13
Çizelge 3.1 Sol çözelti bileşimleri ve numunelerin adlandırılması.....	24
Çizelge 5.1 VO ₂ esaslı ince film kaplamalı numunelere ait sıcaklığa bağlı geçirgenlik değerleri.....	65

**BİNALARDA ENERJİ TASARRUFU SAĞLAYAN NİOBYUM KATKILI
VANADYUM DİOKSİT ESASLI TERMOKROMİK İNCE FİMLERİN
GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

Eren DOĞAN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Ali Erçin ERSUNDU

Dünya'nın enerji ihtiyacı her geçen gün artmaktadır. Buna bağlı olarak, enerjinin verimli kullanılması gerekliliği durumu, kullanılan enerjinin kullanıldığı ortamda gerçekleşen kayıplarının azaltılması ile sağlanabilir. Dünya genelinde, binaların kullanılan toplam birincil enerjinin %40'ını tükettiği görülmektedir. Binalarda ısı kayıp ve kazançlarının en fazla olduğu kısım pencerelerdir. Bu nedenle, pencere sistemlerinde enerji tasarrufu sağlayan camlar geliştirilmeye başlanmıştır. Enerji tasarrufu sağlayan bu camlar içerisinde değişen ortam koşullarına otomatik olarak tepki verebilen dinamik camlar, bir başka deyişle akıllı camlar, son dönemde oldukça önem kazanmıştır. Akıllı camlar içerisinde değişen sıcaklığa bağlı olarak optik özelliklerini değiştirerek ısı ve ışık kontrolü sağlayan termokromik camlar üzerine yapılan çalışmalar son yıllarda artarak devam etmektedir.

Vanadyum dioksit (VO_2), 68 °C'de termokromik dönüşüm sıcaklığına sahip olan ve oda sıcaklığına en yakın sıcaklıkta dönüşüm gösteren ve dolayısıyla akıllı pencere sisteminde kullanım potansiyeline sahip bir inorganik malzemedir. Sıcaklığın artması ile yapısında meydana gelen faz dönüşümü (monoklinikten tetragonale) ile malzemenin kızılötesi bölgedeki geçirgenlik değerleri azalmakta ve ısı kontrolü sağlanabilmektedir. Ancak, VO_2 'nin termokromik dönüşüm sıcaklığı akıllı pencere sistemlerinde kullanılmak için yine

de oldukça yüksektir ve bu değerin oda sıcaklığı seviyelerine düşürülmesi için yoğun çalışmalar yürütülmektedir. Bu çalışmalarda, W, Nb ve Mo gibi metal iyonu katkılandırma ile VO₂ ince film dönüşüm sıcaklığınının düşürülebildiği belirlenmiştir.

Bu tez çalışmasında, binalarda enerji tasarrufu sağlayan niobyum katkılı VO₂ esaslı termokromik ince filmlerin geliştirilmesi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Bu doğrultuda, VO₂ ince filmlerin termokromik dönüşüm sıcaklığınının düşürülmesi için molce %1, 2,5, 5 ve 7,5 oranlarında Nb⁺⁵ metal iyonu katkılandırılarak hazırlanan VO₂ esaslı sol çözeltileri altlıktan sodyum atağını önlemek amacıyla önceden SiO₂ ara katman kaplanmış soda kireç cam altlıklara kaplanmıştır. Hazırlanan sol çözeltilerinde vanadyum kaynağı olarak vanadyum triisopropoksit (Vtip) ve vanadyum oksiasetilaseton (VO(acac)₂) olmak üzere iki farklı başlangıç malzemesi kullanılmıştır. Kaplamaya hazır hale getirilen sol çözeltileri, altlıklar üzerine daldırılmalı kaplama yöntemi kullanılarak kaplanmıştır. Başlangıç malzemelerinden +5 değerlikli Vtip kullanılarak hazırlanan numunelere Ar/H₂ (hacimce %5) redüktif gaz atmosferi altında 2,5 saat boyunca 525 °C'de ısıtma işlemi uygulanmıştır. Vanadyum kaynağı olarak +4 değerlikli VO(acac)₂ kullanılarak hazırlanan ince film numunelere inert gaz atmosferi altında kontrollü ısıtma ve soğutma yapılarak 1 saat boyunca 550 °C'de ısıtma işlemi uygulanmıştır. İnce filmlerin sıcaklık ile değişen optik özelliklerini incelemek için dahili ısıtma ünitesi UV-Vis spektrofotometre kullanılmıştır. DSC tekniği ile hazırlanan sol çözeltilerin termokromik dönüşüm sıcaklıkları tespit edilmiştir. XRD tekniği ile ince filmlerin ve sol çözeltilerinin kurutulması ile elde edilen toz numunelerin faz analizleri gerçekleştirilmiştir. İnce film numunelerin mikroyapı analizleri SEM/EDS yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. İnce film numunelerin kalınlık ölçümleri SEM ve elipsometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışması kapsamında Vtip ve VO(acac)₂ başlangıç malzemeleri kullanılarak hazırlanan ince film numunelerin termokromik özellik gösterdiği ancak kullanılan başlangıç malzemesine bağlı olarak termokromik açıdan farklı karakterler sergiledikleri saptanmıştır. Optik açıdan, VO(acac)₂ başlangıç malzemesi kullanılarak elde edilen ince filmlerin görünür bölge geçirgenliklerinin, Vtip başlangıç malzemesi kullanılarak elde edilen numunelerden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Termokromik dönüşüm verimi açısından çalışılan spektral aralıkta Vtip başlangıç malzemesi ile hazırlanan numunelerin VO(acac)₂ başlangıç malzemesi ile hazırlanan numunelere oranla daha iyi özellik gösterdiği saptanmıştır. VO₂ sentezinde uygulanan ısıtma sırasında SiO₂ ara katman sodyum difüzyonunu tam olarak önleyememiş ve yapıda vanadyum dioksit fazının yanı sıra sodyum vanadat fazı oluşmuştur. Bununla birlikte XRD analizi ile toz numunelerde ısıtma sürecinde VO₂ fazı ile birlikte vanadyum oksit ara fazlarının da (V₆O₁₃ ve V₂O₃) oluştuğu belirlenmiştir. Nb katkı oranına bağlı olarak Vtip numunelerinin termokromik dönüşüm verimleri azalmış, VO(acac)₂ numunelerin termokromik dönüşüm verimleri ise artmıştır. Bununla birlikte Vtip başlangıç malzemesi ile elde edilen numunelerin artan Nb katkı oranına bağlı olarak termokromik dönüşüm sıcaklıklarının azaldığı belirlenmiştir. Katkısız olarak elde edilen numunenin dönüşüm sıcaklığı yaklaşık 65 °C iken molce %5 katkılandırılmış numunenin dönüşüm sıcaklığınının 41 °C'ye düştüğü belirlenmiştir. Bu tez çalışması sırasında elde edilen ve yaklaşık 41 °C dönüşüm sıcaklığı gösteren, % 40 görünür bölge geçirgenliğine sahip ve 1100 nm'de % 5,3 dönüşüm verimi gösteren %5 Nb katkılı Vtip numunesi çalışmanın optimum özellikler gösteren numunesi olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte optimum termokromik özellikleri gösteren katkısız Vtip numunesinin 25 °C ve 100 °C'de 1600 nm'ye kadar geçirgenlik değerleri ölçülmüş

ve kızılötesi bölgede artan dalga boyuna bağı olarak termokromik verimin de arttığı ispatlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Termokromizm, vanadyum dioksit, niobyum katkılandırma, ince film, enerji tasarrufu, sol-jel



**DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF NIOBIUM-DOPED
VANADIUM DIOXIDE BASED THERMOCHROMIC THIN FILMS FOR ENERGY
SAVING IN BUILDINGS**

Eren DOĞAN

Department of Metallurgical and Materials Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Asst. Prof. Dr. Ali Erçin ERSUNDU

The energy requirement of the world is increasing day by day. Accordingly, the need for efficient use of energy can be achieved by reducing the losses of the energy used in the environment in which it is used. Worldwide, buildings consume 40% of the total primary energy used. In the buildings, the windows are where the heat is lost and the gains are greatest. For this reason, energy-saving glasses have been started to be used in window systems. Glasses that automatically react to changing ambient conditions within these energy-saving glasses, in other words smart glasses, have gained considerable importance in recent years. Thereby, studies on thermochromic glasses that change their optical properties depending on temperature have been increasing dramatically.

Vanadium dioxide (VO_2) is an inorganic material that has a thermochromic transition temperature at 68 °C and it shows the nearest thermochromic transition temperature to room temperature among all other inorganic materials. Therefore, VO_2 has a great potential to be used in smart window systems. As a result of an increase in temperature, a phase transition (from monoclinic to tetragonal) occurs, so the transmittance values of VO_2 in the infrared region are decreased enabling the temperature control. However, the thermochromic transition temperature of VO_2 is still quite high for their applicability in smart window systems. Therefore, studies are being carried out to reduce the thermochromic conversion temperature to the room temperature.

Studies have shown that the transition temperature can be reduced by metal ion doping such as W, Nb and Mo.

The aim of this thesis work is to develop and characterize niobium-doped VO₂-based thermochromic thin films for energy saving in buildings. In order to reduce the thermochromic transition temperature of the VO₂ thin films, VO₂ based solutions were prepared by doping with Nb metal ions in different molar ratios (1%, 2.5%, 5% and 7.5%). Afterwards, these solutions were coated on soda lime glass substrates which had been already coated with SiO₂ intermediate layer to prevent sodium diffusion from the glass substrate. Two different precursors, vanadium triisopropoxide (Vtip) and vanadium oxyacetylacetonate (VO(acac)₂), were used as the vanadium source for sol preparations. The solutions were coated onto the substrates using dip-coating method. Samples prepared with Vtip: 5+ valence precursor were heat treated at 525 °C for 2.5 hours under Ar/H₂ (5% by volume) reductive gas atmosphere. Thin film samples prepared using VO(acac)₂ :+4 valence precursor, were heat treated at 550° C for 1 hour by controlled heating and cooling under inert gas atmosphere. A UV-Vis spectrophotometer with custom made heating unit is used to characterize the temperature dependent optical properties of thin films. The thermochromic transition temperatures of the solutions were determined by DSC technique. Phase analysis of thin films and powder samples obtained by drying solutions was performed using XRD technique. Microstructure analysis of thin film samples was performed using SEM/EDX technique. Thickness of thin films were determined by SEM and ellipsometric analysis.

In this study, thin film samples prepared using Vtip and VO(acac)₂ precursors showed different thermochromic characteristics. In terms of optical characterization, the visible transmittance values of samples obtained using VO(acac)₂ were determined to be higher than those of obtained using Vtip. The optical characterizations showed that thermochromic transition efficiency of samples prepared with Vtip was higher than samples prepared with VO(acac)₂ for studied spectral wavelength. During VO₂ synthesis, sodium diffusion was not completely prevented by SiO₂ interlayer and sodium vanadate phase formed in the structure together with vanadium dioxide phase. As a result of XRD analysis, different oxide phases of vanadium (V₆O₁₃ and V₂O₃) were detected with the VO₂ phase during heat treatment process in the powder samples. Thermochromic transition efficiencies of Vtip samples reduced with increasing Nb content and thermochromic transition efficiencies of VO(acac)₂ samples increased depending on Nb content. It was determined that thermochromic transition temperatures decreased with increasing Nb content for the samples prepared with Vtip precursors. The Vtip-5Nb sample was found to demonstrate the optimum properties with a transition temperature of about 41 °C, 40% visible transmittance and 5.3% transition efficiency at 1100 nm. Transmittance values of undoped Vtip sample, which shows optimum thermochromic properties, were measured up to 1600 nm and it was proven that thermochromic efficiency increases with increasing wavelength in IR region.

Keywords: Thermochromism, vanadium dioxide, niobium doping, thin film, energy saving, sol-gel

YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

1.1 Literatür Özeti

Doğal kaynakların azalması, artan enerji tüketimi, enerji maliyetlerinin yükselmesi ve artan karbon salınımı nedeniyle enerji tasarrufu ve verimliliği günümüzde büyük önem kazanmıştır. Enerji verimliliğini artırmak, enerji tüketiminde meydana gelen kayıpların azaltılması ile gerçekleştirilebilir. Avrupa'daki binalar, tüm kıtada kullanılan birincil enerjinin yaklaşık %40'ını tüketmektedir. Binalarda kaybedilen ve kazanılan enerjinin azaltılması, kullanılan enerjinin verimliliğinin artması anlamına gelmektedir. Binaların ısı kayıp ve kazançlarının önemli bir bölümünün pencerelerden kaynaklandığı belirlenmiştir. Mimari uygulamalarda bina dış cephelerinde cam kullanım oranının her geçen gün artması ve enerji verimliliği konuları birlikte değerlendirildiğinde, cam sistemlerin enerji tasarrufuna yönelik şekilde geliştirilmesinin gerekliliği ortaya çıkmıştır. Binaların cephe uygulamalarında kullanılmaya yönelik günümüze kadar geliştirilen cam sistemlere, sırasıyla yansıtıcı (reflekte) camlar, ısı soğuran (renkli) camlar ve düşük yayımlı (Low-E) camlar örnek olarak gösterilebilir. Çift camların yalıtım problemleri, reflekte camların düşük gün ışığı geçirgenliği nedeniyle bina içinde ek aydınlatma ihtiyacı yaratması, Low-E kaplamalı camların ise iklim bölgelerine göre farklı konfigürasyonlar gerektirmesi gibi dezavantajları mevcuttur.

Mimari uygulamalarda enerji tasarrufu sağlamak, bir diğer deyişle binaların enerji kayıp ve kazançlarını azaltmak için geliştirilen bu pencere sistemlerinin dezavantajları değerlendirildiğinde, çevresel koşullara göre optik özelliklerini otomatik olarak değiştirebilen akıllı camlar üzerine yapılan çalışmalar önem kazanmıştır. Akıllı cam

sistemleri içerisinde yer alan elektrokromik camlar, elektrik alan etkisi ile geçirgen veya opak özellik sergileyebilmekte ve böylece ışık kontrolü sağlamabilmektedir. Termokromik akıllı camlar ise herhangi bir dış enerji kaynağına gereksinim duymadan sıcaklık etkisi ile optik özelliklerini otomatik olarak değiştirerek ısı ve ışık kontrolü sağlamak ve bu sayede enerji kayıp ve kazançlarını azaltmaktadır. Termokromik özellik gösteren malzemeler, temel olarak organik ve inorganik malzemeler olarak sınıflandırılabilir. Organik esaslı termokromik malzemeler kullanılarak üretilen termokromik kaplamalı camlar yakın zamanda ticarileşmiş ancak organik esaslı termokromik camların termokromik dönüşüm sonrası düşük ışık geçirgenliği ve buna bağlı olarak ek aydınlatma maliyeti getirmesi gibi dezavantajları vardır. İnorganik malzemeler içerisinde vanadyum dioksit (VO_2) kaplamalı camlar gösterdikleri oda sıcaklığına yakın dönüşüm sıcaklığı ile binalarda enerji tasarrufu sağlayan akıllı cam sistemlerinde kullanılmak üzere en büyük potansiyele sahip malzeme konumuna gelmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında, binaların ısı kayıp ve kazançlarını azaltmak için dış cephe uygulamalarında kullanılmak üzere yüksek görünür bölge geçirgenliğine sahip, düşük dönüşüm sıcaklığı gösteren, çok katmanlı VO_2 esaslı ince film kaplamalı camların geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda, SiO_2 ince film ara katmana sahip soda kireç cam altlıklar üzerine sol-jel yöntemi ile hazırlanan VO_2 esaslı Nb^{+5} metal iyonu katkılı çözeltiler, daldırmalı kaplama yöntemi kullanılarak ince film olarak kaplanmıştır. VO_2 esaslı sol çözeltisi hazırlanırken vanadyum triisopropoksit ($Vtip$) ve vanadyum oksiasetilaseton ($VO(acac)_2$) olmak üzere iki farklı vanadyum kaynağı başlangıç malzemesi olarak kullanılmıştır. Farklı oranlarda Nb içeren VO_2 esaslı ince film kaplamalı cam numunelerin optik, ısı, faz ve mikroyapı özellikleri incelenerek bu camların termokromik akıllı camlar olarak kullanılabilirlikleri araştırılmıştır.

1.3 Orijinal Katkı

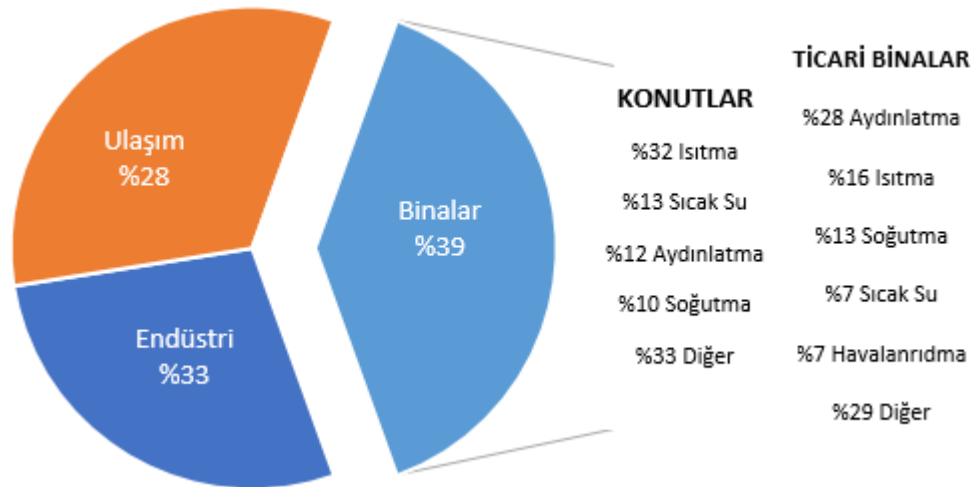
Termokromik dönüşüm gösteren VO_2 esaslı ince filmlerin binalarda enerji tasarrufu sağlamak amacıyla yüksek kullanım potansiyeline sahip olması VO_2 esaslı ince film

kaplamalar üzerinde birçok araştırma yapılmasına neden olmuştur. Literatürde bu konuda yapılan çalışmalar incelendiğinde, çalışmaların ağırlıklı olarak VO₂ esaslı ince film kaplamaların bina dış cephe sistemlerinde enerji tasarrufu amacıyla kullanılabilmesi için görünür bölge geçirgenlik değerlerinin arttırılması ve dönüşüm sıcaklıklarının oda sıcaklığı seviyelerine düşürülmesi üzerine yapıldığı görülmektedir. Termokromik dönüşüm sıcaklığının düşürülmesi için VO₂ esaslı ince filmler yaygın olarak W⁺⁶ ve Mo⁺⁶ metal iyonları ile katkılandırılmaktadır. Nb⁺⁵ metal iyonu katkılandırması ise tek bir çalışmada vanadyum oksiasetilasetonat başlangıç malzemesi kullanılarak gerçekleştirilmiş ve molce %0-20 arasında değişen oranlarda Nb⁺⁵ katkılandırılması ile termokromik dönüşüm sıcaklığının düşürülebildiği belirtilmiştir. Bu bilgiden hareketle, bu tez çalışmasında, iki farklı başlangıç malzemesi (VO(acac)₂ ve Vtip) kullanılarak molce %0-7,5 arasında değişen oranlarda Nb⁺⁵ katkılandırılmış sol çözeltileri ile VO₂ ince film kaplamalı camlar hazırlanmış ve binalarda enerji tasarrufuna yönelik uygulanabilirlikleri araştırılmıştır. Bu yönüyle gerçekleştirilen tez çalışması, niobyum katkısının VO₂ esaslı termokromik ince filmlerin termokromik dönüşüm sıcaklığına, termokromik dönüşüm verimine ve geçirgenlik özelliklerine etkisinin incelenmesi açısından literatüre orijinal katkı sunmaktadır.

2.1 Binaların Enerji Tüketimi

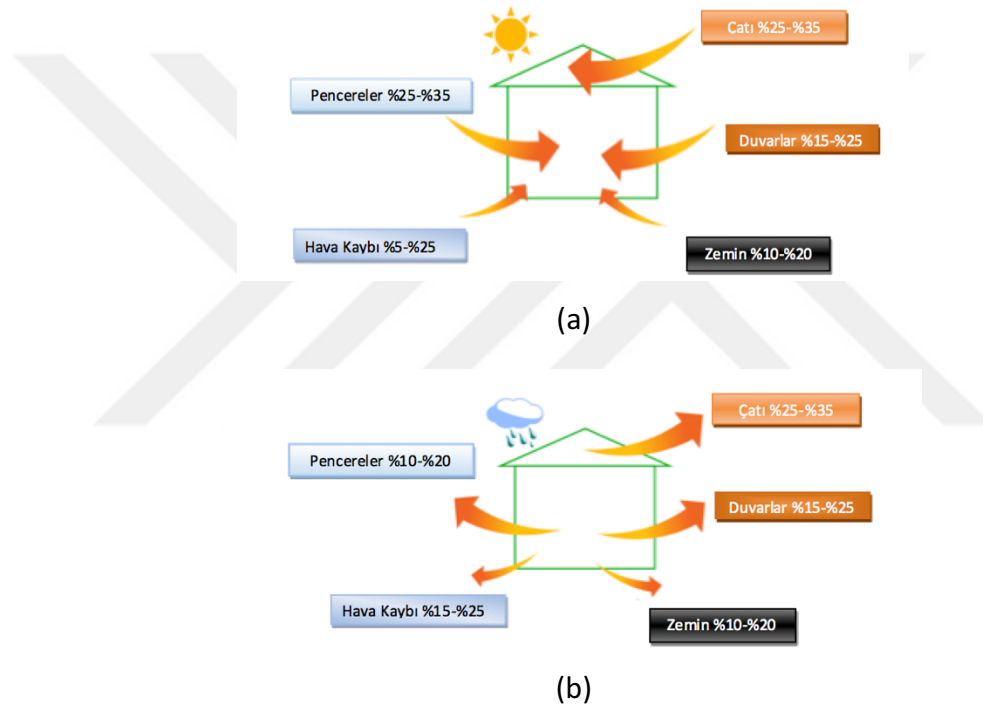
Enerji tüketimi ve maliyetinin her geçen gün artması bunun ile birlikte fosil yakıtların neden olduğu olumsuz çevresel etkiler, enerji verimliliği ve enerjinin kontrollü kullanılması günümüzde bir zorunluluk haline gelmiştir [1].

Dünya’da kullanılan birincil enerjinin (herhangi bir enerji dönüşümünden geçmemiş enerji) yaklaşık %39’u binalar tarafından tüketilmektedir. Türkiye’de ise binalar tarafından kullanılan enerji, ülkenin tükettiği toplam birincil enerjinin yaklaşık %32’sine tekabül etmektedir [2]. Şekil 1’de Dünya birincil enerji tüketiminin sektörlere göre yüzdesel dağılımı ve bu sektörler içerisinde binaların (ticari binalar ve konutlar) kullandığı enerjinin sistemlere göre dağılımı verilmiştir [3].



Şekil 2.1 Dünya birincil enerji tüketiminin sektörlere göre dağılımı [3]

Dünya’da tüketilen birincil enerji miktarı yaklaşık 13,5 milyar ton eşdeğer petrol (1 ton eşdeğer petrol = 10^{13} kilokalori)’dür [4]. Binaların tükettiği bu enerji miktarı göz önüne alındığında enerji tasarrufunun ve enerjinin verimli kullanılmasının önemi açıkça ortaya çıkmaktadır. Binalarda enerji verimliliği, yaşam standardı ve hizmet kalitesinde düşüşe yol açmadan birim hizmet başına düşen enerji miktarının azaltılmasını ifade etmektedir. Enerji tasarrufu ise, kullanıcılar tarafından alınan önlemler ile harcanan enerji miktarının azaltılmasıdır. Örnek olarak, iki lambadan birisini söndürmek tasarruf, daha az enerji tüketen lambalar kullanmak ise verimliliktir [5]



Şekil 3.2 Bina bileşenlerinin ısı kayıp ve kazançları (a) yaz aylarında binaların ısı kazançları, (b) kış aylarında binaların ısı kayıpları [10]

Enerji verimliliği ve enerjinin kontrollü kullanılması konusunda meydana gelen gelişmeler ışığında AB’de 2002/91/AT sayılı “Binaların Enerji Performansı Direktifi” kabul edilmiştir. Bu direktif, teknolojik gelişmeler ışığında 2010/31/AB sayılı direktif ile yeniden düzenlenmiş ve günümüz şartlarına uygun hale getirilmiştir [6]. Bu düzenleme ile birlikte iki yeni kavram ortaya çıkmıştır: “maliyet optimum enerji verimliliği” ve “yaklaşık sıfır enerjili bina”. Maliyet optimum enerji verimliliği ile, AB üyesi ülkelerde bulunan binaların enerji performans gereksinimlerinin optimum maliyet düzeylerini belirlemeleri zorunlu

hale gelmiştir. Yaklaşık sıfır enerjili bina uygulaması kapsamında ise 2020 yılı sonu itibariyle yeni yapılan binaların yaklaşık sıfır enerji tüketen binalar olması yükümlülüğü getirilmiştir [7]. Ülkemizde ise binalarda enerji tasarrufu ihtiyacı doğrultusunda TS 825 “Binalarda Isı Yalıtımı Kuralları” standardı 14 Haziran 2000 tarihinde yürürlüğe alınmıştır [8]. Daha sonra AB uyum süreci kapsamında Türkiye’de 2008 yılında yayımlanan “Binalarda Enerji Performansı Yönetmeliği” dahilinde, tüm binalara enerji kimlik belgesi verilmesi zorunlu olmuştur [9]. Yasal düzenlemeler doğrultusunda binalarda enerji tasarrufu yapmak üzere bina bileşenleri değerlendirildiğinde Şekil 2’den de görüldüğü gibi binaların ısı alışverişlerinin önemli bir kısmı pencerelerden gerçekleşmektedir [10]. Dolayısıyla binalarda enerji tasarrufu ve verimliliği açısından bakıldığı zaman pencere sistemlerinin geliştirilmesi ve performans parametrelerinin belirlenmesi önem kazanmıştır [11].

Şekil 2’den de görüldüğü gibi binaların ısı alışverişlerinin önemli bir kısmı pencerelerden gerçekleşmektedir [10]. Dolayısıyla binaların enerji tasarrufu ve verimliliği açısından bakıldığı zaman pencere sistemlerinin geliştirilmesi ve performans parametrelerinin belirlenmesi önem kazanmıştır [11].

2.2 Pencere Sistemlerinin Performans Parametreleri

Enerji verimliliği ve ısı konfor şartlarının belirlenmesi ile birlikte cephe sistemlerinde kullanılan pencere camlarının performanslarının değerlendirilmesinde üç kriter öne çıkmaktadır. Bu kriterler: pencerelerin ısı iletkenlik katsayısı (U), güneş ısı kazanç değeri (SHGC) ve gün ışığı geçirgenlik değeridir (T_v) [12].

Isıl iletkenlik katsayısı, bir başka deyişle U değeri, belirli bir sıcaklık farkında belirli bir alandan transfer olan (dış ortam soğuk ise içeriden dışarıya, dış ortam sıcak ise dışarıdan içeriye) ısı oranını ifade etmekte olup; birimi W/m^2K ’dir. Pencere sistemlerinde bu değerin küçülmesi kışın binanın içerisinden dışarıya doğru ısı transferinin azalmasını, yazın ise dışarıdan içeriye transfer olan ısı miktarının azalmasını sağlayacaktır. U değeri çeşitli bağımsız laboratuvarların bilgisayar programlarında pencere bileşenleri seçilerek modellendikten sonra matematiksel olarak hesaplanabilmektedir. Bulunan değer “hotbox” denilen fiziksel test ile doğrulanmaktadır [13]. EN ISO 10077-1 standardına

göre pencere sistemlerinin U değerini hesaplamak için aşağıda verilen denklem kullanılmaktadır.

$$U = \frac{A_f \cdot U_f + A_g \cdot U_g + \Sigma(I_g \cdot \Psi)}{A_f + A_g} \quad (2.1)$$

Denklem gereğince, U_f çerçevenin ısı iletimini, U_g camın ısı iletimini, A_f çerçeve yüzey alanını, A_g camın yüzey alanını, I_g camın boyutunu ve Ψ ise cam kenarının doğrusal ısı iletimini ifade etmektedir [14].

Güneş ısı kazanç değeri (SHGC) ise, cam tarafından doğrudan iç ortama geçirilen ısı enerjisi ile cam ve çerçeve tarafından soğurulduktan sonra içeriye geçen ısı enerjisi miktarının toplamıdır. Güneşten ısı kazanç istenilen soğuk iklimlerde güneş ısı kazanç değeri yüksek olan pencere tipleri tercih edilmeli iken; güneş kontrolünün gerektiği sıcak iklimlerde ise SHGC değeri düşük pencere tipleri tercih edilmelidir. Pencere sistemlerinin toplam güneş ısı kazanç değeri, camın geçirgenlik değeri ve soğurma miktarı ile güneş ışınlarının geliş açısına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir [15].

Diğer bir performans parametresi olan gün ışığı geçirgenlik değeri ise cam yüzeyine 90°'lik açı ile gelen ışığın cam ya da cam sistemi tarafından içeri geçirilen yüzdesi olarak tanımlanmaktadır [16].

Bu kriterler göz önüne alınarak geliştirilen pencere sistemleri iki farklı şekilde sınıflandırılmaktadır. Bunlardan ilki performans parametreleri sabit olan statik pencere sistemleri, diğeri ise değişen ortam şartlarına göre performans parametrelerinde değişiklik gösteren dinamik pencere sistemleridir.

2.3 Statik Pencere Sistemleri

Statik pencere sistemleri sabit performans parametreleri gösteren camlardan meydana gelir. Değişken koşullarda aynı optik özellikleri gösteren bu pencere sistemlerinin yaygın olarak kullanılan örnekleri olarak ısı soğuran (renkli), yansıtıcı (reflekte) ve düşük yayımlı (Low-E) pencere sistemleri gösterilebilir.

2.3.1 Isı Soğuran (Renkli) Pencere Sistemleri

Isı soğuran (renkli) camlar, güneş kontrolü amacıyla kullanılmakta olup; seçilen cam rengine ve kalınlığına bağlı olarak farklı soğurma yeteneğine sahiptir. Renkli camlar, tek cam ya da çift cam uygulamalarında kullanılabilir. Ancak, tek cam uygulamalarında soğurulan ışığın bir bölümü iç mekâna verildiğinden konforsuzluk yaratabilmektedir. İç ortama verilen ısının azaltılması ve ısı direnci artırmak için çift cam uygulamaları daha çok tercih edilmektedir. Doğal aydınlatma yeteneğinin azalmaması için yeşil ve mavi gibi renkli camlar tercih edilmektedir. Cam rengi koyulaştıkça kızılötesi alandaki geçirgenlik yeterli seviyede azalmadığı için ısı kazancının yüksek olmasına neden olmaktadır. Reflektif camlarla kıyaslandığı zaman güneş kontrol performansları daha zayıftır [17].

2.3.2 Yansıtıcı (Reflekte) Pencere Sistemleri

Reflekte camlar kızılötesi ve görünür bölge ışınlarını yansıtarak güneş kontrolü açısından yüksek performans gösterirler. Ancak bu camlar, kızılötesi ışınlarının yanında görünür ışınları da yansıtıklarından ortam doğal aydınlatma açısından yetersiz kalmaktadır. Bu sebeple artan yapay aydınlatma gereksinimleri binanın soğutma yükünü arttırmakta ve kış aylarında güneşten ısı kazancı azaltmaktadır. Bunun yanı sıra, parlama sorunları nedeniyle yaygın olarak tercih edilmemektedirler [17].

2.3.3 Düşük Yayınımlı (Low-E) Pencere Sistemleri

Düşük yayınımlı camlar, cam yüzeyine şeffaf gümüş gibi düşük yayınımlı malzemelerin kaplanması ile imal edilirler [18].

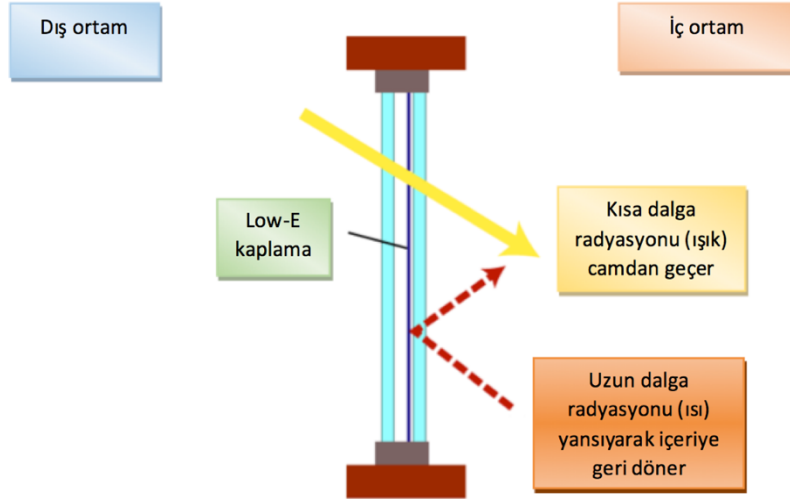
Çizelge 2.1 Düşük yayılım kaplamalı yalıtım camlarının ara konfigürasyon ve boşluk dolgu türüne göre ısı geçirgenlik katsayıları (E = düşük yayılım kaplama, her cam 4mm, her boşluk 12 mm) [19]

Kaplama Konfigürasyonu (mm)		Kaplama U Değeri (W/m ² K)		
		Boşluk Gazı		
		Hava	Argon	Kripton
Düşük Yayılım Kaplamasız	4	5,8	-	-
	4-12-4	2,9	2,7	2,6
	4-12-4-12-4	2,0	1,9	1,7
Düşük Yayılım Kaplamalı	4-12-E4	1,6	1,3	1,1
	4-12-4-12-E4	1,3	1,0	0,8
	4E-12-4-12-E4	1,0	0,7	0,5

Kaplama türü, kaplamanın hangi yüzeye uygulandığı ve cam konfigürasyondaki cam sayısı gibi parametreler düşük yayımlı pencere sistemlerinin performansını etkilemektedir. Çizelge 1’de çeşitli konfigürasyonlarda düşük yayılım kaplamalı ve kaplamasız cam sistemlerinin teorik U değerleri verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi düşük yayılım kaplamalı camlar, kaplamasız camlara göre daha düşük U değerine sahiptir. Ayrıca cam sayısı ve kaplama sayısı arttıkça U değerinde düşüş görülmektedir.

Düşük yayılım kaplamalı pencere sistemlerinin en önemli performans parametresi olan U değeri, pencere sisteminin kullanılacağı iklim koşulları göz önüne alınarak seçilmelidir. Çizelge 2.1’de görüldüğü üzere cam sayısı, boşluk gazı tipi gibi değişkenler U değerini etkileyen faktörlerdir. Soğuk iklimli bölgelerde düşük U değerine sahip konfigürasyonlar tercih edilmektedir [19].

Şekil 2.3’te genellikle ılıman iklimlerde içerideki ısıyı muhafaza etmek amacıyla kullanılan düşük yayılım kaplamalı bir pencere sistemi örnek olarak gösterilmiştir. Bu tip cam sistemlerde, aydınlatma sağlayan ışınlar iç ortama geçebilirken; içerideki mevcut ısının dışarıya çıkmaması amaçlanmaktadır.



Şekil 2.3 Soğuk iklimli bölgelerde yaygın olarak kullanılan Low-E kaplamalı çift cam konfigürasyonu [20]

Çift tabakalı düşük yayımlı camlar iklim koşullarının sertleşmesi halinde üçlü cam konfigürasyonu şeklinde dizayn edilmekte ve konfigürasyonun iç kısmındaki iki tabakanın düşük yayımlı malzeme ile kaplanma sonucu ısı korunumu artmaktadır. Özet olarak, farklı iklim koşulları için farklı düşük yayımlı cam konfigürasyonları gerekmektedir ve bu nedenle pencere sistemlerinin maliyeti artmaktadır [17].

2.4 Dinamik Pencere Sistemleri

Dinamik pencere sistemleri, değişen ortam koşullarına göre farklı özellik gösterebilen kromik camlardan oluşmaktadır. Kromik camların optik özellikleri dış uyarana bağlı olarak değişmektedir. Kromik camlar genel olarak elektrokromik, fotokromik ve termokromik camlar olarak üç ana grupta sınıflandırılabilir [17].

Elektrokromik cam sistemlerinde dış uyarın elektrik akımıdır. Tungsten oksit gibi malzemelerin, voltaj uygulandıktan sonra elektriksel özelliklerindeki değişim (elektrikle yüklenmek veya elektrik yükü kaybedilmesi) sayesinde ışık geçirgenlikleri değişir ve cam şeffaf halden opak hale geçer ve böylece ışık kontrolü sağlanmış olur. Elektrokromik cam sistemlerinin uygulama alanlarına başlıca uçak perdeleri ve otomobil cam tavanları örnek verilebilir [21].



Şekil 2.4 Boeing 787 Dreamliner yolcu uçaklarında kullanılan elektrokromik pencereler [21]

Fotokromik camlar ise, mor ötesi ışık etkisiyle renk değiştiren malzemelerdir. Bazı geçiş grubu metal oksitleri fotokromik özellik gösteren ince filmlerin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Kayak gözlükleri ve güneş gözlüklerinde fotokromik camlar yaygın olarak kullanılmaktadır [21].



Şekil 2.5 Gözlüklerde kullanılan fotokromik camlar [22]

Termokromik camlarda ise, sıcaklık değişimine bağlı olarak optik özelliklerde değişimler meydana gelir. Başka bir deyişle malzemenin geçirgenlik, yansıtma gibi özellikleri farklı sıcaklıklarda farklı değerler gösterir. Bu değişim genellikle yapısal faz dönüşümleri sonucu belirli bir kritik sıcaklıkta (T_c) meydana gelir ve tersinirdir. Termokromik dönüşüm gösteren malzemeler, pencere camı üzerine kaplanarak pencerenin farklı sıcaklıklarda farklı optik özelliklere sahip olması sağlanabilmektedir [23].

Fe_3O_4 , $FeSi_2$, NbO_2 , NiS , Ti_2O_3 , TiO_7 , TiO_5 , V_2O_3 ve VO_2 termokromik özellik gösteren başlıca malzemelerdir. Bu malzemeler arasında VO_2 , gösterdiği iyi geçirgenlik değeri ve

dönüşüm sıcaklığının oda sıcaklığına yakın değerde olması nedeniyle termokromik özellik gösteren cam sistemlerinde kullanılmak için en uygun inorganik malzemedir [24].

2.5 Termokromizm

Dış etki ile optik özelliklerinde değişiklik gösteren malzemeler kromojenik malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Bu malzemelerin yaygın olarak bilinenleri fotokromik, elektrokromik ve termokromik malzemelerdir. Bu malzemeler sırasıyla ışık, sıcaklık ve elektrik alan etkisiyle optik özelliklerinde değişiklikler meydana getirmektedirler. Termokromik malzemeler özelinde bu değişim genellikle kritik bir sıcaklıkta gözlenmektedir. Termokromik etki, belirli bir sıcaklık aralığında kademeli renk değişimi olarak gerçekleşiyorsa bu durum sürekli termokromizm, tek bir sıcaklık noktasında gerçekleşiyorsa süresiz termokromizm olarak sınıflandırılmaktadır. Termokromik dönüşüm termodinamik sistemlere göre tersinir ya da tersinmez olabilmektedir [25]. Termokromik malzemeler ise organik ve inorganik olarak sınıflandırılmaktadır. Organik termokromik malzemelere sıcaklıkla renk değiştiren löko boya, inorganik termokromik malzemelere ise bazı geçiş metal oksitler örnek olarak gösterilebilir [26].

2.5.1 Termokromik Özellik Gösteren Geçiş Metal Oksitler

Sıcaklık etkisiyle metalik faz ile metalik olmayan faz arası geçiş yapan malzemelerin yani kritik bir sıcaklıkta ani optik ve elektronik değişim gösteren geçiş metal oksitlerin keşifleri, bu malzemeleri en fazla çalışılan katı hal termokromik malzemeler yapmıştır. Bu dönüşümü gösteren metal oksitlere Ti_2O_3 , Fe_3O_4 , Mo_9O_{26} ve vanadyum oksitlerin Magnéli fazları olan V_nO_{2n-1} örnek olarak gösterilebilir. Bu oksitler arasında VO_2 , gösterdiği tersinir elektriksel, manyetik ve optik dönüşüm özellikleri ve kritik dönüşüm sıcaklığının nispeten düşük ($68^\circ C$) olması sebebiyle en fazla ilgi çeken geçiş metal oksit olmuştur [25]. Bu özelliklerinden dolayı bu tez çalışmasında da binalarda enerji tasarrufu sağlayan termokromik malzemelerin geliştirilmesine yönelik olarak vanadyum oksit esaslı ince filmler üzerine çalışılmıştır.

2.5.2 Vanadyum Oksitler ve Özellikleri

Vanadyum - oksijen sistemi farklı teknolojik uygulamalarda kullanılmak üzere geçmişten günümüze yaygın bir biçimde araştırılmıştır. Bu bağlamda, vanadyum oksitler, son 50 yıllık süreçte deneysel ve teorik olarak malzeme bilimi ve yoğun madde fiziği gibi dallar için sürekli bir araştırma konusu olmuştur. Özellikle ince film formunda ve nano boyutta vanadyum oksitlerin üretilmesi bilimsel araştırmalar ve teknolojik gelişmeler açısından oldukça önem kazanmıştır. Vanadyum oksit filmlerin üretimi için yaygın olarak sol-jel, fiziksel buhar biriktirme, kimyasal buhar biriktirme gibi yöntemler kullanılmaktadır [25-27].

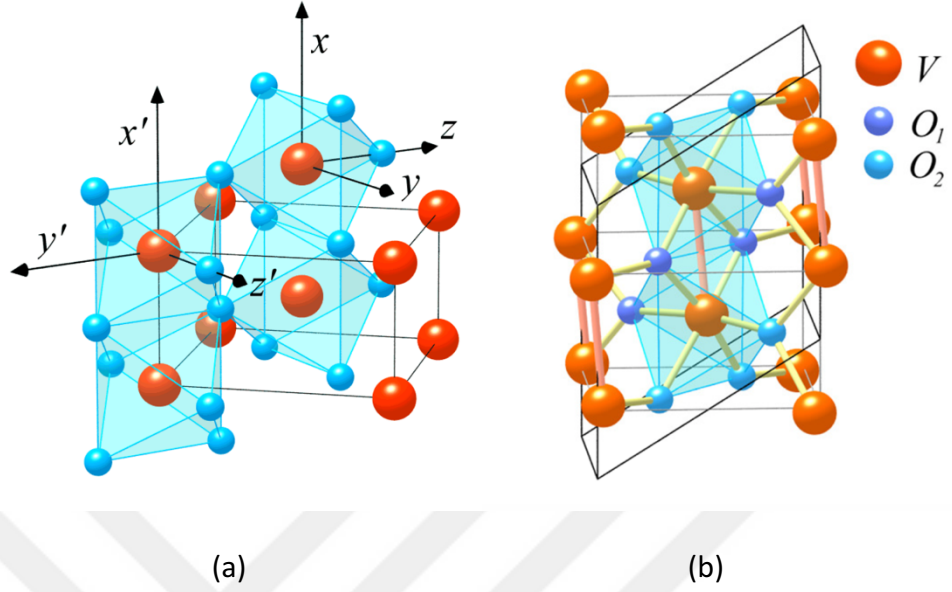
V_2O_3 , V_2O_5 , V_6O_{13} , VO_2 gibi pek çok farklı vanadyum oksit termokromik özellik göstermektedir. Çizelge 2.2’de farklı vanadyum oksitlerin termokromik dönüşüm sıcaklıkları verilmiştir. VO_2 metal yarı iletken dönüşümünü $68^\circ C$ ’de göstermekte olup; bu değer vanadyum oksitler arasında oda sıcaklığına en yakın değerdir. Bu nedenle VO_2 akıllı cam sistemlerinde kullanılmak üzere önemli bir potansiyele sahiptir [25].

Çizelge 2.2 Bazı vanadyum oksitlerin metal-yarı iletken dönüşüm sıcaklıkları [25]

Oksit Faz	Termokromik Dönüşüm Sıcaklığı ($^\circ C$)
V_2O_3	-118
V_3O_5	157
V_4O_7	-35
V_5O_9	-138
V_6O_{11}	-103
V_8O_{15}	-205
V_9O_{17}	-194
VO_2	68
V_6O_{13}	-123
V_2O_5	257

VO_2 ’nin dört farklı polimorfu mevcuttur. Bu polimorflar sırasıyla, VO_2 (A), VO_2 (B), VO_2 (R) ve VO_2 (M)’dir. Bu polimorflar içerisinde en kararlı olan rutil yapısına sahip olan VO_2 (R)’dir. Bu yapının biraz farklılık göstermesiyle oluşan diğer bir polimorf ise monoklinik yapıya sahip olan VO_2 (M)’dir (Şekil 2.6). VO_2 (A) polimorfu tetragonal yapıda bulunurken, VO_2 (B) ise V_6O_{13} yapısına benzer şekilde monoklinik yapıya sahiptir. VO_2 (A) ve VO_2 (B) yarı kararlı fazlar olup; VO_2 (B) amorf yapının VO_2 (M) kristaline dönüşümü

sırasında oluşurken, VO_2 (A) ise VO_2 (B) fazının VO_2 (R) fazına geçişi sırasında gözlemlenen bir ara fazdır [27].



Şekil 2.6 (a) VO_2 (R) rutil yapısı, (b) VO_2 (M) monoklinik yapısı [25]

VO_2 (R) polimorfunun diğer fazlardan daha çok ilgi çekip araştırılmasının nedeni faz dönüşüm sıcaklığının $68^\circ C$ olmasıdır. Dönüşüm sıcaklığının altında monoklinik yapıda bulunan VO_2 , sıcaklık $68^\circ C$ 'nin üzerine çıktığında tetragonal yapıya dönüşmektedir. Dönüşüm, yani yalıtkan durumdan metalik duruma geçiş, iki vanadyum atomunun eşlenmesi sonucu oluşmaktadır [25].

Yarı iletken-metal dönüşüm sıcaklığının ($68^\circ C$) üzerindeki değerlerde vanadyum dioksitin elektriksel iletkenliği artış gösterir. Bunun yanı sıra, görünür ışık geçirgenliğinde herhangi bir değişiklik olmaksızın kızılötesi geçirgenlik azalır. Kritik sıcaklık üzerinde VO_2 kızılötesi radyasyonu yansıtırken; kritik sıcaklık altında geçirgen hale gelir. Bu özelliği sayesinde VO_2 "akıllı" ince film kaplamalar olarak mimari uygulamalarda önemli kullanım potansiyeline sahiptir. Ancak bu potansiyelin önündeki en büyük problem, dönüşüm sıcaklığının oda sıcaklığından oldukça yüksek olmasıdır. Bununla birlikte düşük görünür bölge geçirgenliği, termokromik dönüşüm veriminin düşük olması ve filmlerin istenmeyen renklerde olması VO_2 esaslı ince film kaplamalı camların binalarda enerji tasarrufu amacıyla kullanılmasının önündeki en büyük engellerdir [25].

VO₂ ince film kaplamalı camların bina pencere sistemlerinde enerji tasarrufu amacıyla kullanılabilmesi için düşük sıcaklıkta termokromik dönüşüm gösteren, yüksek termokromik verimli ve estetik açıdan göze hoş gelen renkli bir biçimde elde edilmesi gerekmektedir. Literatüre bakıldığı zaman çalışmaların devam ettiği görülmektedir. Farklı başlangıç malzemeleri (V₂O₅, Vtip, VO(acac)₂) ve metal iyonu (Nb⁺⁵, W⁺⁶) katkıları kullanılarak hazırlanan VO₂ esaslı ince filmlerin altlık malzemesi, kaplama parametreleri ve ısıl işlem gibi üretim parametreleri üzerinde çalışmalar devam etmektedir [25].

Literatürde VO₂ esaslı ince filmlerinin yukarıda bahsedilen özelliklerinin geliştirilmesi için yapılan çalışmalar mevcuttur. Beteille ve Livage VO₂ ince filmlere element katkılandırmanın termokromik dönüşüm sıcaklığını değiştirdiğini ve termokromik dönüşüm döngüsünü (histerisis) değiştirdiğini belirlemiştir [28]. Bu doğrultuda, W⁺⁶, Mo⁺⁶, Ta⁺⁵ ve Nb⁺⁵ gibi yüksek valanslı iyonların VO₂ ince filmlerin termokromik dönüşüm sıcaklığını düşürdüğü, Ti⁺², Ga⁺³ ve Cr⁺³ gibi iyonların ise termokromik dönüşüm sıcaklığını yükselttikleri belirlenmiştir [29-32].

Termokromik dönüşüm verimi, yakın kızılötesi bölgede VO₂ ince filmlerin termokromik dönüşüm sıcaklığının altında ve üstünde geçirgenlik değerleri arasındaki fark olarak tanımlanmaktadır. Bu farkın fazla olması ısı kontrol miktarının artması için gereklidir. Termokromik dönüşüm verimini etkileyen başlıca faktörler, ince film kalınlığı ve metal iyonu katkı oranıdır. Genel olarak metal iyonu katkılandırması termokromik verimi düşürürken, film kalınlığının artması da termokromik dönüşüm verimini azaltmaktadır [33].

VO₂ ince filmlerin görünür bölge geçirgenlik değerlerinin düşük olması ve bu değer artırılması pencere sistemlerinde kullanılması açısından önemlidir. Kang vd [33], başlangıç malzemesi olarak VOCl₆ kullanarak VO₂ esaslı sol çözeltisi hazırlamış ve sol çözeltisine ağırlıkça %6 polivinilpirolidon (PVP) katkılandırmıştır. Bu çalışmada, PVP katkılandırılarak ısıl işlem sırasında VO₂ ince film yapısında gözenekler elde edilmiş ve görünür bölge geçirgenlik değerlerinin iyileştirilmesi ve döndürmeli kaplama parametrelerini değiştirirerek film yapısının farklılaştırılması üzerine çalışılmıştır [33].

VO₂ esaslı ince filmlerin kahverengi-yeşil bir renge sahip olmaları görünür bölge geçirgenliklerinin düşük olması gibi bina dış cephe sistemlerinde kullanımlarını olumsuz etkilemektedir. Kaplama rengi optik özellikleri doğrudan etkilemektedir ve kaplama renginin VO₂ kaplamaya yapılan katkılar sayesinde farklılaştırılması sağlanabilmektedir. Bu nedenle Saeli vd. VO₂ kristal kafesine altın (Au) nano parçacık katkılıdırarak mavi renkli filmler elde etmiştir [34].

2.6 VO₂ Esaslı İnce Film Kaplama Yöntemleri

İnce film üretim yöntemi, filmin morfolojisini ve yapısını dolayısıyla filmin faz geçiş özelliklerini ve fonksiyonel özelliklerini doğrudan etkileyen önemli bir parametredir. Reaksiyonun gerçekleştiği ortama göre üretim şekillerini iki ana başlıkta toplamak mümkündür. Bunlar gaz esaslı ve çözelti esaslı biriktirme yöntemleridir. Gaz esaslı biriktirme yöntemleri başlıca kimyasal buhar biriktirme ve fiziksel buhar biriktirme olarak; çözelti esaslı biriktirme yöntemleri ise sol-jel, elektrokimyasal proses, hidrokimyasal proses ve polimer bazlı biriktirmedir [35]. VO₂ ince film üretiminde kullanılan başlıca yöntemler aşağıda verilmiştir.

2.6.1 Fiziksel Buhar Biriktirme

Fiziksel buhar biriktirme yöntemi dört temel adım içermektedir. Bu adımlar: buharlaştırma, taşıma, reaksiyonlar ve biriktirmedir. Kaplanacak malzeme diğer bir adıyla hedef genellikle metal olup; yüksek enerji kaynağı tarafından (elektron veya iyon demeti) düşük basınç altında bombardımana uğratılmaktadır. Bombardıman sayesinde hedef malzeme yüzeyindeki atomlar buharlaşarak yerlerini terk etmektedir. Hedef yüzeyindeki atomları buharlaştırmak için birçok farklı sistem kullanılmaktadır. Bu sistemlerin içerisinde vanadyum (IV) oksit ince film biriktirmek için kullanılanlar radyo frekans magnetronlu sıçratma, doğru akım magnetronlu sıçratma ve iyon demeti sıçratma yöntemleridir [25].

2.6.2 Kimyasal Buhar Biriktirme

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi, kimyasal buhar yoğunlaştırma tekniği sayesinde yüzey kaplamaları üretimine olanak sağlayan, kimyasal reaksiyonlar sonucu bir gaz fazdan elde

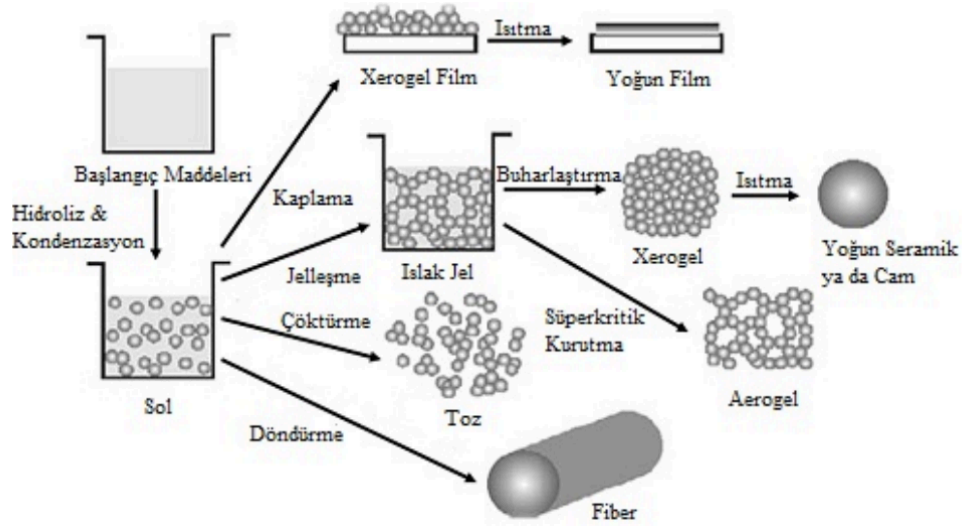
edilen yeni bir fazın altlığa çöktürülmesi temeline dayanan bir yöntemdir. İstenilen kaplamanın meydana gelmesi için gerekli kimyasal reaksiyonlara katılması istenen metal bileşiklerin gaz fazında bulunması gerekir. Bu reaksiyonlar için uygun metal bileşiklerin en önemlileri klorür, florür ve bromürlerdir. Bu yöntemde yoğunlaşma için gerekli itici güç kimyasal enerjidir ve bu nedenle vakuma ihtiyaç duyulmaz [36].

2.6.3 Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel yöntemi kelime anlamıyla çözelti-jelleşme kelimelerinin kısaltılmış hali olup; 19. yüzyılda keşfedilmiş ve 20. yüzyılın ortalarında yaygın olarak çalışılmaya başlanmıştır. Yumuşak kimya olarak da bilinen bu yöntem, geleneksel yöntemlerden daha düşük sıcaklıkta çözüldüden katı malzemelerin üretimine olanak sağlamaktadır [27, 37].

Sol-jel yöntemi, bir sıvı faz içerisinde bulunan katı parçacıklardan oluşan kolloidal süspansiyonların zamanla sürekli bir sıvı faz içerisinde üç boyutlu katı inorganik ağ yapısını oluşturması ile gerçekleştirilir. Sol, yani sıvı içerisindeki katı tanecikleri içeren yapı, içerisinde 500 nm ve altındaki büyüklüğe sahip tanecikleri içermektedir. Sol içerisindeki bu tanecikler Van der Waals kuvvetleri ve elektriksel kuvvetlerin etkisi altındadır. Jel ise moleküllerin çözelti içerisinde genişleyerek makro boyuta gelmiş halidir [27].

Sol-jel yöntemi sayesinde, istenilen özellikleri (optik geçirgenlik, gözeneklilik, kimyasal dayanım, sertlik vb.) gösteren homojen oksit malzemeler yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmadan oda sıcaklığında sentezlenebilmektedir. Bu avantajlarının yanı sıra, sol-jel yöntemi ile çeşitli şekil ve formlarda ürünlerin elde edilebilmesi bu yöntemin farklı bilimsel ve mühendislik alanlarında kullanımını artırmıştır. Şekil 2.7'de görüldüğü üzere çözüldüden farklı yöntemlerle farklı ürünler oluşturmak mümkündür [37].



Şekil 2.7 Sol-jel yöntemi ile elde edilen ürünler [37]

Genel olarak, sol-jel yöntemi uygun bir çözücü içerisinde, organik ön başlatıcıların katalizörlü veya katalizörsüz olarak hidroliz ve yoğunlaşmasını (kondenzasyonunu) içermektedir. Sıvı solün, katı faz olan jele geçişi sol-jel yönteminin temel prensibini oluşturur. Yapının kimyasal dönüşümü karmaşıktır [27, 37].

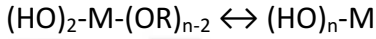
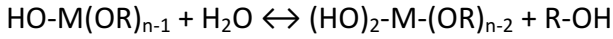
Sol-jel yönteminde kullanılan bileşenler ön başlatıcılar, çözücüler ve katalizörler olarak sınıflandırılır. Çözünebilen tüm metal tuzları ve metal alkoksitler ön başlatıcı olarak kullanılabilir. Metal tuzlarının formülleri genel olarak M_mX_n şeklindedir. Metal alkoksitler, $M(OR)_n$, ise içerdikleri elektronegatif OR grubu sayesinde reaksiyonlara aktif olarak katılır ve nem ısı ve ışık varlığında reaktif özellik gösterir. Ön başlatıcıların, yani metal tuzları ve metal alkoksitlerin, kimyasal yapıları birbirinden farklı olduğu için, ön başlatıcı türüne göre çözücü seçimi yapılmalıdır. Su ve bazı organikler çözücü olarak kullanılabilir. Metal alkoksitler alkollerde, metal tuzları ise su içerisinde çözünebilir. Sol-jel yönteminde katalizör olarak asit ve bazlar kullanılmaktadır. Asit katalizör olarak nitrik asit, hidroklorik asit, asetik asit ve hidroflorik asit kullanılırken; baz katalizör olarak amonyum hidroksit yaygın olarak kullanılmaktadır.

Çözelti oluşumu sonrası sol-jel yönteminin basamakları genel olarak aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir.

- Ön başlatıcıların hidrolizi
- Yoğunlaşma (kondenzasyon)

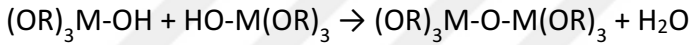
- Polimerizasyon
- Jelleşme
- Yaşlanma

Bu tez çalışmasında da kullanılan alkoksit başlangıç malzemelerinin çözeltiye alınması için alkoller kullanılmakta ve bununla birlikte katalizör ilavesi ile hidroliz reaksiyonu gerçekleşmektedir. Hidroliz reaksiyonu basamakları aşağıdaki gibidir.

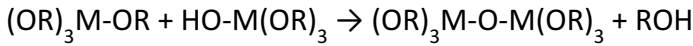


Hidroliz reaksiyonu, OR grupları OH olana kadar devam eder. Hidroliz reaksiyonunu etkileyen parametreler: su miktarı, katalizör tipi, çözücü derişimi ve sıcaklıktır.

Yoğunlaşma reaksiyonu gerçekleşirken hidrolize uğrayan iki malzeme oksijen köprüsü kurmaktadır.



Bileşenlerden birisi hidrolize uğramamış ise aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir:



Bu durumda reaksiyon ürünleri tekrar hidrolize uğrar. Daha sonra yoğunlaşma gerçekleşir. Yoğunlaşma sonucu büyük ve silisyum bazlı moleküller oluşabilir. Bu olay polimerisasyon olarak isimlendirilmektedir. Polimerisasyon, sol-jel yönteminde aşağıdaki kademelerden oluşmaktadır.

- Monomerlerin polimerizasyon ile tanecikleri meydana getirmesi
- Oluşan taneciklerin büyümesi
- Taneciklerin zincir içerisinde bağlanması ve sonra sıvı içerisinde ağ yapısı meydana getirerek jelleşme meydana gelmesi

Polimerisasyon mekanizmasını etkileyen parametreler: pH, sıcaklık, reaksiyon süresi, katalizör tipi ve miktarı, konsantrasyon, yaşlandırma sıcaklığı ve yaşlandırma süresidir.

Sol-jel yönteminin diğeri bir adımı, polimerlerin kümeleşmesi sonucu yoğunlaşmasıdır. Bu adım jelleşme olarak adlandırılmaktadır. Jel kuvvetli ve zayıf bağlardan oluşur ve mikron mertebesinde birbirlerine bağlı gözenekleri bulunan viskoelastik malzemeler olarak sınıflandırılmaktadır.

Yaşlanma, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları ile sol yapısının jel yapısına geçişinden sonra gelen aşamadır. Islak jelin uzun zaman muhafaza edilip ihtiva ettiği kimyasalların gerçekleştirdiği reaksiyonlar sayesinde kararlı yapıya dönüşmesi için geçen süre yaşlandırma işlemi olarak isimlendirilmektedir. Bu süre zarfındaki değişim işlemi polimerleşme, kabalaşma ve faz değişimi olarak sınıflandırılabilir [37].

Özet olarak, sol-jel yönteminde yoğunlaşma sırasında önce karışım çözeltisi sole dönüşmekte, daha sonra yoğunlaşmanın devam etmesiyle oluşan ilk bağlanmalar diğeri taneciklere bağlanarak polimerleri meydana getirmektedir. Bu adımlar tüm çözeltide polimerlerin oluşması ve tüm çözeltinin katı polimer ağları ile kaplanmasına kadar devam etmekte ve bu yapıya jel adı verilmektedir.

Sol-jel yöntemi istenilen özellikteki malzemenin üretilebilmesi için başlangıç malzemelerinden son ürüne kadar tüm prosesin kontrolüne imkan veren bir yöntemdir. Deneysel çalışmalara göre, bu yöntemle yakın deneysel koşullarda bile oldukça farklı özellikte son ürünler elde edilebilmektedir. Bunun nedeni ise, sol-jel yönteminde her bir adımın son ürün üzerinde önemli bir etkiye sahip olmasıdır [27, 37].

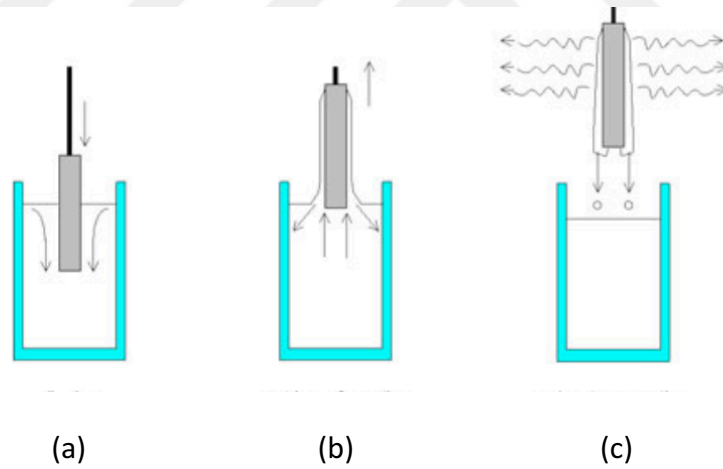
Sol-jel yönteminde kullanılan başlıca kaplama teknikleri aşağıda verilmiştir.

- Daldırarak kaplama tekniği
- Döndürerek kaplama tekniği
- Püskürterek kaplama tekniği
- Akış kaplama tekniği
- Laminer kaplama tekniği
- Merdaneli kaplama tekniği
- Baskı kaplama tekniği

Bu tekniklerden daldırarak kaplama ve döndürerek kaplama tekniği en çok kullanılan yöntemlerdir. Bu tez çalışmasında daldırılarak kaplama yöntemi kullanıldığı için bu bölümde yalnızca bu teknikten detaylı şekilde bahsedilmiştir [38].

Daldırarak kaplama tekniği altlık malzemenin hazırlanan sol içerisinde belirli bir hızda daldırılıp yine aynı hızda dışarı çekilmesi esasına dayanır. Bu yöntemle düzgün kalınlık elde edilir, kalınlık kontrol edilebilir, çok katmanlı kaplamalar oluşturulabilir, farklı geometrideki numuneler kolaylıkla kaplanabilir ve aynı anda fazla miktarda numune kaplanabilir.

Daldırmalı kaplama tekniği beş aşamadan oluşur. Bu aşamalar Şekil 2.8'de görülmektedir. Altlık malzeme sabit bir hızla solün içerisine daldırılmakta ve daldırma bitince beklemeden aynı hızla yukarı çekilmektedir. Kaplama sırasında altlığın solden çıkan kısmı kaplanmış olur. Süzülme sırasında kaplanan sol altlık kenarlarından süzülür. Buharlaşma sırasında ise süzilemeyen fazla sol buharlaşarak uçar. Altlık üzerinde kalan sol kurutularak film oluşturulur.



Şekil 2.8 Daldırmalı kaplama işlemini (a) daldırma, (b) yukarı çekme ve kaplama, (c) süzülme ve buharlaşma [27]

Film kaplama kalınlığı teorik olarak Landau-Levich denklemi ile belirlenebilir:

$$h = 0.94 \frac{(\eta u^2)^{1/3}}{x_{Lv}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (2.2)$$

Denklemdede h , filmin kalınlığı; η , solün vizkozitesi; u , taşıyıcı solün daldırma hızı; ρ , solün yoğunluğu; x_{LV} , sıvı buhar gerilimi; g , ise yerçekimi sabitidir. Denklem gereğince, daldırma hızı arttıkça film kalınlığı artmaktadır [39].

İnce film kaplama yöntemleri genel olarak kimyasal buhar biriktirme, fiziksel buhar biriktirme, sol-jel ve hidrotermal proses olarak sınıflandırılabilir.

Kimyasal buhar biriktirme yönteminin cam malzemeye kolay entegrasyonu, yüksek performanslı ince film üretimine elverişlilik, vakum kullanmadan yüksek saflık elde etme gibi avantajları olsa bile karışık ekipman ve stokiyometri kontrolünün zorluğu gibi dezavantajları mevcuttur. Fiziksel buhar biriktirme prosesi, geniş yüzeyli altlıklara hassas proses kontrolü ile çok katmanlı ve oldukça ince filmler üretebilme imkanı sağlasa bile vakum gerektirmesi, pahalı ekipman ve düşük büyüme hızı gibi olumsuzluklar söz konusudur. Hidrotermal proses ise düşük sıcaklıklarda homojen morfolojili düşük maliyetli filmler üretmeye imkan tanırken, filmlerin düşük yoğunluklu olması ve çoklu proses adımları handikap oluşturmaktadır [35].

Sol-jel prosesi ince film üretiminde düşük maliyet gerektiren düzgün kalınlıklı filmler üretilmesine imkan sağlar. Bununla birlikte sol-jel filmlerin kimyasal kompozisyon kontrol kolaylığı ve metal katkılandırılmaya uygunluk göstermesi bu çalışmada ince film üretiminde sol-jel yöntemi kullanılmasında belirleyici rol oynamıştır

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasında, farklı vanadyum oksit kaynakları kullanılarak hazırlanan sol çözeltileri, soda kireç cam altlıklara daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanarak VO₂ esaslı ince film kaplamalı camlar elde edilmiştir. Sol çözeltileri, vanadyum triisopropoksit (Vtip) ve vanadyum oksiasetilaseton (VO(acac)₂) başlangıç malzemesi kullanılarak hem katkısız hem de farklı oranlarda Nb⁵⁺ içerecek şekilde hazırlanmış olup; elde edilen ince filmlerin termokromik özellikleri incelenmiştir. Altık olarak kullanılan soda kireç cam malzemedeki, VO₂ ince film kaplama tabakasına alkali (Na⁺) atağını önlemek amacıyla altlıklara öncelikle SiO₂ esaslı bir ara katman kaplama yapılmıştır. Daha sonra, katkısız ve farklı oranlarda Nb⁵⁺ katkılı VO₂ esaslı sol çözeltileri, hazırlanan altlıklar üzerine daldırmalı kaplama yöntemi kullanılarak sabit bir hızla kaplanmıştır. Kaplama işleminin akabinde, önce kurutma daha sonra başlangıç malzemelerine göre farklılık gösteren ısı işlemler uygulanmıştır. Elde edilen ince film kaplamalı camların termokromik özelliklerini belirlemek için oda sıcaklığında (25 °C) ve termokromik dönüşüm sıcaklığının üstünde seçilen bir sıcaklıkta (100 °C) dalga boyuna göre değişen geçirgenlik değerleri ölçülmüştür. Sol çözeltilerinin kurutulması sonucu elde edilen tozlara ısı analizler yapılarak hazırlanan sol çözeltilerin termokromik dönüşüm sıcaklıkları tespit edilmiştir. Son olarak, elde edilen ince film ve toz numunelerin faz ve mikroyapı karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

3.1 Kaplama Öncesi Altlıkların Hazırlanması

Kaplama işleminde altlık malzemenin yüzey özellikleri kaplamanın kalitesini büyük ölçüde etkilemektedir. Yüzeyde bulunan makro ve mikro süreksizlikler giderilmezse kaplama kalitesi düşmektedir. Ayrıca, altlık malzemenin kaplama sırasında ve sonrasında uygulanacak işlemler karşısında herhangi bir değişim göstermemesi gerekmektedir. Dolayısıyla, bu çalışmada kaplama yapılacak altlığın yüzeyinin pürüzsüz ve temiz olması ve ısı işlem sırasında yüksek sıcaklıktan etkilenmeyecek şekilde seçilmiş olması önemlidir. Bu nedenle, VO₂ ince filmlerin son ürün halinde kullanılacağı şartlar göz önüne alınarak bu tez çalışmasında ticari pencere cam bileşimine yakın soda kireç cam altlıkların kullanılması kararlaştırılmıştır. Bu amaçla, altlık malzemesi olarak standart Corning 2947 soda kireç camları kullanılmıştır. Altlıklar, kaplama işlemi öncesi uygun boyutlarda kesilmiş, ardından filmin altlığa iyi tutunması için ultrasonik banyoda temizleme işlemine tabi tutulmuştur. Banyo içerisinde sırasıyla aseton, etanol, metanol ve saf suda 10'ar dakika bekletilen altlıklar havada kurumaya bırakılarak kaplama işlemine hazır hale getirilmiştir. Şekil 3.1'de kaplama öncesi altlıkların hazırlanması amacıyla gerçekleştirilen cam kesme ve temizleme işlem adımları görülmektedir.



Şekil 3.1 (a) cam altlıkların uygun boyutlarda kesilmesi (b) ultrasonik banyoda altlıkların temizlenmesi

3.2 Sol Çözeltilerinin Hazırlanması

VO₂ esaslı ince filmlerin sentezlenmesi üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Bu aşamalar: sol çözeltisinin hazırlanması, hazırlanan sol çözeltisinin altlıklara kaplanması ve kaplanan altlıklara ısı işlem uygulanmasıdır. Bu tez çalışması kapsamında hazırlanan sol çözelti bileşimleri ve numune adlandırmaları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

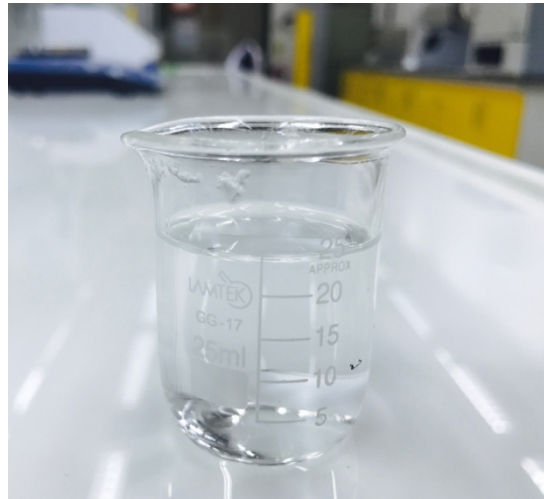
Çizelge 3.1 Sol çözelti bileşimleri ve numunelerin adlandırılması

Sol Çözeltisinin Adı	Nb Katkısı (%mol)	Numune Adı
Vtip-Nb	0	Vtip
	1	Vtip-1Nb
	2,5	Vtip-2,5Nb
	5	Vtip-5Nb
	7,5	Vtip-7,5Nb
VO(acac) ₂ -Nb	0	VO(acac) ₂
	1	VO(acac) ₂ -1Nb
	2,5	VO(acac) ₂ -2,5Nb
	5	VO(acac) ₂ -5Nb
	7,5	VO(acac) ₂ -7,5Nb

3.2.1 SiO₂ Sol Çözeltisi Hazırlanması

Isıl işlem sırasında sıcaklık etkisiyle soda kireç cam altlıktan VO₂ ince filme sodyum atağının gerçekleştiği ve dolayısıyla film yapısını bozduğu ve termokromik özellikleri etkilediği literatürde belirtilmiştir [40]. Bu nedenle, ısıl işlem sırasında meydana gelebilecek sodyum atağını engellemek için altlıklara ilk olarak tek katmanlı SiO₂ ince film kaplanmıştır.

SiO₂ sol çözeltisi hazırlamak için başlangıç malzemesi olarak tetraetilortosilikat (Si(OC₂H₅)₄, TEOS, %99,9 safiyette Alfa Aesar), etanol, saf su ve hidroklorik asit (HCl) kullanılmıştır.



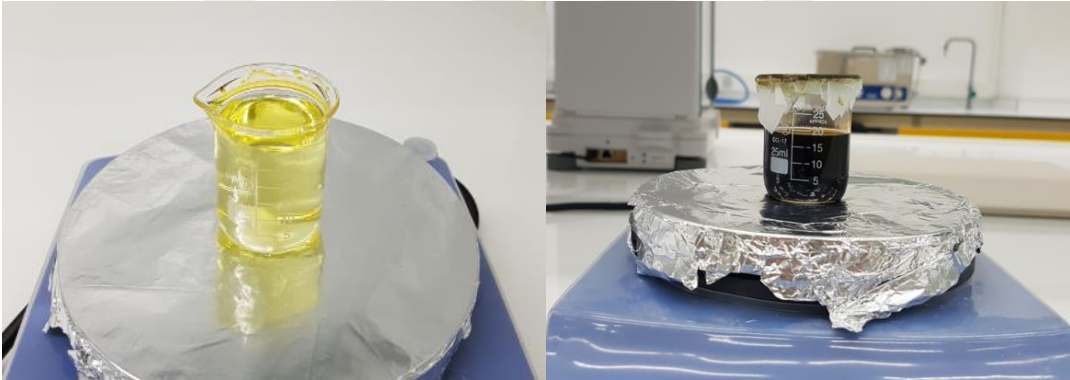
Şekil 3.2 SiO₂ sol çözeltisi

Sol çözeltisi hazırlanırken TEOS, etanol, su ve HCl'den sırasıyla molce 1 : 4 : 4 : 0,3 olacak şekilde kullanılarak, önce TEOS ve etanol 30 dakika manyetik karıştırıcı kullanılarak

karıştırılmış, akabinde su ve HCl eklenerek 90 dakika daha karıştırılmaya devam edilmiştir. Daha sonra, SiO₂ sol çözeltisi hava ile teması kesilecek şekilde ağzı kapatılarak iki gün boyunca yaşlandırılmaya bırakılmıştır. Kaplama için hazır hale gelen şeffaf SiO₂ çözeltisi Şekil 3.2’de gösterilmiştir.

3.2.2 VO₂ Esaslı Sol Çözeltilerinin Hazırlanması

VO₂ esaslı ince filmlerin sentezlenmesi için hazırlanan sol çözeltileri için iki farklı başlangıç malzemesi kullanılarak hazırlanan sol çözeltileri Şekil 3.3’de gösterilmiştir. +5 değerlikli vanadyum içeren Vtip (%96 safiyette, Alfa Aesar) kullanılan sol çözeltilerinin hazırlama aşamasında çözücü olarak izopropanol ve katalizör olarak nitrik asit kullanılmıştır. +4 değerlikli vanadyum içeren VO(acac)₂ (%98,3 safiyette, Alfa Aesar) kullanılarak sol çözeltisi hazırlanırken ise çözücü olarak metanol kullanılmıştır. Her iki başlangıç malzemesi ile hazırlanan sol çözeltilerinde de Nb⁵⁺ katkılandırma için başlangıç malzemesi olarak NbCl₅ (%99 safiyette, Alfa Aesar) kullanılmıştır.



Şekil 3.3 Vtip (solda) ve VO(acac)₂ (sağda) başlangıç malzemesi kullanılarak hazırlanan sol çözeltileri

Katkısız olarak hazırlanan Vtip sol çözeltisi, 30 ml izopropanol ile 1 ml Vtip’in manyetik karıştırıcıda karıştırılması sırasında katalizör olarak 0,1 ml nitrik asit ilave edilmesi ile elde edilmiş olup; 2 saat karıştırma sonunda kaplama işlemi için hazır hale gelmiştir. Katkısız olarak hazırlanan VO(acac)₂ sol çözeltisi hazırlamak üzere 12,5 ml metanol içerisine 0,5054 gram VO(acac)₂ tartılarak eklenmiş daha sonra çözelti hacmi 10 ml’ye düşene kadar karıştırılmıştır. İstenilen derişime gelen çözelti bir hafta yaşlandırıldıktan sonra kaplanmaya hazır hale gelmiştir.

İki başlangıç malzemesi ile hazırlanan sol çözeltilerinin katkılandırılması için $NbCl_5$ kullanılmıştır. Neme duyarlı bir malzeme olan $NbCl_5$ 'in çözeltiliye alma işlemi vakum odası (glovebox) içerisinde gerçekleştirilmiştir. Vakum odasında çözeltiliye alma işlemi gösteren görsel Şekil 3.4'te verilmiştir. Vtip ve $VO(acac)_2$ başlangıç malzemeleri ile hazırlanan sol çözeltilerini katkılandırmak için sırasıyla izopropanol ve metanol içerisinde çözeltiliye alınan $NbCl_5$, molce değişen katkı oranlarında (%1, %2,5, %5, %7,5) vanadyum sollarına katkılandırılmışlardır.

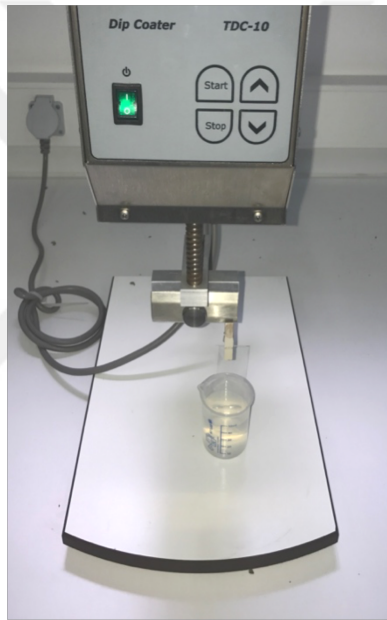


Şekil 3.4 $NbCl_5$ 'in vakum odasında çözeltiliye alınması

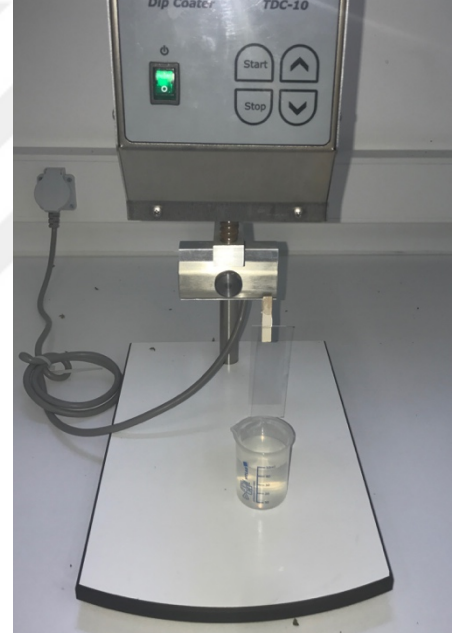
3.3 Sol Çözeltilerinin Daldırmalı Kaplama Yöntemi ile Kaplanması

Kaplama işlemi için hazır hale gelen sol çözeltileri bir tarafı bantla maskelenen cam altlıklar üzerine tek taraflı olarak kaplanmıştır. Kaplama işlemi, Teknosem marka TDC-10 model daldırmalı kaplama cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. VO_2 ince film eldesi için iki farklı başlangıç malzemesiyle hazırlanan sol çözeltileriyle farklı daldırma hızlarında kaplama denemeleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar değerlendirilerek 100 mm/dk daldırma hızının kaplamaların homojen olması için optimum değer olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, ara katman olarak kaplanan SiO_2 ince filmler, cam altlığa tek ve çift katman olarak uygulanmış, ancak çift katman olarak uygulanan ince film kaplamalarda, film yapısının homojen olmadığı gözlemlenmiştir. Bu durum göz önünde bulundurularak tez çalışmasında SiO_2 ince filmler cam altlık üzerine tek katman olarak kaplanmıştır.

Başlangıç malzemelerine göre farklı sonuç özellikler gösteren vanadyum oksit esaslı ince filmler 1, 2, 3 ve 4 katman olarak cam altlıklar üzerine kaplanmıştır. Farklı katman sayısına sahip ince film kaplamalı altlıkların geçirgenlik değerleri incelendiğinde, 4 katman olarak ince film kaplanan numunelerin en başarılı sonuçları gösterdiği gözlemlenmiş ve bu nedenle tez çalışması kapsamında tüm numuneler üzerine 4 katman VO₂ esaslı kaplama yapılmıştır. Tüm cam altlıklar vanadyum oksit esaslı ince filmler kaplanmadan önce SiO₂ ile kaplanarak ara katman oluşturulmuştur. Şekil 3.5'te SiO₂ ara katman kaplama işlemi gösterilmiştir. Her bir vanadyum oksit katmanı kaplandıktan sonra, altlıklar 10 dakika boyunca 80 °C sıcaklıktaki etüvde kurutulduktan sonra kaplama işlemine devam edilmiş ve 4 katman boyunca kurutma işlemi tekrarlanmıştır.



a)

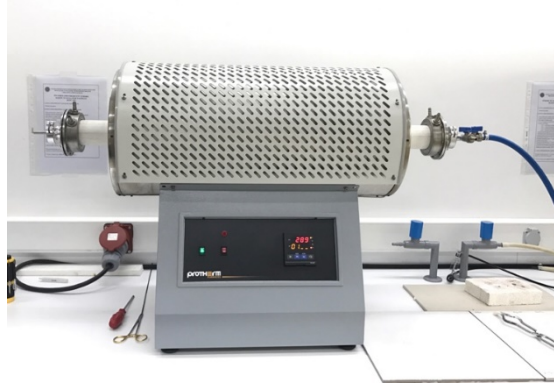


b)

Şekil 3.5 Sol çözeltisinin kaplanması sırasında a) daldırma b) kurutma ve buharlaştırma aşamaları

3.4 Isıl İşlem

Farklı başlangıç malzemeleri kullanılarak hazırlanan vanadyum esaslı sol çözeltileri ile elde edilen ince film kaplamalı camlara ve sol çözeltisinin kurutulması sonucu elde edilen toz numunelere VO₂ fazının eldesi amacıyla ısıl işlem uygulanmıştır. Vanadyum oksit esaslı ince filmlerin ve toz numunelerin ısıl işlemleri Şekil 3.6'da verilen atmosfer kontrollü Proterm marka PTF 12/50/600 model tüp fırında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.6 Tüp fırın ısıtma ünitesi

Vtip başlangıç malzemesi +5 değerlikli vanadyum içerdiğinden, VO₂ fazının eldesi için ısıtma işlemi redüktif atmosfer altında gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle, Vtip başlangıç malzemesi ile elde edilen ince film ve toz numunelere Ar/H₂ (hacimce %5 H₂) (Linde marka, Varigon5) atmosferi altında 2,5 saat boyunca 525 °C'de ısıtma uygulanmıştır. Tüp fırının gaz akışı debimetre ile kontrol altında tutulmuş ve yaklaşık 1 L/dk. olacak şekilde ayarlanmıştır. +4 değerliğe sahip VO(acac)₂ başlangıç malzemesinde oksidasyonu engellemek için ısıtma işlemi inert atmosferde gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle, VO(acac)₂ başlangıç malzemesi ile hazırlanan numunelere, N₂ (Linde marka %99,99 saflıkta) atmosferi altında, oda sıcaklığından 10 °C/dk. ısıtma hızıyla 550 °C'ye kadar ısıtma uygulanmış ve daha sonra numuneler bu sıcaklıkta 30 dakika bekletildikten sonra fırın içerisinde kontrollü şekilde oda sıcaklığına soğutulmuş ve ısıtma işlemi tamamlanmıştır. ısıtma işlemi süresince gaz akışı debimetre ile 0,3-0,4 L/dk. olacak şekilde kontrol altında tutulmuştur. SiO₂ ara katman kaplamaların eldesi için ise Naberterm marka B180 model kül fırınında atmosferik ortamda 500 °C'de 1 saat boyunca ısıtma uygulanmıştır.

3.5 Karakterizasyon Çalışmaları

3.5.1 İnce Filmlerin Kalınlık Ölçümü

Cam altlıklar üzerine kaplanan ince filmlerin kalınlıkları elipsometrik yöntem ile belirlenmiştir. Film kalınlıklarını belirlemek için 250-2300 nm dalga boyu aralığında ölçüm yapabilen T&T marka TT-90 model elipsometre cihazı kullanılmıştır. Elipsometrik ölçümün yanı sıra ince film numunelerin SEM kesit görüntüleri kullanarak da kalınlıkları doğrulanmıştır.

3.5.2 Numunelerin Isıl Karakterizasyonu

Hazırlanan numunelerin termokromik dönüşüm sıcaklığı diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla, sol çözeltileri etüvde kurutulmuş toz haline getirilmiş ve ardından 25 ± 1 mg'lık numuneler Netzsch 204 F1 marka DSC cihazının alüminyum potaları içerisinde yerleştirilerek 100 ml/dk. hızındaki Argon atmosferi altında 150 °C'ye kadar 10 °C/dk. hızla ısıl karakterizasyona tabi tutulmuştur.

3.5.3 Numunelerin Optik Karakterizasyonu

Cam altlıklar üzerine kaplanan VO₂ esaslı ince filmlerin geçirgenlik özelliklerinin ve termokromik davranışlarının belirlenmesi için ayarlanabilir spektral bant genişliğine sahip PG Instruments marka T80+ model UV-Vis spektrofotometre kullanılmıştır. Numunelerin geçirgenlik değerleri oda sıcaklığında ve 100 °C'de ölçülmüş olup; geçirgenlik ölçümleri 360-1100 nm dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir. Görünür bölge geçirgenlik değerleri için insan gözünün en hassas olduğu 550 nm dalga boyundaki geçirgenlik değerleri referans olarak alınmıştır. 100 °C'deki ölçümler spektrofotometreye uyumlu özel yapım ısıtma ünitesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Optimum özellik gösteren numunenin fırın içerisinde, oda sıcaklığında ve 100 °C'de, 360-1600 nm dalga boyları aralığında geçirgenlik değeri ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

3.5.4 Numunelerin Mikroyapı ve Faz Karakterizasyonu

İnce film ve toz numunelerin faz analizleri X-ışınları difraksiyonu (XRD), mikroyapı analizleri ise elektron mikroskopisi/enerji dispersif spektroskopisi (SEM/EDS) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

İnce film kaplamalı numunelerin XRD karakterizasyonları, Philips/PANalytical X'pert PRO ince film ataçmanlı XRD cihazı kullanılarak, Cu-K α radyasyonu ile 45 kV ve 40 mA konfigürasyonunda, $2\theta=10^\circ-80^\circ$ aralığında, $0,02^\circ$ adım aralığı ile grazing açısı 1° olacak şekilde ayarlanarak gerçekleştirilmiştir. Toz numunelerin XRD karakterizasyonu, benzer çalışma parametreleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XRD analizleri sonucu elde edilen kristalin fazlara ait pik pozisyonları ve şiddetleri ICDD (The International Centre for

Diffraction Data) veri dosyaları kullanılarak karşılaştırılmış ve faz analizleri gerçekleştirilmiştir.

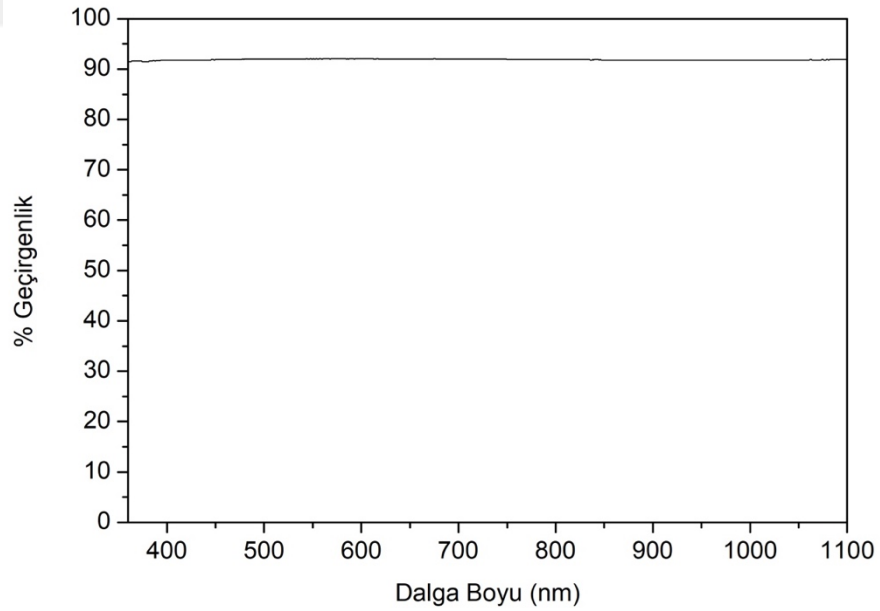
Mikroyapı analizleri, Zeiss marka EVO® LS 10 model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak 5kV'de gerçekleştirilmiştir. EDS analizleri EDAX Element SDD cihazı kullanılarak farklı voltaj değerlerinde gerçekleştirilmiştir. SEM analizleri öncesinde ince film kaplamalı numuneler altın kaplanarak iletken hale getirilmiştir.



DENEYSEL SONUÇLAR

4.1 Altlık Malzeme

VO₂ esaslı ince film kaplama işleminde altlık malzemesi olarak seçilen Corning 2947 soda kireç camlara ait dalga boyu-geçirgenlik ölçüm sonucu Şekil 4.1’de gösterilmiştir.

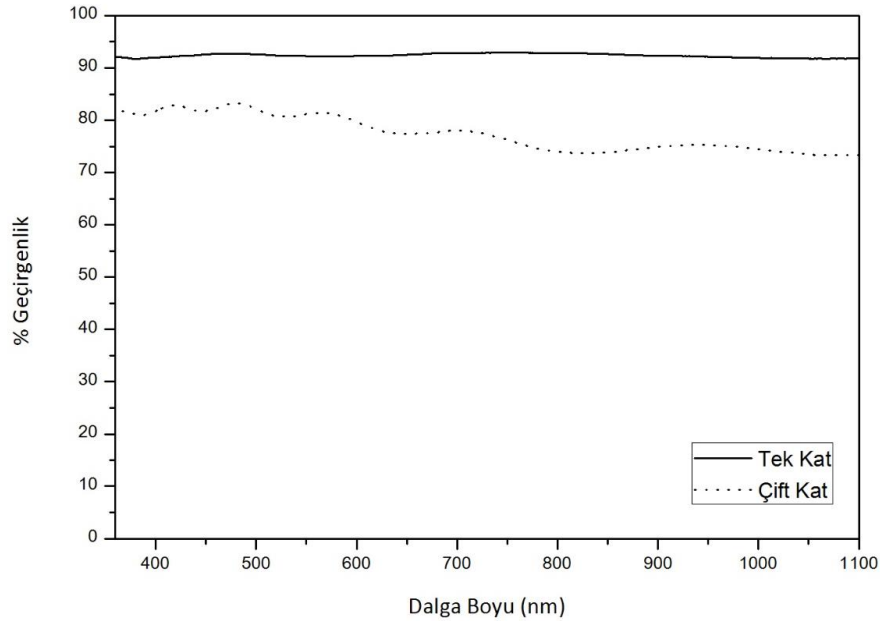


Şekil 4.1 Corning 2947 soda kireç altlık camının dalga boyuna bağlı geçirgenlik değişimi
Altlık malzemenin geçirgenlik değeri 360-1100 nm dalga boyu aralığında yaklaşık %92 olarak saptanmıştır. Bu sonuç, bu çalışmada altlık malzeme olarak seçilen camların

yüksek görünür bölge geçirgenliğine sahip olduğunu ve ince film kaplamalar için uygun olduğunu göstermektedir.

4.2 SiO₂ İnce Film Ara Katman Kaplama

Isıl işlem sırasında soda kireç cam altlıklardan VO₂ ince film kaplamaya alkali (Na⁺) atağını önlemek üzere altlık malzeme ilk olarak SiO₂ ince film ara katman ile kaplanmıştır. SiO₂ ara katman eldesi için farklı kaplama hızları ile deneme çalışmaları yapılmış ve 100 mm/dk. hızla gerçekleştirilen kaplamaların geçirgenlik değerlerinde önemli bir değişim meydana gelmeden homojen kaplamalar elde edildiği tespit edilmiştir. Denklem 2.2 gereğince kaplama hızı arttıkça kaplama kalınlığı artmakta ve buna bağlı olarak geçirgenlik değerleri düşmektedir. SiO₂ ara katmanlar 100 mm/dk. hızla bir ve iki katman olacak şekilde cam altlık üzerine kaplanmıştır. Bir ve iki katmanlı olarak kaplanan SiO₂ ara katmanların 360-1100 nm aralığındaki geçirgenlik değişimleri Şekil 4.2’de verilmiştir.



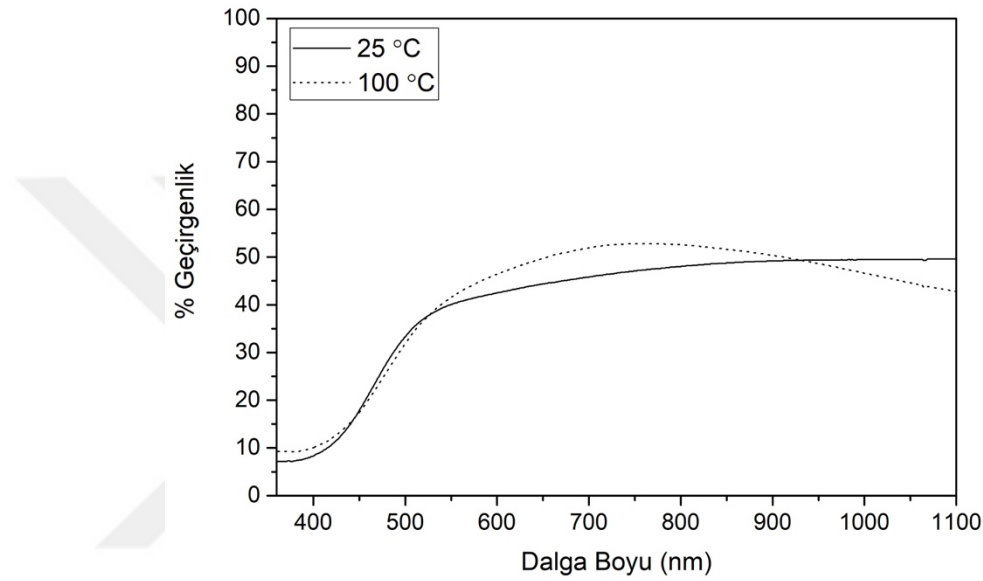
Şekil 4.2 Bir ve iki katman SiO₂ kaplamalı altlıkların dalga boyuna bağlı geçirgenlik değişimi

Şekil 4.2’ye göre iki kat SiO₂ kaplamalı altlığın geçirgenlik değerlerinin azaldığı, ancak bir kat SiO₂ kaplamalı numunenin geçirgenlik değerlerinde önemli bir değişim olmadığı görülmektedir. Bununla birlikte, iki kat SiO₂ kaplamalı numunelerin homojen olarak elde edilemediği elde edilen geçirgenlik sonuçlarından gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar göz önünde bulundurularak tez çalışması kapsamında SiO₂ ara katmanlar 100 mm/dk. hızla

tek katman olacak şekilde kaplanmıştır. SiO₂ ara katman kalınlığı, gerçekleştirilen elipsometrik analizler sonucu yaklaşık 70 nm olarak tespit edilmiştir.

4.3 Vtip Numunesi

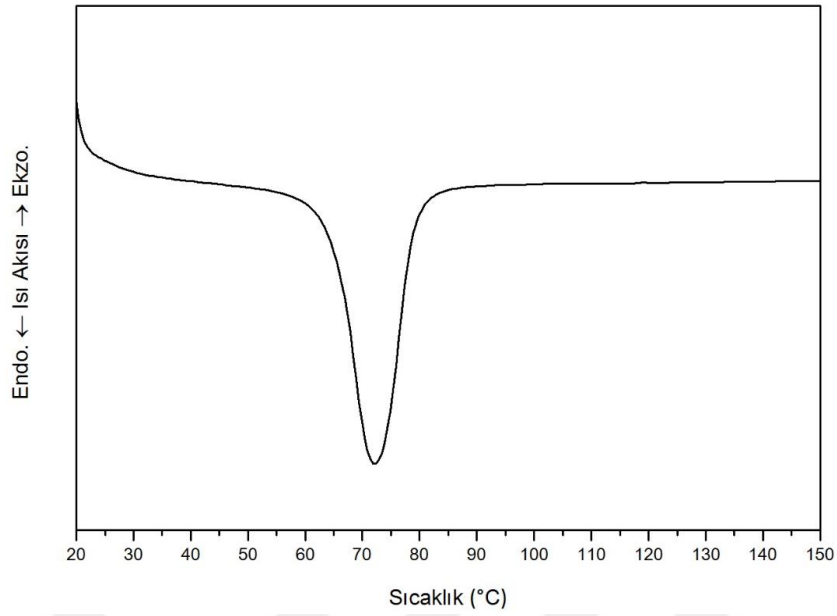
Vanadyum triisopropoksit başlangıç malzemesi kullanılarak hazırlanan Vtip numunesinin ısı işlem sonrası 25 °C ve 100 °C’de gerçekleştirilen UV-Vis geçirgenlik ölçüm sonuçları Şekil 4.3’te verilmiştir.



Şekil 4.3 Vtip ince film numunesinin sıcaklığa bağlı geçirgenlik değişimi

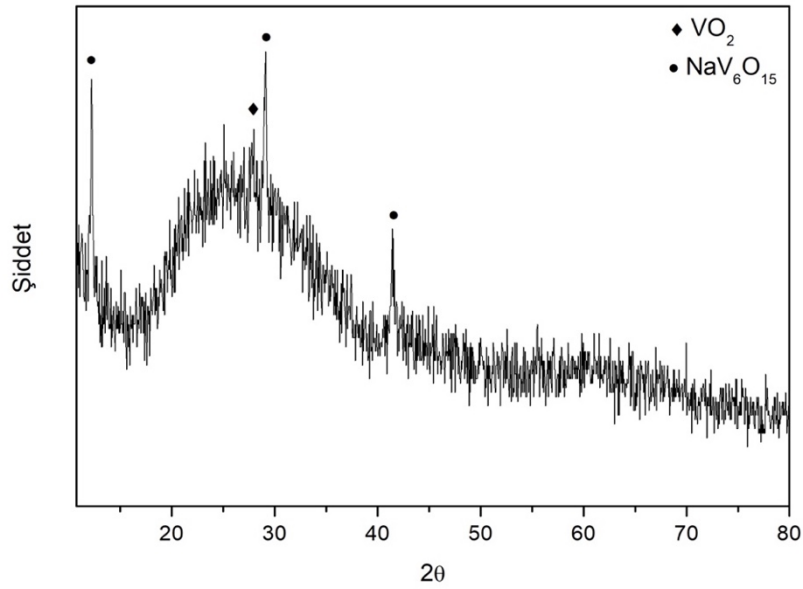
Şekil 4.3’ten, sıcaklığın 25 °C’den 100 °C’ye çıkmasıyla Vtip numunesinin yakın kızılötesi bölgedeki (950-1100 nm) geçirgenlik değerlerinde azalma meydana geldiği belirlenmiştir. Geçirgenlikte meydana gelen bu azalma numunenin termokromik davranış gösterdiğini belirtmektedir. Termokromik dönüşüm sonrası numunenin 1100 nm’de geçirgenlik değeri %6,8 azalma göstermiştir. 550 nm referans alınarak belirlenen görünür bölge geçirgenlik değerleri 25°C’de %40,1 iken 100 °C’de bu değer %1,5 artarak %41,6’ya çıktığı gözlemlenmiştir.

Termokromik dönüşüm sıcaklığının belirlenebilmesi için ısı işlem sonrası kurutulup toz haline getirilen Vtip numunesine uygulanan DSC analizi sonucu Şekil 4.4’de verilmiştir. DSC analizi sonucu incelendiğinde numunede termokromik dönüşümü temsil eden endotermik bir reaksiyon gözlemlenmiştir. Bu endotermik reaksiyonun onset ve pik sıcaklıkları sırasıyla 65 °C ve 72°C olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.4 Vtip toz numunesinin DSC analiz sonucu

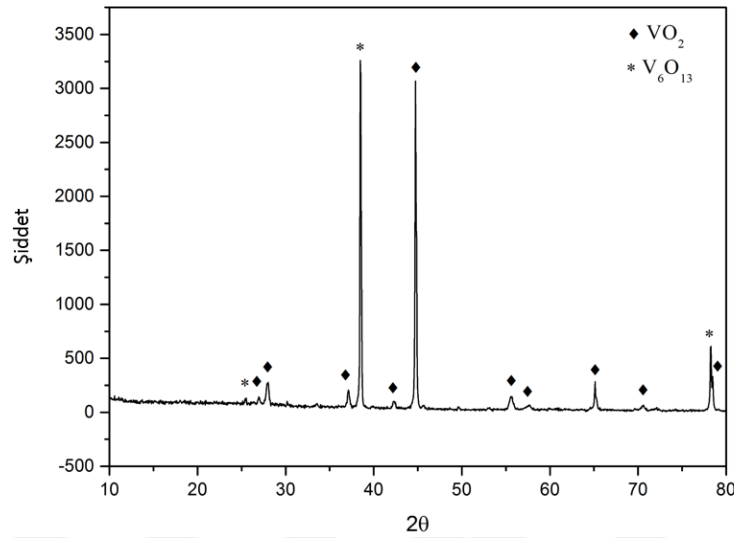
Isıl işlem sonrası Vtip ince film numunesiyle gerçekleştirilen XRD analizi sonucu Şekil 4.5'te verilmiştir. XRD analizi sonucuna göre $2\theta = 12^\circ, 27^\circ, 29^\circ, 41^\circ$ ve açılarında pikler tespit edilmiştir.



Şekil 4.5 Vtip ince film numunesinin XRD analiz sonucu

Elde edilen piklerden 27° açısında gözlemlenen pikin $\text{VO}_2(\text{M})$ fazına ait olduğu (ICDD kart no: 03-065-2358), $12^\circ, 29^\circ$ ve 41° 'deki piklerin ise $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ fazına (ICDD kart no: 00-024-1155) ait olduğu saptanmıştır.

Toz olarak hazırlanan Vtip numunesinin XRD sonucu Şekil 4.6'da verilmiştir. XRD analiz sonucuna göre $2\theta = 27^\circ, 28^\circ, 37^\circ, 42^\circ, 44^\circ, 55^\circ, 57^\circ, 65^\circ, 72^\circ$ ve 78° açılarında gözlemlenen piklerin $\text{VO}_2(\text{M})$ fazına ait olduğu (ICDD kart no: 03-065-2358) saptanmıştır. $25^\circ, 38^\circ$ ve 77° 'de görülen piklerin ise V_6O_{13} fazına ait (ICDD kart no: 01-089-0100) olduğu tespit edilmiştir.

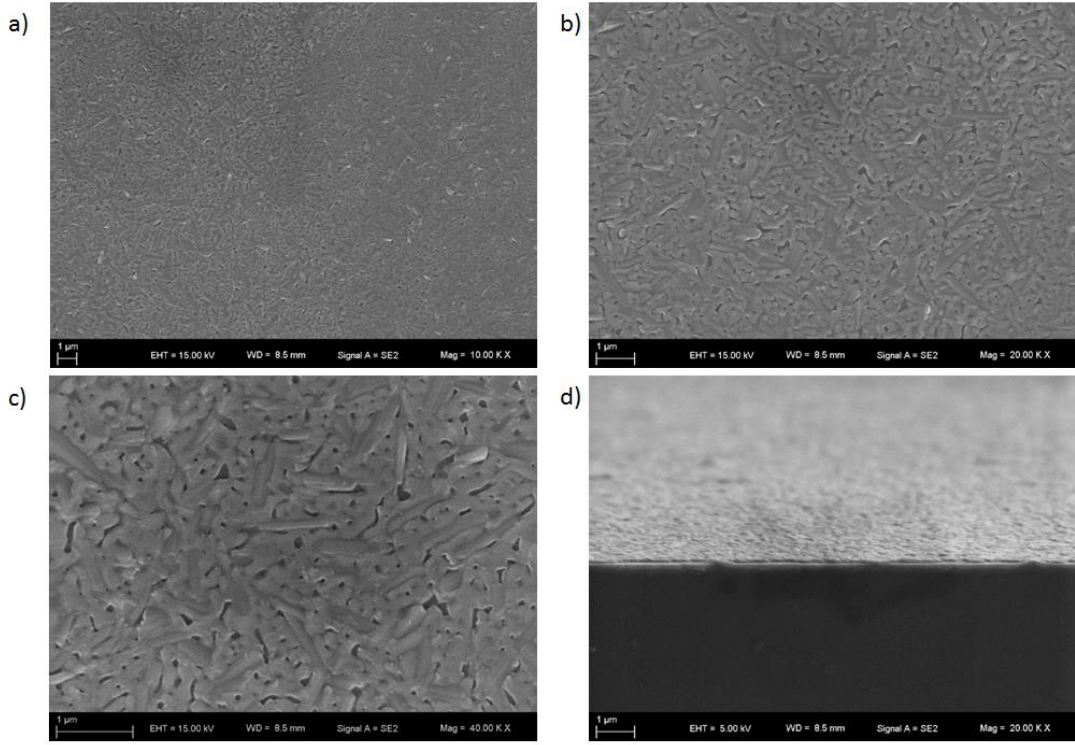


Şekil 4.6 Vtip toz numunesinin XRD analiz sonucu

İnce film XRD sonuçlarına bakıldığı zaman, SiO_2 ara katmana rağmen soda kireç cam altlıktan VO_2 ince filme alkali (Na^+) atağı tespit edilmiştir. İnce film numunelerde $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ fazının tespiti alkali atağının gerçekleştiğini ispatlamaktadır. Toz XRD sonuçlarına göre ise VO_2 fazının yanı sıra yapıda V_6O_{13} fazının tespit edilmesi ısıl işlem sırasında redüksiyon işleminin tamamlanmadığını göstermektedir. İnce film XRD sonuçlarında düşük pik şiddetleri nedeniyle V_6O_{13} fazının varlığı tespit edilmemiştir. +5 değerliğe sahip vanadyum triisopropoksit başlangıç malzemesi kullanılarak hazırlanan kaplamalarda VO_2 fazı eldesi sırasında V_6O_{13} fazının bir geçiş fazı olarak elde edilebildiği literatürde de belirtilmiştir [41]. Sonuç olarak, yapılan ısıl işlemler sonucu toz ve ince film Vtip numunelerde VO_2 fazı saf olarak elde edilememiştir.

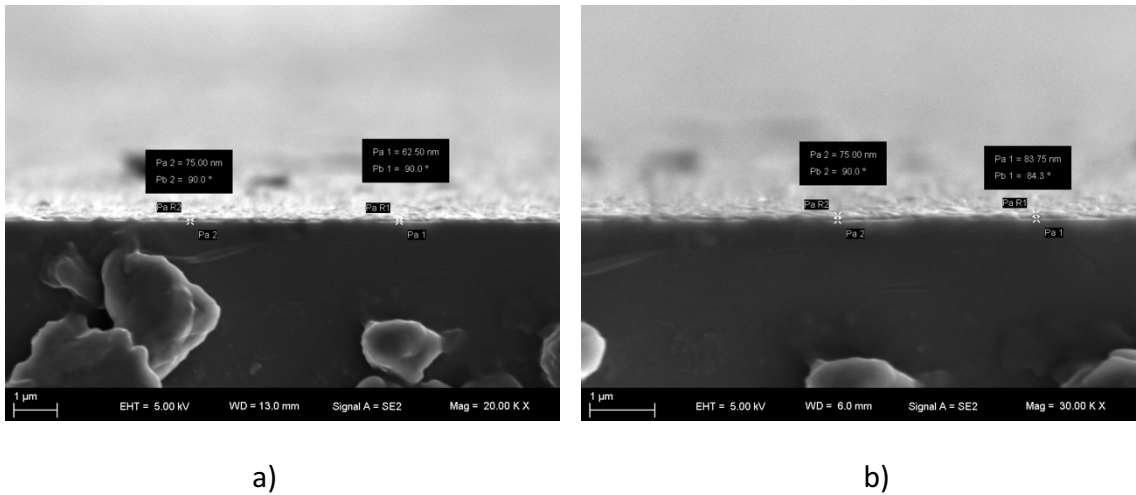
Vtip numunesinin SEM analizi sonucu elde edilen yüzey ve kesit görüntüleri Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de verilmiştir. SEM sonuçları incelendiğinde numunenin homojen olarak kaplandığı ve genel yapının çubuksu ve küresel tanelerden oluştuğu gözlemlenmiştir.

Literatür çalışmaları ve EDS analiz sonuçları değerlendirildiğinde çubuksu tanelerin $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ fazına, küresel tanelerin ise VO_2 fazına ait olduğu saptanmıştır [42].



Şekil 4.7 Vtip ince film numunesinin SEM yüzey görüntüleri a) 10000x b) 20000x c) 40000x ve d) 20000x kesit görüntüsü

Vtip numunesinin film kalınlığının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen SEM kesit sonuçları Şekil 4.8’de verilmektedir.

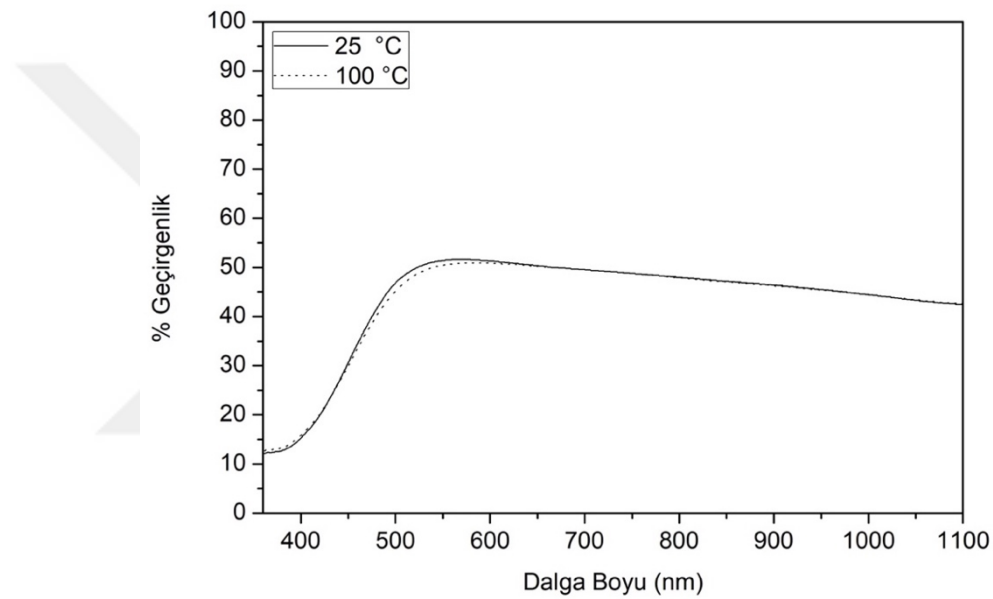


Şekil 4.8 Vtip ince film numunesinin SEM kesit görüntüleri a) 20000x b) 30000x

Vtip numunesine ait verilen kesit görüntüleri incelendiğinde VO₂ ince film tabaka kalınlığının 60-80 nm aralığında olduğu belirlenmiştir.

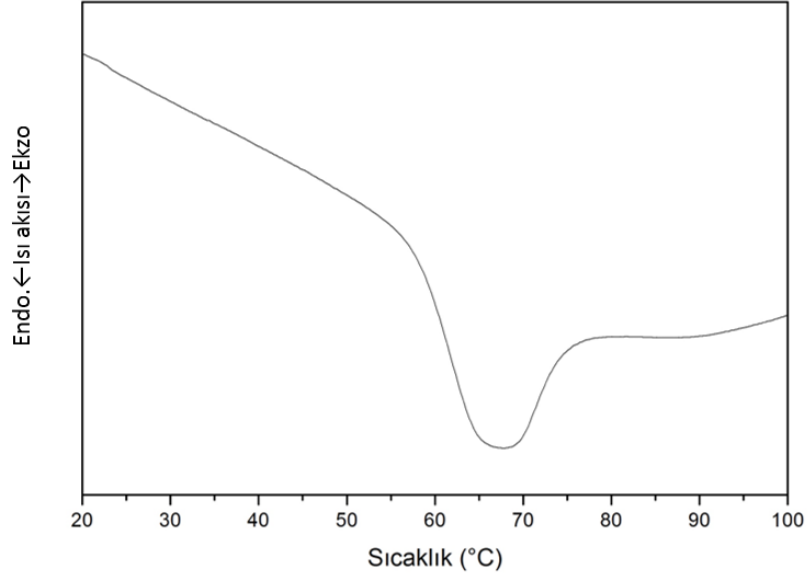
4.4 Vtip-1Nb Numunesi

Vtip-1Nb numunesinin ısı işlem sonrası gerçekleştirilen sıcaklığa bağlı geçirgenlik analiz sonuçları Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Sıcaklığın 25 °C'den 100 °C'ye çıkarılmasıyla 1100 nm'de elde edilen geçirgenlik değerlerinde herhangi bir değişim gözlenmemiştir. 550 nm'de alınan görünür bölge geçirgenliği değerleri sıcaklık artışı ile birlikte %51,4'ten %50,4'e ufak bir düşüş göstermiştir.



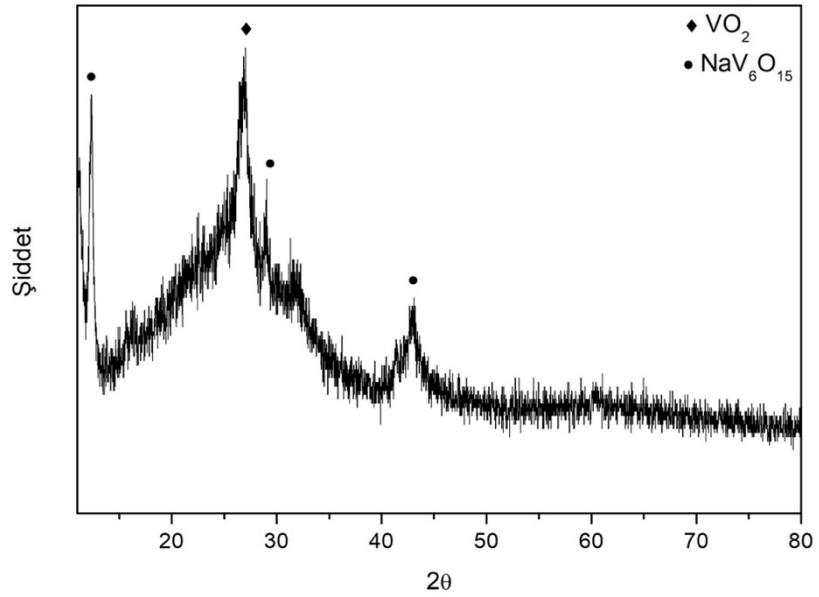
Şekil 4.9 Vtip-1Nb ince film numunesinin sıcaklığa bağlı geçirgenlik değişimi

Isıl işleme tabi tutulan Vtip-1Nb toz numunesinin termokromik dönüşüm sıcaklığını belirlemek amacıyla yapılan DSC analiz sonucu Şekil 4.10'da verilmiştir. DSC analiz sonucu incelendiği zaman onset ve pik sıcaklıkları sırası ile 58 °C ve 67 °C olan endotermik bir reaksiyon saptanmıştır.



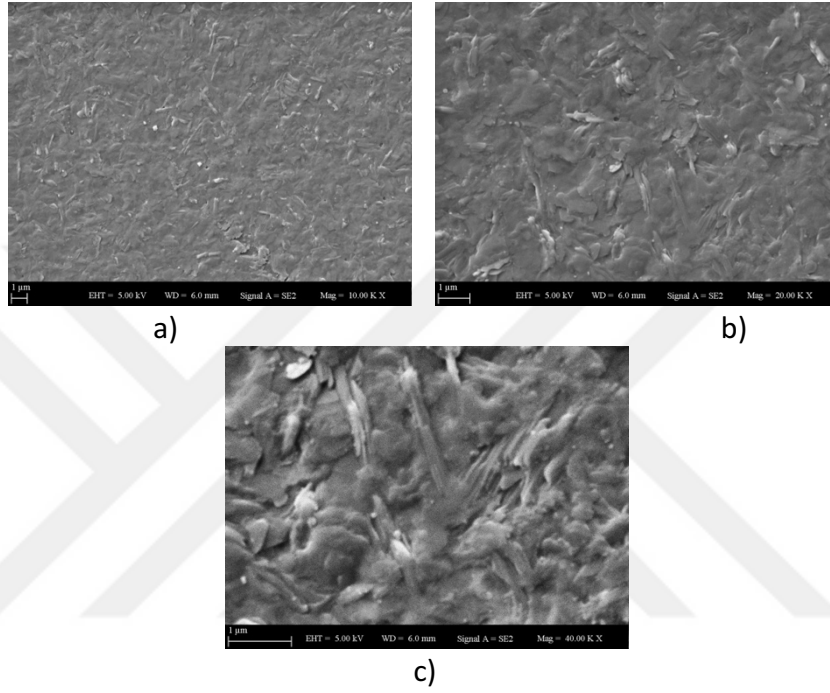
Şekil 4.10 Vtip-1Nb toz numunesinin DSC analiz sonucu

Isıl işlem uygulanmış Vtip-1Nb ince film numunesi ile gerçekleştirilen XRD analizi sonucu Şekil 4.11’de verilmiştir. XRD sonucuna göre $2\theta = 12^\circ, 27^\circ, 29^\circ$ ve 41° ’de kristalin yapıya ait pikler tespit edilmiştir. Bu piklerden 12° ve 29° ve 41° açılarında olanlarının $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ fazına (ICDD kart no: 00-024-1155), 27° ’de bulunan pikin $\text{VO}_2(\text{M})$ fazına (ICDD kart no: 03-065-2358 ait olduğu saptanmıştır. XRD analizi sonucu yapıda (Na^+) atağından ötürü $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ fazı tespit edilmiştir. Molce %1 Nb katkılandırılan numunede yapıda Nb içeren bir faza rastlanmamıştır.



Şekil 4.11 Vtip-1Nb ince film numunesinin XRD analiz sonucu

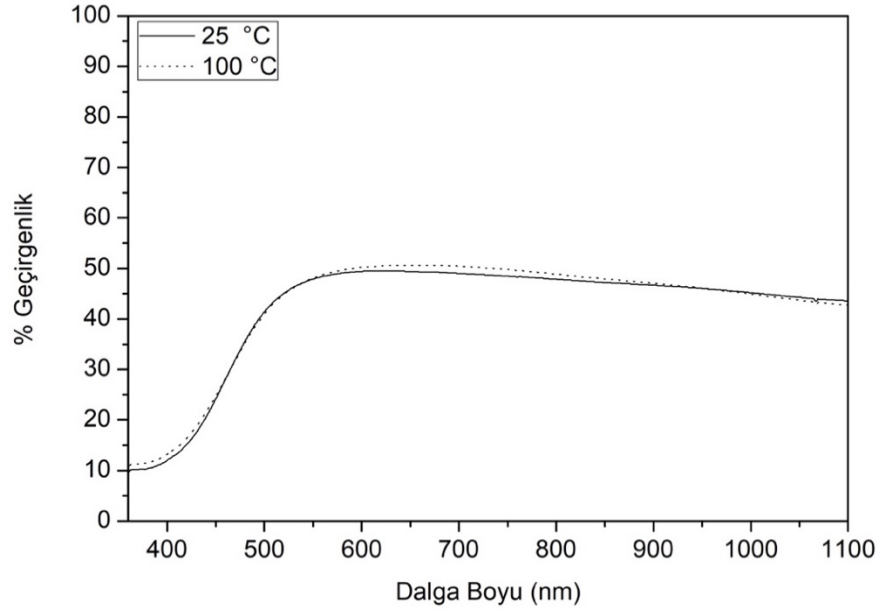
Vtip-1Nb ince film numunesinin mikroyapı özelliklerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen SEM analizi sonuçları Şekil 4.12’de verilmiştir. Vtip-1Nb ince film numunesinin homojen bir yapıda olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen SEM görüntülerinde yapıda çubuksu ve küresel tanelerin bulunduğu belirlenmiştir. EDS analiz sonuçları ve literatür bilgileri değerlendirildiğinde küresel tanelerin VO₂ fazına, çubuksu tanelerin ise NaV₆O₁₅ ve V₆O₁₃ fazlarına ait olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.12 Vtip-1Nb numunesinin SEM yüzey görüntüleri a)10000x b)20000x c)40000x

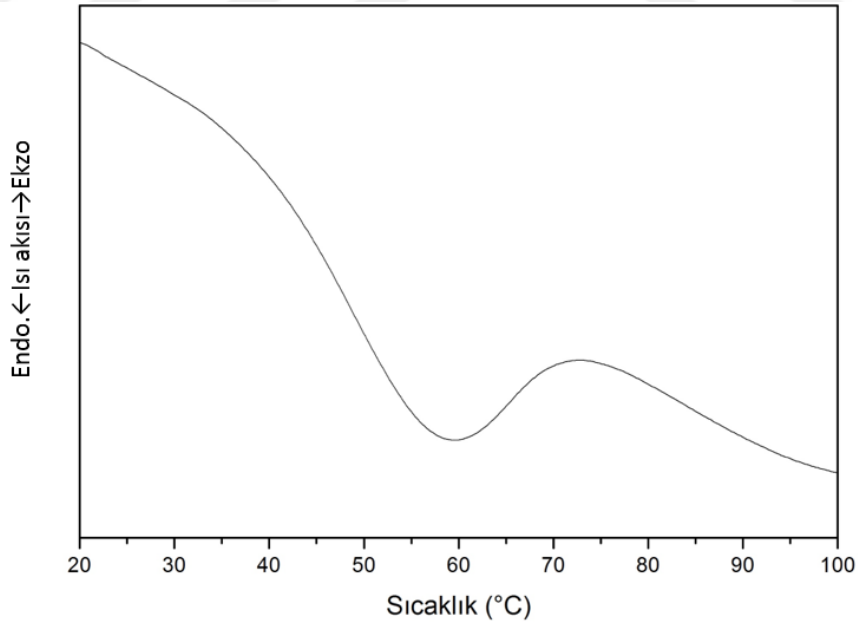
4.5 Vtip-2,5Nb Numunesi

Vtip-2,5Nb numunesinin sıcaklığa bağlı geçirgenlik sonuçları Şekil 4.13’de verilmiştir. Sıcaklığın 100 °C’ye çıkmasıyla birlikte ince film numunenin 1100 nm’deki geçirgenlik değeri %43,6’dan %42,8’e küçük bir düşüş göstermiştir. 1100 nm’deki geçirgenlik değerindeki bu düşüş, numunenin termokromik davranışının bir göstergesidir. 550 nm’de tespit edilen görünür bölge geçirgenliği ise 25°C’de %47,9 iken sıcaklık 100 °C olduğunda %48,1 olarak belirlenmiştir. Bu durum artan sıcaklıkla görünür bölge geçirgenliğinde önemli bir değişim olmadığını göstermektedir.



Şekil 4.13 Vtip-2,5Nb ince film numunesinin sıcaklığa bağlı geçirgenlik değişimi

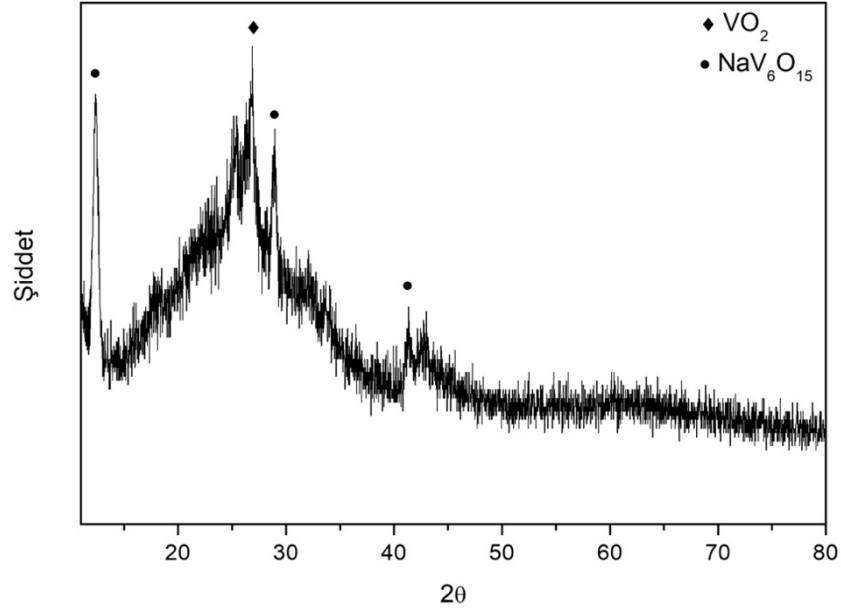
Isıl işlem uygulanmış Vtip-2,5Nb toz numunesinin termokromik dönüşüm sıcaklığının tespit edilmesi için gerçekleştirilen DSC analiz sonucu Şekil 4.14'te verilmiştir. DSC analizi sonucunda endotermik bir reaksiyon tespit edilmiş olup; bu endotermik reaksiyonun onset ve pik sıcaklıkları sırasıyla ve 44 °C ve 59 °C olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.14 Vtip-2,5Nb toz numunesinin DSC analizi sonucu

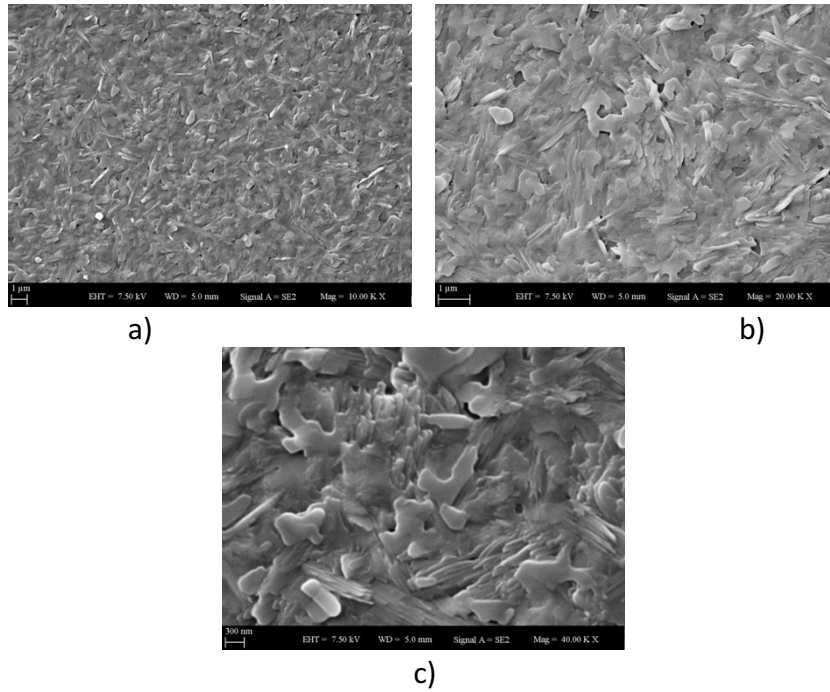
Isıl işlem sonrası ince film Vtip-2,5Nb numunesine uygulanan XRD analiz sonucu Şekil 4.15'te verilmiştir. XRD analiz sonucuna göre $2\theta = 12^\circ, 27^\circ, 29^\circ$ ve 41° 'de kristalin yapıya

ait pikler tespit edilmiştir. Bu piklerden 27°'deki VO₂(M) fazına ait (ICDD kart no: 03-065-2358) olduğu, 12°, 29° ve 41°'deki piklerin ise alkali (Na⁺) atağı sonucu oluşan NaV₆O₁₅ fazına (ICDD kart no: 00-024-1155) ait olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.15 Vtip-2,5Nb ince film numunesinin XRD analizi sonucu

Aynı numunenin SEM görüntülemeleri Şekil 4.16'da verilmiştir.

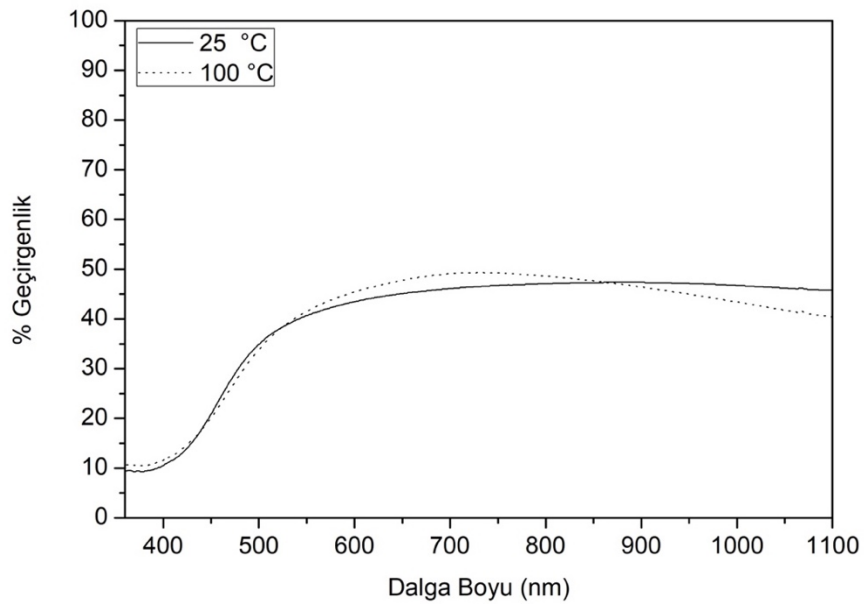


Şekil 4.16 Vtip-2,5Nb numunesinin SEM yüzey görüntüleri a) 10000x b) 20000x c) 40000x

SEM görüntülerinden numunenin homojen olarak kaplandığı belirlenmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde yapıda küresel ve çubuksu tanelerin olduğu saptanmıştır. Gerçekleştirilen EDS analizi ve literatür bilgilerinden küresel tanelerin VO₂ fazına, çubuksu tanelerin ise NaV₆O₁₅ ve V₆O₁₃ fazına ait oldukları belirlenmiştir.

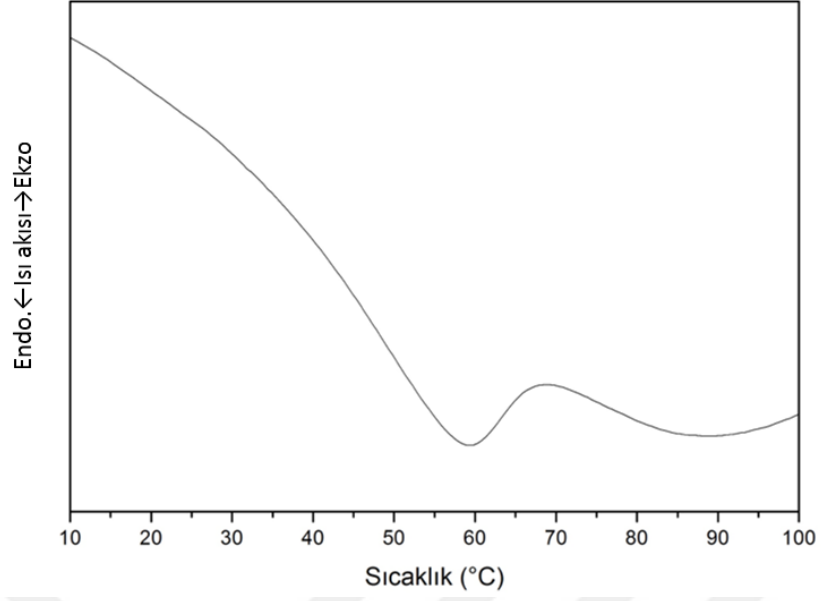
4.6 Vtip-5Nb Numunesi

Vtip-5Nb numunesinin sıcaklığa bağlı geçirgenlik ölçüm sonuçları Şekil 4.17’de verilmiştir. Oda sıcaklığında 1100 nm’de geçirgenlik değeri %45,7 olan numunenin, sıcaklığın 100 °C’ye çıkması ile 1100 nm’deki geçirgenlik değeri %5,3 azalarak %40,4’e düşmüştür. Sıcaklıkla 1100 nm’de geçirgenlik değerinde meydana gelen bu azalma, numunenin termokromik davranış sergilediğini göstermektedir. 550 nm’deki görünür bölge geçirgenliği ele alındığı zaman, 25 °C’de %40,7 olan geçirgenlik değerinin 100 °C’de %41,5’a yükseldiği tespit edilmiştir.



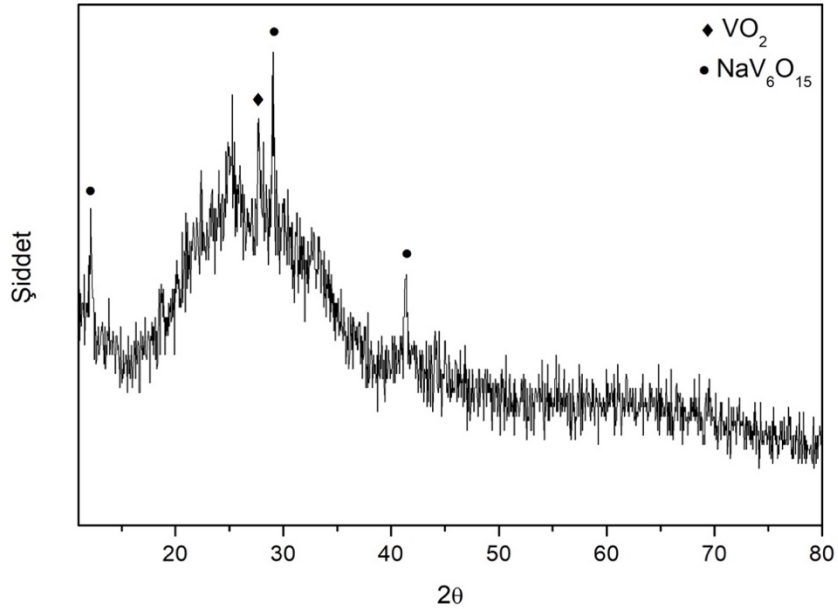
Şekil 4.17 Vtip-5Nb ince film numunesinin sıcaklığa bağlı geçirgenlik değişimi

Vtip-5Nb numunesinin termokromik dönüşüm sıcaklığının belirlenmesi için yapılan DSC analiz sonucu Şekil 4.18’de verilmiştir. DSC analiz sonucunda endotermik bir reaksiyon gözlemlenmiş ve bu reaksiyona ait onset ve pik sıcaklıkları sırası ile 41 °C ve 59 °C olarak saptanmıştır.



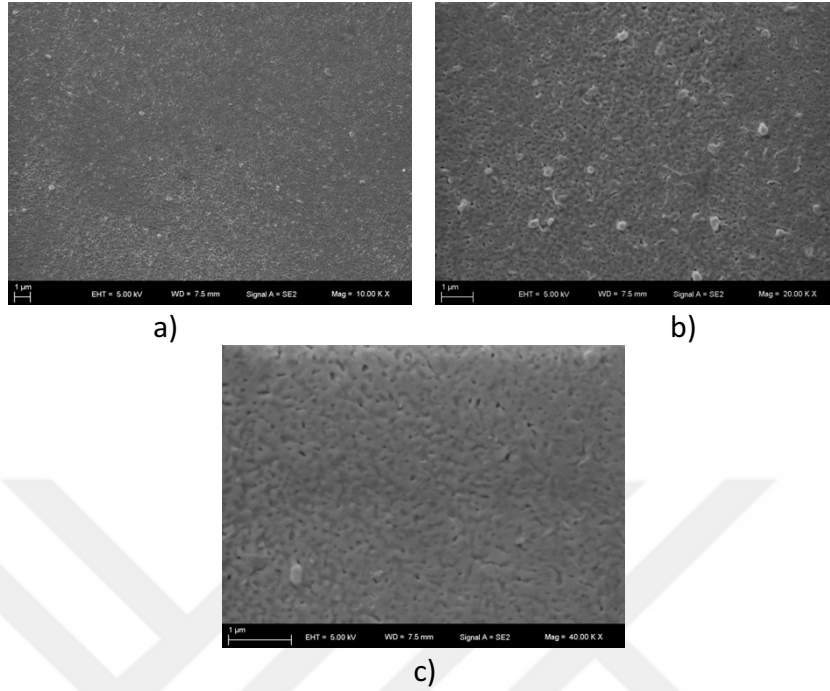
Şekil 4.18 Vtip-5Nb toz numunesinin DSC analizi sonucu

Vtip-5Nb ince film numunesine ait XRD analiz sonucu Şekil 4.19’da verilmiştir. XRD analizi sonucuna göre $2\theta = 12^\circ, 27^\circ, 29^\circ$ ve 41° ’de kristalin fazlara ait pikler tespit edilmiştir. Bu piklerden $12^\circ, 29^\circ$ ve 41° açılarında olanların alkali atağı kaynaklı meydana gelen $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ fazına ait oldukları (ICDD kart no: 00-024-1155) belirlenmiştir. 27° bulunan pikin $\text{VO}_2(\text{M})$ fazına (ICDD kart no: 03-065-2358) ait olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.19 İnce film Vtip-5Nb numunesinin XRD analizi sonucu

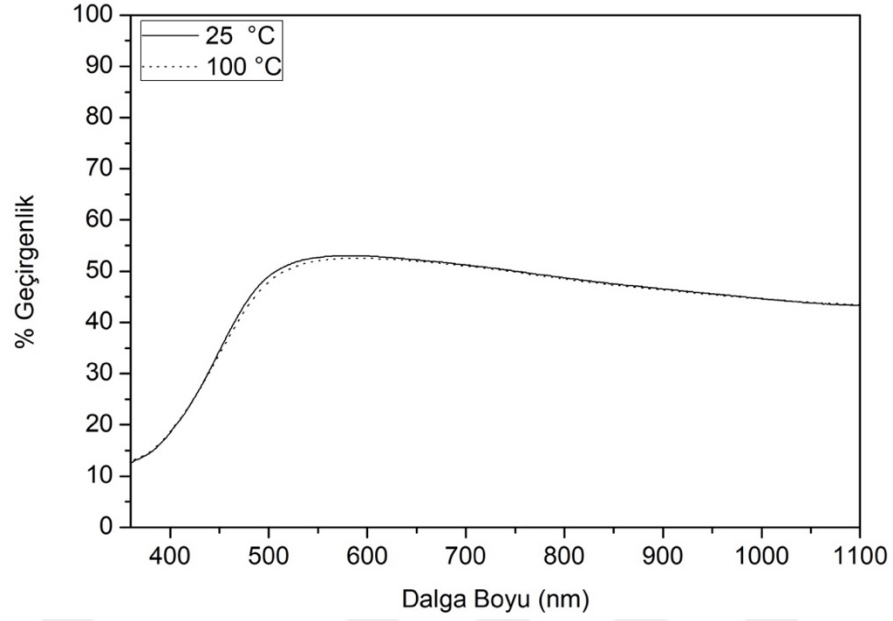
Vtip-5Nb numunesinin ısıtma işlemi sonrası mikroyapı özelliklerinin saptanması için gerçekleştirilen SEM analizi sonuçları Şekil 4.20 'de verilmiştir.



Şekil 4.20 Vtip-5Nb numunesinin SEM yüzey görüntüleri a) 10000x b) 20000x c) 40000x SEM görüntülerine göre, numunenin homojen olarak kaplandığı tespit edilmiştir. SEM görüntülerinden Vtip-2,5Nb numunesine kıyasla yapıda alkali (Na^+) atağı kaynaklı oluşan $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ fazına ait tanelerin azaldığı (çubuksu taneler), VO_2 fazına ait küresel tanelerin ise arttığı saptanmıştır.

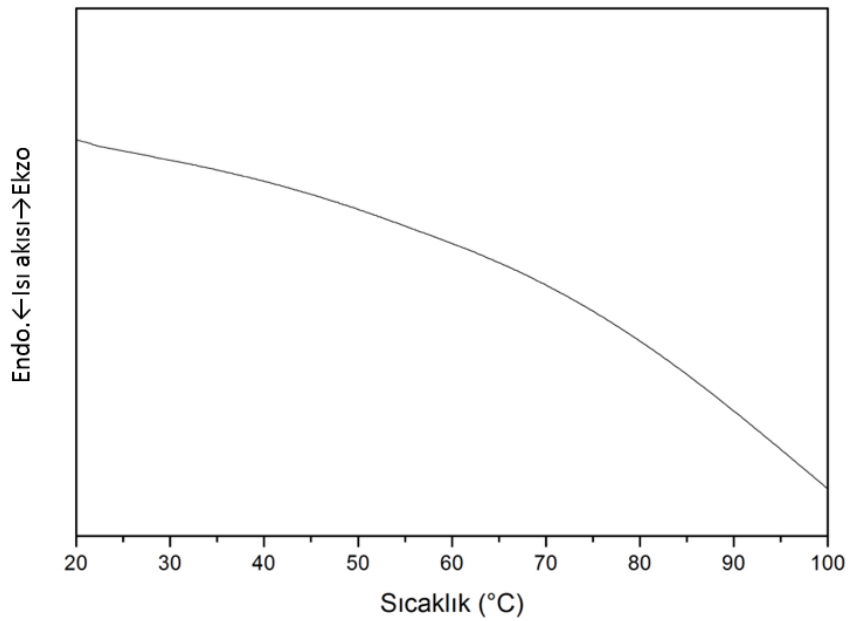
4.7 Vtip-7,5Nb Numunesi

Vtip-7,5Nb numunesinin farklı sıcaklıklarda (25°C ve 100°C) gerçekleştirilen geçirgenlik ölçüm sonuçları Şekil 4.21'de gösterilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde sıcaklık etkisiyle numunenin geçirgenlik değerlerinde önemli bir değişim meydana gelmediği belirlenmiştir. Görünür bölge geçirgenliği 550 nm 'de yaklaşık %52 olarak tespit edilmiştir.



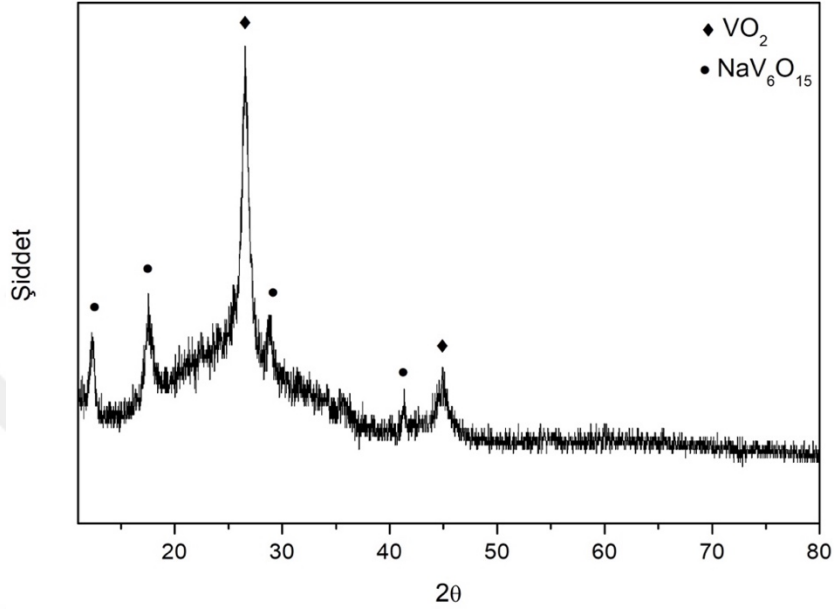
Şekil 4.21 Vtip-7,5Nb ince film numunesinin sıcaklığa bağlı geçirgenlik değişimi

Termokromik dönüşüm sıcaklığının belirlenmesi için toz haline getirilip ısı işlem uygulanan Vtip-7,5Nb numunesinin DSC analiz sonucu Şekil 4.22’de gösterilmiştir. DSC analiz sonucuna göre numunede herhangi bir reaksiyon tespit edilememiştir. Sıcaklığa bağlı geçirgenlik değişimi ve DSC analiz sonuçlarından hareketle Vtip-7,5Nb numunesinin termokromik davranış sergilemediği belirlenmiş ve bunun nedeninin ısı işlem sırasında yetersiz redüklenme sonucu olduğu düşünülmüştür.

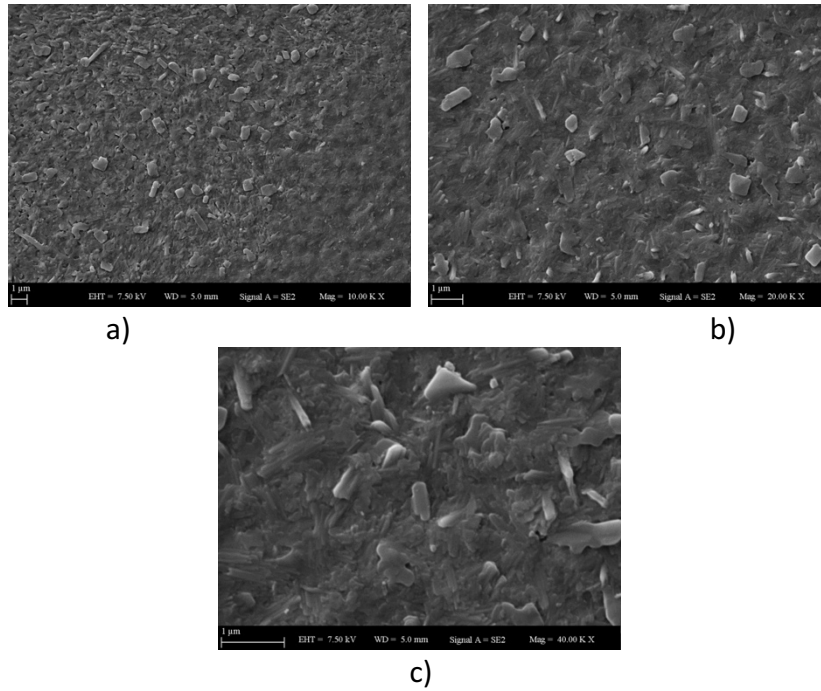


Şekil 4.22 Vtip-7,5Nb toz numunesinin DSC analizi sonucu

Vtip-7,5Nb ince film numunesinin XRD sonucu Şekil 4.23'de verilmiştir. XRD sonucuna göre $2\theta = 12^\circ, 17^\circ, 27^\circ, 29^\circ, 41^\circ$ ve 44° açılarında pikler tespit edilmiştir. $12^\circ, 17^\circ, 29^\circ$ ve 41° gözlemlenen piklerin alkali (Na^+) atağı kaynaklı meydana gelen $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ fazına (ICDD kart no: 00-024-1155) ait olduğu belirlenmiştir. 27° ve 44° 'deki piklerin ise $\text{VO}_2(\text{M})$ fazına (ICDD kart no: 03-065-2358) ait olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.23 Vtip-7,5Nb ince film numunesinin XRD analizi sonucu

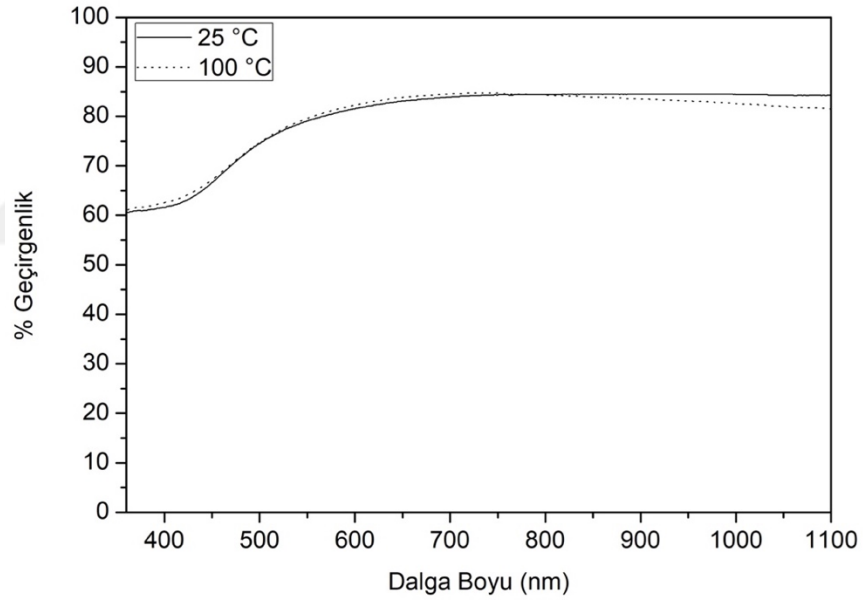


Şekil 4.24 Vtip-7,5Nb numunesinin SEM yüzey görüntüleri a) 10000x b) 20000x c) 40000x

Vtip-7,5Nb numunesine ait SEM analizi görüntüleri Şekil 4.24'te verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde homojen bir kaplama elde edildiği ve yapıda $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ fazına ait çubuksu tanelerin ve VO_2 fazına ait küresel tanelerin varlığı saptanmıştır.

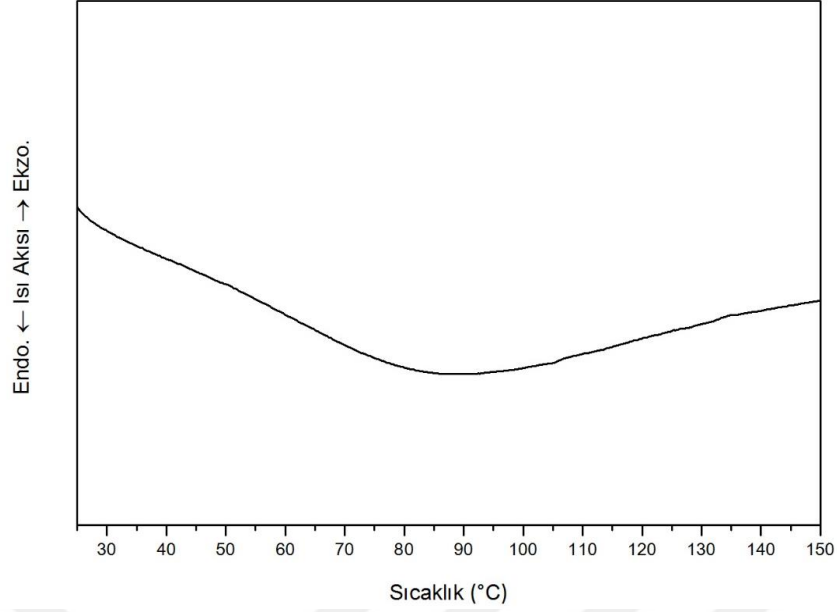
4.8 $\text{VO}(\text{acac})_2$ Numunesi

Vanadyum oksiasetilasetonat başlangıç malzemesi kullanılarak hazırlanan $\text{VO}(\text{acac})_2$ ince film numunesi ısı işleme tabi tutulduktan sonra gerçekleştirilen sıcaklığa bağlı geçirgenlik analiz sonuçları Şekil 4.25'te verilmiştir. Oda sıcaklığında 1100 nm'de %84,3 geçirgenliğe sahip olan numunenin sıcaklığın 100 °C'ye çıkması ile birlikte geçirgenliği %81,5'e düşmüştür. Görünür bölge geçirgenliği, 550 nm'deki geçirgenlik değerleri referans alınarak oda sıcaklığı ve 100 °C'de yaklaşık %79 olarak belirlenmiştir.



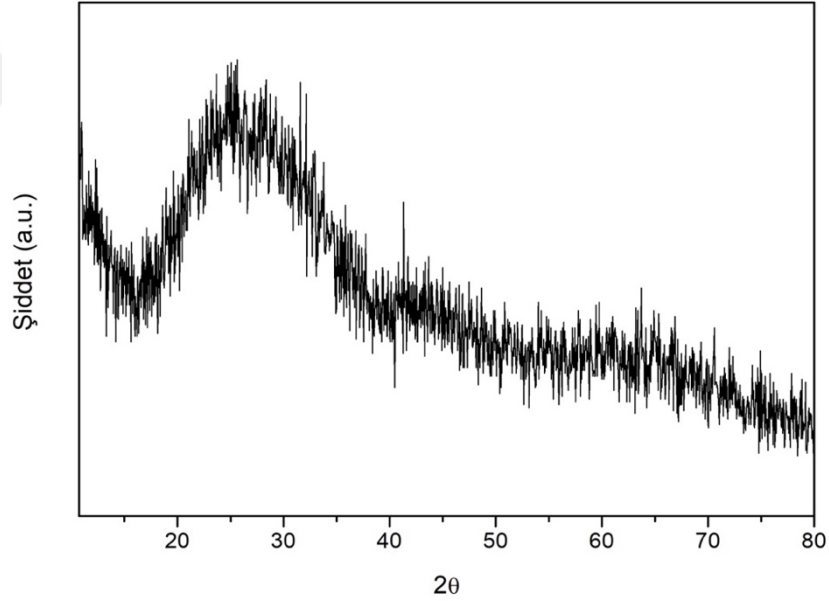
Şekil 4.25 $\text{VO}(\text{acac})_2$ ince film numunesinin sıcaklığa bağlı geçirgenlik değişimi

Termokromik dönüşüm sıcaklığının belirlenmesi için toz olarak hazırlanan $\text{VO}(\text{acac})_2$ numunesinin DSC analiz sonucu Şekil 4.26'da gösterilmiştir. DSC sonucuna göre yayvan endotermik bir pik belirlenmiş, ancak pik karakteri nedeniyle onset ve pik sıcaklıkları tespit edilememiştir.



Şekil 4.26 VO(acac)₂ toz numunesinin DSC analizi sonucu

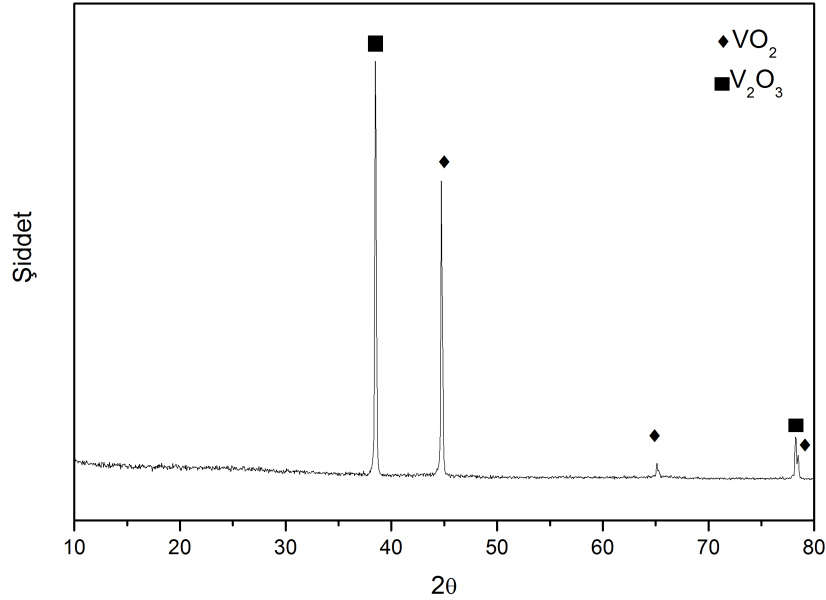
Şekil 4.27’de verilen VO(acac)₂ ince film numunesine ait XRD analiz sonucu incelendiğinde herhangi bir kristalizasyon tespit edilmemiştir.



Şekil 4.27 VO(acac)₂ ince film numunesine ait XRD sonucu

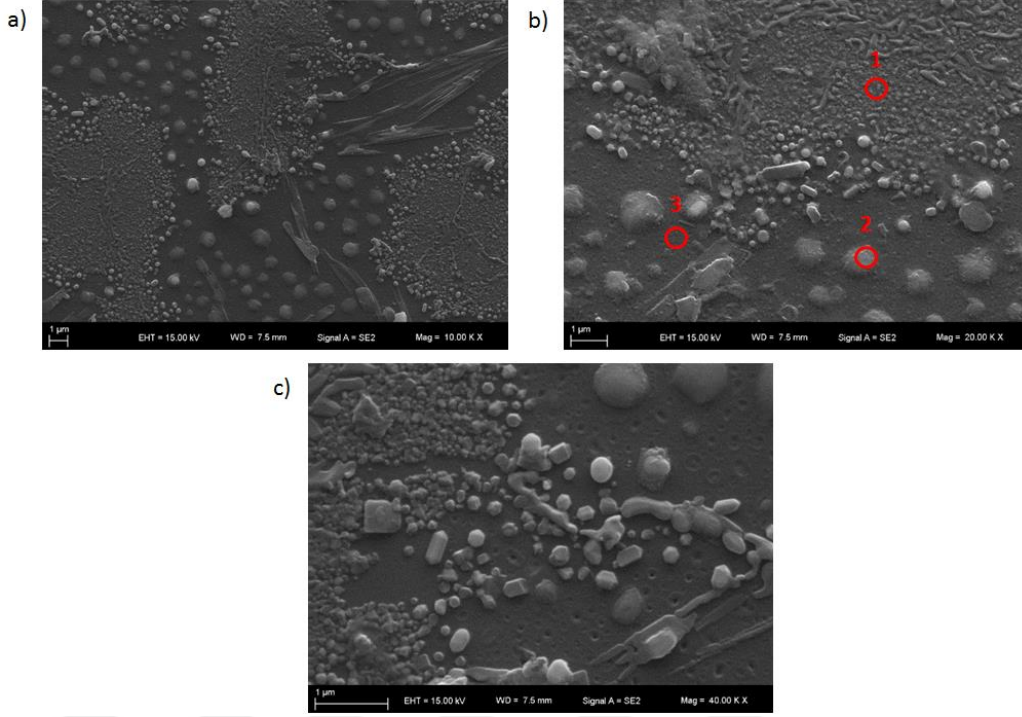
VO(acac)₂ toz numunesinin XRD analiz sonucu Şekil 4.28’de gösterilmiştir. Bu sonuca göre $2\theta = 38^\circ, 44^\circ, 65^\circ, 78,2^\circ$ ve $78,5^\circ$ açılarında kristalin fazlara ait pikler tespit edilmiştir. Bu piklerden $44^\circ, 65^\circ$ ve $78,5^\circ$ açılarında gözlemlenen piklerin VO₂(M) fazına ait olduğu (ICDD kart no: 03-065-2358), 38° ve $78,2^\circ$ ’de gözlemlenen piklerin ise ısı

işlemede VO_2 fazının yanında ısı işlem sırasında oluşan V_2O_3 fazına (ICDD kart no: 01-084-0316) ait olduğu tespit edilmiştir. XRD sonuçlarından VO_2 fazının saf bir şekilde elde edilemediği gözlemlenmiştir.



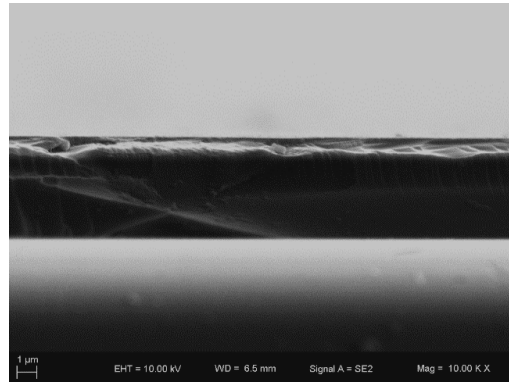
Şekil 4.28 $VO(acac)_2$ toz numunesine ait XRD sonucu

$VO(acac)_2$ ince film numunesinin ısı işlem sonrası mikroyapı özelliklerini belirlemek amacıyla uygulanan SEM analizi sonucu elde edilen yüzey görüntüleri Şekil 4.29'da verilmiştir. Bu görüntülere göre kaplamanın yüzeyde homojen olarak elde edilemediği gözlemlenmiştir. EDS sonuçlarına göre ise Şekil 4.29'da 3 numara ile işaretlenmiş bölgenin SiO_2 ara katmana ait olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.29'da 1 ve 2 numara ile numaralandırılmış bölgelerde homojen olmayan VO_2 kaplama ve sodyum elementi tespit edilmiştir. Zayıf yüzey tutunma özelliği gösteren ve homojen olmayan kaplamanın, ince film XRD analiz sonuçlarında düşük şiddetli pikler elde edilmesinin ve bu nedenle kristalin yapıya ait piklerin gözlemlenememesinin de nedeni olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.29 VO(acac)₂ ince film numunesinin SEM yüzey görüntüleri a)10000x b)20000x c) 40000x

VO(acac)₂ ince film kaplama kalınlığının tespiti için numune kesitinden alınan SEM görüntüsü Şekil 4.30'da verilmiştir. Yüzey SEM görüntülerinden homojen olmayan bir kaplamaya sahip olduğu belirlenen numunenin kaplama kalınlığı yaklaşık 100 nm olarak tespit edilmiştir.

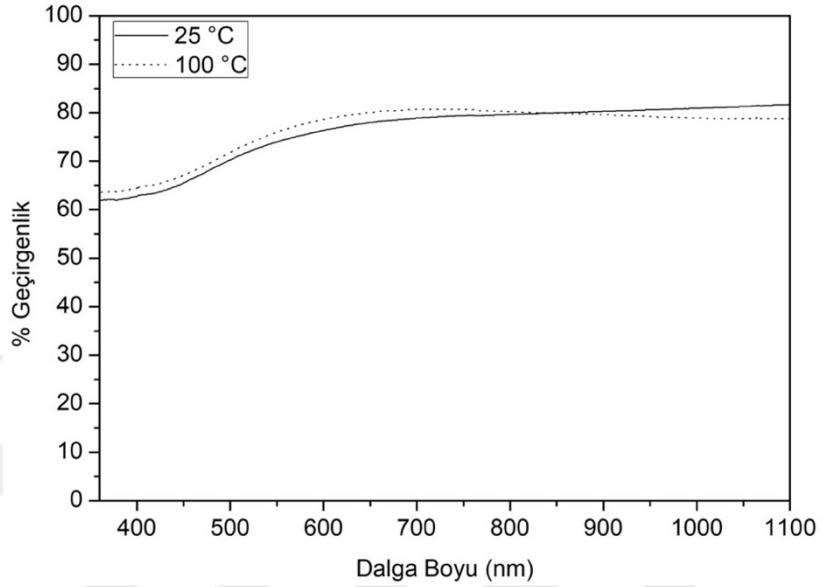


Şekil 4.30 VO(acac)₂ ince film numunesinin 10000x büyütmede SEM kesit görüntüsü

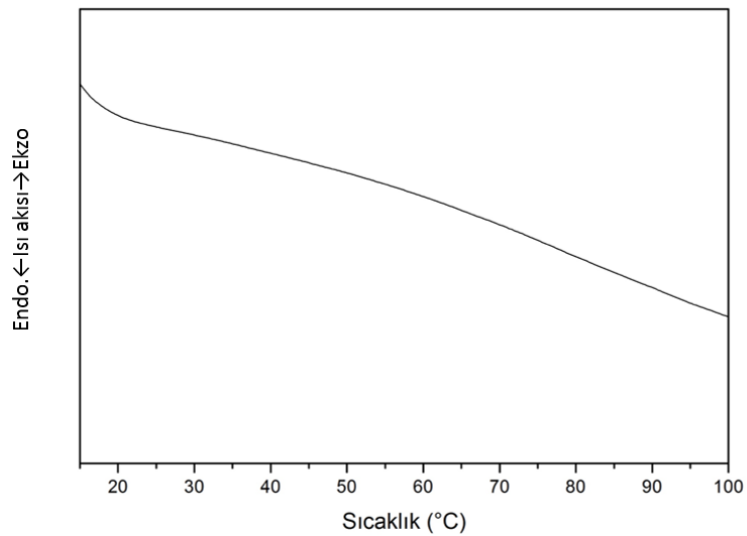
4.9 VO(acac)₂-1Nb Numunesi

VO(acac)-1Nb ince film numunesinin 25 °C ve 100 °C'deki geçirgenlik değişimi Şekil 4.31'da verilmiştir. 25 °C'de 1100 nm'de %81,6 geçirgenlik değerine sahip numunenin

sıcaklık 100 °C'ye arttırıldığında geçirgenlik değeri %78,8'e düşmüştür. Geçirgenlikte meydana gelen bu azalma numunenin termokromik davranış gösterdiğini belirtmektedir. 550 nm'deki görünür bölge geçirgenliği 25 °C'de %74, 100 °C'de ise %76 olarak belirlenmiştir.

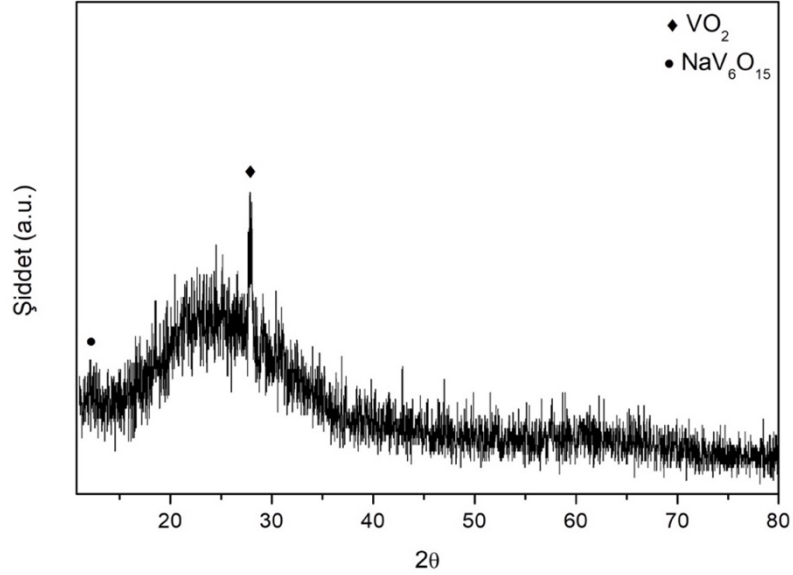


Şekil 4.31 VO(acac)₂-1Nb ince film numunesinin sıcaklığa bağlı geçirgenlik değişimi Termokromik dönüşüm sıcaklığının belirlenmesi için toz hale getirilen numunenin DSC analiz sonucu Şekil 4.32'de verilmiştir. DSC analiz sonucundan herhangi bir reaksiyon belirlenememiştir.

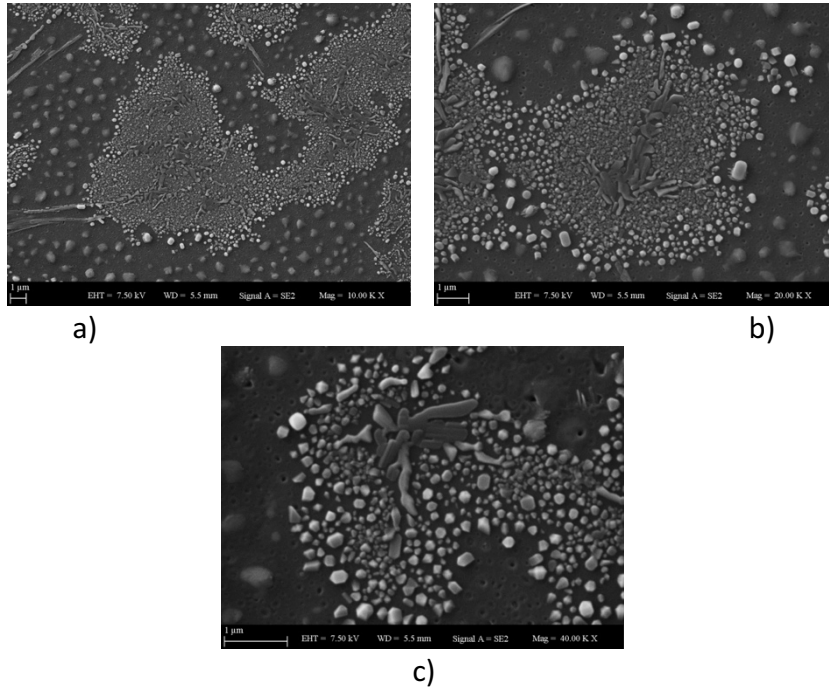


Şekil 4.32 VO(acac)₂-1Nb toz numunesinin DSC analizi sonucu

VO(acac)₂-1Nb ince film numunesinin XRD analiz sonucu Şekil 4.33’de verilmiştir. XRD sonucuna göre 2θ = 12° ve 27° açılarında kristalin yapıya ait pikler belirlenmiştir. Bu piklerden 12°’de olanının ısıtma işlemi sırasında alkali (Na⁺) iyonlarından kaynaklanan NaV₆O₁₅ fazına (ICDD kart no: 00-024-1155) ait olduğu belirlenmiştir. 27° bulunan pikin ise VO₂(M) fazına ait (ICDD kart no: 03-065-2358) olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.33 VO(acac)₂-1Nb ince film numunesinin XRD analiz sonucu

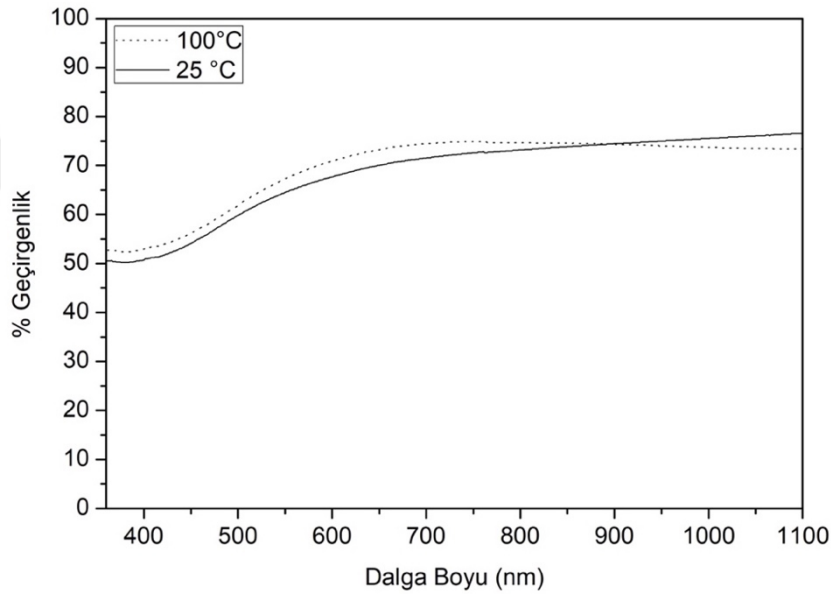


Şekil 4.34 VO(acac)₂-1Nb numunesinin SEM yüzey görüntüleri a) 10000x b) 20000x c) 40000x

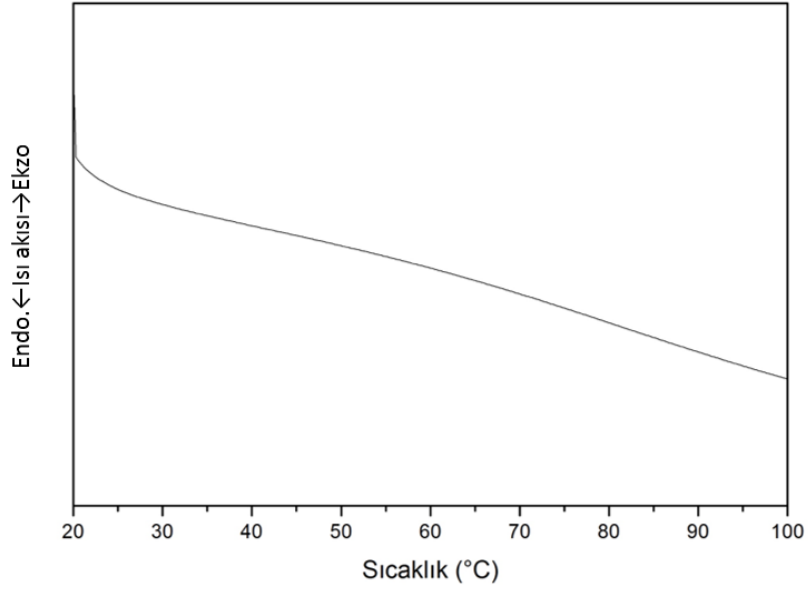
Şekil 4.34'te $\text{VO}(\text{acac})_2\text{-1Nb}$ numunesine ait SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntülerinden yüzeyde homojen bir kaplamanın elde edilemediği belirlenmiştir. Görüntüler değerlendirildiğinde küresel tanelerin VO_2 fazına ait olduğu belirlenmiştir. Heterojen olarak yüzeye tutunan kaplamanın XRD ince film analizinde düşük şiddette pik alınmasına neden olduğu düşünülmüştür.

4.10 $\text{VO}(\text{acac})_2\text{-2,5Nb}$ Numunesi

$\text{VO}(\text{acac})_2\text{-2,5Nb}$ numunesine ait farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen geçirgenlik değişim sonuçları Şekil 4.35'de verilmiştir. 1100 nm dalga boyunda 25 °C'de %76,5 geçirgenlik değerine sahip olan numunenin, sıcaklığın 100 °C yükselmesiyle birlikte geçirgenlik değeri azalarak %73,4'e düşmüştür. 550 nm'deki görünür bölge geçirgenlik değeri incelendiğinde ise 25 °C'de %64,5 geçirgenliğe sahip olan numunenin 100 °C'de geçirgenlik değerinin %67,3'e çıktığı belirlenmiştir.

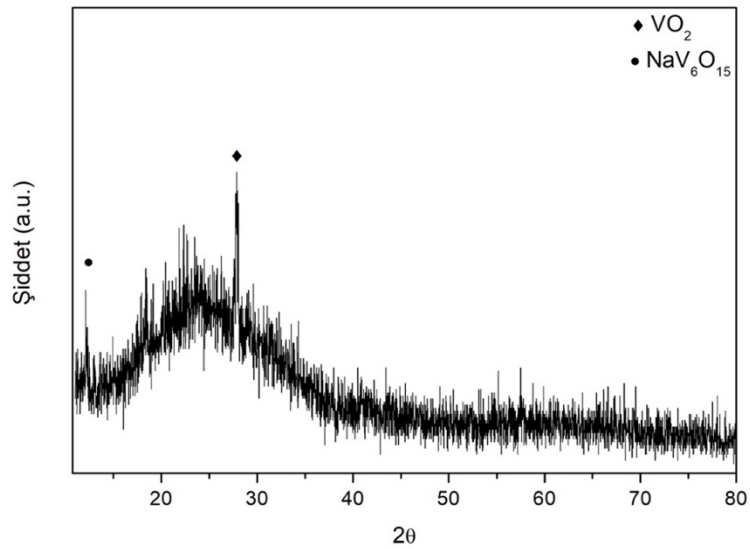


Şekil 4.35 $\text{VO}(\text{acac})_2\text{-2,5Nb}$ ince film numunesinin sıcaklığa bağlı geçirgenlik değişimi $\text{VO}(\text{acac})_2\text{-2,5Nb}$ numunesinin termokromik dönüşüm sıcaklığını belirlemek üzere yapılan DSC analiz sonucu Şekil 4.36'te verilmiştir. DSC analizine göre herhangi bir reaksiyona rastlanmamıştır.



Şekil 4.36 VO(acac)₂-2,5Nb toz numunesinin DSC analizi sonucu

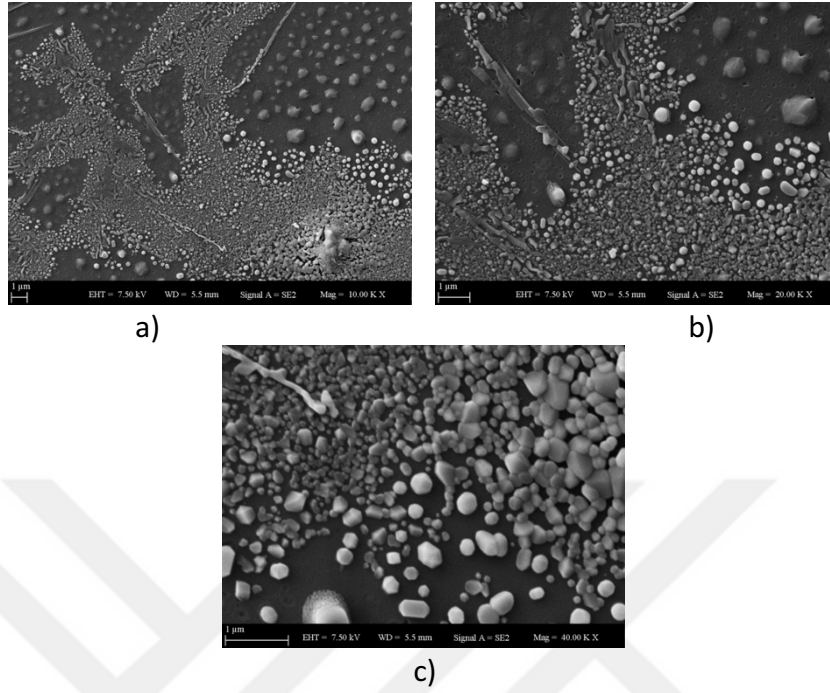
VO(acac)₂-2,5Nb ince film numunesinin XRD analiz sonucu Şekil 4.37’de verilmiştir. XRD analiz sonucuna göre $2\theta = 12^\circ$ ve 27° açılarında pikler tespit edilmiştir. Bu piklerden 12° ’de tespit edilen pikin ısıl işlem sırasında altlıktan ince filme doğru gerçekleşen alkali (Na^+) atağından kaynaklanan $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ fazına (ICDD kart no: 00-024-1155) ait olduğu belirlenmiştir. 27° ’de bulunan pikin ise $\text{VO}_2(\text{M})$ fazına (ICDD kart no: 03-065-2358) ait olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.37 VO(acac)₂-2,5Nb ince film numunesinin XRD analizi sonucu

VO(acac)₂-2,5Nb numunesinin mikroyapısal özelliklerin belirlenmesi için gerçekleştirilen SEM analizi görüntüleri Şekil 4.38’de verilmiştir. SEM görüntülerinden numunenin

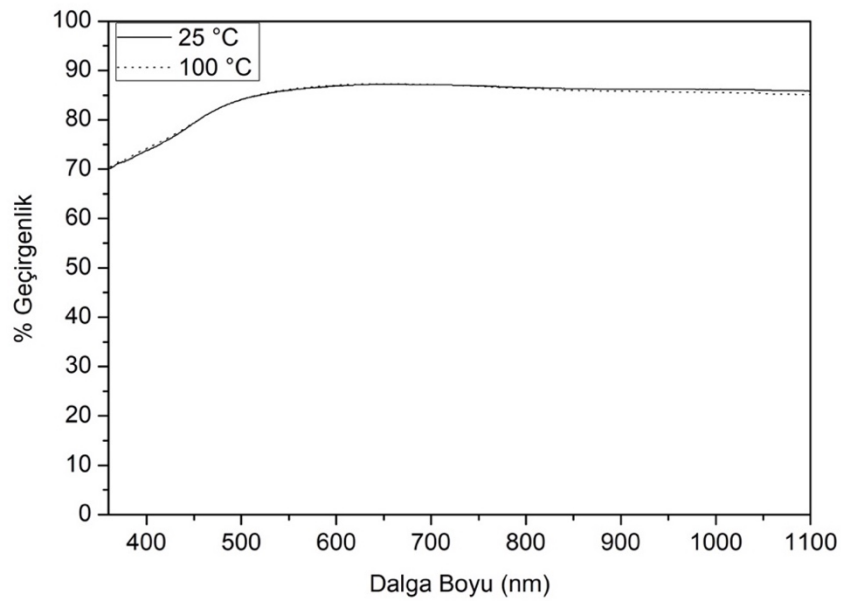
homojen bir biçimde kaplanmadığını görülmektedir. EDS analizi sonucu ve literatür bilgilerinden küresel tanelerin VO₂ fazına ait olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.38 VO(acac)₂-2,5Nb numunesinin SEM yüzey görüntüleri a)10000x b)20000x c)40000x

4.11 VO(acac)₂-5Nb Numunesi

VO(acac)₂-5Nb numunesinin sıcaklığa bağlı geçirgenlik sonuçları Şekil 4.39’da verilmiştir.



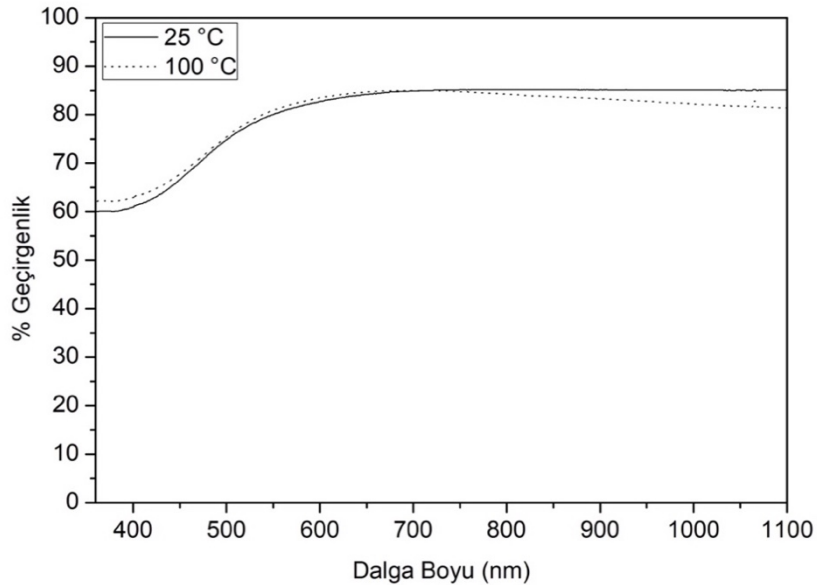
Şekil 4.39 VO(acac)₂-5Nb ince film numunesinin sıcaklığa bağlı geçirgenlik değişimi

1100 nm dalga boyunda 25 °C'de %85,8 geçirgenlik deęeri gösteren numunenin geçirgenlięi sıcaklık 100 °C'ye çıktıęı zaman %85'e dūřmūřtur. 550 nm dalga boyunda belirlenen sıcaklıęa baęlı olarak görünür bölge geçirgenlik deęerinde ise herhangi bir deęişim gözlemlenmemiřtir.

VO(acac)₂-5Nb numunesi homojen olarak kaplanamadığı için bu numuneyle diğer karakterizasyonlar geręekleřtirilmemiřtir.

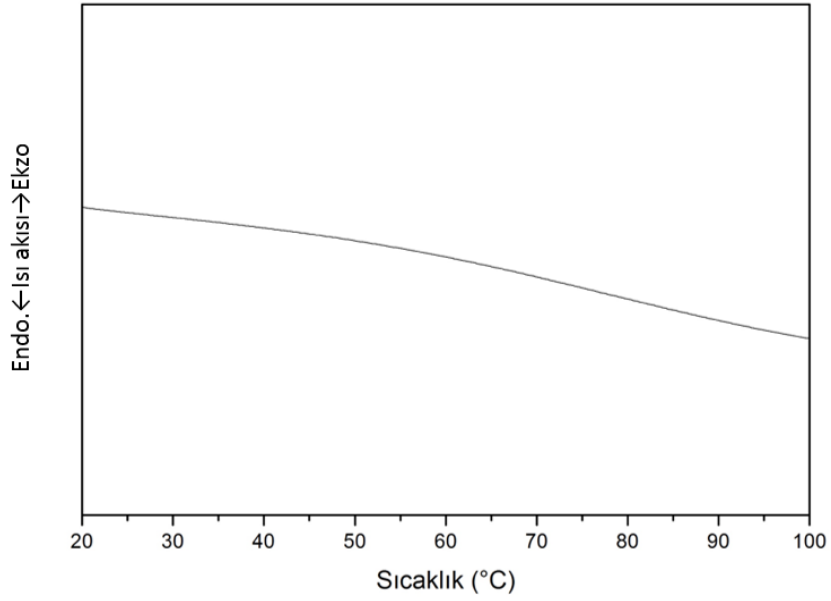
4.12 VO(acac)₂-7,5Nb Numunesi

VO(acac)₂-7,5Nb numunesinin sıcaklığa bağlı geçirgenlik ölçüm sonuçları şekil 4.40'da verilmiştir. 1100 nm dalga boyunda 25 °C'de %85,1 geçirgenlik değerine sahip numunenin, sıcaklığın 100 °C'ye çıkartılması ile birlikte geçirgenlik değerinde %3,8 azalma meydana gelmiş ve geçirgenliği %81,3'e dūřmūřtur. 550 nm dalga boyunda ölçülen görünür bölge geçirgenliği ise 25 °C'de %80 iken bu değer 100 °C'de yaklaşık %1 artış göstermiştir.



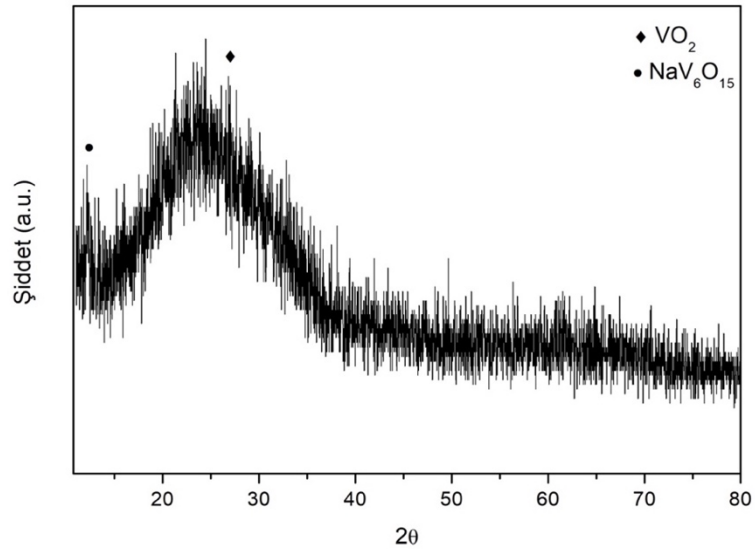
şekil 4.40: VO(acac)₂-7,5 ince film numunesinin sıcaklığa bağlı geçirgenlik değişimi

VO(acac)₂-7,5Nb numunesinin termokromik dönüşüm sıcaklığının belirlenmesi için uygulanan DSC analiz sonucu şekil 4.41'ta verilmiştir. DSC analizi sonucu, herhangi bir reaksiyona rastlanmamıştır.



Şekil 4.41 VO(acac)₂-7,5Nb toz numunesinin DSC analizi sonucu

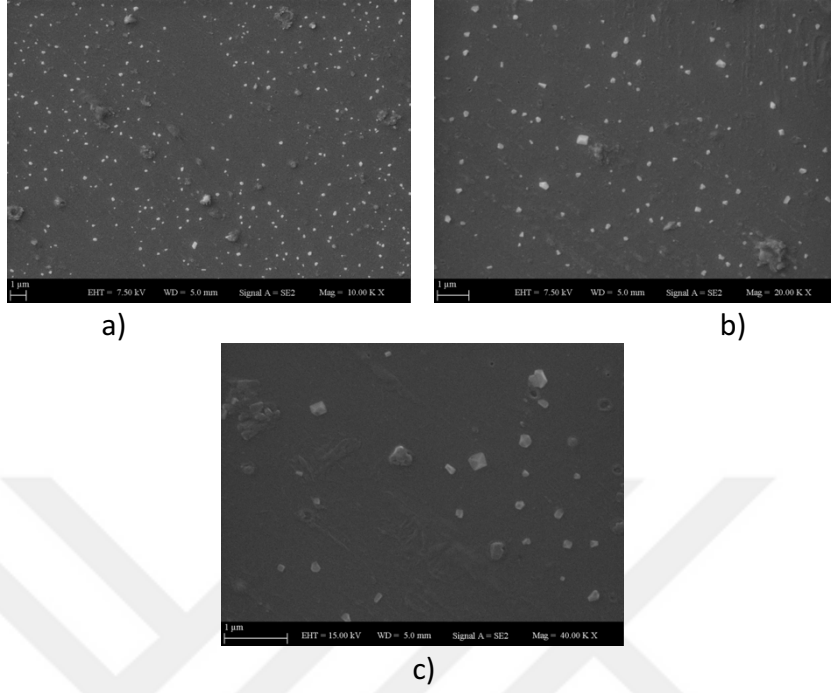
VO(acac)₂-7,5Nb ince film numunesine ait XRD analizi sonucu Şekil 4.42’de verilmiştir. Bu sonuca göre $2\theta = 12^\circ$ ve 27° ’de pikler tespit edilmiştir. 12° bulunan pikin alkali (Na^+) atağı kaynaklı oluşan $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ fazına ait (ICDD kart no: 00-024-1155) olduğu düşünülmüştür. 27° ’de bulunan pikin ise $\text{VO}_2(\text{M})$ fazına (ICDD kart no: 03-065-2358) ait olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.42 VO(acac)₂-7,5Nb ince film numunesinin XRD analizi sonucu

VO(acac)₂-7,5Nb numunesinin mikroyapı özelliklerini incelemek için gerçekleştirilen SEM analizi sonuçları Şekil 4.43’de verilmiştir. SEM görüntülerinden kaplamanın yüzeye

tutunmadığı ve homojen bir kaplama elde edilemediği saptanmıştır. EDS sonuçlarına göre yüzeyde gözlemlenen küresel tanelerin VO_2 fazına ait olabileceği düşünülmüştür.



Şekil 4.43 $VO(acac)_2-7,5Nb$ numunesinin SEM yüzey görüntüleri a) 10000x b) 20000x c) 40000x

DENEYSEL SONUÇLARIN YORUMLANMASI

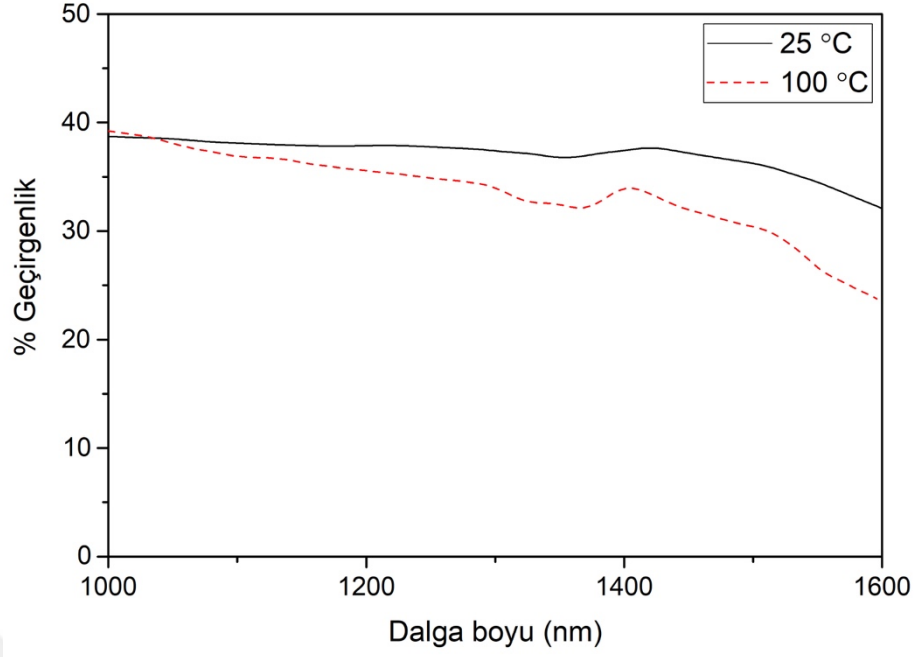
4.13 Numunelerin Optik Davranışlarının İncelenmesi

VO₂ esaslı ince film kaplamalı camların optik özelliklerinin incelenmesi amacıyla 25 °C ve 100 °C'de, 360-1100 nm dalga boyu aralığında geçirgenlik değişimi ölçülmüş ve elde edilen sonuçlar Bölüm 4'te detaylarıyla birlikte verilmiştir. Bu tez çalışmasında kullanılan iki farklı başlangıç malzemesine, Vtip ve VO(acac)₂, farklı oranlarda Nb katkandırılmasının camın geçirgenlik özelliklerine etkisinin incelenmesi amacıyla, görünür bölge geçirgenlik davranışını değerlendirmek için 550 nm dalga boyundaki, yakın kızılötesi bölgedeki geçirgenlik davranışını değerlendirmek için ise 1100 nm'deki geçirgenlik değerleri referans olarak alınmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1'de verilmiştir. Numunelerin sıcaklık artışı ile 1100 nm'deki geçirgenlik değerleri arasındaki farktan hareketle termokromik dönüşüm gösterip göstermedikleri optik açıdan belirlenmiştir.

Çizelge 5.1 VO₂ esaslı ince film kaplamalı numunelere ait sıcaklığa bağlı geçirgenlik değerleri

Numune Adı	550 nm'de % geçirgenlik		1100 nm'de % geçirgenlik		1100 nm'de % geçirgenlik farkı
	25 °C	100 °C	25 °C	100 °C	
Vtip	40,1	41,6	49,6	42,8	6,8
Vtip-1Nb	51,4	50,4	42,5	42,6	-
Vtip-2,5Nb	47,9	48,1	43,6	42,8	0,8
Vtip-5Nb	40,7	41,5	45,7	40,4	5,3
Vtip-7,5Nb	52,7	52,0	43,2	43,5	-
VO(acac) ₂	79,1	79,6	84,3	81,5	2,8
VO(acac) ₂ -1Nb	74,0	76,0	81,6	78,8	2,8
VO(acac) ₂ -2,5Nb	64,5	67,3	76,5	73,4	3,1
VO(acac) ₂ -5Nb	86,0	86,1	85,8	85,0	0,8
VO(acac) ₂ -7,5Nb	80,0	80,9	85,1	81,3	3,8

Çizelge 5.1'de “-” ile ifade edilen numuneler için geçirgenlik ölçümleri sonucu 1100 nm'de herhangi bir termokromik dönüşüm tespit edilmemiştir. VO₂ esaslı ince filmlerin termokromik davranışları değerlendirilirken literatürde yaygın olarak 360-2500 nm dalga boyu aralığı incelenmekte ve yaklaşık 2000 nm'deki geçirgenlik değişimi esas alınarak termokromik verim hesaplanmaktadır [43]. Ancak, bu tez çalışmasında kullanılan UV-Vis spektrofotometrenin 190-1100 nm dalga boyu aralığında ölçüm yapılabilmesi dolayısıyla termokromik verim hesaplanamamış; numunelerin termokromik davranış gösterip göstermediği 1100 nm dalga boyu referans alınarak değerlendirilmiştir. Çizelge 5.1'den Vtip başlangıç malzemesi kullanılarak hazırlanan Nb katkılı VO₂ esaslı ince filmlerin görünür bölge geçirgenlik değerlerinin %40,1 ile %52,7 arasında değiştiği görülmektedir. Ayrıca, 1100 nm'deki yakın kızılötesi geçirgenlik değerlerinin katkısız Vtip numunesinde en yüksek olduğu ve katkılandırma sonucu geçirgenlik değerlerinin azaldığı görülmektedir. Termokromik davranış ve geçirgenlik değerleri değerlendirildiğinde en iyi özelliklere sahip olan numunenin katkısız Vtip numunesi olduğu Nb katkılı numuneler arasında ise Vtip-5Nb numunesinin en iyi özellikleri sergilediği görülmektedir. Seçilen Vtip numunesi için daha yüksek dalga boylarında (1000-1600 nm arası) gerçekleştirilen sıcaklığa bağlı geçirgenlik analizi sonucu Şekil 5.1'de verilmiştir. Buna göre Vtip numunesinin artan dalga boyuna bağlı olarak 1600 nm'de termokromik veriminin %16 olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 5.1 Vtip numunesinin sıcaklığa bağlı geçirgenlik değerleri (1000-1600 nm)

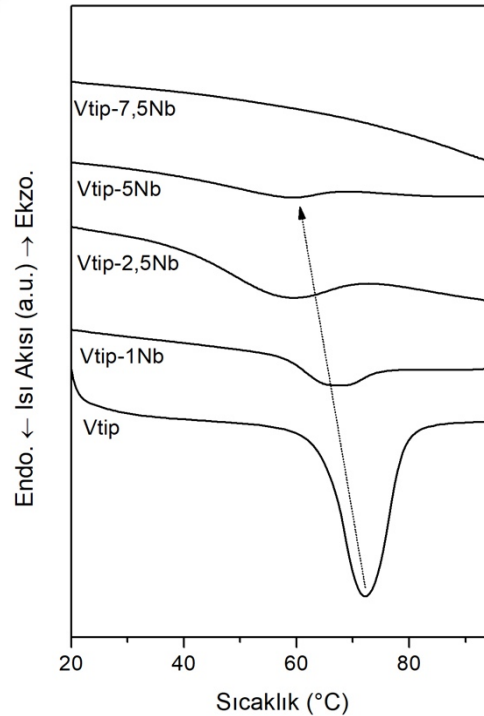
VO(acac)₂ başlangıç malzemesi kullanılarak hazırlanan VO₂ esaslı ince film kaplamalı numunelerin Vtip başlangıç malzemesi kullanılarak hazırlanan numunelere oranla daha yüksek görünür bölge ve yakın kızılötesi bölge geçirgenliklerine sahip oldukları tespit edilmiştir. VO(acac)₂ başlangıç malzemesi kullanılarak hazırlanan bütün numuneler termokromik dönüşüm göstermektedir. Ancak, katkı oranına bağlı olarak 1100 nm'deki % geçirgenlik değişimleri farklılık göstermektedir. Nb katkı oranı arttıkça hem görünür bölge geçirgenlik değeri hem de yakın kızılötesi bölge geçirgenlik değerleri farklılıklar göstermiştir. Nb ilavesiyle birlikte, katkısız numuneye oranla VO(acac)₂-1Nb ve VO(acac)₂-2,5Nb numunelerinin geçirgenlik değerlerinin azaldığı, VO(acac)₂-5Nb ve VO(acac)₂-7,5Nb numunelerinin geçirgenlik değerlerinin ise artış gösterdiği gözlemlenmiştir. VO(acac)₂ başlangıç malzemesi ile hazırlanan ince film kaplamalı numunelerin Nb katkılandırma ile 1100 nm'deki geçirgenlik farkının genel olarak artış gösterdiği bulunmuştur. VO(acac)₂ esaslı numuneler karşılaştırıldığında en iyi değerlere sahip numunenin VO(acac)₂-7,5Nb olduğu belirlenmiştir.

4.14 Numunelerin Isıl Davranışlarının İncelenmesi

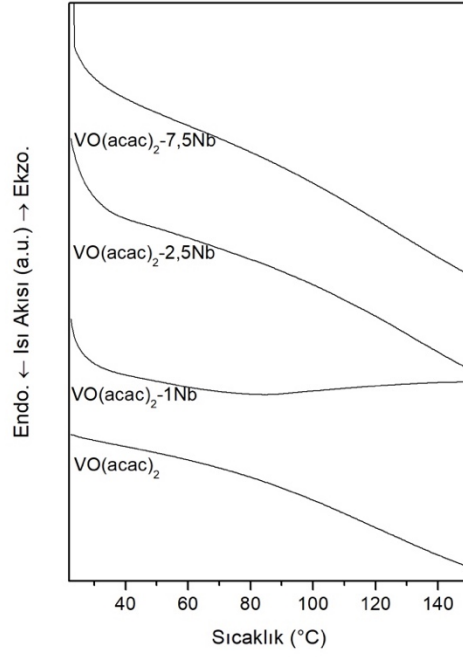
İki farklı başlangıç malzemesi kullanılarak hazırlanan sol çözeltilerinin ısıl davranışlarının incelenmesi ve termokromik dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi için uygulanan ısıl analiz sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 5.2 ve Şekil 5.3’de verilmiştir.

Şekil 5.3’de verilen Vtip numunelerinin karşılaştırmalı DSC sonuçlarına göre, Nb katkı oranı arttıkça tespit edilen endotermik reaksiyon pikleri Şekil 5.1’de gösterilen ok yönünde daha düşük sıcaklıklara ötelenmektedir. Bu durum Nb katkısının termokromik dönüşüm sıcaklığını düşürdüğünü göstermektedir. Katkisız Vtip numunesinin endotermik onset sıcaklığı 65 °C olarak saptanmışken, %1, %2,5 ve %5 Nb katkılı Vtip numunelerinin endotermik onset sıcaklıkları sırasıyla 58 °C, 44°C ve 41°C ’dir. %7,5 Nb katkılı numunede ise herhangi bir reaksiyona ait belirgin bir pik gözlenmemiştir.

VO(acac)₂ başlangıç malzemesi kullanılarak hazırlanan numunelerde endotermik pikler tespit edilememiş, dolayısıyla Nb katkılama işleminin dönüşüm sıcaklığına etkisi net olarak saptanamamıştır (Şekil 5.3).



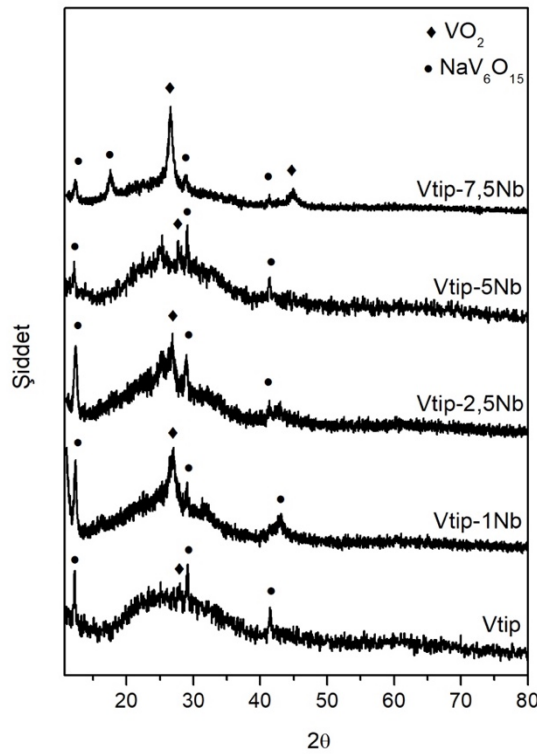
Şekil 5.2 Vtip esaslı numunelerin karşılaştırmalı DSC sonuçları



Şekil 5.3 VO(acac)₂ esaslı numunelerin karşılaştırmalı DSC sonuçları

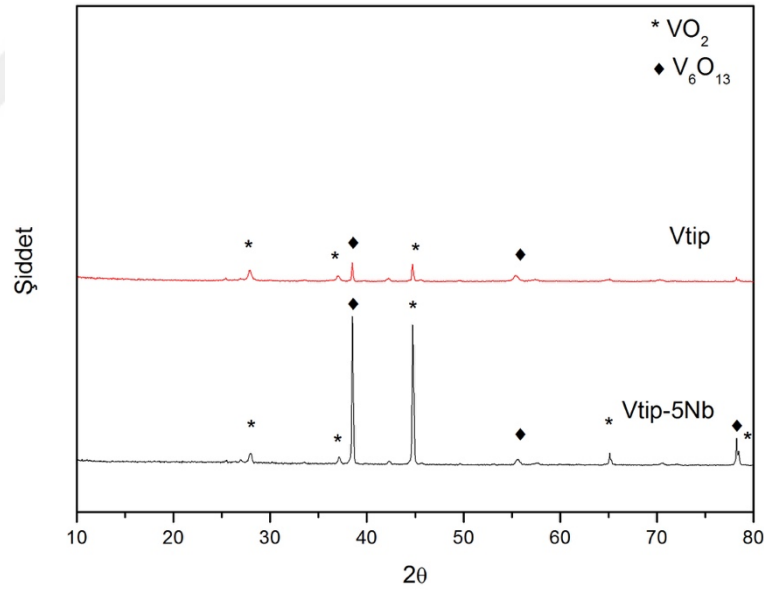
4.15 Numunelerin Faz Karakterizasyon Sonuçlarının İncelenmesi

Vtip başlangıç malzemesi kullanılarak hazırlanan ince film numunelerin karşılaştırılmalı XRD analiz sonuçları Şekil 5.4'te verilmiştir.

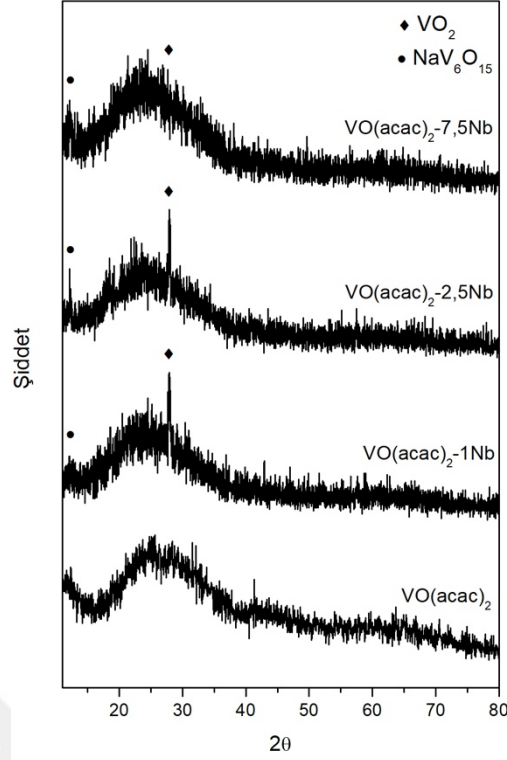


Şekil 5.4 Vtip esaslı ince film numunelerin XRD sonuçları

XRD sonuçlarından bütün Vtip numunelerinde 27° görülen ve Vtip-7,5Nb numunesinde 44°'de tespit edilen piklerin VO₂ fazına ait olduğu belirlenmiştir. 12°, 17°, 29° ve 41°'lerde tespit edilen piklerin ise NaV₆O₁₅ fazına ait olduğu belirlenmiştir. Yapıda NaV₆O₁₅ fazının tespiti, altlık olarak kullanılan soda kireç camından ısıl işlem sırasında ince filme alkali (Na⁺) atağı gerçekleştiğini göstermektedir. Literatürde Zhao ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda benzer XRD sonuçları elde edilmiş ve ısıl işlem sıcaklığının artışına bağlı olarak NaV₆O₁₅ fazının yapıda oluştuğu belirtilmiştir [42]. Bu tez çalışmasında ara katman olarak kaplanan SiO₂ ince filmlerin kalınlıkları yaklaşık 70 nm olarak belirlenmiş olup; ilgili literatür incelendiğinde alkali atağını önlemek için ara katman kalınlığının en az 95 nm kalınlıkta olması gerektiği belirtilmiştir [44]. XRD sonuçlarına bakıldığında Nb katkılıdırılması ile yapıda tek başına niobyum fazına ait herhangi bir pik bulunmamıştır. Vtip ve Vtip-5Nb toz numunelerine ait XRD sonucu şekil 5.5'te verilmiştir. Yapılan analiz sonucuna göre yapıda VO₂ ile birlikte ısıl işlem süresinin toz numune için yetersizliği nedeniyle yapıda V₆O₁₃ fazının mevcut olduğu belirlenmiştir.



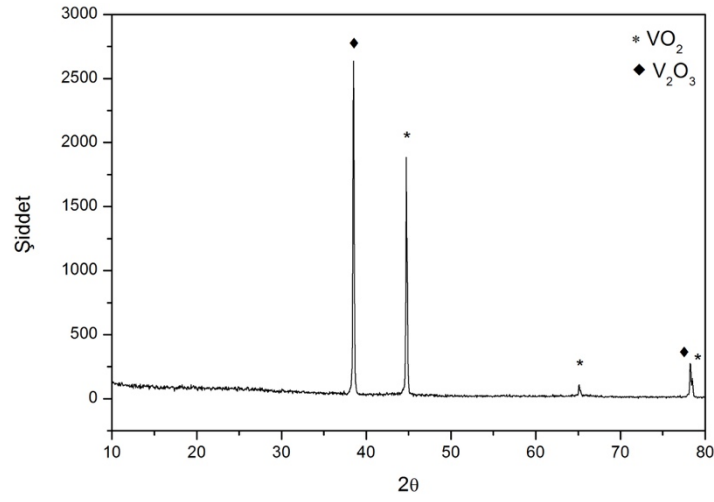
Şekil 5.5 Vtip ve Vtip-5Nb toz numunelerine ait XRD analizi sonucu



Şekil 5.6 VO(acac)₂ esaslı ince film numunelerin XRD analizi sonucu

VO(acac)₂ başlangıç malzemesi kullanılarak elde edilen VO₂ esaslı ince filmlerin homojen olarak kaplanamaması nedeniyle XRD analizleri sonucunda düşük pik şiddetleri elde edilmiştir. Şekil 5.6'da verilen VO(acac)₂ numunelerinin XRD analiz sonuçları değerlendirildiğinde katkısız numunede herhangi bir pik tespit edilememiş olup, katkılı numunelerde VO₂ ve NaV₆O₁₅ fazları tespit edilmiştir. İnce film içerisine difüze olan sodyum yapıda NaV₆O₁₅ fazının oluşmasına neden olmuştur. SiO₂ ara katman kalınlığının yeterli olmaması, ısı işlem süresinin uzun olması ve ısı işlem sıcaklığının yüksek olması gibi proses parametreleri nedeniyle yapıda sodyum vanadat fazı oluşumunun meydana geldiği düşünülmektedir.

Şekil 5.7'de verilen VO(acac)₂ toz numunesinde gerçekleştirilen XRD analizi sonucu değerlendirildiğinde yapıda VO₂ fazı ile birlikte V₂O₃ fazı belirlenmiştir. Bu durum toz numunenin ısı işlem koşullarının yetersiz olabileceğini göstermektedir.

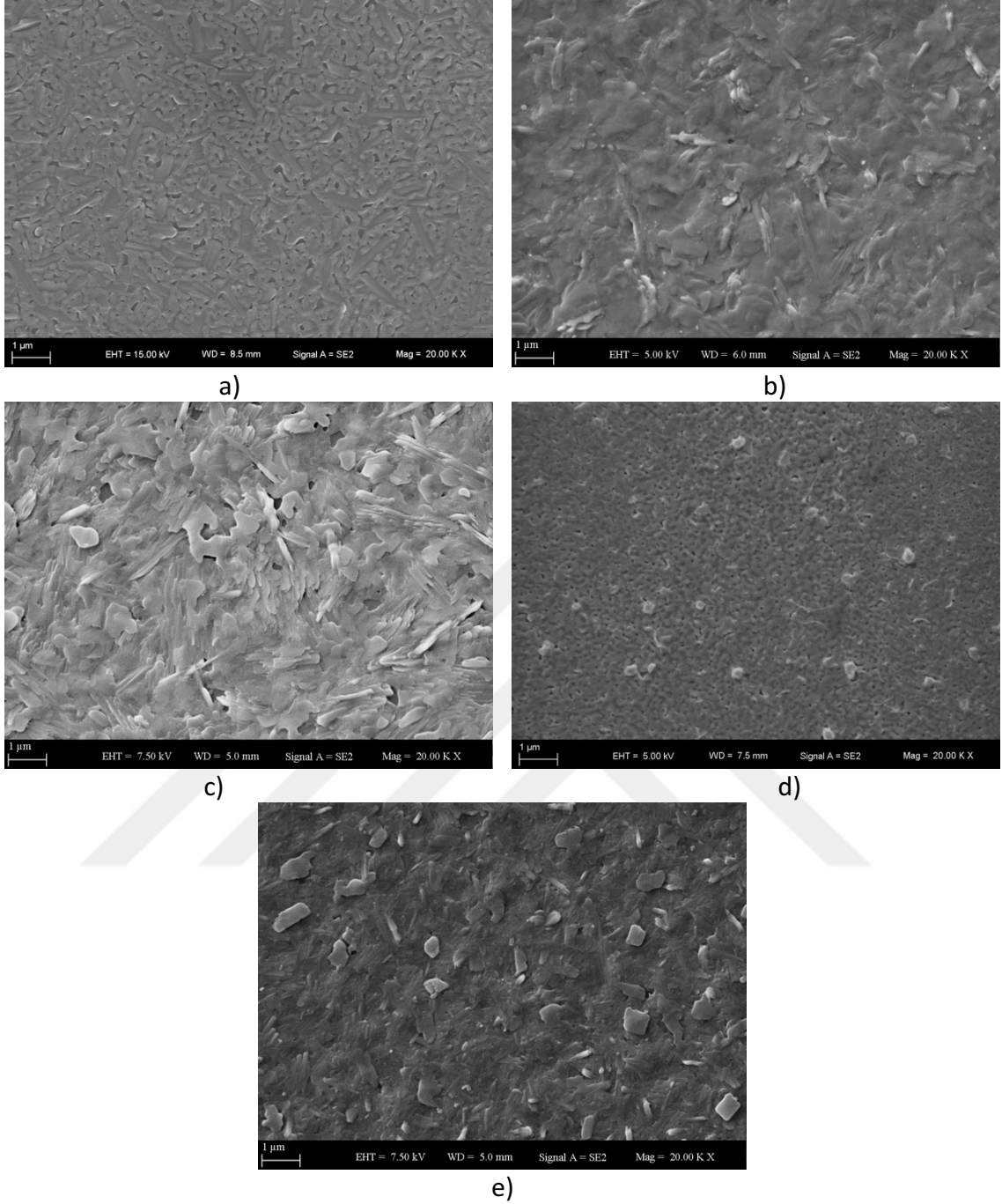


Şekil 5.7 VO(acac)₂ esaslı toz numunenin XRD analizi sonucu

4.16 Numunelerin Mikroyapı Özelliklerinin İncelenmesi

Vtip ve VO(acac)₂ başlangıç malzemesi ile hazırlanan VO₂ esaslı ince filmlerin mikroyapısal özelliklerinin incelenmesi amacıyla SEM/EDS analizleri gerçekleştirilmiştir.

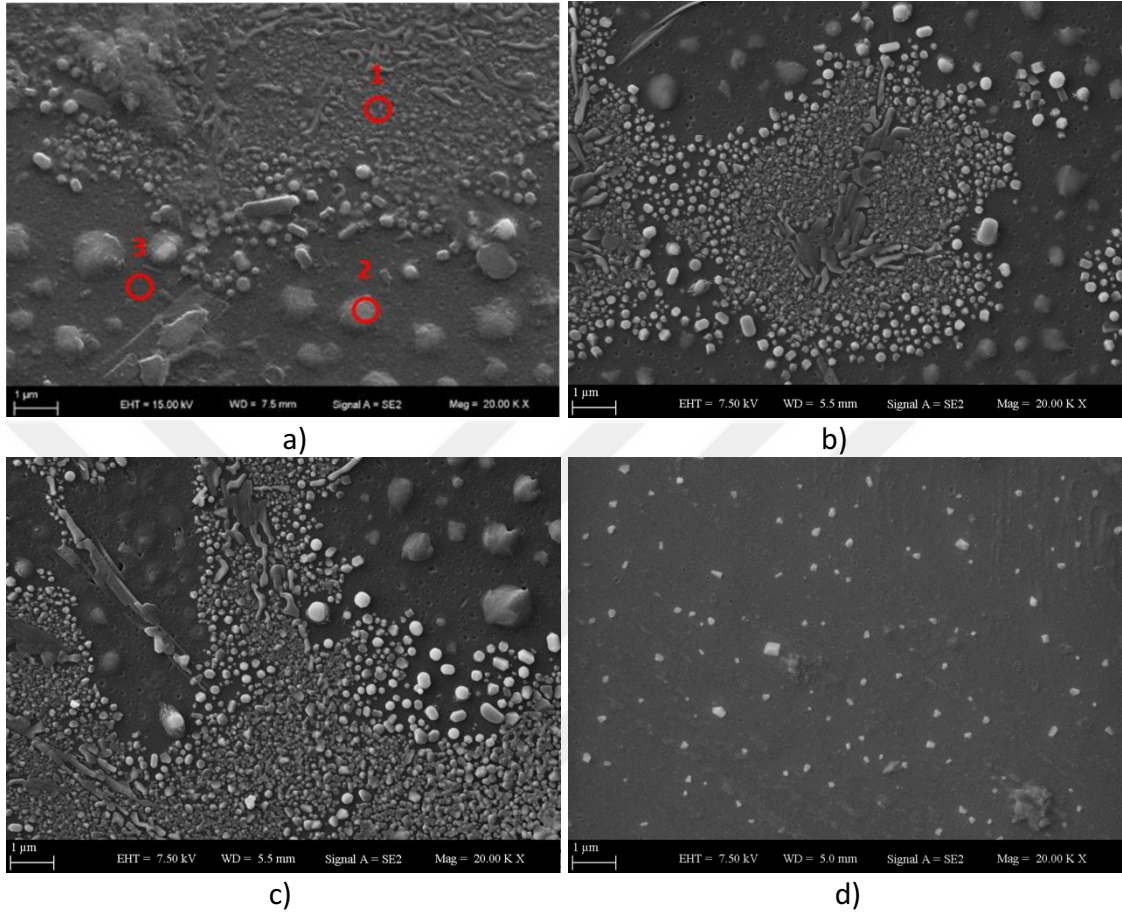
Vtip başlangıç malzemesi kullanılarak hazırlanan katkısız, %1, %2,5, %5 ve %7,5 Nb katkıli ince film numunelerinin SEM görüntüleri Şekil 5.8'de verilmiştir.



Şekil 5.8 Vtip esaslı numunelerin 20000x büyütmedeki SEM görüntüleri a) Vtip b) Vtip-1Nb c) Vtip-2,5Nb d) Vtip-5Nb e) Vtip-7,5Nb

SEM analiz sonuçlarından tüm numunelerin yüzeyinde homojen kaplamalar elde edildiği anlaşılmaktadır. Tüm Vtip esaslı numunelerde genel yapının çubuksu ve küresel tanelerden meydana geldiği saptanmıştır. EDS analizi sonucu yapıda sodyum varlığı tespit edilmiş ve bu durum yapıda VO_2 fazının yanında NaV_6O_{15} fazının olabileceğini doğrulamıştır. EDS sonucu ve literatür çalışmaları göz önüne alındığında, çubuksu tanelerin NaV_6O_{15} , küresel tanelerin ise VO_2 fazına ait olduğu saptanmıştır.

VO(acac)₂ başlangıç malzemesi ile elde edilen ince film numunelerin mikroyapı özelliklerinin belirlenmesi için gerçekleştirilen SEM analiz görüntüleri Şekil 5.9'da verilmiştir.



Şekil 5.9 VO(acac)₂ esaslı numunelerin 20000x büyütmedeki SEM görüntüleri a) VO(acac)₂ b)VO(acac)₂-1Nb c)VO(acac)₂-2,5Nb d)VO(acac)₂-7,5Nb

VO(acac)₂ esaslı numunelerinin SEM görüntüleri değerlendirildiğinde homojen bir kaplamanın elde edilemediği saptanmıştır. EDS analizi sonucuna göre Şekil 5.9a'da gösterilen 1 ve 2 numaralı tanelerin VO₂ fazına ait olduğu, 3 numaralı bölgenin ise SiO₂ ara katman tabakasına ait olduğu saptanmıştır. Şekil 5.9b'de görüldüğü üzere VO(acac)₂-1Nb numunesinin görüntüleri incelendiğinde küresel tanelerin yanı sıra çubuksu tanelerin de yapıda bulunduğu ve küresel tanelerin VO₂ fazına, çubuksu tanelerin ise NaV₆O₁₅ fazına ait olduğu tespit edilmiştir. Genel olarak VO(acac)₂ başlangıç malzemesi kullanılarak elde edilen kaplamaların molce %7,5 Nb katkılandırılan numune dışındaki SEM görüntüleri incelendiğinde numunelerin küresel ve çubuksu tanelerden oluştuğu belirlenmiştir. Küresel tanelerin VO₂ fazına, çubuksu tanelerin ise NaV₆O₁₅ fazına ait

oldukları yapılan EDS analizleri sonucu belirlenmiştir. $VO(acac)_2$ esaslı numunelerin görünür bölge geçirgenliklerinin yüksek olma nedeninin, kaplamanın yüzeye homojen olarak tutunmamasından olduğu SEM analizlerinden saptanmıştır.



GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında Vtip ve VO(acac)₂ başlangıç malzemeleri ile hazırlanan Nb katkılı VO₂ esaslı ince film kaplamalı camların termokromik davranışları irdelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda, SiO₂ ara katman kaplanmış soda kireç cam altlıklar farklı Nb katkı oranları ile hazırlanan VO₂ esaslı sol çözeltileri ile daldırmalı kaplama yöntemi kullanılarak kaplanmıştır. VO₂ esaslı sol çözeltisi ile kaplanan ince film numunelere ve kaplama sonrası kalan sol çözeltilerinden kurutma sonucu elde edilen toz numunelere ısı işlem uygulanmıştır. Termokromik özelliklerin optik açıdan incelenmesi için ince film numunelerin sıcaklığa bağlı geçirgenlik özellikleri incelenmiştir. Isıl işlem sonrası yapıda elde edilen fazların analizi için ince film ve toz numunelere XRD analizleri yapılmıştır. Toz numunelere termokromik dönüşüm sıcaklığının tespiti için DSC analizleri uygulanmıştır. Kaplama sonrası film mikroyapısının belirlenmesi için ince film numunelere SEM/EDS analizleri yapılmıştır. Kaplama kalınlıklarının belirlenmesi için elipsometrik yöntem ve SEM analizleri kullanılmıştır. Gerçekleştirilen bu deneysel çalışmalar neticesinde aşağıda verilen genel sonuçlar ortaya çıkmıştır.

1. Soda kireç altlıktan alkali (Na⁺) atağını engellemek için uygulanan ve kalınlığı yaklaşık 70 nm mertebesinde olan SiO₂ esaslı ara katman ince filmlerin, altlık camın optik özelliklerinde önemli bir değişime yol açmadığı belirlenmiştir.

2. Vtip başlangıç malzemesi ile hazırlanan katkısız ve Nb katkılı sol çözeltileri kullanılarak elde edilen ince filmlerden molce %1 ve %7,5 Nb katkılı numuneler dışındaki numunelerin artan sıcaklıkla birlikte yakın kızılötesi bölgede (1100 nm'de) geçirgenlik değerleri azalmış olup; bu durum Vtip, Vtip-2,5Nb ve Vtip-5Nb numunelerinin optik açıdan termokromik davranışının tespit edilebildiğini göstermiştir.

3. Vtip başlangıç malzemesi ile hazırlanan molce %1 ve 7,5 Nb katkılı numuneler haricindeki tüm numunelerin görünür bölgede (550 nm'de) geçirgenlik değerleri sıcaklığın artması ile birlikte artış göstermiştir.

4. Optimum termokromik özellikleri gösteren katkısız Vtip numunesinin oda sıcaklığında ve 100 °C'de 1600 nm'ye kadar geçirgenlik değerleri ölçülmüş ve 1600 nm'de termokromik dönüşüm öncesi ve sonrası geçirgenlik farkı yaklaşık %16 olarak belirlenmiştir.

5. Vtip başlangıç malzemesi ile hazırlanan ince film numunelerin XRD analizi sonucu Nb katkılı ve katkısız tüm numunelerde VO₂ fazı ile birlikte yapıda NaV₆O₁₅ fazına rastlanmıştır. Bu sonuçtan, alkali atağını engellemek için yapılan SiO₂ ara katman kaplamanın sodyum atağını kesin bir şekilde engelleyemediği tespit edilmiştir. Alkali (Na⁺) atağını önlemek için altlık camın geçirgenlik özelliklerini olumsuz olarak etkilemeyen daha kalın bir SiO₂ ara katman kaplama uygulanması gerektiği tespit edilmiştir.

6. Vtip başlangıç malzemesi ile hazırlanan ince film numunelerin XRD analiz sonuçları değerlendirildiğinde Nb katkısı ile yapıda niyobyum fazına ait bir pik gözlemlenmediği, toz numune sonuçları incelendiğinde ise ısıl işlem süresinin yetersiz kalması sonucu yapıda V₆O₁₃ fazının bulunduğu belirlenmiştir.

7. Vtip numunelerinin DSC sonuçları irdelendiğinde molce %1, %2,5 ve 5 Nb katkılı numunelerin Nb katkılanmasıyla termokromik dönüşüm sıcaklıklarında azalma meydana geldiği belirlenmiştir. %7,5 Nb katkılı numunenin heterojen olarak katkılanması sonucu veya ısıl işlem koşulları nedeniyle termokromik dönüşüm sıcaklığı tespit edilememiştir. Katkısız Vtip numunesinin termokromik dönüşüm sıcaklığı yaklaşık 65 °C iken %5 Nb katkılı numunenin dönüşüm sıcaklığının yaklaşık olarak 41 °C'ye düştüğü tespit edilmiştir.

8. Vtip başlangıç malzemesi ile hazırlanan numunelerin mikroyapı analizleri genel yapının küresel ve çubuksu tanelerden meydana geldiğini göstermiştir. Artan Nb katkı oranına bağlı olarak çubuksu tanelerin yapıda azaldığı tespit edilmiştir. EDS analizleri sonucu yapıda gözlemlenen çubuksu tanelerin NaV₆O₁₅ fazına küresel tanelerin ise VO₂ fazına ait oldukları belirlenmiştir.

9. VO(acac)₂ başlangıç malzemesi ile hazırlanan ince film numunelerin optik geçirgenliklerinin Vtip ile hazırlanan ince film numunelere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

10. VO(acac)₂ başlangıç malzemesi ile hazırlanan ince film numunelerin tamamında 1100 nm'de sıcaklık artışına bağlı olarak geçirgenlik değerlerinde azalma tespit edilmiştir. Bununla birlikte en yüksek termokromik verimi gösteren numunenin %7,5 Nb katkı numune olduğu tespit edilmiştir.

11. XRD analizleri sonucu VO(acac)₂ başlangıç malzemesi ile hazırlanan ince film numunelerde VO₂ fazı ile birlikte alkali atağına bağlı oluşan NaV₆O₁₅ fazına rastlanmıştır. Toz numune XRD analizi sonuçları değerlendirildiğinde ısı işlem koşullarının yetersizliği nedeniyle yapıda V₂O₃ fazı tespit edilmiştir.

12. VO(acac)₂ başlangıç malzemesi ile hazırlanan numunelerin DSC analizleri sonucu termokromik dönüşüm sıcaklıkları belirlenememiştir.

13. VO(acac)₂ numunelerinin mikroyapı analizleri sonucunda kaplamanın numune yüzeylerine iyi şekilde tutunmadığı dolayısıyla homojen bir kaplama elde edilemediği saptanmıştır. Yapıda bulunan çubuksu tanelerin NaV₆O₁₅ fazına ait olduğu küresel tanelerin ise VO₂ fazına ait olduğu belirlenmiştir.

14. Vtip başlangıç malzemesi ile numuneler incelendiğinde optik, ısı, faz ve mikroyapı karakterizasyonları sonucu en optimum özellikleri Vtip ve Vtip-5Nb numunelerinin, benzer şekilde VO(acac)₂ başlangıç malzemesi için en optimum değerleri VO(acac)₂ ve VO(acac)₂-7,5Nb numunelerinin sergilediği belirlenmiştir.

15. Her iki başlangıç malzemesi kullanılarak hazırlanan düşük termokromik dönüşüm sıcaklığına sahip Nb katkılandırılmış VO₂ esaslı ince film kaplamaların, enerji tasarrufu amacıyla akıllı cam sistemlerinde kullanılabilecek potansiyele sahip oldukları ancak renklerinin, geçirgenlik değerlerinin ve dönüşüm sıcaklıklarının halen geliştirilmeye ihtiyaçları olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Söğüt, Z., (2009). “Binalarda Enerji Taraması ve Örnek Uygulama”, Savunma Bilimleri Dergisi, 8 (2): 127-143
- [2] Ünlü G., Ölmez M., (2016) Binalarda Enerji Sistemleri ve Ölçüm Yöntemleri El Kitabı, Ankara
- [3] Chen, A. Working Toward the Very Low Energy Consumption Building of the Future, <http://newscenter.lbl.gov/2009/06/02/working-toward-the-very-low-energy-consumption-building-of-the-future/>, 13 Şubat 2017.
- [4] Energy Efficiency Market Report 2015, <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/energy-efficiency-market-report-2015-.html>, 17 Şubat 2017
- [5] Yüksekaya, T., (2016), Binalarda Enerji Verimliliği AB ve Türk Mevzuatı, Ankara
- [6] T.C. Avrupa Birliği Bakanlığı, Avrupa Birliği Sürecinde Enerji Faslı, <http://www.ab.gov.tr/files/SEPBYayinlarveraporlar/enerjikitap.pdf>, 17 Şubat 2017
- [7] Makine Mühendisleri Odası, Dünyada ve Türkiye’de Enerji Verimliliği, http://www1.mmo.org.tr/resimler/dosya_ekler/fa34c3c2eb9b729_ek.pdf, 13 Şubat 2017
- [8] Koçak, S., Şaşmaz, C., Atmaca, İ., (2012) “Farklı Derece-Gün Bölgeleri İçin TS825’e Uygun Olarak Yalıtılan Bir Alışveriş Merkezinin Teknik ve Ekonomik Yönden İncelenmesi”, Tesisat Mühendisliği, 128: 76-88
- [9] Gani. Sağlam, N., Yılmaz, A.Z., (2015) “Avrupa Birliği Direktifi Doğrultusunda Binalarda Yaklaşık Sıfır Enerji Düzeyinin Akdeniz Ülkesi Olan Türkiye’de Konut Binaları İçin Belirlenmesine Yönelik Uygulama Örneği” Tesisat Mühendisliği, 148: 82-96
- [10] Solar Power Services, Thermal Insulation, <https://www.solarpowerservices.com.au/power-saving-tips/72-thermal-insulation>, 16 Ağustos 2016
- [11] İlhan, Y., Aygün, M. (2005), “Cephe Sistemlerinde Kullanılan Yalıtım Camı Kombinasyonları”, Çatı Cephe Fuarı, CNR, 25-26 Mart 2005, İstanbul

- [12] Yurttakal, Ö., (2007), Pencere Sistemlerinin Isıl Performansının Eleman ve Bina Düzeyinde Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [13] Paulus, D., U-factor, SHGC, CR, VT, Air Infiltration – What does this stuff mean?, <http://www.wascowindows.com>, 9 Temmuz 2016
- [14] Guardian SunGuard, Yalıtım Camı Terminolojisi, <http://www.sunguardglass.com.tr/>
- [15] Yaşar, Y., Pehlevan, A., Maçka, S., (2007), “Trabzon İklim Koşullarına Göre Isıl Performans Açısından Uygun Pencere Tiplerinin Belirlenmesi”, VIII. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi ve Sergisi, 25-28 Ekim 2007, İzmir
- [16] Şenkal Sezer, F., “Farklı Cam Türlerinin Performans Kriterlerinin İncelenmesi”, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 1 (10): 15-21
- [17] Ayçam, İ., Utkuğ, G. S., (1999) IV. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi ve Sergisi, 4-7 Kasım 1999, İzmir
- [18] İzoder, Yalıtım Camı Üniteleri, http://www.izoder.org.tr/dosyalar/yalitim_cami_uniteleri.pdf, 10 Ağustos 2016
- [19] Gustavsen, A., Jelle, B. P., Arasteh, D., Kohler, C., State-of-the-Art Highly Insulating Window Frames – Research and Market Review, https://windows.lbl.gov/adv_Sys/NTNU-LBNL-EuropeanFramesReport.pdf, 10 Ağustos 2016
- [20] Window U-value, <http://tippenergy.ie/wp-content/uploads/2011/09/Module-3.8-Window-U-value.pdf> 12 Ağustos 2016
- [21] Tunç, İ., Güven, M. B., Gedikoğlu, N., Kıbrıslı, O., Çiçek, S. F., 2015, Enerji Tasarrufu Sağlayan VO₂ Esaslı İnce Film Kaplamalı Camların Geliştirilmesi, Lisans Tezi, YTÜ Kimya Metalürji Fakültesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul
- [22] What are Photochromic Lenses?, <https://www.eyekit.co/information/lens-options-explained/what-are-photochromic-lenses.html>
- [23] Saeli, M., Piccirillo, C., Warwick, M.E.A., Binions, R., “Thermochromic Thin Films: Synthesis, Properties and Energy Consumption Modelling”, Materials and processes for energy: communicating current research and technological developments, Spain, 736-746, Derleyen: Vilas, A. M., (2013)
- [24] Anderson, A., Chen, S., Romero, L., Top, I., Binions, R., (2016), “Thin Films for Advanced Glazing Applications”, Buildings, 6(3): 37
- [25] Kiri, P., Hyett, G., Binions, R., (2010), “Solid state thermochromic materials”, Advanced Materials Letters, 1(2): 86-105
- [26] Thermochromism, <https://en.wikipedia.org/wiki/Thermochromism>, 10 Temmuz 2016

- [27] Durmuş, O., 2011, Vanadyum Oksit İnce Filmlerinin Sol-Jel Yöntemi ile Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [28] Beteille, F., Morineau, R., Livage, J., Nagado, M., (1997). "Switching properties of $V_{1-x}Ti_xO_2$ thin films deposited from alkoxides", Materials Research Bulletin 32 : 1109-1117
- [29] Goodenough, J. B., (1971). "The two components of the crystallographic transition in VO_2 ", Journal of Solid State Chemistry, 4 (3): 490-500
- [30] Beteille, F., Livage, J., (1998). "Optical switching in VO_2 thin films", Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1-3 (13): 915-921
- [31] Barron, S. C., Gorham J. M., Green, M. L., (2014). "Thermochromic phase transition in VO_2 -based thin films for energy-saving applications", ECS Transactions, 61 (2): 387-393
- [32] Barron, S. C., Gorham J. M., Patel, M. P., Green, M. L. (2014). "High Throughput Measurements of Thermochromic Behavior in $V_{1-x}Nb_xO_2$ Combinatorial Thin Film Libraries", ACS Combinatorial Science, 16 (10) : 526-534
- [33] Kang, L., Gao, Y., Luo, H., Chen, Z., Du, J. ve Zhang, Z., (2011). "Nanoporous Thermochromic VO_2 Films with Low Optical Constants, Enhanced Luminous Transmittance and Thermochromic Properties", ACS Applied Materials and Interfaces, 3: 135-138.
- [34] Sacli, M., Piccirillo, C., Parkin, I.P., Ridley, I. ve Binions, R., (2010). "Nano-Composite Thermochromic Thin Films and their Application in Energy-Efficient Glazing", Solar Energy Materials and Solar Cells, 94: 141-151.
- [35] Wang, S., Liu, M., Kong, L., Long, Y., Jiang, X., Yu, A., (2016), "Recent progress in VO_2 smart coatings: Strategies to improve the thermochromic properties", Progress in Materials Science, 81 (2016): 1-54
- [36] Keleşoğlu, E., Sert Kaplamalar Üretim Teknikleri ve Özellikleri, <http://www.yildiz.edu.tr/~ergunk/SertKaplamalarErgunKelesoglu.pdf>, 15 Temmuz 2017
- [37] Toygun, Ş., Köneçoğlu, G., Kalpaklı, Y., (2013), "General Principles of Sol-Gel", Sigma Dergisi, 31: 456-476
- [38] Brief Description of the Dip Coating Process, <http://www.apexicindia.com/technologies/dip-coating-technology/>, 20 Ağustos 2016
- [39] Zaim Özkan, E., 2002, Tungsten Oksit ve Katkılı Tungsten Oksit İnce Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [40] Guzman, G., Morineau, R. ve Livage, J., (1994). "Synthesis of Vanadium Dioxide Thin Films from Vanadium Alkoxides", Materials Research Bulletin, 29: 509-515.

- [41] Minch, R., Moonosawmy, K.R., Solterbeck, C.-H. ve Es-Souni, M., (2014). "The Influence of Processing Conditions on the Morphology and Thermo-chromic Properties of Vanadium Oxide Films", *Thin Solid Films*, 556: 277-284.
- [42] Zhao, L., Miao, L., Tanemura, S., Zhou, J., Che, L., Xiao, X., ve Xu, G., (2013). "A Low Cost Preparation of VO₂ Thin Films with Improved Thermo-chromic Properties from a Solution-Based Process", *Thin Solid Films*, 543: 157-161.
- [43] Liang, Z., Zhao, L., Meng, W., Zhong, C., Wei, S., Dong, B., Xu, Z., Wan, L., ve Wang, S., (2017). "Tungsten-Doped Vanadium Dioxide Thin Films as Smart Window With Self-Cleaning and Energy-Saving Functions". *Journal of alloys and Compounds*, 694: 124-131.
- [44] Samiey, B., Cheng, C.H. ve Wu, J., (2014). "Organic-inorganic hybrid polymers as adsorbents for removal of heavy metal ions from solutions: A review", *Materials*, 7: 673-726.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Eren DOĞAN
Doğum Tarihi ve Yeri : 24/04/1991-İSTANBUL
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : dogan.eren91@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2015
Lise	Fen Bilimleri	Avcılar Lisesi	2009

YAYINLARI

Bildiri

1. Doğan E., Güven M. B., Çelikkalek Ersundu M., Ersundu A. E., "Synthesis of Thermochromic VO₂ Thin Films for Use in Smart Glass Systems" International Conference on Advances and Innovations in Engineering, 2017, Elazığ, Türkiye.

2. Güven M. B., Doğan E., elikbilek Ersundu M., Ersundu A. E., "Preparation and Characterization of W-doped ThermoChromic VO₂ Thin Films" International Conference on Advances and Innovations in Engineering, 2017, Elazığ, Türkiye.

3. Doğan E., elikbilek Ersundu M., Ersundu A. E., "The Effect of Nb-Doping on ThermoChromic Behavior of VO₂-based Thin Films for Energy-Efficient Windows" 5th International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids 2018, Saint Malo, France

Proje

"Binalarda Enerji Tasarrufu Sağlayan Niobyum Katkılı VO₂ Esaslı Termokromik İnce Filmlerin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu", BAP Y.Lisans, FYL-2017-3132