

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ERBİYUM KATKILI/KATKISIZ İNCE FİLMLERİN ELEKTROKROMİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Fatma Pınar GÖKDEMİR tarafından hazırlanan tez çalışması 25.08.2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda **DOKTORA LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Orhan ÖZDEMİR
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Orhan ÖZDEMİR
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Kubilay KUTLU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Deniz DEĞER ULUTAŞ
İstanbul Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Akın BACIOĞLU
Hacettepe Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 2012-01-01-DOP02 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Sadece çalışmalarım sürecinde değil kendisini tanıdığım süre boyunca, her konuda bana yol gösterip destek olan, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli danışman hocam Prof. Dr. Orhan ÖZDEMİR'e göstermiş olduğu ilgi, anlayış ve yakınlıktan dolayı çok teşekkür ederim. Kendisi bu çalışmayı benim kadar sahiplenmiş, yönlendirmeleriyle devam etmemi ve tamamlamamı sağlamıştır.

Çalışma grubumuzu kuran, bilgi ve tecrübeleriyle yönlendiren maddi, manevi desteğini esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Kubilay KUTLU'ya tüm öğrenciliğim süresince göstermiş olduğu ilgi, anlayış ve yakınlıktan ötürü teşekkürlerimi sunarım.

Tez önerisi ve izleme komitesinde bulunan en başından beri değerli öneri ve yönlendirmeleri ile tecrübelerinden yararlandığım her zaman anlayışlı ve destek olan sayın hocam Prof. Dr. Yani SKARLATOS'a çok teşekkür etmek isterim.

Bu tezi sıkılmadan okuyan, inceleyen ve yorumlayan sayın tez jürisi hocalarım, Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL ve Doç. Dr. Akın BACIOĞLU'na teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Yüksek lisans tezimden itibaren elektrokromizm hakkında ilk bilgi ve tecrübeleri edindiğim fakat her türlü sorumu, zamanını ayırıp detaylı bir şekilde yanıtlayan bana her zaman iyi bir örnek olan hocam Dr. Esat PEHLİVAN'a ne kadar teşekkür etsem azdır. Üretimlerimin bitiminde, laboratuvarımızda tükenmiş olan bir maddeyi bulamazken, bana ulaştırıp beni çok mutlu eden ve kısa sürede deneylerimi tekrarlamamı sağlayan hocam Dr. Kenan KOÇ'a ve sayın Prof. Dr. Fatma Zehra TEPEHAN'a çok teşekkür ederim.

Üniversitemizde başka laboratuvarlarda bulunan aygıtlarla deney yapmanın çok zor olabildiği bir ortamda, FTIR deneyleri için hiç düşünmeden laboratuvarını açan sayın hocam Prof. Dr. Nevim SAN'a, elektrokimyasal deneylerde kullandığım eş zamanlı geçirgenlik ölçümleri başta olmak üzere bazı solüsyonların hazırlanmasında aygıtlarını kullanmamıza izin veren ve yardımlarıyla katkıda bulunan sayın hocam Dr. Bahadır KESKİN'e gerçekten çok teşekkür etmek isterim.

Tezimin son aşamasında analiz konusunda yaşanan büyük sıkıntılar sırasında, AFM, fotoluminesans ve kalınlık ölçümleri için enstitüsünün kapılarını açan, her türlü aygıtı kullanmama olanak sağlayan, değerli bilgi ve tecrübeleri ile destek olup yönlendiren sayın hocam Prof. Dr. Niyazi Serdar SARIÇİFTÇİ'ye en içten teşekkürlerimi sunarım. Bu süreçte bana her konuda moral ve destek veren sevgili hocam Dr. Çiğdem YUMUŞAK'a da gerçekten çok teşekkür ederim. AFM ölçümleri için değerli zamanını ayıran Doğan

APAYDIN ve fotolüminesans ölçümlerini gerçekleştirmemi sağlayan sayın Dr. Markus SCHARBER'e çok teşekkür ederim.

Tezim başlarından itibaren TG-DTA ölçümlerinde yardımcı olan Duygu Ceylan ERDOĞAN, Melahat ŞAHİN ve son dönemde büyük emeği olan Özlem YAĞCI'ya, XRD ve elipsometri ölçümlerinin gerçekleşmesini sağlayan sayın Doç. Dr. Alp Osman KODOLBAŞ'a, AFM ölçümlerinin başlatılmasında yardımcı olan Dr. Elif PARLAK'a ve AFM ölçümlerinin bir kısmının yapılmasında büyük emeği olan çalışma grubu arkadaşım Pelin KAVAK'a çok teşekkür etmek isterim.

Çalışma grubumuzda bulunan tezimin başından beri her konuda büyük destek olan Ayşe Evrim SAATÇİ, İlhan SATILMIŞ'a ve zor zamanlarımda hep yanımda olan arkadaşlarım Neslihan AYARCI, Esra YÜKSEL, Vildan TUĞYANOĞLU'na çok teşekkür ederim.

Sadece bölümümüzde işlerin yürümesini sağlamakla kalmayıp her konuda hayatımda olup yardımlarıyla eksik olmayan Eylem ATTAR'a çok teşekkür ederim.

Başta her zaman desteğini hissettiğim bölüm başkanımız sayın Prof. Dr. Serap YILMAZ GÜNEŞ olmak üzere tez yazım süreci boyunca çok anlayışlı davranan hocalarıma, bölümümüzde öğrenciliğim süresince tanıştığım tüm saygıdeğer hocalarıma, çalışma arkadaşlarıma ve fizik bölümü öğrencilerine çok teşekkür ederim.

"Esas" bu süreci en iyi bilen, üniversite hayatım boyunca her sınava birlikte girdiğim, her türlü zorluğu birlikte atlattığım, kısacası yıllardır beni en iyi anlayıp ve her halime katlanabilen oda arkadaşından da öte dostum Deneb MENDA'ya tüm yaptıklarının yanı sıra varlığından dolayı çok teşekkür ederim.

Son olarak bugünlere gelmemi sağlayan, her konuda bana destek olan, bu tezin biran önce bitmesini isteyen, başta annem Tülay GÖKDEMİR ve babam Ahmet GÖKDEMİR olmak üzere, anneannem Ayşe GÜNAY, dedem Hasan Şehzat GÜNAY, teyzem Semra GÜNAY ve kardeşim Bahar GÖKDEMİR'e hayatım boyunca hep yanımda oldukları için çok teşekkür ederim.

Ağustos, 2015

Fatma Pınar GÖKDEMİR

İÇİNDEKİLER

| | Sayfa |
|--|-------|
| SİMGE LİSTESİ | xi |
| KISALTIMA LİSTESİ | xvii |
| ŞEKİL LİSTESİ..... | xiii |
| ÇİZELGE LİSTESİ..... | xvii |
| ÖZET..... | xx |
| ABSTRACT | xxi |
| BÖLÜM 1 | |
| GİRİŞ..... | 1 |
| 1.1 Tezin Amacı | 1 |
| 1.2 Literatür Özeti | 2 |
| 1.2.1 CeO ₂ Filmler | 2 |
| 1.2.2 TiO ₂ Filmler | 4 |
| 1.2.3 V ₂ O ₅ Filmler | 8 |
| 1.2.4 WO ₃ Filmler..... | 15 |
| 1.3 Hipotez..... | 17 |
| BÖLÜM 2 | |
| ÜRETİM | 19 |
| 2.1 Sol Üretimi | 19 |
| 2.1.1 Er ³⁺ Katkılı/Katkısız CeO ₂ Sol Sentezi | 19 |
| 2.1.1.1 CeO ₂ SOL A | 19 |
| 2.1.1.2 CeO ₂ SOL B | 19 |
| 2.1.1.3 CeO ₂ SOL C | 20 |
| 2.1.1.4 CeO ₂ SOL D..... | 20 |
| 2.1.2 Er ³⁺ Katkılı/Katkısız TiO ₂ Sol Sentezi | 20 |
| 2.1.2.1 TiO ₂ SOL A | 20 |
| 2.1.2.2 TiO ₂ SOL B..... | 21 |
| 2.1.2.3 TiO ₂ SOL C..... | 21 |
| 2.1.2.4 TiO ₂ SOL D | 21 |
| 2.1.2.5 TiO ₂ SOL E..... | 21 |

| | | |
|---------|--|----|
| 2.1.3 | Er ³⁺ Katkılı/Katkısız V ₂ O ₅ Sol Sentezi..... | 22 |
| 2.1.3.1 | V ₂ O ₅ SOL A..... | 22 |
| 2.1.3.2 | V ₂ O ₅ SOL B..... | 22 |
| 2.1.3.3 | V ₂ O ₅ SOL C..... | 22 |
| 2.1.3.4 | V ₂ O ₅ SOL D | 23 |
| 2.1.4 | Er ³⁺ Katkılı/Katkısız WO ₃ Sol Sentezi..... | 23 |
| 2.1.4.1 | WO ₃ SOL A..... | 23 |
| 2.1.4.2 | WO ₃ SOL B..... | 24 |
| 2.1.4.3 | WO ₃ SOL C..... | 24 |
| 2.1.4.4 | WO ₃ SOL D..... | 25 |
| 2.2 | Taşıyıcıların Temizlenmesi ve Film Üretimi..... | 25 |

BÖLÜM 3

| | |
|---|----|
| BULGULAR..... | 28 |
| 3.1 CeO ₂ Filmlerin Analiz Sonuçları..... | 28 |
| 3.1.1 Sol A | 28 |
| 3.1.1.1 TG-DTA Analizleri | 28 |
| 3.1.1.2 XRD, AFM ve Kalınlık Ölçümleri | 29 |
| 3.1.1.3 FTIR Analizleri..... | 31 |
| 3.1.1.4 UV-Vis Spektrofotometri Analizleri..... | 32 |
| 3.1.1.5 Elipsometri Analizleri | 35 |
| 3.1.1.6 Fotolüminesans Analizleri | 36 |
| 3.1.1.7 Elektrokimyasal Ölçümler | 37 |
| 3.1.2 Sol B | 41 |
| 3.1.2.1 TG-DTA Analizleri | 41 |
| 3.1.2.2 XRD, AFM ve Kalınlık Ölçümleri | 42 |
| 3.1.2.3 FTIR Analizleri..... | 44 |
| 3.1.2.4 UV-Vis Spektrofotometri Analizleri..... | 45 |
| 3.1.2.5 Elipsometri Analizleri | 47 |
| 3.1.2.6 Fotolüminesans Analizleri | 48 |
| 3.1.2.7 Elektrokimyasal Ölçümler | 49 |
| 3.1.3 Sol C | 52 |
| 3.1.3.1 TG-DTA Analizleri | 52 |
| 3.1.3.2 XRD ve Kalınlık Ölçümleri | 53 |
| 3.1.3.3 FTIR Analizleri..... | 54 |
| 3.1.3.4 UV-Vis Spektrofotometri Analizleri..... | 55 |
| 3.1.3.5 Elipsometri Analizleri | 57 |
| 3.1.3.6 Fotolüminesans Analizleri | 58 |
| 3.1.3.7 Elektrokimyasal Ölçümler | 59 |
| 3.1.4 Sol D..... | 62 |
| 3.1.4.1 TG-DTA Analizleri | 62 |
| 3.1.4.2 FTIR Analizleri..... | 63 |
| 3.1.4.3 UV-Vis Spektrofotometri Analizleri..... | 64 |
| 3.1.4.4 Fotolüminesans Analizleri | 66 |
| 3.1.4.5 Elektrokimyasal Ölçümler | 67 |
| 3.2 TiO ₂ Filmlerin Analiz Sonuçları | 69 |
| 3.2.1 Sol A | 69 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 3.2.1.1 | TG-DTA Analizleri | 69 |
| 3.2.1.2 | XRD, AFM ve Kalınlık Ölçümleri | 70 |
| 3.2.1.3 | FTIR Analizleri..... | 71 |
| 3.2.1.4 | UV-Vis Spektrofotometri Analizleri..... | 72 |
| 3.2.1.5 | Elipsometri Analizleri | 75 |
| 3.2.1.6 | Fotolüminesans Analizleri | 76 |
| 3.2.1.7 | Elektrokimyasal Ölçümler | 78 |
| 3.2.2 | Sol B | 83 |
| 3.2.2.1 | TG-DTA Analizleri | 83 |
| 3.2.2.2 | XRD, AFM ve Kalınlık Ölçümleri | 84 |
| 3.2.2.3 | FTIR Analizleri..... | 85 |
| 3.2.2.4 | UV-Vis Spektrofotometri Analizleri..... | 87 |
| 3.2.2.5 | Elipsometri Analizleri | 89 |
| 3.2.2.6 | Fotolüminesans Analizleri | 90 |
| 3.2.2.7 | Elektrokimyasal Ölçümler | 91 |
| 3.2.3 | Sol C | 95 |
| 3.2.3.1 | TG-DTA Analizleri | 95 |
| 3.2.3.2 | Kalınlık Ölçümleri | 96 |
| 3.2.3.3 | FTIR Analizleri..... | 96 |
| 3.2.3.4 | UV-Vis Spektrofotometri Analizleri..... | 97 |
| 3.2.3.5 | Elipsometri Analizleri | 99 |
| 3.2.3.6 | Fotolüminesans Analizleri | 100 |
| 3.2.3.7 | Elektrokimyasal Ölçümler | 102 |
| 3.2.4 | Sol D | 105 |
| 3.2.4.1 | TG-DTA Analizleri | 105 |
| 3.2.4.2 | Kalınlık Ölçümleri | 106 |
| 3.2.4.3 | FTIR Analizleri..... | 106 |
| 3.2.4.4 | UV-Vis Spektrofotometri Analizleri..... | 108 |
| 3.2.4.5 | Elipsometri Analizleri | 110 |
| 3.2.4.6 | Fotolüminesans Analizleri | 111 |
| 3.2.4.7 | Elektrokimyasal Ölçümler | 112 |
| 3.2.5 | Sol E | 116 |
| 3.2.5.1 | TG-DTA Analizleri | 116 |
| 3.2.5.2 | Kalınlık Ölçümleri | 117 |
| 3.2.5.3 | FTIR Analizleri..... | 117 |
| 3.2.5.4 | UV-Vis Spektrofotometri Analizleri..... | 118 |
| 3.2.5.5 | Elipsometri Analizleri | 121 |
| 3.2.5.6 | Fotolüminesans Analizleri | 122 |
| 3.2.5.7 | Elektrokimyasal Ölçümler | 123 |
| 3.3 | V ₂ O ₅ Filmlerin Analiz Sonuçları | 127 |
| 3.3.1 | Sol A | 127 |
| 3.3.1.1 | TG-DTA Analizleri | 127 |
| 3.3.1.2 | XRD, AFM ve Kalınlık Ölçümleri | 128 |
| 3.3.1.3 | FTIR Analizleri..... | 130 |
| 3.3.1.4 | UV-Vis Spektrofotometri Analizleri..... | 132 |
| 3.3.1.5 | Elipsometri Analizleri | 135 |
| 3.3.1.6 | Fotolüminesans Analizleri | 136 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 3.3.1.7 | Elektrokimyasal Ölçümler | 138 |
| 3.3.2 | Sol B | 148 |
| 3.3.2.1 | TG-DTA Analizleri | 148 |
| 3.3.2.2 | XRD, AFM ve Kalınlık Ölçümleri | 149 |
| 3.3.2.3 | FTIR Analizleri..... | 150 |
| 3.3.2.4 | UV-Vis Spektrofotometri Analizleri..... | 152 |
| 3.3.2.5 | Elipsometri Analizleri | 155 |
| 3.3.2.6 | Fotoluminesans Analizleri | 156 |
| 3.3.2.7 | Elektrokimyasal Ölçümler | 157 |
| 3.3.3 | Sol C | 162 |
| 3.3.3.1 | TG-DTA Analizleri | 162 |
| 3.3.3.2 | Kalınlık Ölçümleri | 162 |
| 3.3.3.3 | FTIR Analizleri..... | 163 |
| 3.3.3.4 | UV-Vis Spektrofotometri Analizleri..... | 164 |
| 3.3.3.5 | Elipsometri Analizleri | 166 |
| 3.3.3.6 | Fotoluminesans Analizleri | 168 |
| 3.3.3.7 | Elektrokimyasal Ölçümler | 169 |
| 3.3.4 | Sol D..... | 174 |
| 3.3.4.1 | TG-DTA Analizleri | 174 |
| 3.3.4.2 | Kalınlık Ölçümleri | 174 |
| 3.3.4.3 | FTIR Analizleri..... | 175 |
| 3.3.4.4 | UV-Vis Spektrofotometri Analizleri..... | 177 |
| 3.3.4.5 | Elipsometri Analizleri | 180 |
| 3.3.4.6 | Fotoluminesans Analizleri | 181 |
| 3.3.4.7 | Elektrokimyasal Ölçümler | 182 |
| 3.4 | WO ₃ Filmlerin Analiz Sonuçları | 188 |
| 3.4.1 | Sol A | 188 |
| 3.4.1.1 | TG-DTA Analizleri | 188 |
| 3.4.1.2 | XRD, AFM ve Kalınlık Ölçümleri | 189 |
| 3.4.1.3 | FTIR Analizleri..... | 190 |
| 3.4.1.4 | UV-Vis Spektrofotometri Analizleri..... | 192 |
| 3.4.1.5 | Elipsometri Analizleri | 195 |
| 3.4.1.6 | Fotoluminesans Analizleri | 196 |
| 3.4.1.7 | Elektrokimyasal Ölçümler | 197 |
| 3.4.2 | Sol B | 204 |
| 3.4.2.1 | TG-DTA Analizleri | 204 |
| 3.4.2.2 | XRD, AFM ve Kalınlık Ölçümleri | 205 |
| 3.4.2.3 | FTIR Analizleri..... | 206 |
| 3.4.2.4 | UV-Vis Spektrofotometri Analizleri..... | 208 |
| 3.4.2.5 | Elipsometri Analizleri | 210 |
| 3.4.2.6 | Fotoluminesans Analizleri | 211 |
| 3.4.2.7 | Elektrokimyasal Ölçümler | 212 |
| 3.4.3 | Sol C | 216 |
| 3.4.3.1 | TG-DTA Analizleri | 216 |
| 3.4.3.2 | AFM ve Kalınlık Ölçümleri | 217 |
| 3.4.3.3 | FTIR Analizleri..... | 218 |
| 3.4.3.4 | UV-Vis Spektrofotometri Analizleri..... | 219 |

| | | |
|-------------------------|--|-----|
| 3.4.3.5 | Elipsometri Analizleri | 222 |
| 3.4.3.6 | Fotolüminesans Analizleri | 223 |
| 3.4.3.7 | Elektrokimyasal Ölçümler | 224 |
| 3.4.4 | Sol D | 228 |
| 3.4.4.1 | TG-DTA Analizleri | 228 |
| 3.4.4.2 | XRD ve Kalınlık Ölçümleri | 228 |
| 3.4.4.3 | FTIR Analizleri | 229 |
| 3.4.4.4 | UV-Vis Spektrofotometri Analizleri | 231 |
| 3.4.4.5 | Elipsometri Analizleri | 233 |
| 3.4.4.6 | Fotolüminesans Analizleri | 234 |
| 3.4.4.7 | Elektrokimyasal Ölçümler | 235 |
| | | |
| BÖLÜM 4 | | |
| | | |
| SONUÇ VE ÖNERİLER | | 239 |
| KAYNAKLAR | | 255 |
| | | |
| EK-A | | |
| | | |
| A-1 | Ce ve CeO ₂ | 293 |
| A-2 | Ti ve TiO ₂ | 297 |
| A-3 | V ve V ₂ O ₅ | 304 |
| A-4 | W ve WO ₃ | 310 |
| A-5 | Erbiyum | 317 |
| | | |
| EK-B | | |
| | | |
| B-1 | Sol jel Teknolojisi | 322 |
| B-2 | Daldırarak Kaplama Yöntemi | 324 |
| B-3 | Termogravimetri ve Diferansiyel Termal Analiz | 325 |
| | | |
| EK-C | | |
| | | |
| C-1 | İnce Filmlerin Optik Özellikleri | 327 |
| C-2 | UV-Vis Spektrofotometri | 337 |
| C-3 | Elipsometri | 339 |
| C-4 | Fotolüminesans | 341 |
| | | |
| EK-D | | |
| | | |
| D-1 | Elektrokromizm ve Elektrokromizmde Renklenme Modelleri | 345 |
| D-2 | Çevrimsel Voltametri ve Kronoamperometri | 360 |
| | | |
| EK-E | | |
| | | |
| E-1 | FTIR Spektroskopisi | 369 |
| E-2 | X Işını Difraksiyon Spektroskopisi | 370 |
| E-3 | Atomik Kuvvet Mikroskobu | 372 |
| ÖZGEÇMİŞ | | 375 |

SİMGE LİSTESİ

| | |
|--------------|---|
| Å | Angström |
| D_{Li} | Lityum difüzyon katsayısı |
| e^- | Elektron |
| E_g | Bant aralığı |
| J_a | Anodik akım yoğunluğu |
| J_k | Katodik akım yoğunluğu |
| n | Kırma indisi |
| k | Sönüm katsayısı |
| R | Optik reflektans (yansıtıcılık) |
| s | Tarama hızı |
| T | Optik transmitans (geçirgenlik), sıcaklık |
| t | Zaman |
| t_c | Renklenme süresi |
| t_b | Şeffaflaşma süresi |
| Q_a | Anodik yük yoğunluğu |
| Q_k | Katodik yük yoğunluğu |
| V | Gerilim |
| V_a | Anodik gerilim |
| V_k | Katodik gerilim |
| α | Soğurma katsayısı |
| ϵ_r | Dielektrik fonksiyonunun reel kısmı |
| ϵ_i | Dielektrik fonksiyonunun imajiner kısmı |
| λ | Dalga boyu |

KISALTMA LİSTESİ

| | |
|--------|--|
| ATR | Azaltılmış Toplam Reflektans |
| BCC | Hacim Merkezli Kübik |
| CA | Kronoamperometri |
| CE | Renklenme Etkinliği, Sayaç Elektrot |
| ÇV | Çevrimsel Voltametri |
| DB | Değerlik Bandı |
| DOS | Durumların Yoğunluğu |
| ECD | Elektrokromik Aygıt |
| FTIR | Fourier Dönüşüm Kızıl Ötesi |
| FCC | Yüzey Merkezli Kübik |
| FTO | Florin Katkılı Kalay Oksit |
| HCP | Hezagonal Sıkı Paketli |
| IB | İletim Bandı |
| IR | Kızıl Ötesi |
| ISL | İyon Depolayıcı Tabaka |
| ITO | İndiyum Katkılı Kalay Oksit |
| IVCT | Bantlar Arası Yük Transferi |
| OD | Optik Yoğunluk |
| PCE | Pasif Sayaç Elektrot |
| PL | Fotoluminesans |
| RE | Referans Elektrot |
| SLG | Sodalı Cam |
| SPT | Küçük Polaron Teorisi |
| TCO | Şeffaf İletken Oksit |
| TG-DTA | Termogravimetri-Diferansiyel Termal Analiz |
| UV | Mor Ötesi |
| XRD | X Işını Difraksiyonu |

ŞEKİL LİSTESİ

| | Sayfa |
|-----------------|--|
| Şekil 1.2.2.1 | Anataz TiO ₂ için lithasyon durumu..... 6 |
| Şekil 1.2.3.1 | Amorf ve kristal V ₂ O ₅ için lithasyon ve delithasyon durumları..... 13 |
| Şekil 1.2.4.1 | Kristal ve hidrat WO ₃ için filmlerde lithasyon durumları..... 16 |
| Şekil 2.2.1.1 | İnce film üretim sistemi..... 26 |
| Şekil 3.1.1.1.1 | CeO ₂ Sol A için TG-DTA eğrisi..... 28 |
| Şekil 3.1.1.2.1 | CeO ₂ Sol A filmlerin XRD analizleri..... 30 |
| Şekil 3.1.1.2.2 | CeO ₂ Sol A filmlerin AFM görüntüleri..... 30 |
| Şekil 3.1.1.3.1 | FTO taşıyıcılar üzerine CeO ₂ Sol A filmlerin FTIR analizleri..... 31 |
| Şekil 3.1.1.4.1 | (a) Corning (b) SLG (c) FTO taşıyıcılar üzerine CeO ₂ Sol A filmlerin transmitans ve reflektans spektrumları içerisinde Tauc eğrileri..... 33 |
| Şekil 3.1.1.5.1 | CeO ₂ Sol A filmlerin elipsometri ölçümleri..... 35 |
| Şekil 3.1.1.6.1 | CeO ₂ Sol A filmlerin fotoluminesans ölçümleri..... 36 |
| Şekil 3.1.2.1.1 | CeO ₂ Sol B (Er katkı) için TG-DTA eğrisi..... 41 |
| Şekil 3.1.2.2.1 | CeO ₂ Sol B filmlerin XRD analizleri..... 42 |
| Şekil 3.1.2.2.2 | CeO ₂ Sol B filmlerin AFM görüntüleri..... 43 |
| Şekil 3.1.2.3.1 | FTO taşıyıcılar üzerine CeO ₂ Sol B filmlerin FTIR analizleri..... 44 |
| Şekil 3.1.2.5.1 | CeO ₂ Sol B filmlerin elipsometri ölçümleri..... 48 |
| Şekil 3.1.2.6.1 | CeO ₂ Sol B filmlerin fotoluminesans ölçümleri..... 49 |
| Şekil 3.1.2.7.2 | CeO ₂ Sol B filmlerin tarama hızına bağlı yük ve akım yoğunluğu grafikleri..... 50 |
| Şekil 3.1.3.1.1 | CeO ₂ Sol C için TG-DTA eğrisi..... 52 |
| Şekil 3.1.3.2.1 | CeO ₂ Sol C filmlerin XRD analizleri..... 53 |
| Şekil 3.1.3.3.1 | FTO taşıyıcılar üzerine CeO ₂ Sol C filmlerin FTIR analizleri..... 54 |
| Şekil 3.1.3.4.1 | (a) SLG (b) FTO taşıyıcılar üzerine CeO ₂ Sol C filmlerin transmitans ve reflektans spektrumları içerisinde Tauc eğrileri..... 56 |
| Şekil 3.1.3.5.1 | CeO ₂ Sol C filmlerin elipsometri ölçümleri..... 58 |
| Şekil 3.1.3.6.1 | CeO ₂ Sol C filmlerin fotoluminesans ölçümleri..... 59 |
| Şekil 3.1.3.7.2 | CeO ₂ Sol C filmlerin tarama hızına bağlı yük ve akım yoğunluğu grafikleri..... 61 |
| Şekil 3.1.4.1.1 | CeO ₂ Sol D için TG-DTA eğrisi..... 62 |
| Şekil 3.1.4.2.1 | FTO taşıyıcılar üzerine CeO ₂ Sol D filmlerin FTIR analizleri..... 63 |
| Şekil 3.1.4.3.1 | (a) SLG (b) FTO taşıyıcılar üzerine CeO ₂ Sol D filmlerin transmitans ve reflektans spektrumları içerisinde Tauc eğrileri..... 65 |
| Şekil 3.1.4.4.1 | CeO ₂ Sol D filmlerin fotoluminesans ölçümleri..... 66 |
| Şekil 3.2.1.1.1 | TiO ₂ Sol A için TG-DTA eğrisi..... 69 |
| Şekil 3.2.1.2.1 | TiO ₂ Sol A filmlerin XRD analizleri..... 70 |

| | | |
|-----------------|---|-----|
| Şekil 3.2.1.2.2 | TiO ₂ Sol A filmlerin AFM görüntüleri. | 71 |
| Şekil 3.2.1.3.1 | ITO taşıyıcılar üzerine TiO ₂ Sol A filmlerin FTIR analizleri. | 71 |
| Şekil 3.2.1.4.1 | (a) Corning (b) SLG (c) ITO taşıyıcılar üzerine TiO ₂ A filmlerin transmitans ve reflektans spektrumları içerisinde Tauc eğrileri. | 74 |
| Şekil 3.2.1.5.1 | TiO ₂ Sol A filmlerin elipsometri ölçümleri. | 76 |
| Şekil 3.2.1.6.1 | TiO ₂ Sol A filmlerin fotolüminesans ölçümleri. | 77 |
| Şekil 3.2.1.7.2 | TiO ₂ Sol A filmlerin tarama hızına bağlı yük ve akım yoğunluğu grafikleri. | 81 |
| Şekil 3.2.2.1.1 | TiO ₂ Sol B için TG-DTA eğrisi. | 83 |
| Şekil 3.2.2.2.1 | TiO ₂ Sol B filmlerin XRD analizleri. | 84 |
| Şekil 3.2.2.2.2 | TiO ₂ Sol B filmlerin AFM görüntüleri. | 85 |
| Şekil 3.2.2.3.1 | ITO taşıyıcılar üzerine TiO ₂ Sol B filmlerin FTIR analizleri. | 85 |
| Şekil 3.2.2.4.1 | (a) Corning (b) SLG (c) ITO taşıyıcılar üzerine TiO ₂ B filmlerin transmitans ve reflektans spektrumları içerisinde Tauc eğrileri. | 88 |
| Şekil 3.2.2.5.1 | TiO ₂ Sol B filmlerin elipsometri ölçümleri. | 89 |
| Şekil 3.2.2.6.1 | TiO ₂ Sol B filmlerin fotolüminesans ölçümleri. | 91 |
| Şekil 3.2.2.7.2 | TiO ₂ Sol B filmlerin tarama hızına bağlı yük ve akım yoğunluğu grafikleri. | 94 |
| Şekil 3.2.3.1.1 | TiO ₂ Sol C için TG-DTA eğrisi. | 95 |
| Şekil 3.2.3.3.1 | ITO taşıyıcılar üzerine TiO ₂ Sol C filmlerin FTIR analizleri. | 96 |
| Şekil 3.2.3.4.1 | (a) Corning (b) SLG (c) ITO taşıyıcılar üzerine TiO ₂ C filmlerin transmitans ve reflektans spektrumları içerisinde Tauc eğrileri. | 98 |
| Şekil 3.2.3.5.1 | TiO ₂ Sol C filmlerin elipsometri ölçümleri. | 100 |
| Şekil 3.2.3.6.1 | TiO ₂ Sol C filmlerin fotolüminesans ölçümleri. | 101 |
| Şekil 3.2.4.1.1 | TiO ₂ Sol D için TG-DTA eğrisi. | 105 |
| Şekil 3.2.4.3.1 | ITO taşıyıcılar üzerine TiO ₂ Sol D filmlerin FTIR analizleri. | 106 |
| Şekil 3.2.4.4.1 | (a) Corning (b) SLG (c) ITO taşıyıcılar üzerine TiO ₂ D filmlerin transmitans ve reflektans spektrumları içerisinde Tauc eğrileri. | 109 |
| Şekil 3.2.4.5.1 | TiO ₂ Sol D filmlerin elipsometri ölçümleri. | 110 |
| Şekil 3.2.4.6.1 | TiO ₂ Sol D filmlerin fotolüminesans ölçümleri. | 112 |
| Şekil 3.2.5.1.1 | TiO ₂ Sol E için TG-DTA eğrisi. | 116 |
| Şekil 3.2.5.3.1 | ITO taşıyıcılar üzerine TiO ₂ Sol E filmlerin FTIR analizleri. | 117 |
| Şekil 3.2.5.4.1 | (a) Corning (b) SLG (c) ITO taşıyıcılar üzerine TiO ₂ E filmlerin transmitans ve reflektans spektrumları içerisinde Tauc eğrileri. | 119 |
| Şekil 3.2.5.5.1 | TiO ₂ Sol E filmlerin elipsometri ölçümleri. | 121 |
| Şekil 3.2.5.6.1 | TiO ₂ Sol E filmlerin fotolüminesans ölçümleri. | 122 |
| Şekil 3.3.1.1.1 | V ₂ O ₅ Sol A için TG-DTA eğrisi. | 127 |
| Şekil 3.3.1.2.1 | V ₂ O ₅ Sol A filmlerin XRD analizleri. | 129 |
| Şekil 3.3.1.2.2 | V ₂ O ₅ Sol A filmlerin AFM görüntüleri. | 129 |
| Şekil 3.3.1.3.1 | ITO taşıyıcılar üzerine V ₂ O ₅ Sol A filmlerin FTIR analizleri. | 130 |
| Şekil 3.3.1.4.1 | (a) Corning (b) SLG (c) ITO taşıyıcılar üzerine V ₂ O ₅ A filmlerin transmitans ve reflektans spektrumları içerisinde Tauc eğrileri. | 133 |
| Şekil 3.3.1.5.1 | V ₂ O ₅ Sol A filmlerin elipsometri ölçümleri. | 136 |
| Şekil 3.3.1.6.1 | V ₂ O ₅ Sol A filmlerin fotolüminesans ölçümleri. | 137 |
| Şekil 3.3.1.7.3 | V ₂ O ₅ lithasyon durumu için enerji bandı diyagramının gösterimi. ... | 146 |
| Şekil 3.6.2.1.1 | V ₂ O ₅ Sol B için TG-DTA eğrisi. | 148 |
| Şekil 3.3.2.2.1 | V ₂ O ₅ Sol B filmlerin XRD analizleri. | 149 |

| | | |
|-----------------|---|-----|
| Şekil 3.3.2.2.2 | V ₂ O ₅ Sol B filmlerin AFM görüntüleri..... | 150 |
| Şekil 3.3.2.3.1 | ITO taşıyıcılar üzerine V ₂ O ₅ Sol B filmlerin FTIR analizleri. | 150 |
| Şekil 3.3.2.4.1 | (a) Corning (b) SLG (c) ITO taşıyıcılar üzerine V ₂ O ₅ B filmlerin transmitans ve reflektans spektrumları içerisinde Tauc eğrileri..... | 153 |
| Şekil 3.3.2.5.1 | V ₂ O ₅ Sol B filmlerin elipsometri ölçümleri..... | 155 |
| Şekil 3.3.2.6.1 | V ₂ O ₅ Sol B filmlerin fotolüminesans ölçümleri. | 156 |
| Şekil 3.3.3.1.1 | V ₂ O ₅ Sol C için TG-DTA eğrisi..... | 162 |
| Şekil 3.3.3.3.1 | ITO taşıyıcılar üzerine V ₂ O ₅ Sol C filmlerin FTIR analizleri. | 163 |
| Şekil 3.3.3.4.1 | (a) SLG (b) ITO taşıyıcılar üzerine V ₂ O ₅ C filmlerin transmitans ve reflektans spektrumları içerisinde Tauc eğrileri..... | 165 |
| Şekil 3.3.3.5.1 | V ₂ O ₅ Sol C filmlerin elipsometri ölçümleri..... | 167 |
| Şekil 3.3.3.6.1 | V ₂ O ₅ Sol C filmlerin fotolüminesans ölçümleri. | 168 |
| Şekil 3.6.4.1.1 | V ₂ O ₅ Sol D için TG-DTA eğrisi. | 174 |
| Şekil 3.3.4.3.1 | ITO taşıyıcılar üzerine V ₂ O ₅ Sol D filmlerin FTIR analizleri. | 175 |
| Şekil 3.3.4.4.1 | (a) Corning (b) SLG (c) ITO taşıyıcılar üzerine V ₂ O ₅ D filmlerin transmitans ve reflektans spektrumları içerisinde Tauc eğrileri..... | 178 |
| Şekil 3.3.4.5.1 | V ₂ O ₅ Sol D filmlerin elipsometri ölçümleri..... | 180 |
| Şekil 3.3.4.6.1 | V ₂ O ₅ Sol D filmlerin fotolüminesans ölçümleri. | 182 |
| Şekil 3.3.4.7.1 | V ₂ O ₅ Sol D filmlerin çevrimsel voltametri ve kronoamperometri eğrileri ile eş zamanlı geçirgenlik ölçümleri. | 183 |
| Şekil 3.4.1.1.1 | WO ₃ Sol A için TG-DTA eğrisi. | 188 |
| Şekil 3.4.1.2.1 | WO ₃ Sol A filmlerin XRD analizleri. | 189 |
| Şekil 3.4.1.2.2 | WO ₃ Sol A filmlerin AFM görüntüleri..... | 190 |
| Şekil 3.4.1.3.1 | ITO taşıyıcılar üzerine WO ₃ Sol A filmlerin FTIR analizleri. | 191 |
| Şekil 3.4.1.4.1 | (a) Corning (b) SLG (c) ITO taşıyıcılar üzerine WO ₃ A filmlerin transmitans ve reflektans spektrumları içerisinde Tauc eğrileri..... | 194 |
| Şekil 3.4.1.5.1 | WO ₃ Sol A filmlerin elipsometri ölçümleri..... | 195 |
| Şekil 3.4.1.6.1 | WO ₃ Sol A filmlerin fotolüminesans ölçümleri. | 197 |
| Şekil 3.4.2.1.1 | WO ₃ Sol B için TG-DTA eğrisi..... | 204 |
| Şekil 3.4.2.2.1 | WO ₃ Sol B filmlerin XRD analizleri. | 205 |
| Şekil 3.4.2.2.2 | WO ₃ Sol B filmlerin AFM görüntüleri..... | 206 |
| Şekil 3.4.2.3.1 | ITO taşıyıcılar üzerine WO ₃ Sol B filmlerin FTIR analizleri..... | 206 |
| Şekil 3.4.2.4.1 | (a) Corning (b) SLG (c) ITO taşıyıcılar üzerine WO ₃ B (Er katkılı) transmitans ve reflektans spektrumları içerisinde Tauc eğrileri..... | 209 |
| Şekil 3.4.2.5.1 | WO ₃ Sol B filmlerin elipsometri ölçümleri..... | 211 |
| Şekil 3.4.2.6.1 | WO ₃ Sol B filmlerin fotolüminesans ölçümleri. | 212 |
| Şekil 3.4.3.1.1 | WO ₃ Sol C için TG-DTA eğrisi..... | 216 |
| Şekil 3.4.3.2.1 | WO ₃ Sol C filmlerin AFM görüntüleri..... | 217 |
| Şekil 3.4.3.3.1 | ITO taşıyıcılar üzerine WO ₃ Sol C filmlerin FTIR analizleri..... | 218 |
| Şekil 3.4.3.4.1 | (a) Corning (b) SLG (c) ITO taşıyıcılar üzerine WO ₃ C filmlerin transmitans ve reflektans spektrumları içerisinde Tauc eğrileri..... | 220 |
| Şekil 3.4.3.5.1 | WO ₃ Sol C filmlerin elipsometri ölçümleri..... | 222 |
| Şekil 3.4.3.6.1 | WO ₃ Sol C filmlerin fotolüminesans ölçümleri. | 223 |
| Şekil 3.4.4.1.1 | WO ₃ Sol D için TG-DTA eğrisi. | 228 |
| Şekil 3.4.4.2.1 | WO ₃ Sol D filmlerin XRD analizleri. | 229 |
| Şekil 3.4.4.3.1 | ITO taşıyıcılar üzerine WO ₃ Sol D filmlerin FTIR analizleri. | 229 |

| | | |
|-----------------|--|-----|
| Şekil 3.4.4.4.1 | (a) Corning (b) SLG (c) ITO taşıyıcılar üzerine WO ₃ D filmlerin transmitans ve reflektans spektrumları içerisinde Tauc eğrileri. | 232 |
| Şekil 3.4.4.5.1 | WO ₃ Sol D filmlerin elipsometri ölçümleri. | 233 |
| Şekil 3.4.4.6.1 | WO ₃ Sol D filmlerin fotolüminesans ölçümleri. | 234 |
| Şekil A.1.1 | Ce-O sistemi için faz diyagramı. | 293 |
| Şekil A.1.2 | CeO ₂ 'in kristal yapısı. | 295 |
| Şekil A.1.3 | CeO ₂ için durum yoğunlukları. | 297 |
| Şekil A.2.1 | Ti-O sistemi için faz diyagramı. | 298 |
| Şekil A.2.2 | Çeşitli titanyum oksit kristal yapılarında TiO ₆ oktahedraları. | 300 |
| Şekil A.2.3 | TiO ₂ 'in kristal yapısı. | 303 |
| Şekil A.2.4 | TiO ₂ için hesaplanmış DOS. | 304 |
| Şekil A.3.1 | V-O sistemi için faz diyagramı. | 306 |
| Şekil A.3.2 | V ₂ O ₅ için kristal yapı ve bağ yapısı. | 308 |
| Şekil A.3.3 | V ₂ O ₅ sistemi için hesaplanmış DOS. | 309 |
| Şekil A.4.1 | W-O sistemi için faz diyagramı. | 311 |
| Şekil A.4.2 | WO ₃ için kristal yapı. | 312 |
| Şekil A.4.3 | WO ₃ için band diyagramı. | 313 |
| Şekil A.5.1 | Erbiyum, erbiyum oksit için kristal yapı ve geçişler. | 320 |
| Şekil B.2.1 | Daldırarak kaplama yönteminin şematik gösterimi. | 324 |
| Şekil B.3.1 | TG-DTA Sistemi. | 325 |
| Şekil C.1.1 | Tipik bir yarıiletkende soğurma katsayısının foton enerjisine bağlılığı. | 331 |
| Şekil C.1.2 | Direkt ve indirekt geçişler, amorf yarıiletkenlerde enerji düzeyleri gösterimi. | 332 |
| Şekil C.1.3 | İndirekt geçişli Si için farklı sıcaklıklarda soğurma, amorf yarıiletkenlerde durum yoğunluğunun şematik gösterimi, optik geçiş bölgeleri ve Tauc Eğrisi. | 333 |
| Şekil C.2.1 | Çift demetli spektrofotometrenin şematik gösterimi. | 338 |
| Şekil C.3.1 | Elipsometrik ölçüm için şematik gösterim ve elipsometri aygıtı. | 340 |
| Şekil C.4.1 | Fotolüminesans ölçüm sistemi. | 342 |
| Şekil C.4.2 | Radyatif rekombinasyon yolları. | 344 |
| Şekil D.1.1 | Kromizm. | 346 |
| Şekil D.1.2 | Elektrokromik özellik gösteren elementler ve elektrokromik aygıtın yapısı. | 347 |
| Şekil D.2.1 | Üç elektrot sisteminde elektrokimyasal hücre, çevrimsel voltametri ve kronoamperometri grafikleri. | 363 |
| Şekil E.1.1 | FTIR sisteminin şematik gösterimi ve ATR sistemi. | 370 |
| Şekil E.2.1 | XRD sisteminin şematik gösterimi ve XRD aygıtı. | 372 |
| Şekil E.3.1 | AFM sisteminin şematik gösterimi ve AFM aygıtı. | 373 |

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

| | | |
|-------------------|--|-----|
| Çizelge 3.1.1.3.1 | CeO ₂ Sol A filmler için FTIR analizlerine karşılık olası durumlar..... | 32 |
| Çizelge 3.1.1.4.1 | CeO ₂ Sol A filmlerin optik bant aralıkları..... | 34 |
| Çizelge 3.1.1.5.1 | CeO ₂ Sol A filmlerin 550nm’de n, k ve ε değerleri..... | 36 |
| Çizelge 3.1.1.7.1 | CeO ₂ Sol A filmlerin iyon giriş/çıkışına bağlı parametreleri..... | 39 |
| Çizelge 3.1.2.3.1 | CeO ₂ Sol B filmler için FTIR analizlerine karşılık olası durumlar..... | 45 |
| Çizelge 3.1.2.4.1 | CeO ₂ Sol B filmlerin optik bant aralıkları..... | 47 |
| Çizelge 3.1.2.5.1 | CeO ₂ Sol B filmlerin 550nm’de n, k ve ε değerleri..... | 48 |
| Çizelge 3.1.2.7.1 | CeO ₂ Sol B filmlerin iyon giriş/çıkışına bağlı parametreleri..... | 50 |
| Çizelge 3.1.3.3.1 | CeO ₂ Sol C filmler için FTIR analizlerine karşılık olası durumlar..... | 55 |
| Çizelge 3.1.3.4.1 | CeO ₂ Sol C filmlerin optik bant aralıkları..... | 57 |
| Çizelge 3.1.3.5.1 | CeO ₂ Sol C filmlerin 550nm’de n, k ve ε değerleri..... | 58 |
| Çizelge 3.1.3.7.1 | CeO ₂ Sol C filmlerin iyon giriş/çıkışına bağlı parametreleri..... | 60 |
| Çizelge 3.1.4.2.1 | CeO ₂ Sol D filmler için FTIR analizlerine karşılık olası durumlar..... | 63 |
| Çizelge 3.1.4.3.1 | CeO ₂ Sol D filmlerin optik bant aralıkları..... | 65 |
| Çizelge 3.1.4.5.1 | CeO ₂ Sol D filmlerin iyon giriş/çıkışına bağlı parametreleri..... | 68 |
| Çizelge 3.2.1.3.1 | TiO ₂ Sol A filmler için FTIR analizlerine karşılık olası durumlar..... | 72 |
| Çizelge 3.2.1.4.1 | TiO ₂ Sol A filmlerin optik bant aralıkları..... | 74 |
| Çizelge 3.2.1.5.1 | TiO ₂ Sol A filmlerin 550nm’de n, k ve ε değerleri..... | 76 |
| Çizelge 3.2.1.7.1 | TiO ₂ Sol A filmlerin iyon giriş/çıkışına bağlı parametreleri..... | 80 |
| Çizelge 3.2.1.7.2 | TiO ₂ Sol A filmlerin elektrokromik parametreleri..... | 82 |
| Çizelge 3.2.2.3.1 | TiO ₂ Sol B filmler için FTIR analizlerine karşılık olası durumlar..... | 86 |
| Çizelge 3.2.2.4.1 | TiO ₂ Sol B filmlerin optik bant aralıkları..... | 88 |
| Çizelge 3.2.2.5.1 | TiO ₂ Sol B filmlerin 550nm’de n, k ve ε değerleri..... | 90 |
| Çizelge 3.2.2.7.1 | TiO ₂ Sol B filmlerin iyon giriş/çıkışına bağlı parametreleri..... | 93 |
| Çizelge 3.2.2.7.2 | TiO ₂ Sol B filmlerin elektrokromik parametreleri..... | 94 |
| Çizelge 3.2.3.3.1 | TiO ₂ Sol C filmler için FTIR analizlerine karşılık olası durumlar..... | 97 |
| Çizelge 3.2.3.4.1 | TiO ₂ Sol C filmlerin optik bant aralıkları..... | 99 |
| Çizelge 3.2.3.5.1 | TiO ₂ Sol C filmlerin 550nm’de n, k ve ε değerleri..... | 100 |
| Çizelge 3.2.3.7.1 | TiO ₂ Sol C filmlerin iyon giriş/çıkışına bağlı parametreleri..... | 103 |
| Çizelge 3.2.3.7.2 | TiO ₂ Sol C filmlerin elektrokromik parametreleri..... | 104 |
| Çizelge 3.2.4.3.1 | TiO ₂ Sol D filmler için FTIR analizlerine karşılık olası durumlar..... | 107 |
| Çizelge 3.2.4.4.1 | TiO ₂ Sol D filmlerin optik bant aralıkları..... | 109 |
| Çizelge 3.2.4.5.1 | TiO ₂ Sol D filmlerin 550nm’de n, k ve ε değerleri..... | 111 |
| Çizelge 3.2.4.7.1 | TiO ₂ Sol D filmlerin iyon giriş/çıkışına bağlı parametreleri..... | 114 |
| Çizelge 3.2.4.7.2 | TiO ₂ Sol D filmlerin elektrokromik parametreleri..... | 115 |
| Çizelge 3.2.5.3.1 | TiO ₂ Sol E filmler için FTIR analizlerine karşılık olası durumlar..... | 118 |

| | | |
|-------------------|---|-----|
| Çizelge 3.2.5.4.1 | TiO ₂ Sol E filmlerin optik bant aralıkları..... | 120 |
| Çizelge 3.2.5.5.1 | TiO ₂ Sol E filmlerin 550nm'de n, k ve ε değerleri..... | 122 |
| Çizelge 3.2.5.7.1 | TiO ₂ Sol E filmlerin iyon giriş/çıkışına bağlı parametreleri..... | 124 |
| Çizelge 3.2.5.7.2 | TiO ₂ Sol E filmlerin elektrokromik parametreleri..... | 123 |
| Çizelge 3.3.1.3.1 | V ₂ O ₅ Sol A filmler için FTIR analizlerine karşılık olası durumlar..... | 131 |
| Çizelge 3.3.1.4.1 | V ₂ O ₅ Sol A filmlerin optik bant aralıkları..... | 134 |
| Çizelge 3.3.1.5.1 | V ₂ O ₅ Sol A filmlerin 550nm'de n, k ve ε değerleri..... | 136 |
| Çizelge 3.3.1.7.1 | V ₂ O ₅ Sol A filmlerin iyon giriş/çıkışına bağlı parametreleri..... | 142 |
| Çizelge 3.3.1.7.2 | V ₂ O ₅ Sol A filmlerin elektrokromik parametreleri..... | 145 |
| Çizelge 3.3.2.3.1 | V ₂ O ₅ Sol B filmler için FTIR analizlerine karşılık olası durumlar..... | 151 |
| Çizelge 3.3.2.4.1 | V ₂ O ₅ Sol B filmlerin optik bant aralıkları..... | 154 |
| Çizelge 3.3.2.5.1 | V ₂ O ₅ Sol B filmlerin 550nm'de n, k ve ε değerleri..... | 155 |
| Çizelge 3.3.2.7.1 | V ₂ O ₅ Sol B filmlerin iyon giriş/çıkışına bağlı parametreleri..... | 160 |
| Çizelge 3.3.2.7.2 | V ₂ O ₅ Sol B filmlerin elektrokromik parametreleri..... | 161 |
| Çizelge 3.3.3.3.1 | V ₂ O ₅ Sol C filmler için FTIR analizlerine karşılık olası durumlar..... | 163 |
| Çizelge 3.3.3.4.1 | V ₂ O ₅ Sol C filmlerin optik bant aralıkları..... | 166 |
| Çizelge 3.3.3.5.1 | V ₂ O ₅ Sol C filmlerin 550nm'de n, k ve ε değerleri..... | 167 |
| Çizelge 3.3.3.7.1 | V ₂ O ₅ Sol C filmlerin iyon giriş/çıkışına bağlı parametreleri..... | 171 |
| Çizelge 3.3.3.7.2 | V ₂ O ₅ Sol C filmlerin elektrokromik parametreleri..... | 173 |
| Çizelge 3.3.4.3.1 | V ₂ O ₅ Sol D filmler için FTIR analizlerine karşılık olası durumlar..... | 176 |
| Çizelge 3.3.4.4.1 | V ₂ O ₅ Sol D filmlerin optik bant aralıkları..... | 179 |
| Çizelge 3.3.4.5.1 | V ₂ O ₅ Sol D filmlerin 550nm'de n, k ve ε değerleri..... | 180 |
| Çizelge 3.3.4.7.1 | V ₂ O ₅ Sol D filmlerin iyon giriş/çıkışına bağlı parametreleri..... | 185 |
| Çizelge 3.3.4.7.2 | V ₂ O ₅ Sol D filmlerin elektrokromik parametreleri..... | 186 |
| Çizelge 3.4.1.3.1 | WO ₃ Sol A filmler için FTIR analizlerine karşılık olası durumlar..... | 192 |
| Çizelge 3.4.1.4.1 | WO ₃ Sol A filmlerin optik bant aralıkları..... | 195 |
| Çizelge 3.4.1.5.1 | WO ₃ Sol A filmlerin 550nm'de n, k ve ε değerleri..... | 196 |
| Çizelge 3.4.1.7.1 | WO ₃ Sol A filmlerin iyon giriş/çıkışına bağlı parametreleri..... | 200 |
| Çizelge 3.4.1.7.2 | WO ₃ Sol A filmlerin elektrokromik parametreleri..... | 201 |
| Çizelge 3.4.2.3.1 | WO ₃ Sol B filmler için FTIR analizlerine karşılık olası durumlar..... | 207 |
| Çizelge 3.4.2.4.1 | WO ₃ Sol B filmlerin optik bant aralıkları..... | 210 |
| Çizelge 3.4.2.5.1 | WO ₃ Sol B filmlerin 550nm'de n, k ve ε değerleri..... | 211 |
| Çizelge 3.4.2.7.1 | WO ₃ Sol B filmlerin iyon giriş/çıkışına bağlı parametreleri..... | 214 |
| Çizelge 3.4.2.7.2 | WO ₃ Sol B filmlerin elektrokromik parametreleri..... | 215 |
| Çizelge 3.4.3.3.1 | WO ₃ Sol C filmler için FTIR analizlerine karşılık olası durumlar..... | 219 |
| Çizelge 3.4.3.4.1 | WO ₃ Sol C filmlerin optik bant aralıkları..... | 221 |
| Çizelge 3.4.3.5.1 | WO ₃ Sol C filmlerin 550nm'de n, k ve ε değerleri..... | 223 |
| Çizelge 3.4.3.7.1 | WO ₃ Sol C filmlerin iyon giriş/çıkışına bağlı parametreleri..... | 225 |
| Çizelge 3.4.3.7.2 | WO ₃ Sol C filmlerin elektrokromik parametreleri..... | 226 |
| Çizelge 3.4.4.3.1 | WO ₃ Sol D filmler için FTIR analizlerine karşılık olası durumlar..... | 230 |
| Çizelge 3.4.4.4.1 | WO ₃ Sol D filmlerin optik bant aralıkları..... | 232 |
| Çizelge 3.4.4.5.1 | WO ₃ Sol D filmlerin 550nm'de n, k ve ε değerleri..... | 234 |
| Çizelge 3.4.4.7.1 | WO ₃ Sol D filmlerin iyon giriş/çıkışına bağlı parametreleri..... | 236 |
| Çizelge 3.4.4.7.2 | WO ₃ Sol D filmlerin elektrokromik parametreleri..... | 237 |

**ERBİYUM KATKILI/KATKISIZ İNCE FİLMLERİN ELEKTROKROMİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Fatma Pınar GÖKDEMİR

Fizik Anabilim Dalı
Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Orhan ÖZDEMİR

Elektrokromik aygıtlar günümüz teknolojisinde geniş bir uygulama alanına sahip olsa da düşük renklenme kinetikleri ve kısa yaşam süreleri kullanım potansiyellerini sınırlandırmaktadır. Bu nedenle elektrokromik aygıtı oluşturan tabakaların ayrı ayrı incelenmesi elektrokromik aygıt teknolojisinin gelişimi açısından önemlidir. Bu tez kapsamında, pasif iyon depolayıcı tabaka olarak bilinen CeO_2 ve renklenen elektrokromik tabaka olarak bilinen TiO_2 , V_2O_5 ve WO_3 tabanlı ince filmlerin üretilmesi ve incelenmesi amaçlanmıştır. Görelî olarak geniş bant aralığına sahip oldukları bilinen bu oksitler farklı reçeteler kullanılarak daldırarak kaplama yöntemi ile üretilmiştir. Ek olarak bu söllere, optik telekomünikasyon dünyasında 1540nm civarındaki salınımı ile önemli bir yere sahip olduğu bilinen Er katkısı yapılmıştır. Filmlerin yapısal ve morfolojik özellikleri FTIR, XRD, AFM, optik özellikleri ise UV-vis spektrofotometri, elipsometri ve fotoluminesans ölçümleri ile araştırılmıştır. Filmlerin elektrokimyasal özellikleri çevrimsel voltametri ve kronoamperometri deneyleri ile üç elektrot sistemi kullanılarak 1M $LiClO_4$ /propilen karbonat elektrolit içerisinde incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektrokromizm, erbiyum katkılama, vanadyum pentoksit, seryum dioksit, titanyum dioksit, tungsten trioksit.

**INVESTIGATION OF ELECTROCHROMIC PROPERTIES OF ERBIUM
DOPED/UNDOPED THIN FILMS**

Fatma Pınar GÖKDEMİR

Department of Physics
PhD. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Orhan ÖZDEMİR

Electrochromic devices have a wide application area in today's technology however, their usage potential limited by the low coloration kinetics and short lifetimes. Because of the fact that investigation of each layer that forms the main device, becomes important. In this thesis, we aimed to produce and investigate these two functional layers such as CeO₂ as a passive ion storage and TiO₂, V₂O₅, WO₃ as electrochromically coloring layers. These oxides which known as relatively high band gap materials produced by sol gel dip coating technology using different solutions. Additionally erbium doping on the materials studied because of the important transition of Er ions, which corresponds the optical telecommunication wavelength around 1540nm. Structural and morphological properties of the films investigated by means of FTIR, XRD, AFM moreover optical properties examined by UV-vis spectrophotometry, ellipsometry and photoluminescence measurements. Electrochemical properties of the films studied by cyclic voltammetry and chronoamperometry experiments that carried out in a three electrode cell configuration in 1M LiClO₄/propylene carbonate electrolyte.

Keywords: Electrochromism, erbium doping, vanadium pentoxide, cerium dioxide, titanium dioxide, tungsten trioxide

1.1 Tezin Amacı

Teknolojinin silikon tabanlı büyük gelişimi ardından aygıt boyutlarının nanometre mertebesine inmesi çeşitli problemleri yanında getirerek, silikon teknolojisinin son sınırlarına gelindiğinin düşünülmesine sebep olmuştur. SiO₂'in fiziksel olarak daha kalın ama dielektrik sabiti daha yüksek bir oksit ile değiştirilme isteği ortaya çıkmıştır. Bu nedenle CeO₂ ve TiO₂ başta olmak üzere yüksek dielektrikli oksitlerin araştırılması önem kazanmıştır. Bu tezin temel amacı CeO₂, TiO₂, V₂O₅ ve WO₃ filmlerin sol jel yöntemleri ile üretilmesi ve incelenmesidir [Bu malzemeler ile ilgili detaylı bilgi EK-A'da verilmiştir]. Sol jel teknolojisi, yüksek sıcaklık koşulları gerektirmemesi, geniş ve/veya farklı yüzey geometrilerine sahip taşıyıcılar üzerine kolayca uygulanabilir olması, katkılamanın kolaylığı, film yapısı üzerinde kolayca değişiklik yapılabilmesi gibi avantajlarından dolayı yeni malzeme üretim teknolojilerinde önemli bir yere sahiptir. Diğer yandan sol jel teknolojisi ile malzemelere kolay ve kontrollü şekilde iyon katkılanabilmesi, iletişim-haberleşme aygıtları ve katihal lazerlerinin temeli olan optik yükseltgeçlerin üretimi üzerine yapılan çalışmaların gerçekleştirilmesinde umut verici olmuştur. Bu amaçla katkılanan nadir toprak elementleri arasında Er³⁺ en etkili malzeme olarak bilinmektedir. Uygun konak yarıiletkenlere katkılı olduğunda, Er³⁺ iyonlarının 4f kabuklarındaki geçişlerinden kaynaklı, 1.54µm civarında keskin bir fotoluminesansa sahip olduğu bilinmektedir. Bu değer silika fiberlerin zayıflamasının minimum olduğu 1.55µm dalgaboyu civarına karşılık geldiğinden Er'un telekomünikasyon teknolojisinde anahtar eleman olmasına ve çalışmaları üzerine çekmesine neden olmuştur. Silikon yerine oksit

malzemelerin konak kristal olarak kullanılması isteği, O içerikleri ve geniş bant aralıkları sayesinde erbiyumun salınımını güçlendirmelerinden kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla çeşitli konak oksit malzemeler içerisinde erbiyumun davranışı ilgi çekici olmaktadır. Özellikle erbiyumun, oksidasyon düzeyi, kristal örgü içerisindeki yeri, katkı civarındaki kristalizasyon durumu gibi iyonun kristal içerisindeki lüminesans özelliğinin nasıl olduğunu anlamaya yönelik çalışmalar önemli kazanmıştır. Bu sebeple tez kapsamında ikincil amaç, geniş bant aralığına sahip olarak adlandırabileceğimiz filmlere Er katkılmasının yapılması ve incelenmesidir. Diğer yandan tez kapsamında incelenen malzemelerin her birinin kendi alanında eşsiz özelliklere sahip olması ile birlikte birleştikleri bir ortak nokta elektrokimyasal olarak alkali metal iyonlarının girişine olanak sağlamalarıdır. Başka bir deyişle bu oksitler batarya ve elektrokromik aygıtlarda önemli bir potansiyele sahiptir. Bu nedenle bu malzemelerin farklı yöntemlerle üretilmesi, katkılı ve saf olarak incelenmesi önem kazanmıştır. Dolayısı ile tez kapsamında son ve en önemli amaç, metal oksit filmlerin Er katkılı/katkısız durumlarda elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi olarak belirlenmiştir.

1.2 Literatür Özeti

1.2.1 CeO₂ Filmler

Ce çeşitli değerlik seviyelerinden kaynaklı redoks karakteristikleri ve düşük indeksli yüzeyleri ile farklı reaksiyonlar için iyi bir malzemedir. CeO₂, katalizör taşıyıcılarının termal ve yapısal kararlılığını, metalin dispersiyonunu, metallerin (oksidasyonunu veya) redüksiyonunu, katalizörlerin O depolayıp salmasını, katalizör yüzeyinde C oluşumunun azaltılmasını sağlaması ve florit tipi örgüsündeki O²⁻ iyonlarının yüksek mobilitesi ile sonuçlanan Ce⁴⁺'ların yüksek sayıda üretilmesinden gelen, yüksek O depolama kapasitesi gibi önemli özelliklere sahiptir. Katalitik ve katalitik düzenleyici özelliklerinden dolayı sülfür oksidin ayrıştırılmasında; "sıvı katalitik parçalayıcı", kirli sulardaki organiklerin yok edilmesinde; "katalitik ıslak oksidasyon için" ve otomobil egzozlarının yok edilmesinde; "üç yollu katalitik dönüştürücü" olarak kullanılmaktadır [1-6]. Yüksek iyonik iletkenliğe sahip olan CeO₂, yakıttan doğrudan elektrik üreten katı oksit yakıt pillerinde anot malzemesi veya hidrokarbonların kısmi oksidasyonu, karışım iletken hücrelerin oksijen ayrıştırılması ve katı elektrolit oksijen pompaları gibi farklı görevlerde

yapı bileşeni olarak kullanılmaktadır [7, 8]. Oksijen depolama kabiliyetinin yanı sıra yüksek O difüzyon katsayısından dolayı hızlı yanıt veren oksijen ve diğer gaz sensörlerinde kullanılmaktadır [9-11]. Oksijen boşluklarının neden olduğu iyonik iletkenliğinin sayesinde, pH [12] ve nem sensörü olarak [13] kullanılmaktadır. Bununla beraber iyonize radyasyonun deteksiyonunda kullanıldığı da rapor edilmiştir [14]. Yüksek mekanik dayanıklılığı sayesinde sahip olduğu cilalama özelliğinin yanı sıra [15], mavi ışığı soğurarak camlara floresans özelliği verdiği [16], demir ve diğer safsızlıkların oluşturduğu renkleri yok ettiği için dekolorizer olarak seramik ve camlarda [17] (porselen dış kaplamalarında) kullanılmaktadır. CeO₂, UV soğurucu ve görünür ışığı geçirici özelliği ile UV koruyucu kaplamalarda ve kozmetik ürünlerinde de kullanılmaktadır [18, 19]. Ce'un katyonları iyi bilinen elektron akseptörleri arasında olup UV bölgede ışığı soğurabildiği için CeO₂'in suyu oksijene dönüştürebilen bir fotokatalizör olduğu bilinmektedir [20]. Boya mühendisliğinde pigment olarak kullanılan CeO₂'in bileşenlerinin seryum oksit/hidroksit oluşumundan kaynaklanan korozyon direncine sahip oldukları ve kromatlara kıyasla zehirli ya da kanserojen olmadıkları için korozyon önleyici kaplamalarda kullanıldıkları bilinmektedir [21, 22]. Saf CeO₂ temelde elektriksel iletkenliğe sahip n tipi bir yarıiletkenidir. Bununla beraber bazı çalışmalarda katkılanarak p tipi iletkenlik gösterdiği rapor edilmiştir. Elektriksel iletim, Ce⁴⁺ ve Ce⁺³ arası elektron hoplama ile açıklanırken, iyonik iletkenliği O iyonlarının mobilitesi ve Ce⁺³ konsantrasyonuna bağlı bulunmaktadır. Teori ve deneysel olarak yapılan çalışmalar, geniş bir yasak bant aralığına (3-3.5eV) sahip olduğunu göstermektedir [23-25]. CeO₂ filmlerin optik özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalar sonucu yakın kızıl ötesi bölgede %80'nin üzerinde yüksek geçirgenliğe, mor ötesi bölgede 350-400nm civarında keskin bir soğurma kenarına, yüksek kırma indisine (2.1-2.7) ve yüksek dielektrik sabitine (11-26) sahip oldukları belirlenmiştir [26, 27]. Birçok optik kaplamalarda CeO₂ silikon üzerinde de yüksek kırılma indisine sahip bir malzeme olarak çift tabakalı yansıtımayıcı kaplamalarda yer almaktadır [28, 29]. Bununla beraber etkin olarak, rekombinasyon yüzey durumlarını azalttığı için silikon tabanlı güneş pillerinde kullanılmaktadır [30]. SiO₂'e kıyasla daha yüksek dielektrik sabiti nedeni ile ilgileri üzerine çeken CeO₂, dinamik rastgele erişimli belleklerde kapasitör dielektrik olarak uygulama potansiyeline sahiptir [31]. CeO₂ ile SiO₂ arası örgü uyumsuzluğu (<%0.35) düşük olduğundan SiO₂ üzerine

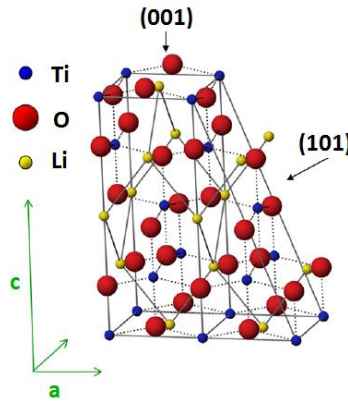
epitaksiyel olarak üretilebilmektedir [32]. Yüksek sıcaklıklarda bile koruyabildiği kimyasal kararlılığı ve yalıtkanlık direnci CeO_2 'in silikon üzerine yalıtkan yapılarda kullanılmasını sağlamaktadır [33]. Ek olarak silikona benzer termal genleşme katsayısından dolayı yüksek sıcaklık süper iletkenlerinde (HTS) tampon tabaka, metal ferroelektrik yarıiletken alan etkili transistörlerde, ferroelektrik malzeme ile Si taşıyıcı arasında iç difüzyonu önleyici ara tabaka olarak kullanılmaktadır [34-36]. Ce içeren kaplamaların, keskin 4f düzeylerin dolayı her bir Ce atomu başına 5 Li iyonu interkalasyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. CeO_2 görünür bölgede sahip olduğu yüksek geçirgenliğini, yükseltgenmiş ve indirgenmiş düzeylerinde koruyabildiğinden elektrokromik camlarda pasif sayaç elektrot, başka bir deyişle renk değiştirmeyen iyon depolayıcı tabaka olarak kullanılmaktadır [37, 38]. CeO_2 'in gözenekli yapıda iken H ve Li gibi iyonların kolayca giriş çıkışlarını sağladığından uygun yük depolama kapasitesine sahip olduğunu belirten çalışmalar bulunmaktadır. Bununla beraber çok yüksek olmayan iyon depolama kapasitesi ve çevrim ömrü farklı oksitler ile katkılanarak iyileştirilmeye çalışılmaktadır. Düşük elektrokromik performansı; zayıf elektriksel iletkenlik ve Li iyonları için geniş (Li iyonunun mobilitesinin kutuplanmasına neden olan) örgü alanlarından kaynaklandığını bu nedenle yabancı atomlarla (daha düşük iyonik yarıçaplı Ti gibi) katkılandığında yapıyı değiştirerek özelliklerini iyileştirdiği rapor edilmiştir [39].

1.2.2 TiO_2 Filmler

TiO_2 zehirli bir bileşik olmayıp çevre dostu olmasının yanı sıra hacim (bulk) halinde de sahip olduğu yüksek kırma indisi ve UV ışığı soğurma gibi özellikleri ile gıda boya başta olmak üzere çeşitli boyalarda (beyaz pigment) [40], kişisel bakım ve güneş koruyucu ürünlerde kullanılmaktadır [41, 42]. Fotoelektrokimyasal özellikleri sayesinde, kanser terapisi, protein ayrıştırılması/saflaştırılması, bakteri öldürücü maddeler gibi birçok biyolojik uygulama alanında yer almaktadır [43]. Oksidasyon gücü ile yüzeyinde oluşturulan fotoindüklenmiş aktif oksijenlere bağlı olarak, (özellikle anataz fazda) suyun ve havanın temizlemede fotokatalizör olarak ve ((110) yüzeyleri ile özellikle rutil fazda) kendini temizleyen hafif kumaşlarda kullanılmaktadır [44-46]. Geleneksel fotokatalitik oksidasyon özelliklerinin dışında, fotoindüklenmiş yüzey ıslaklaştırabilirliği ile sis önleyici ve kendini temizleyen cam/aynalarda kullanılmaktadır. Bu özelliğine sahip

olmasını sağlayan fotoindüklenmiş hidrofilitik dönüşümün, TiO₂'in örgüsünün yüzey yapısal değişimi ile olduğu düşünülmektedir. Bununla beraber fotokatalitik yarıiletkenler her zaman fotoindüklenmiş hidrofilitik dönüşüm sergilememektedir. Benzer şekilde tersi de geçerli olduğundan, TiO₂ önemli bir malzeme olmaktadır [47]. TiO₂ yüksek kırma indisi (550nm'de anataz için 2.54, rutil için 2.75), görünür ışığa karşı geçirgenliği-düşük soğuruculuğu, kimyasal ve mekanik dayanıklılığı ile (brukit fazı ise görünür bölgeye yakın dalgaboylarını soğurduğundan özellikle anataz ve rutil formda) en yaygın kullanılan optik kaplama malzemesidir. Kırma indisi doğrudan kristal yapı ve yoğunlukla ilişkili olduğundan, rutil ve anataz faz durumunda bulunan yüksek kırma indisi TiO₆ oktoedral yapısı ile ilişkilendirilmektedir. Optik ve katalitik özellikleri ile çok değerli bir malzeme olan TiO₂ (özellikle rutil fazda) yüksek kırma indisi ile optik dalgakılavuzları ve ince film kaplamalarda kullanılmaktadır [48, 49]. Anataz ve brukit fazları metastabil olup sıcaklık artışı ile rutile dönüşmektedir. Brukit fazını tek başına saf olarak elde etmek, anataz ve rutile kıyasla sahip olduğu düşük aktivasyon enerjisinden dolayı kolay değildir. Genellikle üretilen filmler amorf halden sıcaklık uygulaması ile anataz forma dönüşmektedir. Anataz TiO₂ filmler, aşırı yüklenmeye karşı güvenli olmaları ve yüksek voltaj (5V) katot malzemeleri ile çift olabilmesine olanak sağlayan 1.78V'daki kararlı voltaj düzlüğü sayesinde Li bataryalarda negatif elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bununla beraber düşük elektriksel iletkenlikleri ve lithasyon sırasında yapısal değişimlerden kaynaklanan düşük çevrim performansı ve hız kapasitesi uygulama alanlarını sınırlandırmaktadır [50]. Bu tersinmezliğin sebebi 1V'un altında oluşan pasif katı elektrolit ara yüzey tabakası olarak rapor edilmiştir. Bu tabakanın varlığı, Li iyonlarının hareketini dolayısıyla lithasyon/delithasyon kinetiğini engellemektedir. TiO₂ için lithasyon/delithasyon reaksiyonu; $xLi^+ + xe^- + TiO_2 \leftrightarrow Li_xTiO_2$ şeklinde verilmektedir. "x" anataz faz durumunda "0.5", B (yeni bir form) durumunda "1" olarak rapor edilmiştir. Ayrıca amorf yapıda (birinci çevrimin %35'i) anataz'a (%5) kıyasla daha yüksek tersinmez kapasite belirlenmiştir. Bu farkın amorf yapıdaki yapısal ve kimyasal kusurların Li tuzakları gibi davranmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Ayrıca yüksek tersinmez kapasitenin, sulu elektrolitlerden TiO₂ yüzeyine su moleküllerinin soğurulmasından da kaynaklanabileceği rapor edilmiştir. Bununla beraber susuz çözeltilerden hazırlanan filmlerin diğerlerine göre daha düşük tersinmez kapasite

gösterdiği de bulunmuştur [51]. Anataz TiO₂ filmlere lithasyonun anizotropisi Şekil 1.2.2.1’de görüldüğü gibi örgüdeki psödö-oktohedral konumlar arası Li hoptaması ile anlatılmaktadır. Bu hoptama durumu, (001) yüzeylerine dik mesafeler ile denge konumlarına, (101) yüzeylerine göre daha az atlama gerektirdiğinden (001) yüzeylerinin Li iyonlarına geçirgen olmasına neden olmaktadır. Dört atlama durumu (001) yüzeyine dik olacak şekilde c örgü sabitine eşit mesafede ve diğer dört durum (100) boyunca 2a örgü sabitine eşit mesafede olacaktır. Başka bir deyişle, her bir atlama için etkin difüzyon mesafeleri (100), (101) ve (001) yüzeylerine dik olacak şekilde 1.89, 2.05 ve 2.38Å olmaktadır. Lithasyon olmuş anataz TiO₂ için, kristal yapı; tetragonal, uzay grubu; I41/amd 141 ve örgü sabitleri (nm); a=0.3792/c=0.9497’dir.



Şekil 1.2.2.1 Anataz TiO₂ için lithasyon durumu.

Orta seviyede potansiyellerde Li girişlerinde tetragonal yapı ortorombik, Li_{0.5}TiO₂ (lityum titanat) a dönüşmektedir. Bu yapı için uzay grubu; Imma 74 ve örgü sabitleri (nm); a=0.3819/b=0.4084/c=0.9066 olarak rapor edilmiştir [52]. TiO₂ filmler katodik elektrokromik özellik göstererek, H ve Li gibi iyonların elektronlarla birlikte yapılarına girmesi ile şeffaf halden gri-mavi tonlarına geçiş yapmaktadırlar. TiO₂ için renklenme reaksiyonu; TiO₂ (şeffaf) + xM⁺ + e⁻ ↔ M_xTiO₂ (mavi) şeklinde yazılabilmektedir. Amorf filmlerin, anataza kıyasla daha açık yapıya sahip olduklarından daha iyi elektrokromik özellik (yüksek renklenme etkinliği ve yük depolama kapasitesi) sergiledikleri rapor edilmiştir [53, 54]. TiO₂ diğer geçiş metallere oksitleri gibi optik olarak uyarılmış elektron-boşluk çiftlerinden kaynaklı fotokromizm de sergilemektedir [55]. Fakat problemin asıl kaynağı, yavaş redoks sürecinde elektron-boşluk rekombinasyon hızına kıyasla düşük olan fotosoğurulma sürecidir. Bu nedenle fotokromik etki için redoks sürecinin dinamikleri geliştirilmelidir. Bu da nadir toprak elementleri ile yüzey

modifikasyonu, geçiş metalleri ile katkılama ve organik-inorganik malzemeler ile kompozit malzemeler yaparak olabilecektir. Yüksek bant aralığının da sayesinde (3.2eV) geçiş metalleri ile katkılanmış anataz filmler, iyi fotokromik özellik gösteren malzemelerin başında gelmektedir. Buna ek olarak uzun yaşam süresi, kimyasal korozyona ve ışığa dayanıklılığı, biyolojik ve kimyasal inertliği ile düşük maliyeti fotokatalizörlerde oldukça çekici bir malzeme haline getirmektedir [56]. n tipi bir malzeme olarak bilinen TiO₂ aslında yüksek ve düşük oksijen aktivitelerinde sırasıyla p ve n tipi özellikleri sergileyebilen amfoterik bir yarıiletkenidir. Ama özellikler, O eksiklikleri ve Ti ara yerleri gibi iyonik kusurların olduğu durumlarda açıklanamamaktadır. TiO₂ içerisindeki kusurların iletimi, gaz/katı dengesinin, O eksiklikleri gibi hızlı ve Ti boşlukları gibi yavaş kusurlarla kontrol edildiği iki ayrı kinetik içermektedir. Son çalışmalar yüksek O aktivitelerinde Ti eksikliklerinin p tipi iletkenliğe neden olabileceğini göstermiştir. Ayrıca kusur düzeninin O aktivitesine bağlı olduğu ve modellenebileceği belirlenmiştir [57-59]. TiO₂ filmler yüksek bant aralığı (anataz: 3.2eV, rutil: 3.0eV, brokit: 3.2eV) ve dielektrik sabiti (>100) ile mikroelektronik teknolojisinde, kapasitörlerde, metal yalıtkan yarıiletken aygıtlarda kapı dielektrik malzeme olarak kullanılmaktadır. Özellikle rutil formda (001) optik eksene paralel dielektrik sabiti 170, (100)'a dik 89 olarak rapor edilmiştir. Bu geniş bant aralığı, yüksek kırma indisi ile çok çeşitli kaplamalar için üretilen filmlerin dielektrik sabitleri 82-86 aralığında rapor edilmiştir [60]. TiO₂ fotokatalitik özelliği, yüksek yüzey alanı ve optik özellikleri ile boya sentezli güneş pillerinde boya moleküllerinin güneş ışığını toplaması için elektrot olarak sık kullanılan yarıiletkenlerden olmuştur. Yüksek boya adsorpsiyonu, hızlı elektron transferi için gerekli olan ve yüksek yerleşmiş durum yoğunluğunu sağlayan geniş yüzey alanı ve yüksek kristalliğin yanı sıra ışık elektrik enerji dönüşümü için yüzeyin atomik yapısı da çok etkileyici bir faktördür. Çünkü boya moleküllerinin yüzey adsorpsiyon modlarını belirlemektedir. Bu da adsorplanan boya miktarını, fotouyarılmış boyalardan TiO₂'e elektron injeksiyonunu, hatta fotouyarılmış yük taşıyıcıların rekombinasyon olasılığını doğrudan etkilemektedir. Dolayısıyla elektronik yapı ile bağlantılı olan yüzey atomik yapısı boya sentezli güneş pillerinin açık devre gerilimini değiştirebilmektedir. TiO₂ için en büyük sorun fotouyarılmış elektron boşluk çiftlerinin yüksek rekombinasyon hızıdır. Bu durum TiO₂'in bazı metaller ile katkılanarak yapısının değiştirilmesi üzerine çalışmaların

yoğunlaşmasına neden olmuştur. Ayrıca saf TiO_2 'in anataz kristalleri ile yapılmış birçok çalışma bulunurken bu yapı bir aktif tabaka ya da saçıcı tabaka veya ikisi de olarak kullanılmıştır. Çalışmalar (001) yüzeylerine sahip kristalleri içeren fotoanotların enerji dönüşüm verimini arttırdığını göstermiştir. Daha yüksek elektron iletim hızının ve oktahedron kristal sistemi için daha negatif potansiyel ile ilişkilendirildiği rapor edilmiştir. Tüm bunların yanı sıra TiO_2 'in geniş bant aralığı ($\geq 3.1\text{eV}$), solar spektrumun sadece bir bölümüne denk geldiğinden, soğurma özelliklerinin iyileştirebilmesi için TiO_2 filmlere Ag gibi metaller katılanmaktadır [61-66].

1.2.3 V_2O_5 Filmler

V'un; VO , V_2O_3 , VO_2 , V_4O_9 ve V_2O_5 'i içeren birçok alt oksidi, O/V oranına bağlı olarak kritik sıcaklıklarda metal-yalıtkan geçişi sergilemektedir. VO_2 yüksek sıcaklık tetragonal fazdan, düşük sıcaklık monoklinik formuna, 68°C 'de metal-yarıiletken geçişi göstermektedir. Bu faz geçişi elektron fonon, Peierls modeli ve elektron-elektron ilgileşimi veya Zylbersztein-Mott, modeli ile açıklanmaktadır [67]. V_2O_5 ise V'un en kararlı oksidi olup [68] stokiyometrik olarak $3d^0$ yalıtkanlar grubuna mensuptur. d^0 yalıtkanlarının, oksijenlerini kaybederek V_2O_{5-x} bileşenlerine indirgenerek kusurlu yapıya sahip olmaya meyilli oldukları bilinmektedir [69]. 257°C civarında metal-yarıiletken geçişi sergilediği rapor edilen V_2O_5 filmlerin, n tipi yarıiletken özelliği gösterdiği ve geniş bant aralığına ($< 2.9\text{eV}$) sahip oldukları belirlenmiştir [70]. $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ filmlerin, V^{4+} ve V^{5+} iyonlarını dolayısıyla iki farklı değerlik durumunu içerdiklerinden, iletkenliğin düşükten yüksek değerlik düzeyine elektron hoplama ile gerçekleştiği ve n tipi iletkenlik gösterdiği (aktivasyon enerjisi: 0.19eV) termal deneylerle belirlenmiştir [71]. Diğer yandan, 5.4eV 'un üzerinde ışık fonksiyonu ile p tipi bir yarıiletken olduğunu gösteren çalışmalar da bulunmaktadır [72]. V_2O_5 'de temel soğurma, O_p tipi dalga fonksiyonlarından, V_{3d} tip dalga fonksiyonlarına doğru olmaktadır. Dolayısıyla bant aralığı O_{2p} 'nin tepesi ile V_{3d} 'nin tabanı arası enerjiye karşılık gelmektedir [73]. Stokiyometrik kristal V_2O_5 için temel soğurma O_p tipi dalga fonksiyonları ile $3d$ tipi V dalga fonksiyonları arasındaki direkt yasaklı geçişleri izlemektedir [74]. n tipi bir yarıiletken olarak kabul edilen V_2O_5 için, iletim elektronları birincil olarak nokta kusurlarından (O eksiklikleri ve ara yer V atomları) gelmekte ve gaz algılama detekte etme özelliklerinde büyük rol oynamaktadır. Olay çok karmaşık olsa da

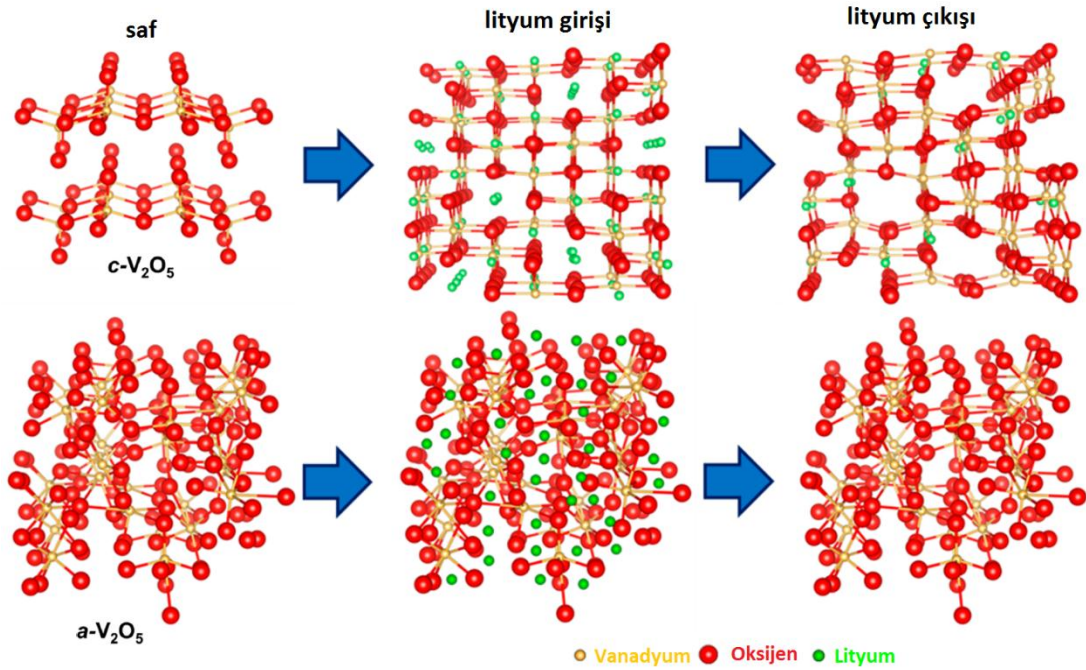
çoğu vanadyum oksit bileşimi için aynı algılama mekanizması (soğurulan gazlar yoluyla yüzey iletkenlik modülasyonu) geçerli bulunmaktadır. Özellikle yüksek stokiyometriye sahip olanların çok daha duyarlı olduğu belirlenmiştir [75]. Vanadyum oksidin koordinasyon kimyası bazı gazlarla seçici etkileşme ve yüksek yanıt verme özelliği göstermesini sağlamaktadır. V'un karışım değerlikleri sayesinde pratikte çok çeşitli kimyasal (metanol, etanol, butanol, karbonmonoksit, nitrojen dioksit, asetil aseton, amonyak, nem, glikoz) sensörler için kullanılmaktadır [76-78]. V₂O₅ temelli yapıların gazokromik özellik gösterdikleri de rapor edilmiştir [79]. Gazokromik olmasının yanı sıra termokromizm ve çoğu malzemeden farklı olarak görünür bölge fotokromizmi de göstermekte [80] ve elektrooptik anahtarlarda kullanılmaktadır [81]. Diğer yandan V₂O₅, cam ve seramik endüstrisinde önemli maddelerdendir. Yapıya eklendiğinde 359nm altında ışığı soğurma ve renklendirme özelliği göstermektedir. Bu nedenle, depolarizörlerde, fotoğraf filmlerinde, antistatik kaplamalarda, UV filtrelerde, renklendirici olarak cam ve seramiklerde kullanılmaktadır [82, 83]. V₂O₅ temelli bileşikler sahip oldukları redoks kimyalarından, farklı koordinasyon geometrilerinden ve çeşitli oksidasyon durumlarından dolayı çok ilgi görmektedir. Bu özellikleri sayesinde kısmi oksidasyon katalizörü olarak kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda tersine reaksiyon gösterip O kaybedebildiği için çok iyi bir katalizördür [84]. V₂O₅ filmler nano yapılarından dolayı, alan etkili transistörlerde, spintronik aygıtlarda ve nanolitografi kalıplarında kullanılmaktadır [85]. Anodik fotoetki sergilemekte ve güneş pillerinde boşluk enjekte eden tabaka olarak ilgi çekmektedirler. Polikristalin elektrotlardaki tane sınırları, güneş pillerinin fotoelektrokimyasal verimi düşürmektedir. Monokristalin elektrotlar kullanılarak bu çözülebilir olsa da fiyat artışına neden olmaktadır bu nedenle amorf filmlerin hazırlanması bir çözüm yöntemi olarak düşünülmektedir [86]. V₂O₅·nH₂O filmlerin devasa negatif termal genişleme katsayısına ($1.5 \cdot 10^{-3} K^{-1}$) sahip oldukları bilinmektedir [87]. V₂O₅ normal basınç şartlarında α formunda ortorombik simetride, tabakalı bir yapıya sahiptir. V₂O₅'in γ formu da ortorombik simetride olup örgü sabitleri (nm) $a=0.9946/b=0.3585/c=1.0042$ olup VO₅ piramitlerinin köşe ve kenarları paylaştığı tabakaların istiflenmesi ile oluşmaktadır. α formu ise tersine tüm vanadil bağlarının c boyunca yöneldiği, γ formundaki kenarları paylaşan piramitlerin çiftli zincirlerinin birbirlerine göre kaydığı bir yapı şeklindedir. Sonuç olarak iki farklı yapı da, VO₅

piramitlerini oluşturmaktadır. İlk bölge, komşu tabakaların vanadil O bağlarının zayıf olarak var olduğu aratabaka bağlarını içeren VO_6 bipiramitleri olarak da görülebilmektedir. İkinci bölge ise VO_5 piramitlerinin hiçbir O atomunun yatamayacağı şekilde bazal düzleme göre konumlandığı durumdur. Her iki piramit, üç yapısal olarak farklı O atomu içermektedir. Fakat toplamda her bir V bir O'ye bağlantı kurduğundan beş farklı O bulunmaktadır. γ formda ise iki farklı O bulunmaktadır [88]. β fazda ise, kenarları paylaşan VO_6 oktahedralarının b eksenine yönünde sıralandığı dörtlü birimlerin sonlu zincirlerinin oluşturduğu tetragonal yapıda bulunduğu bilinmektedir [89]. Kristal V_2O_5 , α formunda ortorombik simetride giriş tipi bir oksittir. Bu tür oksitler genellikle kristalin yapısal bütünü koruyarak, uygun örgü boşlukları içeren yapılardır. İnterkalasyon, tipik olarak oda sıcaklığında gerçekleşmektedir. Konak tabakaların kimyasal kompozisyonu ve örgü yapısı gibi farklılıkları olsa da tüm tabaka konakları güçlü tabakalar arası kovalent bağ ve zayıf tabakalar arası interkalasyon ile karakterize edilmektedir. Zayıf tabakalar arası etkileşimler van der waals kuvvetleri veya iki tabaka arası zıt yüklü parçacıklar arası elektrostatik çekimleri içermektedir. Konuk tür, konak örgüye girdiğinde çeşitli yapısal değişimler ortaya çıkmaktadır. Bunlar; ara tabakalar arası boşluğun (aralığın) değişimi, tabakaların istiflenme modunun değişimi ve düşük konuk konsantrasyonlarında ara fazların oluşumu olarak sayılabilir. İnterkalasyon bileşimlerinin oluşması için çeşitli yollar bulunmaktadır. En yaygın yöntem konuk türlerin örgü ile direkt etkileşimidir. Direkt etkileşim için interkalasyon reaktifleri konak kristalin iyi redükleyici ajanları olmalıdır. İyon değişimi yöntemi, direkt olarak interkale olamayan geniş iyonların, başka bir konuk iyon ile yer değişimi ile olan kullanışlı bir yöntemdir. Uygun çözücüler ve elektrolitler kullanılarak konak yapının pıhtılaşması ve yeniden pıhtılaşması reaksiyonları olabilmektedir. Elektroiinterkalasyon bir diğer yöntem olup, konak örgü elektrokimyasal bir hücrenin katodu gibi görev almaktadır. Elektrokimyasal Li interkalasyonu V bronzlarının oluşumunu ona eşlik eden elektronlar ile sağlanmaktadır ($V_2O_5 + xLi^+ + xe^- \leftrightarrow Li_xV_2O_5$) [90]. Bahsedildiği gibi tabakalı yapısı ile çok iyi bir malzeme olan V_2O_5 , c yönündeki tabakaların her biri VO_5 kare piramitlerinin kenarları paylaşması ile oluşturduğu $(V_2O_4)_n$ zigzag çiftli zincirleri [010] doğrultusunda ve köşelerin paylaşılmasıyla çapraz bağlı [100] doğrultusunda inşa olmaktadır. Her bir tabakadaki V, beş kat koordine durumda olup, üç V-O bağı, $(V_2O_4)_n$ zincirlerine ait üç kat koordine O_c

oksijen atomlarını içermektedir. Bir V-O bağı, iki zincir arası köprü görevini gören, iki kat koordine O_B ve bir vanadil oksijen O_V içermektedir. Temel yapıda çeşitli bağ uzunlukları ve çeşitli O atomları bulunmaktadır. Köşe ve kenarları paylaşan kare VO_5 piramitlerinin tabakalarını içeren bu yapıda tepedeki V-O bağ uzunluğu, bir çift bağa karşılık gelmekte olup diğer dört bağa kıyasla çok daha kısadır. Kısa ve orta uzunluktaki bağlar kovalent, uzun vanadil bağlar ise iyoniktir. Tabakalar zayıf van der Waals bağları ile bir arada tutulurken, çift bağlardan çok daha güçlü olduklarını söylemek yerindedir. Dış modlar birimlerin (translation ve libration gibi) birbirlerine göre görelî hareketleri olarak düşünülebilir. Bunlar düşük frekanslarda olmaktadır. Çünkü yeniden düzenleyici kuvvet eşitken, her bir birim temsili atomlardan daha ağır durumdadır [273]. V_2O_5 'in tabakalı yapısı bu malzemenin iki boyutlu karakterini göstermektedir. Bozulmuş (distorsiyona uğramış) bir oktohedral olarak görülebilecek olan bu malzemenin yapısal anizotropisi altıncı V-O bağının çok uzun olması ile ilişkilendirilmektedir. Bu sebeple yapı perovskit benzeri boşluklara, konuk türlerin girişine olanak sağlamaktadır. Düşük kristalliğe sahip, $V_2O_5 \cdot nH_2O$ filmler ise bir diğer interkalasyon malzemesi olup kristal yapısı çok iyi çözümlenememiştir. Fakat Petkov tarafından PDF (çift dağılımı fonksiyonu) tekniği ile üç boyutlu yapı detaylı şekilde incelenmiştir. $V_2O_5 \cdot nH_2O$ xero jeller (ksero jel: az oranda sıvı içeren jel)'e, kare VO_5 piramitlerinin oluşturduğu V_2O_5 tabakalarının, aralarında su moleküllerinin olduğu çiftli tabakalar gözüyle bakılabilmektedir. Bu yapı yeterince atomik düzene sahip olduğundan nanokristalin olarak da karakterize edilmesi mümkündür. Yani kristal V_2O_5 , tekil tabakalarının sıralanıp birleşmesiyle, $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ise kurdele (ribbon) benzeri uzun çiftli tabakaların istiflenmesi ile oluşmaktadır. Bu çift tabakalar arası en kısa mesafe 1.15nm mertebesindedir. Xero jel filmlerde, interkalasyon ya da deinterkalasyon durumlarında bu mesafe sırasıyla genişleyip tersine dönmektedir. İki tekil V_2O_5 katmanları arası mesafe, çiftli tabakanın kalınlığını yaklaşık 0.290nm yapmaktadır. Her bir çiftli tabaka katında bulunan V atomlarının koordinasyon çevresi bir oktohedral olarak alınabilir. VO_5 oktohedraları, b eksenî doğrultusunda ilerleyen çiftli zincirleri oluşturmak için kenarları paylaşmaktadırlar. Bu çift zincirler sonrasında, zincirler V-O bağları ile oktohedranın köşelerini paylaşarak, paralel ve yan yana gelerek katları oluştururlar. Benzer şekilde kristal V_2O_5 tek tabakalı katmanları paralel çift zincirlerin istiflenmesi ile oluşmaktadır. Bu durumda tek boyutlu gözü ile bakılabilecek

kristal V_2O_5 yapısında iğne benzeri (needle-like) kristal büyüme göze çarparken, $V_2O_5 \cdot nH_2O$ xero jellerde uzun nanoşeritler görülmektedir. Sulu V_2O_5 tabakaları arası boşluklar (d), XRD ile (001) pikleri kullanılarak hesaplanmaktadır. Bu boşluğun, artan sıcaklıkla azaldığı belirlenmiştir. Fakat bu düşüş, sıcaklık ne kadar yükseltirse de çok belirgin/büyük değişimler göstermemektedir. Bu da, sadece bağlanmış su (aksine soğurulmuş su veya H bağlı su) yapıdan götürüldüğünde ara tabakalar arası boşluğun çok değişmeyeceği söylenerek açıklanabilmektedir. Bununla beraber bu etki sadece kimyasal olarak bağlanmış su yapıdan götürüldüğünde ve malzeme kristalleşme sınırında iken belirgin bir şekilde kendini gösterebilmektedir. V_2O_5 'e tersinir Li interkalasyonu ilk kez 1975'de Whittingham tarafından rapor edilmiştir. Oda sıcaklığında V_2O_5 'e Li interkalasyonu ile ilgili yapılan çeşitli çalışmalar sonucu, giren Li miktarına bağlı olarak çeşitli fazlar belirlenmiştir. Üç Li iyonuna kadar alabilen V_2O_5 bazıları tersinmez olsa da beş farklı kristal modifikasyona sahiptir. Sol jel çalışmalarında stokiyometrinin, prekürsörün C:V oranına bağlı olduğu belirlenmiştir. Metal-organik prekürsörlerden üretilen filmlerin daha yüksek C:V oranı ile daha yüksek O eksikliğine sahip olduğu ve daha büyük yük kapasiteleri ile Li difüzyon katsayıları sergilediği belirlenmiştir. Örneğin α ve ϵ fazları, sırasıyla $Li_xV_2O_5$ içerisinde $x < 0.01$ ve $0.35 < x < 0.7$ durumlarında, tabakaların artan büzüşmesi ile ortaya çıkmaktadır. LiV_2O_5 kompozisyonu δ fazına karşılık gelmekte olup bir tabakanın diğer ikisinden dışarı doğru süzülerek kayması ile oluşmaktadır. $x \leq 1$ için orijinal V_2O_5 yapısı Li deinterkalasyonu sonucu tamamen eski haline dönmekte olup faz geçişleri tamamen tersinirdir. Bununla beraber $x > 1$ için tersinir olmayan süreçler kendini göstermekte ve δ fazından γ faza tersinir olmayan bir dönüşüm ortaya çıkmaktadır. γ fazı, $0 < x < 2$ stokiyometri aralığında tersinir olarak, yapı değişmeden çevrimselliğe olanak sağlamaktadır. Üçüncü bir Li interkalasyonu ile γ yapı tersinmez bir şekilde kaya tuzu yapısına sahip olan ω fazına geçmektedir. Bu faz (ω), elektrokimyasal olarak 1.2V'da (Li/Li⁺a göre) veya kimyasal olarak butilyum yüklenmesi ile hazırlanabilmektedir. ω fazındaki neredeyse tüm Li'lar tekrar deinterkalasyon gerçekleştirebilmektedir. Bu yapı ikincil Li iyon bataryalarda harika bir pozitif elektrot malzemesi olarak bilinmektedir [92]. $V_2O_5 \cdot nH_2O$ filmlere Li interkalasyonu da çok çalışılan bir konu durumun olup, ortorombik V_2O_5 'e göre 1000 kat daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Bu yüksek iletkenlik V^{4+} 'nin katı fazda

ortaya çıkmasına yorumlanarak, küçük polaron hoplaması ile iletim mekanizması açıklanmıştır. Yapılan çalışmalar su buharı (H^+) ile de iletkenliğin arttığını ve DC iletkenliğin nemden etkilenmediğini göstermiştir [93]. Kristal V_2O_5 'e göre yüksek iletkenlik, elektrokimyasal olarak aktif olan geniş yüzey alanı, küçük parçacık boyutu ve düşük yoğunluğu ile $V_2O_5 \cdot nH_2O$ filmler önemli avantajlara sahiptir. Bu karakteristikleri hem yüksek difüzyon katsayısı hem de Li interkalasyonu süresince düşük hacim genişlemesi sağlamaktadır. Bununla beraber sınırlı kullanım ömrü çevrim kararlılığı bu malzeme ile ilgili en büyük sorundur [90]. Benzer olarak amorf veya düşük kristalliteye sahip V_2O_5 'in, kristal V_2O_5 'e kıyasla daha yüksek interkalasyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir [94]. Şekil 1.2.3.1'de amorf (a) ve kristal (c) V_2O_5 için lithasyon ve delithasyon durumlarının şematik gösterimi verilmiştir. Bazı çalışmalar V_2O_5 temelli filmlerin lithasyon kapasitesi her V_2O_5 'e, 5 (Li^+/e) olacak şekilde oldukça yüksek olduğunu göstermiştir.



Şekil 1.2.3.1 Amorf ve kristal V_2O_5 için lithasyon ve delithasyon durumları.

Önce de bahsedildiği gibi kristal V_2O_5 'de lithasyon ile yapı, kaya tuzu yapısına dönüşebilmektedir. Bu yapı Li iyonları örgüden çıksa da tamamen eski haline dönememektedir. İlk lithasyon sonrasında sadece yarısı delithasyon sonunda serbest kalmaktadır. α fazında V_2O_5 'in kristal örgüsü Li girişleri için çok fazla sayıda kristalografik alan sağlamak fakat Li iyonlarının ve elektronlarının girişi ile daha kararlı olan farklı bir

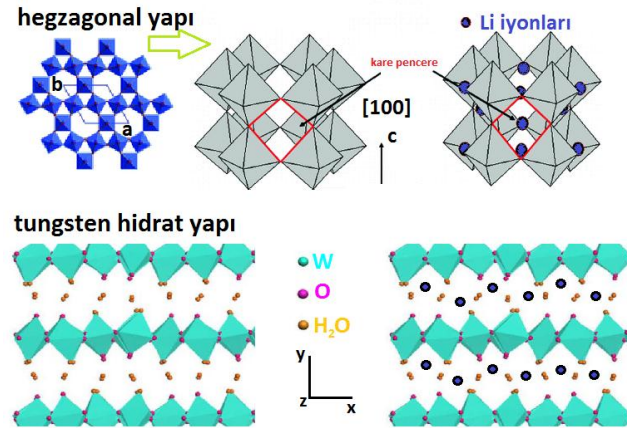
faza geçiş yapmaktadır. Bu durumda Li iyonları yapıda tuzaklanmış olmaktadır. Giriş (insertion) tipi oksitler ailesine mensup olan V_2O_5 ciddi voltaj histerisizlerinden ve ağır hacim değişiklikleri gibi dezavantajlara sahip değildir. Bu nedenle Li tuzaklanma sorunu çözüldüğünde V_2O_5 harika bir elektrot malzemesi olabilecektir [95]. Amorf V_2O_5 'de ise orijinal yapı korunmakta, bölgesel yapı lithasyon sırasında hafifçe değişmektedir. Amorf yapının, yapısal kararlılığı, tersinir Li giriş/çıkışlarına izin vermektedir. Amorf malzemeler, rastgele düzenlenmiş atomlar ile boş alanların (katyon ve anyon eksiklikleri, boşluklar veya ara yerler) yüksek popülasyonuna sahip bir yapı olduğu için ve a- V_2O_5 'in küçük parçacık boyutlarından kaynaklı aktif yüzey alanından dolayı Li iyonları bu boşluklara kolaylıkla ulaşabilmektedir. Dolayısı ile tüm bu özellikleri V_2O_5 filmleri sadece Li değil benzeri Na, Mg, K gibi küçük metal iyonları için harika bir interkalasyon malzemesi haline getirmektedir. Li bataryalarda, katodik malzeme olarak kullanılan V_2O_5 filmlere özellikle Cu ve Ag (bu iyonlar malzemenin elektriksel iletkenliğini arttırmaktadır) içeren katot malzemeleri olarak medikal aygıtlarda kullanıldığı bilinmektedir [90, 96]. V_2O_5 temelli malzemeler gösterdikleri çift elektrokromik (multielektrokromizm) etki ile elektrokromizm için önemli bir araştırma alanıdır. Elektrokromik malzemeler renklenme olayına sebep olan sürece bağlı olarak, iyon interkalasyonu (deinterkalasyonu) durumunda katodik (anodik) olarak sınıflandırılmaktadır. Bu durum karışık olmakla beraber çok ilgi çekici olup V_2O_5 filmlerde yakın UV bölgede bir anodik renklenme ve yakın kızıl ötesi bölgede bir katodik renklenmeyi içermektedir [97]. İyi bir elektrokromik aygıtın minimum 4:1 oranında şeffaflaşmış: renklenmiş geçirgenlik oranına ve >100000 çevrim ömrüne sahip olması gerektiği bilinmektedir. Bunun yanı sıra parlaklık, renk keskinliği, değişim hızı, kararlı çalıştığı sıcaklık aralığı, UV dayanıklılığı, ne kadar renksizleşebileceği, yansıttığı ve geçirdiği renk, kaçak akım, mekanik dayanıklılık, düşük maliyet ve geniş alanlara üretilebilme olanakları bulunmaktadır. V_2O_5 filmler görüntüle aygıtları, renk filtreleri, akıllı camlar, mimari yapılar, optalmik gözlükler, ikincil batarya elektrotları ve diğer optik uygulamalarda kullanılmaktadır [98]. V_2O_5 interkalasyon sürecinin başlarında bazı dalgaboyları için belli bir interkalasyon seviyesine kadar, katodik bir malzeme gibi davranmakta olup, bu noktadan sonra tersi davranış başlamaktadır [251]. Bu V_2O_5 'in bant yapısı ile ilişkilendirilebilmektedir. Bazı durumlarda geçirgenlik değişimleri de sınırlı olduğundan PCE olarak da kullanılmaktadır. Geçirgenlik

değişiklikleri film kalınlığı ile ayarlanabilmektedir [99]. V_2O_5 için iyon giriş kinetiği katıhal Li difüzyonu ile sınırlıdır. Bu soruna değinmek için yüksek porozlu bir ağ tasarlayarak, Li difüzyon uzunluğunu kısaltmak bir yaklaşım olarak görülmektedir [100].

1.2.4 WO_3 Filmler

WO_3 , oksitleyici maddelere aşırı duyarlılığı sayesinde NH_3 , H_2S , NO_x , O_3 , trietilamin başta olmak üzere çeşitli gazlara karşı fonksiyonel aktivite sergilemektedir. Bu nedenle gaz sensörlerinde kullanılmakta olup özellikle nanokristal filmlerin (mikroyapıları ve tane boyutları sayesinde) NO_2 , H_2 ve CO gibi gazların azaltılması için düşük ve çok yüksek sıcaklıkları içeren geniş aralıkta kullanım alanına sahip üretilmiş en iyi kimyasal gaz sensörleri oldukları rapor edilmiştir [101-108]. WO_3 , sulu çözeltilerde, fotokorozyona karşı koruyuculuk sergilemekte olup, bu alanda en iyi olarak bilinen TiO_2 'e kıyasla daha geniş bir pH aralığında kararlı kalmaktadır. Hatta güçlü asitlerin çözeltilerinde fotoanot olarak kullanılmaktadır [109-112]. Kalın, nano yapılı WO_3 filmler, geniş yüzey alanları ile fotonlarla etkileşimi yükselterek boya sentezli güneş pillerinde kullanılmaktadır [113, 114]. Geniş bant aralığı değeri (2.6-3.45eV) ile n tipi yarıiletkenlik sergileyen WO_3 , fotoelektrokimyasal piller için de yüksek potansiyele sahiptir. Sadece UV ışığı soğurabilen TiO_2 'in tersine, WO_3 görünür ışığı da soğurabildiğinden, fotokatalizörde daha geniş olarak kullanılmaktadır. Asit ile katalize olan birçok reaksiyonda etkin katalizör olduğu bilinmektedir [115-118]. Boşluk seçici ara tabaka malzemeleri arasında tungsten oksidin etkin bir boşluk toplayıcı olduğu, pozitif elektroda amorf WO_{3-x} tabaka getirildiğinde hücrenin fotovoltaj performansının arttığı belirlenmiştir [119, 120]. Ters bir yapıda ITO negatif elektrotun üzerinde TiO_2 olduğu, WO_{3-x} 'in de metal elektrot üzerinde bulunduğu durumda verimin etkin bir şekilde arttığı belirlenmiştir [121]. WO_3 'in tandem yapılarda da ara tabaka olarak işlem gördüğü hatta güç dönüşüm verimliliğini önemli bir şekilde arttırdığı rapor edilmiştir [122]. WO_3 , W^{5+} ve W^{4+} elektrot potansiyelleri arasındaki küçük fark ve elektronik özellikleri ile kromojenik malzemeler arasında önemli bir yere sahiptir. Geçirgen WO_3 tek kristallerinin veya sarı-yeşil tozun indirgenmesi ile mavi renklenme göstermektedir. Renk merkezleri genellikle W^{5+} türleri üzerinde yerleşmiş olan fazla elektronlara atfedilmektedir. O boşlukları da, elektron fazlalıklarını azaltacak şekilde renk merkezleri olarak önerilmektedir. WO_3 için

renklenme; elektrokromizm [123, 124], fotokromizm [125] ve termokromizm [126] olmak üzere değişik yollarla ortaya çıkmaktadır. Tüm bu olayların ortak mekanizması, W'in yük durumlarının değişimine dayanmaktadır. WO₃ filmler tüm özelliklerinin önünde esas olarak elektrokromik özellikleri ile öne çıkmakta olup en yaygın olarak çalışılan inorganik katodik elektrokromik malzemedir. Çoğu renklenme teorileri bu malzeme üzerinden geliştirilmiştir [251, EK D-1]. Elektrokromizm, amorf veya tünelli bir yapıya sahip malzemelerde, elektronlara eşlik eden M⁺ (M=Li, Na, H, K....) iyonlarının yapıya birlikte girerek W⁶⁺ türlerinin indirgemesi ile şeffaf halden (WO₃ (şeffaf) + xM⁺ + xe ↔ M_xWO₃ (mavi)) mavi renge dönüşmesi (W bronzlarının oluşması) ile açıklanabilmektedir. Amorf ve kristal filmlerin elektrokromik özelliklerine bağlı optik modülasyonları farklılık göstermektedir. Amorf filmler görünür bölgede transmittans değişimi gösterirken, kristal filmlerde IR bölgede reflektans modülasyonu öne çıkmaktadır [127, 128]. Susuz filmlerin dışında, WO₃·2H₂O, WO₃·H₂O, WO₃·0.5H₂O ve WO₃·0.33H₂O gibi çeşitli W hidratların daha çok ilgi çektiği bilinmektedir. Bu yapılarda Şekil 1.2.4.1'de gösterildiği gibi bir su ara-tabakası, komşu tabakalar arasına girerek, bu tabakalar arası mesafeyi artırmak yoluyla Li difüzyonunu kolaylaştırdığı belirlenmiş [129-134] dolayısıyla tabakalı bir yapıyla Li kinetiklerinde iyileşmeye neden oldukları rapor edilmiştir [130].



Şekil 1.2.4.1 Kristal ve hidrat WO₃ için filmlerde lithasyon durumları.

WO₃ filmler üzerine yapılan çalışmaların çoğu yüksek iyon kinetikleri nedeniyle amorf ve hatta gözenekli filmler üzerine yoğunlaşmıştır [135, 136]. Fakat bu filmlerin zayıf yapısal ve kimyasal dayanıklılığa sahip olması kristal filmlere kıyasla daha az kararlı olmalarına neden olmaktadır. Daha kararlı davranış sergileyen kristal filmlerin düşük

renklenme/şeffaflaşma hızları nedeniyle, geniş aktif yüzey alanına sahip nano WO₃ filmler üzerine çalışmalar yoğunlaşmaktadır [137-139].

1.3 Hipotez

Erbiyum, özellikle optik iletişim alanında sahip olduğu potansiyelden dolayı dikkat çekmektedir. İnternet gibi bilgi dağıtım sistemlerinin gelişimi yüksek veri iletim hızlarının talebine neden olmuştur. Şimdilerde veri hızları, silika fiberlerin kullanımı ile sınırlı olup ışığın frekansı ile orantılı olarak iletilen veri miktarı arttırılabilmektedir. Cam fiberler, yüksek kırma indisli bir çekirdek ve etrafında sarılı daha düşük kırma indisli bir giydirme içeren yapılar olup, optik dalgakılavuzu gibi ışığın fiber çekirdekte iç yansımalarla hapsolmesine ve optik sinyallerin uzak mesafelere iletimine izin vermektedir. Uzak mesafe veri iletimi ayrıca yüksek geçirgenlik gerektirmektedir. Cam fiberlerin en uygun iletim bölgesindeki dalgaboyu 1.5µm civarında ortaya çıkmakta ve modern fiberler km başına %5 kadar düşük kayıplar sergilemektedir. Yine de, uzak mesafelere yeterli şiddeti elde tutabilmek için sinyalin belirli aralıklarla yükseltilmesi gerekmektedir. Bu da Er katkılı fiber yükselticiler ile yapılmaktadır. Fiber optik ağları; lazerler, modülatörler, çoklu kanallar, ayırıcılar, yükselticiler ve detektörler gibi cam fiberlerle bağlantılı birçok optik eleman içerdiğinden sistemin boyut ve maliyetindeki istenilen düşüş bütünleşmiş optiğin gelişimine bağlıdır. Bu devrelerde, ışık farklı optik bileşenlere düzlemsel dalgakılavuzları ile yönlendirilmektedir. Dalgakılavuzları, kompakt optik devrelerin üretimine izin veren litografik tekniklerle yüksek kırma indisli bir film tabakası şeklinde üretilebilmektedir. SiO₂ düşük maliyeti ve yüzey kalitesinden dolayı bütünleşmiş optik devreleri için ideal bir taşıyıcı olduğundan, SiO₂ elektroniğinin fonksiyonelliği de kullanılarak 1.5µm'de çalışan optoelektronik bütünleşmiş devrelerin yapılması istenmektedir. Bu yapılar için hibrit ve monolitik entegrasyon olarak bilinen iki yaklaşım bulunmaktadır. Hibrit yaklaşımı, III-V grubu optik olarak aktif yarıiletkenlerin, SiO₂ taşıyıcı üzerine büyütülmesini içermektedir. Monolitik entegrasyon ise dalgakılavuzlarının, Er gibi optik olarak aktif elementlerle katılanmasını içermektedir. Bir katıda genellikle 3+ düzeyine ulaşılabilen Er, [Xe]4f¹¹ konfigürasyonu ile tam dolmamış 4f kabuğuna sahip olduğundan, Er³⁺ iyonları ilk uyarılmış düzeyleri ⁴I_{13/2}'den taban durumları ⁴I_{15/2}'e bir intra 4f geçişi göstermektedir. Bu geçiş tam 1.54µm'de (standart optik telekomünikasyon dalgaboyu) ortaya

çıkıldığından, optik yükselticiler ve lazerler için Er katkılı malzemelerin incelenmesi çok önemli olmaktadır. Er katkılı fiber ve dalgakılavuzu yükselticiler iletişim teknolojisinde devrim yaratmış olup telekomünikasyon sistemlerinin çoğu bu aygıtlara dayanmaktadır. Küçük aygıtlar üzerinde farklı optik fonksiyonların birleştirilmesi daha kompakt bir optik yükseltici gerektirip, bu yükselticilerin gelişiminde en büyük engel konsantrasyon sorunudur. Yüksek konsantrasyonlarda, dönüştürme süreçleri gibi istenmeyen etkilerin ortaya çıktığı belirlenmiştir (EK-A.5). Sonuç olarak “konsantrasyon sorunu” ele alınıp iyi adapte edilmiş konak malzemelerin seçilmesi, incelenmesi ve geliştirilmesi çok kritiktir [141-149]. Bu nedenle tez kapsamında incelenen oksitlere Er katkılanması üzerine çalışılmıştır.

2.1 Sol Üretimi

2.1.1 Er³⁺ Katkılı/Katkısız CeO₂ Sol Sentezi

2.1.1.1 CeO₂ SOL A

6ml seryum(IV)2-metoksietoksit, (Cerium(IV)2-methoxyethoxide, 18-20% 2-methoxyethanol, C₁₂H₂₈CeO₈, M_A=440.47g/mol) oda sıcaklığında 20ml 1-bütanol (1-butanol anhydrous, 99.8%, CH₃(CH₂)₃OH, M_A=74.12g/mol) içerisinde çözülmüştür. Turuncu ve berrak bir görünüme sahip olan sol oda sıcaklığında, manyetik karıştırıcı ile 1 saat karıştırılmıştır. Sol A'nın ağzı kapalı cam bir beherde aylarca bozulmadan kalabildiği gözlemlenmiştir.

2.1.1.2 CeO₂ SOL B

Sol B, Sol A ve erbiyum(III)nitrat pentahidrat (%99.9, Er(NO₃)₃·5H₂O, M_A=443.35g/mol) kullanılarak elde edilmiştir. Erbiyum(III)nitrat pentahidrat, sol D içerisinde 0.01M olacak şekilde eklenmiştir. Bu çözelti, oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 1 gün süre ile karıştırılarak homojen bir sol haline getirilmiştir. Solün, erbiyum(III)nitrat pentahidratın kendi renginden gelen, çok hafif bir pembe renk kattığı gözlenmiştir. Sol B'nin de ağzı kapalı cam bir beherde haftalarca bozulmadan kaldığı fakat sol A kadar dayanıklı olmadığı bir süre (>1 ay) sonra bulanıklaşarak bozulduğu gözlemlenmiştir.

2.1.1.3 CeO₂ SOL C

Seryum klorid(III)heptahidrat (%99.9, CeCl₃·7H₂O, M_A=372.58g/mol) 0.18M olacak şekilde oda sıcaklığında saf etanol (absolute ethanol, CH₃CH₂OH, M_A=46.07g/mol) içerisinde çözülmüştür. Renksiz ve berrak bir görünüme sahip olan sole, seryum klorid(III)heptahidratın etanol içerisinde daha iyi çözünmesine yardımcı olan ve sol sabitleyici olarak bilinen sitrik asit monohidrat (%99, C₆H₈O₇·H₂O, M_A=210.14g/mol) eklenmiştir. Sol C için sitrik asit monohidratın çözeltideki molar oranı üzerine farklı çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmada C solü için bu oran 1:0.5 olarak belirlenmiştir. Bu sol oda sıcaklığında, manyetik karıştırıcı ile 1 saat karıştırılmıştır. Sol C'nin ağzı kapalı cam bir beherde aylarca bozulmadan kalabildiği gözlemlenmiştir.

2.1.1.4 CeO₂ SOL D

Sol D, Sol C ve erbiyum(III)nitrat pentahidrat kullanılarak elde edilmiştir. Erbiyum(III)nitrat pentahidrat, sol C içerisine 0.01 M olacak şekilde eklenmiştir ve oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözülmüştür. Kısa sürede homojen ve şeffaf bir görüntüye sahip olan solün, erbiyum(III)nitrat pentahidratın kendi renginden gelen, çok hafif bir pembe renk aldığı gözlenmiştir. Sol D'nin de ağzı kapalı cam bir beherde sol C gibi aylarca bozulmadan kalabildiği belirlenmiştir. Bu serinin sol A ve B'ye kıyasla daha dayanıklı olduğu görülmüştür.

2.1.2 Er³⁺ Katkılı/Katkısız TiO₂ Sol Sentezi

2.1.2.1 TiO₂ SOL A

Titanyum(IV)isopropoksit (%99.7, Titanium(IV)tetraisopropoxide, Ti[OCH(CH₃)₂]₄, M_A=284.22g/mol), 9.3ml alınarak oda sıcaklığında 27ml izopropanole (Isopropyl Alcohol, (CH₃)₂CHOH, M_A=60.10g/mol) eklenmiştir. Manyetik karıştırıcıda yaklaşık 1 saat karıştırılan solün renksiz, şeffaf ve homojen olduğu gözlenmiştir. Bu çözeltiliye 10.3ml asetik asit (Acetic Acid 100% Puriss Glacial, CH₃CO₂H, M_A=60.05g/mol) eklenerek, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerinde 55-70°C aralığında yaklaşık yarım saat işlem görmüştür. Sonrasında sıcaklık yükseltılarak (yaklaşık 135°C civarında), solüsyonun beyaz katı bir çökelti haline dönüşmesi sağlanmıştır. Bu katı maddeye, 90ml metanol (Methanol,

CH₃OH, M_A=32.04g/mol) eklenerek oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 3-4 saat karıştırılmıştır. Aytaşı görünümünde, homojen bir sol olduğu gözlenmiştir. Sol A'nın ağzı kapalı cam bir beherde aylarca bozulmadan kalabildiği belirlenmiştir. Yaklaşık 1 yıl sonunda beyaz çökeltiler oluşturarak bozulduğu gözlenmiştir.

2.1.2.2 TiO₂ SOL B

Sol B, Sol A ve erbiyum(III)nitrat pentahidrat kullanılarak elde edilmiştir. Erbiyum(III)nitrat pentahidrat, sol A içerisine 0.01M olacak şekilde eklenmiştir. Bu çözelti oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 1 gün süre ile karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Solün, erbiyum(III)nitrat pentahidratın kendi renginden gelen, çok hafif bir pembe renk aldığı gözlenmiştir. Sol B'nin de ağzı kapalı cam bir beherde haftalarca bozulmadan kaldığı fakat sol A kadar dayanıklı olmadığı belirlenmiştir.

2.1.2.3 TiO₂ SOL C

Titanyum(IV)izopropoksit 14.5ml alınarak, oda sıcaklığında 100ml etanole eklenmiştir. Bu karışıma, 1.35ml hidroklorik asit (Hydrochloric acid %37, HCl, M_A=36.46g/mol) ilave edilerek, oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 4 saat karıştırılmıştır. Berrak homojen ve çok hafif bir sarı renk içeren solün ağzı kapalı cam bir beherde aylarca bozulmadan kalabildiği, A solüne kıyasla daha da dayanıklı olduğu belirlenmiştir.

2.1.2.4 TiO₂ SOL D

Titanyum(IV)butoksit (Titanium(IV) butoxide, 97% Ti(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₄, M_A=340.32g/mol), 1.7ml alınarak, oda sıcaklığında 30ml etanole eklenmiştir. Bu sole, 0.45ml asetik asit eklenmiştir. Manyetik karıştırıcıda yaklaşık 1 saat daha karıştırılan solün sarımtırak, şeffaf ve homojen olduğu gözlenmiştir. Bu solün de ağzı kapalı cam bir beherde haftalarca bozulmadan kalabildiği fakat A ve C sollarına kıyasla daha az dayanıklı olduğu belirlenmiştir.

2.1.2.5 TiO₂ SOL E

Sol E, Sol D ve erbiyum(III)nitrat pentahidrat kullanılarak elde edilmiştir. Erbiyum(III)nitrat pentahidrat, sol D içerisine 0.01M olacak şekilde eklenmiştir. Bu çözelti

oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 1 gün süre ile karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Solün, erbiyum(III)nitrat pentahidratın kendi renginden gelen, çok hafif bir pembe renk aldığı gözlenmiştir. Bu solün ağzı kapalı cam bir beherde günlerce bozulmadan kalabildiği fakat D solüne kıyasla daha az dayanıklı olduğu belirlenmiştir.

2.1.3 Er³⁺ Katkılı/Katkısız V₂O₅ Sol Sentezi

2.1.3.1 V₂O₅ SOL A

10.2ml vanadyum oksitriisopropoksit (OV(OCH(CH₃)₂)₃, Vanadium(V)oxytriisopropoxide, M_A=244.20g/mol) ile 40ml izopropil alkol (Isopropyl Alcohol, (CH₃)₂CHOH, M_A=60.10g/mol) oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 2 saat süre ile karıştırılmıştır. Bu karışıma 1ml asetik asit (Acetic Acid 100% Puriss Glacial, CH₃CO₂H, M_A=60.05g/mol) eklenerek, 24 saat daha karıştırılmıştır. Berrak, sarı-turuncu ve homojen bir sol elde edilmiştir. Sol A'nın ağzı kapalı cam bir beherde aylarca bozulmadan kalabildiği bir süre sonra yeşil renge dönerek bulanıklaştığı fakat jelleşmenin (ya da katılaşmanın) gerçekleşmediği gözlemlenmiştir.

2.1.3.2 V₂O₅ SOL B

Sol B, Sol A ve erbiyum(III)nitrat pentahidrat kullanılarak elde edilmiştir. Erbiyum(III)nitrat pentahidrat, sol A içerisine 0.01M olacak şekilde eklenmiştir. Sol oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 1 gün süre ile karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Solün, erbiyum(III)nitrat pentahidratın kendi renginden gelen katkı ile çok hafif bir turuncuya dönük yeşil renk aldığı gözlenmiştir. Sol B'nin de ağzı kapalı cam bir beherde sadece birkaç gün kaldığı hızlı bir şekilde bulanıklaşarak, bozulduğu görülmüştür. Bu durumun çözüldüğüdeki Er katkısı molar konsantrasyonuna bağlı olarak yüksek konsantrasyonlarda daha kısa sürede bozulmanın gerçekleştiği belirlenmiştir.

2.1.3.3 V₂O₅ SOL C

Sol A içerisine (yukarıda anlatılan ölçekte) 8 damla trietilamin ($\geq 99\%$, Triethylamine, (C₂H₅)₃N, M_A=101.19g/mol) eklenmiştir. Bu karışım filtrelenerek, sol C elde edilmiştir. Bu solün, sol A'ya göre daha az berrak bir görünüme sahip olduğu görülmüştür. Sol C'nin ağzı

kapalı cam bir beherde aylarca bozulmadan kalabildiği, fakat benzer şekilde bir süre sonra bulanıklaşmaya başladığı gözlenmiştir.

2.1.3.4 V₂O₅ SOL D

0.5g vanadyum pentoksit (%99.9, Vanadium(V)oxide, V₂O₅, M_A=181.88g/mol) içerisine oda sıcaklığında 30ml %30 hidrojen peroksit (30 wt% in H₂O, Hydrogen peroxide solution, H₂O₂, M_A=34.01g/mol) eklenmiştir. Karışım ile köpürmeye başlayan sol, ekzotermik bir reaksiyon oluşturduğundan, su banyosunda oda sıcaklığına soğutularak yaklaşık yarım saat karıştırılmaya devam edilmiştir. Bu süreçte şeffaf kırmızıya dönük turuncu renkte olan sol, 60-70°C aralığında su banyosuna alınmıştır. Sol ilk olarak şiddetli bir köpürme gösterip koyulaşmıştır. Sonrasında tamamen berraklaşarak kırmızıya dönük turuncu rengini almıştır. Sıcaklık artırılarak 70-80°C aralığında karıştırılmaya devam edilen sol, bulanıklaşarak, pütür pütür olmuştur. Karıştırılmaya devam edilen sol, yaklaşık 20dk sonra tamamen çözünerek koyu kahverengi (kırmızimsı), viskoz bir hal almıştır. 50°C'de 1 saat karıştırılmıştır. Bu sol istenilen kıvama gelmesi için saf su ile seyreltilerek sol D elde edilmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarımızda farklı miktarlarda su oranları kullanılarak üretilen filmler incelenmiştir. Bu çalışmada sol D için 15ml saf su eklenerek çözelti manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 1 saat daha karıştırılmıştır. Sol D'nin de ağzı kapalı cam bir beherde aylarca bozulmadan kaldığı fakat sol A kadar dayanıklı olmadığı ve zamanla buharlaşarak daha kolay jelleştiği/bozulduğu belirlenmiştir. Solüsyon Erbiyum(III)nitrat pentahidrat ile karıştırıldığında çökme gerçekleşmiş ve homojen bir sol elde edilememiştir. Kısacası bu sole Er katkısı yapılamamıştır.

2.1.4 Er³⁺ Katkılı/Katkısız WO₃ Sol Sentezi

2.1.4.1 WO₃ SOL A

13g W metali (%99.90, Tungsten powder, 12µm, W, M_A=183.84g/mol), 80ml %30 hidrojen peroksit ve 8ml saf su karışımına eklenmiştir. Bu karışım sonucu ortaya çıkan reaksiyon ekzotermik olduğundan, karışım buz banyosunda (0-5°C) 24 saat süre ile bekletilmiştir. Solüsyonun yüksek oranda berrak olduğu fakat dibe çökmüş gri renkte

görünen, çözünmemiş W metalleri içerdiği görülmüştür. Sol, çözünmeyen W metalini elimine etmek için kâğıt filtre kullanılarak iki kez filtrelenmiştir. Grimsi renkte olan sole, 80ml asetik asit eklenerek, manyetik karıştırıcıda Ar gazı altında yaklaşık 60C°'de 2 gün süre ile karıştırılmıştır. Bu süre sonunda grimsi berrak sol sarı opak bir hale dönüşmüştür. Bu sol 45°C'de 1 saat süre ile refluks edilmiştir. Bu işlemin sonunda tam olarak kurumamış olan çökelti vakum altında kurutulmuştur. Kurutma işlemi sonunda sarı opak sol, yumurta sarısı tonuna yakın bir katı şekline dönüşmüştür. Bu katının renginin solün oluşmasında önemli olduğu, rengin soluk sarı hatta beyaza dönük olmasının solün oluşmasında soruna yol açtığı deneyimlenmiştir. Bu elde edilen toz, etanol içerisinde; oran 1g toza 30ml olacak şekilde karıştırılarak oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımı ile çözünmüştür. 1 gün süren karıştırma işlemi sonunda, homojen, yarı geçirgen ve canlı sarı renkte olduğu gözlemlenen, sol A elde edilmiştir. Bu solün geçen zamanla daha da berraklaştığı, 1 hafta sonunda ideal hale geldiği gözlemlenmiştir. Sol A'nın ağzı kapalı cam bir beherde aylarca bozulmadan kalabildiği görülmüştür. Fakat solün hava ile temasının, kısa zamanda jelleşip katılaşmasına neden olduğu da gözlemlenmiştir.

2.1.4.2 WO₃ SOL B

Sol B, Sol A ve erbiyum(III)nitrat pentahidrat kullanılarak elde edilmiştir. Erbiyum(III)nitrat pentahidrat, sol A içerisine 0.01M olacak şekilde eklenmiştir. Bu çözelti oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 1 gün süre ile karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Solün, erbiyum(III)nitrat pentahidratın kendi renginden gelen, çok hafif bir pembe renk alarak daha turuncumsu bir renge dönüştüğü gözlenmiştir. Sol B'nin de ağzı kapalı cam bir beherde haftalarca bozulmadan kaldığı ve sol A'dan daha çabuk bozulduğu gözlemlenmiştir.

2.1.4.3 WO₃ SOL C

Sol C, Sol A ve oksalik asit dihidrat (%≥99, OAD, Oxalic acid dihydrate, C₂H₂O₄·2H₂O, M_A=126.07g/mol) kullanılarak elde edilmiştir. Okzalik asit dihidrat, sol A içerisine, 100ml sole 1g olacak şekilde eklenerek, oda sıcaklığında bir gün süre ile karıştırılmıştır. Homojen, yarı geçirgen ve canlı sarı renkte olduğu gözlemlenen, sol C elde edilmiştir. Bu

solün de giderek daha da berraklaştığı fakat başlangıçta A solüne göre daha berrak bir yapıda olduğu gözlemlenmiştir. Sol C'nin ağzı kapalı cam bir beherde aylarca bozulmadan kalabildiği belirlenmiştir. Fakat solün hava ile temasının, jelleşip bozulmasına neden olduğu da gözlemlenmiştir.

2.1.4.4 WO₃ SOL D

10g tungsten hegzaklorid ($\geq 99.9\%$, Tungsten(VI)chloride, WCl_6 , $M_A=396.56g/mol$), 100ml etanol içerisine eklenerek, argon gazı geçirilen kapalı bir sistemde karıştırılmıştır. Başlangıçta kahverengi (bulanık demli çay) olan sol, turuncu ve sonrasında sarımtırak bir renge dönüşmüştür. Bir süre sonra yeşil mavi renge dönüşüp, son olarak da koyu mavi rengini almıştır. Bu sol kapalı sistemde manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 6 saat karıştırıldıktan sonra ısı işlem uygulanarak, yaklaşık $50^\circ C$ 'de bir gün süre ile bekletilmiştir. Bu sol ağzı kapalı bir şişede argon ortamından alınmıştır. İkinci günün sonunda sol $85^\circ C$ 'de ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Sıcaklık ile birlikte, solün koyu lacivert bir renge döndüğü ve zamanla lacivert kısmın çöktüğü gözlenmiştir. Zamanla üst kısımda berrak renksiz bir sol oluştuğu görülmüştür. Karışım (SRP 25, $0.45\mu m$ filtre ile) filtrelenerek, şeffaf bir sol elde edilmiştir. Bu solün oldukça berrak ve çok hafif bir mavi renk taşıdığı ve ağzı kapalı cam bir beherde aylarca bozulmadan kalabildiği belirlenmiştir. Solün zamanla içerisinde beyaz katılar oluşarak bozulduğu gözlemlenmiştir.

2.2 Taşıyıcıların Temizlenmesi ve Film Üretimi

Film üretiminde, sodali cam, Corning cam, indiyum katkılı kalay oksit kaplı ($9-15 \text{ ohm cm}^{-2}$) ve flor katkılı kalay oksit kaplı iletken ($7-13 \text{ ohm cm}^{-2}$) cam taşıyıcı olarak kullanılmıştır. Taşıyıcılar kaplama işlemi öncesinde ilk olarak deterjanlı su ile yıkanmıştır. Ardından ultrasonik banyo içerisinde yaklaşık $30^\circ C$ 'de 5'er dakika süreyle sırasıyla aseton, izopropil alkol ve saf su kullanılarak temizlenmiştir. Daldırarak kaplama aygıtı ile oda sıcaklığında sabit 100mm/dk daldırma hızı ile tek kat olacak şekilde üretilmiştir. Sol jel ve daldırarak kaplama yöntemi ile ilgili bilgi EK B-1 ve 2'de verilmiştir.



Şekil 2.2.1 İnce film üretim sistemi.

Kaplanan filmler öncelikle oda sıcaklığında tamamen kurumaya bırakılmıştır. Son olarak fırında, kullanılan solün cinsine göre belirlenen sıcaklıklarda “ön kurutma” ve ardından farklı sıcaklıklarda “tavlama” işlemleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.2.1). Diğer yandan üretilen tüm soler temizlenmiş bir cam üzerinde hava ortamında kurutulmuş toz numuneler elde edilmiştir. Bu örnekler EK B-3’te anlatılan TG-DTA deneylerinde kullanılmış ve numuneye özgü ısıl işlem için sıcaklıklar genellikle bu analiz sonuçlarına göre seçilmeye çalışılmıştır.

CeO₂ tabanlı tüm filmler oda sıcaklığında SLG, Corning ve FTO kaplı cam taşıyıcılar üzerine 100mm/dk daldırma hızı ile üretilmiştir. Tüm filmler 100°C’de hava ortamında 30dk kurutulmuştur. Ardından filmlere hava ortamında 250, 350 ve 450°C’de 1 saat süre ile ısıl işlem uygulanmıştır. Tüm filmler homojen, çatlaksız ve taşıyıcıya iyi tutunmuş bir yapı sergilemiştir. Sol A ve sol B ile üretilen filmler daha mat ve oldukça ince bir görünüme sahipken sol C’nin daha kalın ve parlak bir yüzeyi olduğu gözlenmiştir. Tüm filmler renksiz ve geçirgen olarak elde edilmiştir. Fakat sol D’nin, FTO cam üzerinde homojen ve iyi tutunmuş bir görüntü sergilerken, SLG cam üzerine tam olarak tutunmadığı gözlenmiştir. Sol D ile SLG cam üzerine üretilen örneklerin benek benek

beyaz kümeleşmeler gösterdiği görülmüştür. Bu nedenle bu filmler üzerine yapılan ölçümler FTO kaplı cam taşıyıcılar üzerinden değerlendirilmiştir.

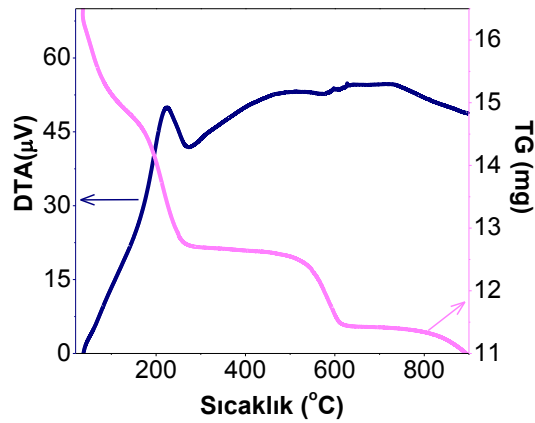
TiO₂ tabanlı tüm filmler SLG, Corning ve ITO kaplı cam taşıyıcılar üzerine oda sıcaklığında 100mm/dk daldırma hızı ile üretilmiştir. Ardından 65°C'de hava ortamında 15dk kurutulmuştur. Bu kurutma dışında filmlere 150, 250 ve 350°C'de yarım saat süre ile ısıtım işlem uygulanmıştır. Sonuçta üretilen tüm filmlerin, taşıyıcıya iyi bir şekilde tutunmuş, homojen, çatlaksız ve renksiz-geçirgen olduğu gözlenmiştir. Filmlerin yüzeylerinin parlak ve homojen olduğu Er katkısının gözle görülür bir etki ortaya çıkarmadığı düşünülmüştür.

V₂O₅ tabanlı tüm filmler SLG, Corning ve ITO kaplı cam taşıyıcılar üzerine oda sıcaklığında 100mm/dk daldırma hızı ile üretilmiştir. Ardından 65°C'de hava ortamında 15dk kurutulmuştur. Bu kurutma dışında filmlere hava ortamında 150, 250 ve 350°C'de yarım saat süre ile ısıtım işlem uygulanmıştır. Sonuçta üretilen filmlerin, taşıyıcıya iyi bir şekilde tutunmuş, homojen, çatlaksız ve renksiz-geçirgen olduğu gözlenmiştir. Bununla beraber tüm filmlerin çizilmeye oldukça meyilli olduğu gözlenmiştir. Sol A tabanlı filmlerin yeşile dönük sarı renkte daha parlak ve homojen görüldüğü ve çizilmelere karşı daha dayanıklı olduğu belirlenmiştir. Sol B ile üretilen filmlerin ise daha yeşile dönük renkte olduğu ve biraz daha mat bir görünümde olup benzer şekilde oldukça homojen bir yapı sergilediği gözlenmiştir. Sol D tabanlı filmlerin ise daha sarıya yakın yeşil de içeren bir renkte olduğu, sol A'ya kıyasla daha ince olmasına rağmen çok daha kolay çizildiği belirlenmiştir.

WO₃ tabanlı tüm filmler SLG, Corning ve ITO kaplı cam taşıyıcılar üzerine oda sıcaklığında 100mm/dk daldırma hızı ile üretilmiştir. Ardından 45°C'de hava ortamında 15dk kurutulmuştur. Bu kurutma dışında filmlere hava ortamında 60, 120 ve 150°C'de yarım saat süre ile ısıtım işlem uygulanmıştır. Daha yüksek sıcaklıklarda sol A'nın kristal-tozlaşarak taşıyıcıdan döküldüğü gözlenmiştir. Bu nedenle bu tez kapsamında daha düşük ısıtım işlem uygulanan serinin sonuçları verilmiştir. Sonuçta üretilen tüm filmlerin, taşıyıcıya iyi bir şekilde tutunmuş, homojen, çatlaksız ve renksiz-geçirgen oldukları gözlenmiştir. Sol A, B ve C'nin daha homojen ve oldukça parlak bir yüzeye sahip olduğu görülmüştür. Sol D'nin ise daha mat olduğu fakat daha önceki deneyimlerimize (aynı prekürsörler kullanılarak üretilen) kıyasla bu uzun süreli üretim sonunda çok daha homojen bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir.

3.1 CeO₂ Filmlerin Analiz Sonuçları**3.1.1 Sol A****3.1.1.1 TG-DTA Analizleri**

Film üretimi öncesinde hazırlanan sollar uygun şartlar altında kurutularak toz haline getirilmiştir. TG-DTA ölçümleri 20-900°C aralığında statik hava ortamında, seramik potalar kullanılarak 5°C/dk hızla yapılmıştır. Şekil 3.1.1.1.1'de CeO₂ Sol A toz örneklerinden elde edilen TG-DTA eğrisi verilmiştir. Şekil 3.1.1.1.1'deki TG eğrisinde en az üç farklı bölge ve bu kütle kayıplarına karşılık DTA eğrisinde ekzotermik ve endotermik pikler ortaya çıkmıştır.

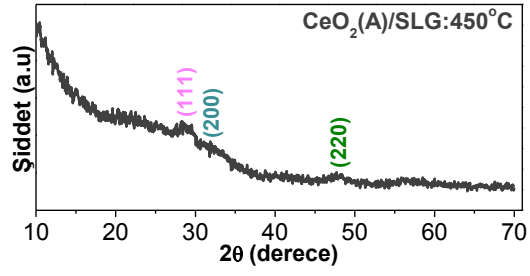


Şekil 3.1.1.1.1 CeO₂ Sol A için TG-DTA eğrisi.

60°C civarında endotermik zayıf bir değişime karşılık gelen, 10.7%'lik kütle kaybı (20-136°C aralığında) DTA eğrisinde net bir endoterme karşılık gelmese de, yapıda var olan fiziksel ve/veya kimyasal olarak soğurulmuş suyun yapıyı terk etmesine işaret ettiği düşünülmüştür [150]. Bu değişimi takip eden, 260°C civarlarına kadar görülmekte olan %12.4'lük ikinci kütle kaybına ise DTA eğrisinde yaklaşık 224°C'de merkezlenmiş olan net bir ekzotermik pikin eşlik ettiği belirlenmiştir. Bu bölge, yapıda var olan organik türlerin yanmasına ve kimyasal olarak bağlı suyun yapıyı terk etmesine yorumlanmıştır [151]. 260-525°C aralığında ise kütle kaybının %2 kadar düşük olduğu ve DTA eğrisinde 518°C'de merkezlendiği düşünülen, geniş bir ekzoterme karşılık gelen bölge belirlenmiştir. Bu bölgenin yapının amorf fazdan kristalleşmeye geçmeye başladığı bölge olarak kabul edilebileceği düşünülmüştür [152]. Ardından 525-621°C aralığında bir diğer belirgin kütle kaybı ortaya çıkmıştır. %8'lik bu kütle kaybı, DTA eğrisinde 597°C'de konumlanmış belirsiz bir ekzotermik pik ile kendini göstermiştir. Bu ekzotermik pikin de, kütle kaybına karşılık geldiğinden dolayı herhangi bir faz değişimi olmadan yapıdaki geri kalan organik türlerin yanmasına işaret ettiği düşünülmüştür. Bu noktadan sonra 770°C'e kadar sadece %0.6'lık bir kütle kaybı olup, DTA eğrisinde merkezi net olmayan bir ekzoterme karşılık gelmiştir. Bu nedenle bu bölgenin tam olarak CeO₂ kristal faz geçişine karşılık geldiği düşünülmüştür [153-154]. Son olarak 770°C'den sonra devam eden kütle kaybının ve DTA eğrisinde görülen endotermin, malzemenin yanmasına karşılık gelebileceği düşünülmüştür.

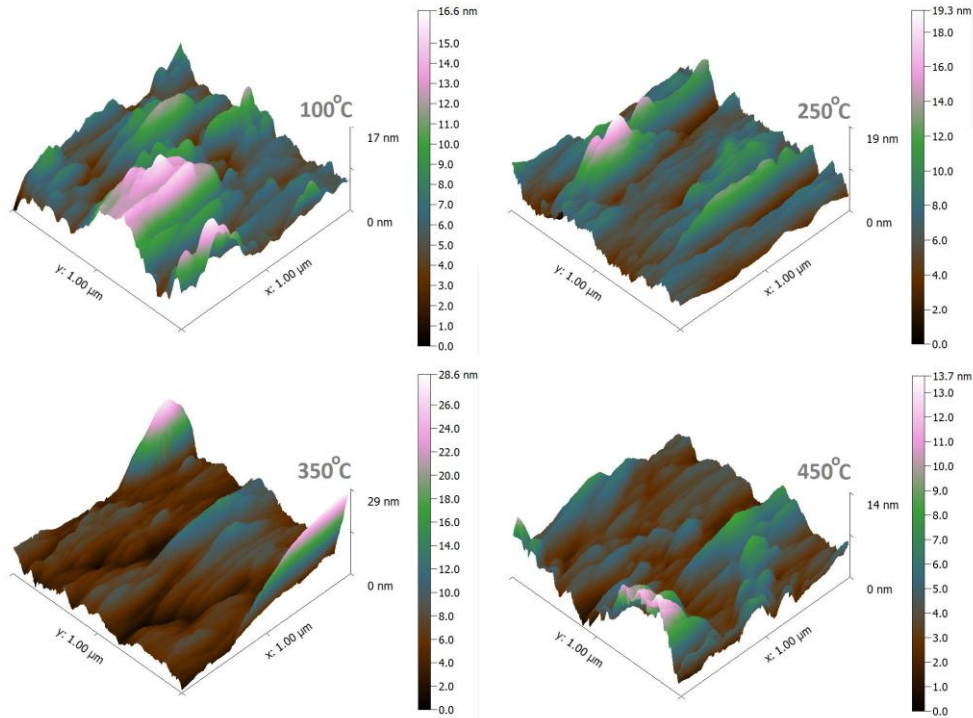
3.1.1.2 XRD, AFM ve Kalınlık Ölçümleri

Mekanik profilometre ile film kalınlıkları (nm), artan tavlama sıcaklığı ile düşüş göstererek; Corning, SLG ve FTO taşıyıcılar üzerine sırasıyla, "48-20", "88-44" ve "73-27" aralığında bulunmuştur. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen ve en yüksek sıcaklıkta tavlanan CeO₂ Sol A tabanlı filme ait, 5-70° aralığında XRD analizleri Şekil 3.1.1.2.1'de verilmiştir. XRD ve AFM ölçümleri ile ilgili ayrıntılı bilgi EK E-2 ve 3'te verilmiştir.



Şekil 3.1.1.2.1 CeO₂ Sol A filmlerin XRD analizleri.

28.65°'de (111), 32.09°'de (200) ve 47.69°'de (220) düzlemlerine karşılık gelen piklerin izlerinin belirdiği düşünülmüştür. Bu piklerin CeO₂'in FCC kübik fazına karşılık geldiği bilinmektedir [155-162]. Fakat piklerin net olmadığı ve kristallik derecesinin en yüksek tavlama sıcaklığı için bile düşük olduğu görülmüştür [163]. Bu nedenle genel olarak tüm filmlerin amorf olarak tanımlanabileceği düşünülmüştür. Benzer bir desen, küresel parçacıklardan oluştuğu belirtilen, nanokristallerle ilgili yapılan bir çalışmada görülmüştür [164]. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen

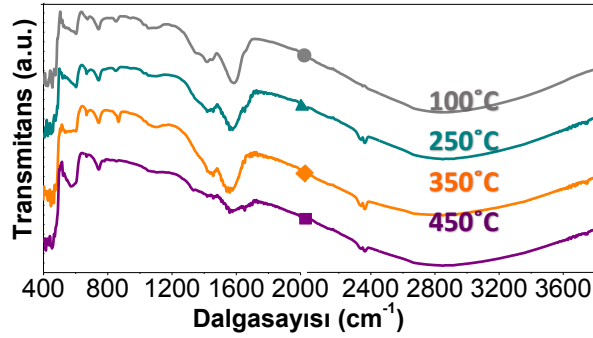


Şekil 3.1.1.2.2 CeO₂ Sol A filmlerin AFM görüntüleri.

filmlerin AFM görüntüleri Şekil 3.1.1.2.2'de verilmiştir. Yüzey pürüzlülüğü tavlama sıcaklığı ile doğru orantılı olarak artış göstermiş, 350°C'de maksimum değerlere ulaşmış, 450°C'de düşüş göstermiştir.

3.1.1.3 FTIR Analizleri

Filmlerin $400-3800\text{cm}^{-1}$ aralığında FTIR ölçümlerine ait geçirgenlik spektrumlarından belirlenen pikler karşı geldikleri olası durumlar ile Çizelge 3.1.1.3.1’de verilmiştir. FTIR ölçümleri ile ilgili ayrıntılı bilgi EK E-1’de verilmiştir. Şekil 3.1.1.3.1’de sadece FTO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin FTIR analizleri verilmiştir. CeO_2 filmler için, “●”: 100°C , “▲”: 250°C , “◆”: 350°C ve “■” 450°C ’de tavllanmış filmleri temsil etmektedir.



Şekil 3.1.1.3.1 FTO taşıyıcılar üzerine CeO_2 Sol A filmlerin FTIR analizleri.

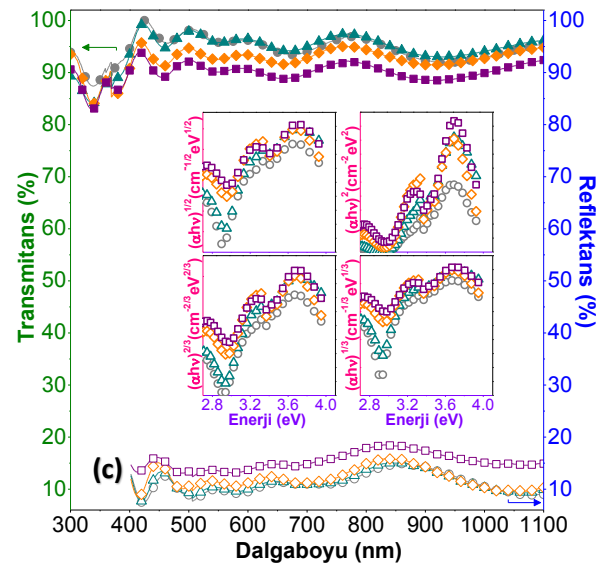
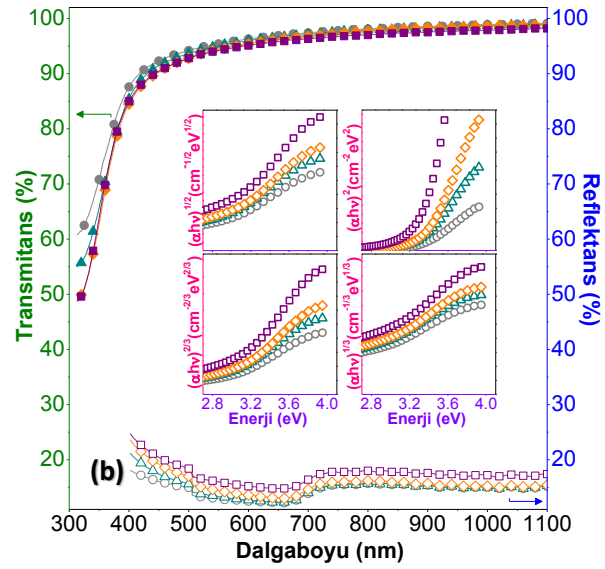
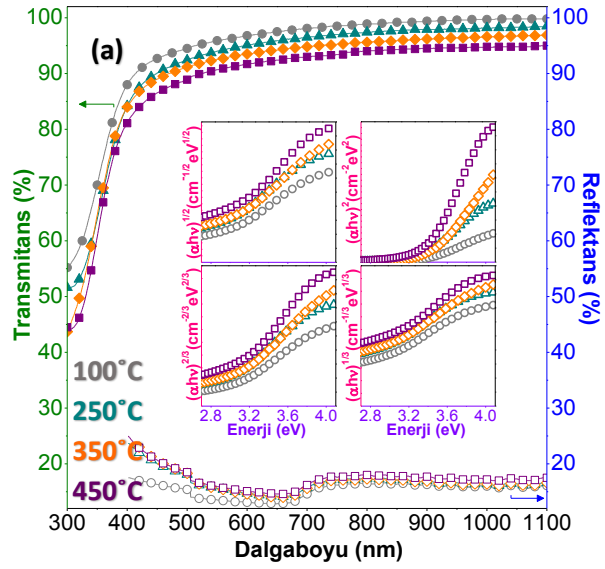
Tüm örneklerde $408-599\text{cm}^{-1}$ aralığında Ce-O simetrik gerilmeleri ve $604-676\text{cm}^{-1}$ aralığında Ce-O, Ce-O-Ce titreşimleri belirlenmiştir. $743-867\text{cm}^{-1}$ bölgesinde Ce-O-C gerilimlerine ve $902-939\text{cm}^{-1}$ aralığında Ce-O titreşimlerine ait izler görülmüştür. $1021-1054$ ve $1410-1430\text{cm}^{-1}$ aralığında Ce=O terminal gerilmeleri belirlenmiştir. Bunların dışında, $1567-1583\text{cm}^{-1}$ bölgesinde asimetrik COO gerilmeleri, 1607cm^{-1} ’de su ya da C=O ile ilgili soğurmalar bulunmuştur. $2136-2964\text{cm}^{-1}$ aralığında ise CO_2 , N-H ve C-H titreşimlerine ait soğurmalar bulunduğu düşünülmektedir. Son bölgede ise $3008-3192\text{cm}^{-1}$ civarında Ce’a bağlı OH gruplarının ve sonrasında ise tüm O-H yani hidroksil gruplarına ait titreşimlerin var olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 3.1.1.3.1 CeO₂ Sol A filmler için FTIR analizlerine karşılık olası durumlar.

| soğurma [cm ⁻¹] | | | titreşim modu / ilgili bağ |
|-----------------------------|--------------------------|-----------|---|
| SLG | Corning | FTO | |
| 408-456 | 429-421 | 417-456 | $\delta_s(\text{Ce-O})^{[38, 150, 165-170]}$ |
| 518-519 | 527-532 | 526-599 | |
| - | 671-676 | 604-671 | $\text{Ce-O/Ce-O-Ce}^{[17-173]}$ |
| 767-772 | 786-789 | 743 | $\delta(\text{Ce-O-C})^{[170, 174]}$ |
| - | - | 848-867 | |
| 902-906 | 920-925 | 939 | $\text{Ce-O}^{[178]}$ |
| - | 1026-1021 | 1054-1049 | $\text{Ce=O}^{[38, 165]}$ |
| 1352-1362 | 1399-1375 | 1342-1327 | $\text{CeO}_2^{[154, 177]}$ |
| 1410-1430 | - | 1418-1423 | $\text{Ce=O}^{[38, 165]}$ |
| 1583-1578 | 1567-1581 | 1587-1567 | $\delta_a(-\text{COO}-)^{[179]}$ |
| - | - | 1667 | $\text{H}_2\text{O}^{[150, 175, 176]}$ $\text{C=O}^{[170, 180]}$ |
| - | 2136-2137, 2220-2211 | 2148 | $\text{CO}^{[182]}$ |
| 2330-2336 | 2329-2333 | 2349-2330 | $\text{N-H}^{[181]}$, $\text{CO}_2^{[183]}$ |
| 2363 | 2369-2364 | 2368-2364 | $\text{CO}_2^{[154, 178]}$ |
| 2694 | 2697 | - | $\text{C-H}^{[184, 185]}$ |
| 2848-2784 | 2780-2789 | | |
| 2852, 2920 | 2851,2920- 2921, 2964 | 2852-2862 | $\text{C-H}^{[170,178]}$ $\delta_s(\text{C-CH}_2)^{[173]}$ |
| 3182 | 3008-3013, 3184-3192 | - | $\text{Ce-OH}^{[150]}$, $\nu(\text{OH})$, $\delta(\text{OH})^{[154, 174, 178]}$ |
| 3359, 3386 | 3358-3363, 3389-3394 | - | $\nu(\text{OH})$, $\delta(\text{OH})^{[154, 174, 178]}$ |
| 3748-3744 | 3752-3754 | 3748 | $\delta(\text{OH})^{[181]}$ |

3.1.1.4 UV-Vis Spektrofotometri Analizleri

Filmlerin optik transmittans ve reflektans ölçümleri 300-1100nm aralığında alınmıştır. Transmittans ve film kalınlıkları kullanılarak çizilen Tauc eğrileri Şekil 3.1.1.4.1'de transmittans ve reflektans spektrumları içerisinde gösterilmiştir. İnce filmlerin optik özellikleri, UV-Vis spektrofotometre ve Tauc eğrilerinden bant aralığı hesabı ile ilgili ayrıntılı bilgi EK C-1 ve 2'de verilmiştir. Taşıyıcıdan bağımsız olarak filmlerin görünür bölgede %85'in üzerinde geçirgenlik gösterdiği, tavlama sıcaklığı ile geçirgenliğin azaldığı ve reflektansın yükseldiği belirlenmiştir.



Şekil 3.1.1.4.1 (a) Corning (b) SLG (c) FTO taşıyıcılar üzerine CeO₂ Sol A filmlerin transmittans ve reflektans spektrumları içerisinde Tauc eğrileri.

Özellikle SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin, 300-350nm aralığında artan tavlama sıcaklığı ile kıvılcık kayma gösteren keskin soğurma kenarlarına sahip oldukları görülmüştür. Corning cam taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin daha benzer desenlere sahip oldukları ve soğurma kenarlarındaki kıvılcık kaymanın tavllanmış filmler arasında çok benzer olduğu belirlenmiştir. FTO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin ise geçirgenliklerinin daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bununla beraber FTO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin soğurma kenarları çok net elde edilemediğinden optik bant aralıkları sadece SLG ve Corning cam taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin Tauc eğrilerinden hesaplanmıştır. Bu yöntemle elde edilen optik bant aralıkları Çizelge 3.1.1.4.1’de verilmiştir (“T” tavlama sıcaklığını göstermektedir).

Çizelge 3.1.1.4.1 CeO₂ Sol A filmlerin optik bant aralıkları.

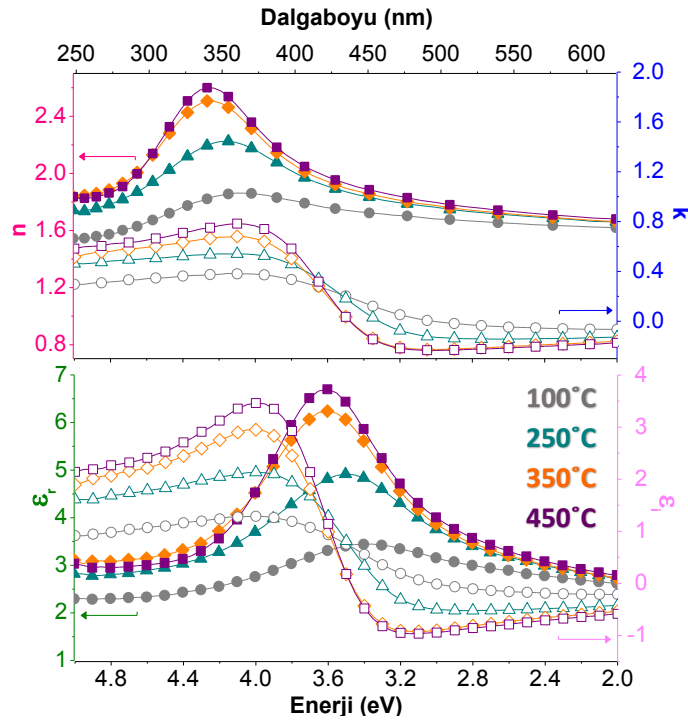
| CeO ₂ A Film | | E _g (eV) | | | |
|-------------------------|-------|---------------------|---------------|--------------|----------------|
| Taşıyıcı | T(°C) | indirekt izinli | direkt izinli | direkt yasak | indirekt yasak |
| Adi Cam (SLG) | 100 | 2.55 | 3.30 | 2.75 | 2.13 |
| | 250 | 2.53 | 3.31 | 2.79 | 2.17 |
| | 350 | 2.66 | 3.34 | 2.85 | 2.29 |
| | 450 | 2.68 | 3.40 | 2.86 | 2.33 |
| Corning Cam | 100 | 2.66 | 3.34 | 2.87 | 2.25 |
| | 250 | 2.64 | 3.30 | 2.77 | 2.13 |
| | 350 | 2.73 | 3.44 | 2.88 | 2.18 |
| | 450 | 2.70 | 3.40 | 2.91 | 2.17 |

Corning taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için “2.66-2.73”, “3.34-3.44”, “2.87-2.91” ve “2.13-2.25” aralığında bulunmuştur. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için; “2.55-2.68”, “3.30-3.40”, “2.75-2.86” ve “2.13-2.33” aralığında bulunmuştur. Bu değerler CeO₂ filmler için çalışmalarda rapor edilen değerlerle uyum içerisindedir [156, 163, 166, 186-195]. Literatür incelendiğinde CeO₂ filmler için bant aralığı değerlerinin üretim tekniğine bağlı olarak değişim gösterdiği, sol jel yöntemi ile üretilen filmlerin fiziksel buhar biriktirme yöntemlerine kıyasla daha düşük değerlere sahip olduğu da söylenebilmektedir [186]. Literatürde direkt ve indirekt geçişler sergileyebildiği bilinen CeO₂’in bant aralığı 2.5-3.3 eV aralığında olup direkt bant aralığı, indirekte göre 0.5eV civarında yüksek olduğu hesaplanmıştır [191]. Ce⁴⁺, CeO₂’yi

oluştururken Ce^{3+} 'un Ce_2O_3 oluşumuna neden olduğu bilinmektedir. Ce^{3+} miktarına bağlı olarak CeO_2 'in stokiyometrisinin bozulduğu ve bir miktar Ce_2O_3 'in yapı içinde oluşabildiği dolayısıyla da bant aralığının düştüğü rapor edilmiştir. Diğer yandan kristal yapıdaki CeO_2 'in nanokristal yapıdaki CeO_2 'e kıyasla daha yüksek bant aralığına sahip olduğuna dair çalışmalar da rapor edilmiştir. Bu durum nanoyapıda kuantum boyut etkilerinden dolayı oluşacak olan daha yüksek yerelleşmiş durumlara dolayısıyla beklenen bant genişlemesine ters düşmektedir [191].

3.1.1.5 Elipsometri Analizleri

SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin elipsometri ölçümleri, 2-5eV aralığında, 55° geliş açısı ile alınmıştır. Elipsometri ölçümleri ile ilgili ayrıntılı bilgi EK C-3'te verilmiştir. Şekil 3.1.1.5.1'de "n", "k" ve " ϵ (reel ve imajiner)" değerlerinin dalgaboyu ve enerji ile değişim grafikleri gösterilmiştir. Şekil 3.1.1.5.1'de " \bullet (n, ϵ_r), \circ (k, ϵ_i)": $100^\circ C$ 'de kurutulmuş, " $\blacktriangle, \triangle$ ": $250^\circ C$, " \blacklozenge, \lozenge ": $350^\circ C$ ve " \blacksquare, \square " $450^\circ C$ 'de tavllanmış filmleri göstermektedir.



Şekil 3.1.1.5.1 CeO_2 Sol A filmlerin elipsometri ölçümleri.

Filmlerin $550nm$ 'de kırma indisi ve sönüm katsayısı değerleri Çizelge 3.1.1.5.1'de verilmiştir. Filmlerin kırma indisi değerlerinin beklenildiği gibi artan tavlama sıcaklığı ile

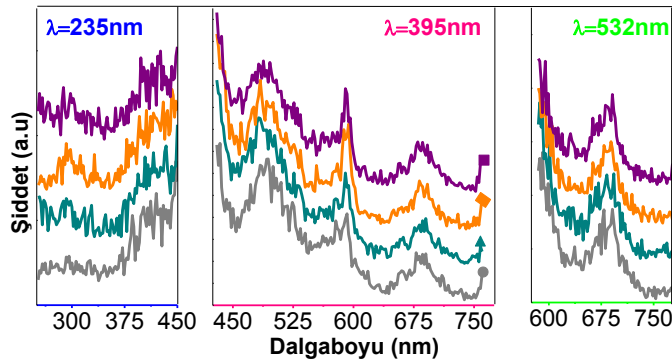
yükseldiği belirlenmiştir. Bununla beraber bu değerler literatüre kıyasla daha düşük bulunmuştur. Bu durumun filmlerin amorf yapısı, düşük kalınlık ve yoğunluğundan kaynaklandığı düşünülmektedir [196]. Dielektrik fonksiyonunun reel ve imajiner kısımları da (550nm’de) tavlama sıcaklığı ile artış göstermiştir. Reel kısmın 3.2-3.6eV aralığında pik yaptığı bu tepenin tavlama sıcaklığı ile yüksek enerjilere kaydığı görülmüştür.

Çizelge 3.1.1.5.1 CeO₂ Sol A filmlerin 550nm’de n, k ve ε değerleri.

| T(°C) | 100 | 250 | 350 | 450 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|
| n | 1.65 | 1.71 | 1.71 | 1.73 |
| k | -0.06 | -0.14 | -0.18 | -0.19 |
| ε _r | 2.72 | 2.89 | 2.90 | 2.96 |
| ε _i | -0.20 | -0.47 | -0.61 | -0.66 |

3.1.1.6 Fotolüminesans Analizleri

SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin UV-Vis bölgede fotolüminesans (emisyon) ölçümleri; 235nm, 395nm ve 532nm dalgaboylarında üç farklı eksitasyon kaynağı kullanılarak sırasıyla “250-460”, “430-760” ve “580-850” (nm) aralığında alınmıştır. Fotolüminesans ölçümleri ile ilgili ayrıntılı bilgi EK C-4’de verilmiştir. Şekil 3.1.1.6.1’de görüldüğü gibi 235nm (5.28eV) uyarım altında tüm filmlerde 280-290nm (4.43-4.28eV) aralığında tavlama sıcaklığı ile artan şiddete sahip bir pik görülmektedir. Bunun hemen yanında 325-350nm (3.82-3.54eV) aralığında, ardından 415-420nm (2.99-2.95eV) aralığında ve 450nm (2.76eV) civarında omuzu görülen pikler bulunmuştur. 395nm (3.14eV) uyarıma karşılık, 484-494nm (2.56-2.51eV), 590nm (2.10eV), 680-685nm (1.82-1.81eV) ve 760nm (1.63eV)’de omuzu görülen pikler belirlenmiştir.

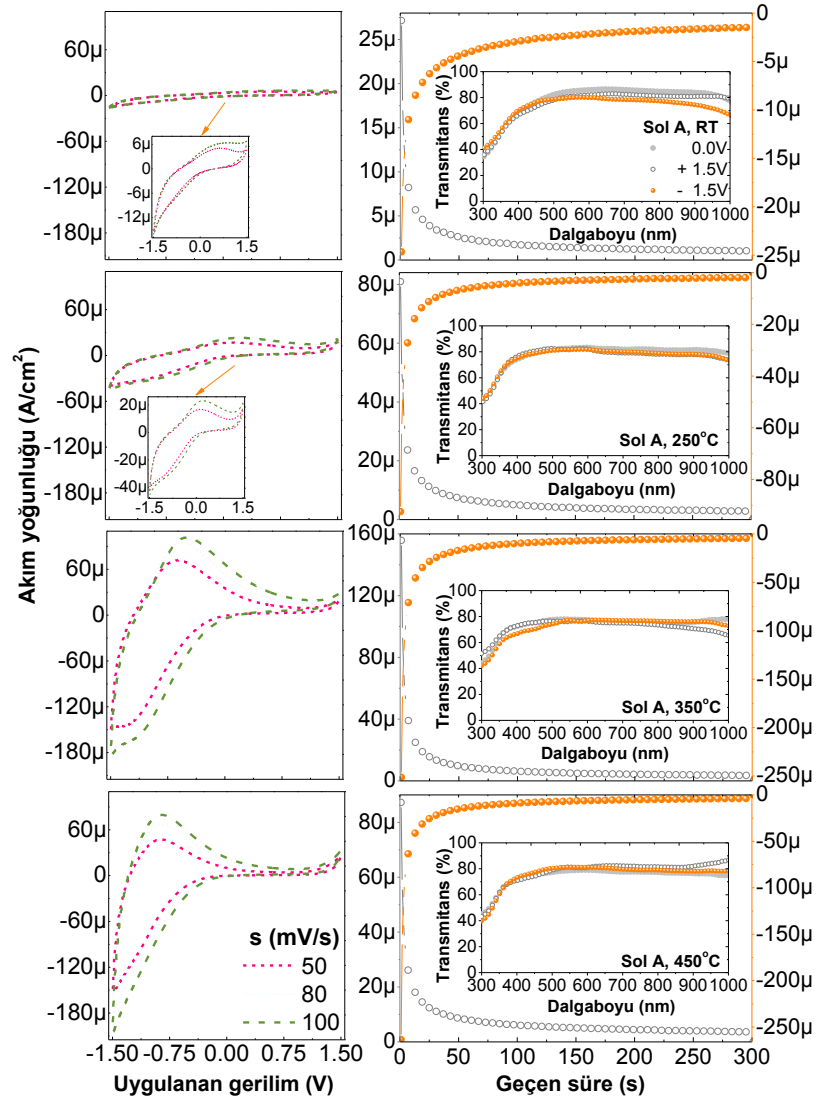


Şekil 3.1.1.6.1 CeO₂ Sol A filmlerin fotolüminesans ölçümleri.

532nm (2.33eV)'de uyarımda ise benzer şekilde 590nm civarında görülen pikin omuzu ve 680-685nm'deki pik gözlemlenmiştir. Literatürde CeO₂ filmler için belirlenen pik konumlarına yakın değerlerdir. 420nm (2.95eV)'de görülen pik literatürde Ce³⁺ miktarına dolayısı ile oksijen eksikliğine bağlı kusurlara [197] bağlanmış olduğu ya da Ce_{4f} bandından değerlik bandına yük geçişlerine ait olduğuna dair yapılmış yorumlar bulunmaktadır [198]. Başka bir çalışmada ise 400-500nm bölgesindeki pikler Ce_{4f} bandı ile O_{2p} bandı arası kusurlar arası hiplamalara atfedilmiştir [173, 199, 200]. Özellikle 400nm civarındaki pikin 5d'den 4f veya 4f'den değerlik bandına geçişlere karşılık olabileceğini rapor eden çalışmalar bulunmaktadır [169].

3.1.1.7 Elektrokimyasal Ölçümler

FTO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin çevrimsel voltametri ve kronoamperometri eğrileri Şekil 3.1.1.7.1'de verilmiştir. Tüm ölçümler üç elektrot sistemi kullanılarak 1M lityum perklorat/propilen karbonat elektrolit içerisinde yapılmıştır. Savaş elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak gümüş tel kullanılmıştır. Çevrimsel voltametri ve kronoamperometri ile ilgili ayrıntılı bilgi EK D-2'de verilmiştir. ÇV ölçümleri, ±1.5V aralığında; 50, 80 ve 100 mV/s tarama hızlarında alınmıştır. CA ölçümleri ise 300s süre ile filmlere ±1.5V gerilim uygulanarak elde edilmiştir. Bu ölçümlere bağlı olarak Li giriş/çıkış durumlarında eş zamanlı olarak fiber optik geçirgenlik ölçümleri alınmıştır. ÇV eğrileri incelendiğinde filmlere uygulanan ısı işlemin yapıyı değiştirdiği net bir şekilde gözlenmiştir. Uygulanan potansiyel negatif değerlere giderken, Ce⁴⁺→Ce³⁺ redüksiyon süreci ve Li interkalasyonu gerçekleşerek katodik akım ortaya çıkmıştır [251]. Katodik pikler net olarak var olmamakla birlikte 250 ve 350°C tavlama sıcaklıklarında kendini göstermeye başladığı görülmüştür. Anodik akımlar ise Li deinterkalasyonu ile oluşmuştur. Voltamogramlarda ilk göze çarpan, tavlama sıcaklığı ile negatif potansiyellere doğru kayma gösteren anodik piklerinin varlığı olmuştur. ÇV ölçümlerinden Versa studio yazılımı kullanılarak filmlere katodik ve anodik yük miktarları belirlenmiştir. Bu değerler ile elde edilen tarama hızına bağlı yük yoğunluğu ve akım yoğunluğu grafikleri Şekil 3.1.1.7.2'de verilmiştir.



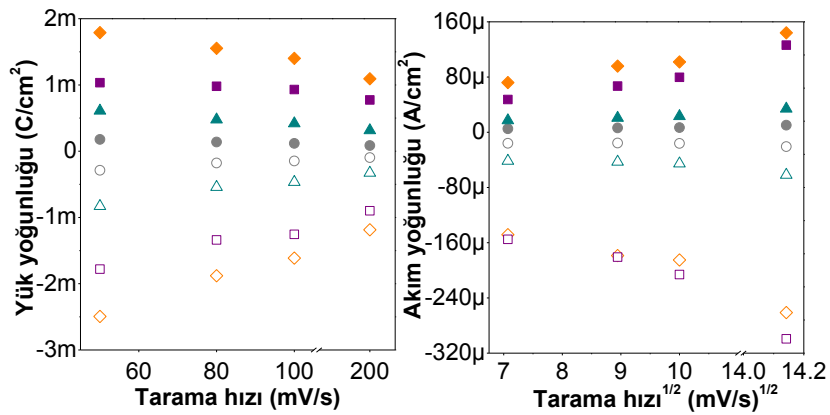
Şekil 3.1.1.7.1 CeO₂ Sol A filmlerin çevrimsel voltametri ve kronoamperometri eğrileri ile eş zamanlı geçirgenlik ölçümleri.

Filmler sıcaklıktan bağımsız olarak kendi içlerinde incelendiğinde, beklenildiği gibi tarama hızı ile orantılı olarak voltamogramlar genişlemiştir. Anodik ve katodik pik akımları ile bu piklere karşılık gelen voltaj değerleri Çizelge 3.1.1.7.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1.1.7.1 CeO₂ Sol A filmlerin iyon giriş/çıkışına bağlı parametreleri.

| T (°C) | s (mV/s) | V(mV) | | J (µA/cm ²) | | Q (mC/cm ²) | | | D _{Li} 10 ⁻¹⁵ (cm ² /s) | | ΔT (%) |
|-----------|-------------|----------------|-----------------|-------------------------|-----------------|-------------------------|-----------------|--------------------------------|---|----------------|-----------|
| | | V _a | -V _k | J _a | -J _k | Q _a | -Q _k | Q _a :Q _k | D _a | D _k | |
| 100 | 50 | 673 | 1500 | 5.12 | 16.0 | 0.18 | 0.28 | 0.64 | 0.22 | 0.10 | 4.76 |
| | 80 | 844 | | 6.26 | 15.5 | 0.14 | 0.18 | 0.78 | | | |
| | 100 | 808 | | 6.48 | 16.2 | 0.12 | 0.15 | 0.80 | | | |
| 250 | 50 | 87.8 | | 16.9 | 39.8 | 0.61 | 0.82 | 0.74 | 0.26 | 1.03 | 2.54 |
| | 80 | 211 | | 20.7 | 42.8 | 0.48 | 0.54 | 0.89 | | | |
| | 100 | 223 | | 23.2 | 45.4 | 0.42 | 0.47 | 0.89 | | | |
| 350 | 50 | -626 | | 72.0 | 148.4 | 1.79 | 2.49 | 0.72 | 1.81 | 9.93 | 2.59 |
| | 80 | -567 | | 95.9 | 178.7 | 1.55 | 1.88 | 0.83 | | | |
| | 100 | -504 | | 101.9 | 185.0 | 1.40 | 1.61 | 0.87 | | | |
| 450 | 50 | -852 | | 47.4 | 155.1 | 1.03 | 1.78 | 0.58 | 1.79 | 6.04 | 1.19 |
| | 80 | -861 | | 66.9 | 180.8 | 0.98 | 1.34 | 0.73 | | | |
| | 100 | -852 | | 79.6 | 206.1 | 0.93 | 1.25 | 0.74 | | | |

Ayrıca anodik ve katodik Li difüzyon katsayıları EK D-2’de ayrıntılı olarak anlatılan Randles-Sevcik bağıntısı “ $i_p=0.4463[AnF(nF/RT)^{1/2}](D_i)^{1/2}v^{1/2}c_i$ ” ile hesaplanmıştır. T=300K olduğu kabul edilerek, akım yoğunluğu ifadesi kullanıldığında, bağıntı “ $J_p=2.69 \cdot 10^5 n^{3/2} D_{Li}^{1/2} v^{1/2} c_i$ ” şekline dönüşmektedir. CeO₂ için n=1 ve 1M LiClO₄/PC elektrolit için $c_i=10^{-3}$ mol/cm³ olarak, Şekil 3.2.1.7.2’de verilen tarama hızının karekökünün fonksiyonu olarak akım yoğunluğu grafiklerinin eğimleri ile ortalama Li difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Tüm bu parametreler de Çizelge 3.1.1.7.1 içerisinde gösterilmiştir.



Şekil 3.1.1.7.2 CeO₂ Sol A filmlerin tarama hızına bağlı yük ve akım yoğunluğu grafikleri.

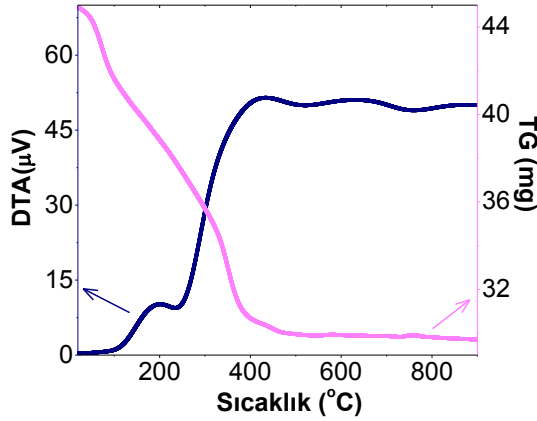
Çizelge 3.1.1.7.1'den görüldüğü gibi en yüksek iyon depolama kapasitesi ve Li difüzyon katsayısı, 350°C'de ısıtılmış ve uygulanan filmler için elde edilmiştir. İyon depolama kapasitesinin, aktif giriş alanlarının sayısına, gözenekliliğe, kalınlığa ve kristal boyutuna bağlılık gösterdiği bilinmektedir. Yapılan çalışmalar kalın ve düşük kristalliteye sahip filmlerin daha yüksek iyon depolama kapasitesine sahip olduğu göstermiştir [201-202]. Diğer yandan kalınlığın belli bir kritik değere kadar olumlu etkisi olsa da bir noktadan sonra düşen elektriksel iletkenlikten dolayı iyon depolama kapasitesinde düşüşe neden olduğunu gösteren çalışmalar da bulunmaktadır [203, 251].

Çizelge 3.1.1.7.1'den görüldüğü gibi Li difüzyon katsayıları $10^{-15} \text{cm}^2/\text{s}$ mertebesinde ve en yüksek değerler 350°C'de tavlanan filmlere ait bulunmuştur. Diğer yandan filmlerin CA grafikleri Li interkalasyon ve deinterkalasyon süreçlerinin ne kadar sürede tamamlandığının anlaşılması açısından önemlidir. Şekil 3.1.1.7.1'de sağ tarafta filmlerin CA eğrileri ve eş zamanlı optik geçirgenlik ölçümleri verilmiştir. Çizelge 3.1.1.7.1'de 550nm'de optik geçirgenlik farkı yüzdeleri verilmiştir. Beklenildiği gibi tüm filmlerde optik geçirgenlik (bu eğrilerde önemli olan geçirgenlik değişimi olması nedeni ile ölçüm film + taşıyıcı + şeffaf elektrolit üzerinden alınmıştır) değişimi görünür bölgede sabit bulunmuştur. Bu durum pasif iyon depolayıcı olarak kullanım alanına sahip filmlerde istenen/beklenen bir özelliktir. Geçirgenlik farkının gözle fark edilemeyecek kadar düşük olması ve Li interkalasyon/deinterkalasyon süreçlerinin hızlı olması istenilen bir özelliktir. CA eğrileri incelendiğinde ÇV'lerden hesaplanan difüzyon katsayılarını doğrulayacak şekilde interkalasyon/deinterkalasyon kinetiklerinin sadece kurutulan filmlerde daha zayıf olduğu en iyi performansın ise 350°C'de tavlanan filmlere ait olduğu görülmüştür. Diğer filmlere kıyasla daha iyi değerler sergileyen 350°C'de tavllanmış filmlerin, yüzey pürüzlülüğünün ve tane boyutlarının maksimum olduğunu gösteren AFM sonuçları ile uyumlu bulunmuştur.

3.1.2 Sol B

3.1.2.1 TG-DTA Analizleri

Şekil 3.1.2.1.1'de CeO₂ Sol B toz örneklerinden elde edilen TG-DTA eğrisi verilmiştir. TG eğrisinde en az üç farklı bölge ve DTA eğrisinde ise endotermik ve ekzotermik pikler ortaya çıkmıştır.

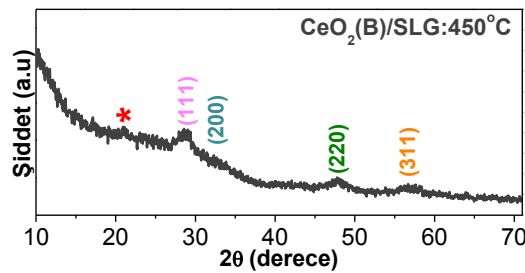


Şekil 3.1.2.1.1 CeO₂ Sol B (Er katkı) için TG-DTA eğrisi.

TG eğrisindeki ilk bölge 20-100°C ve 100-316°C aralığında iki bölge gibi de alınabilir şekilde sırasıyla, 7.3%'lük ve %14.5'lik kütle kayıpları göstermiştir. Bununla birlikte ile DTA eğrisinde 74°C civarında zayıf endotermik bir etki ve 239°C civarında daha güçlü bir endotermik pik belirlemiştir. Bu bölge veya bölgelerin yapıda var olan zayıf bağlı fiziksel suyun ve ardından kimyasal olarak bağlı suyun yapıyı terk etmesine işaret ettiği düşünülmüştür. 316-514°C aralığında ikinci bölgede ise, %12.4'lük bir kütle kaybı ve buna karşılık DTA eğrisinde yaklaşık 434°C'de merkezlenen geniş ekzotermik ilk tepesi ortaya çıkmıştır. Bu ekzotermik pikin, yapıdaki organik türlerin yanmasına karşılık geldiği düşünülmüştür. Bu bölgenin bitiminden 761°C'e kadar neredeyse hiç kütle değişimi (<%0.06) olmadığı belirlenmiştir. Buna karşılık DTA eğrisinde yaklaşık 635°C'de merkezlenen geniş bir ekzoterm gözlenmiştir. Kütle kaybının yok denecek kadar az olması nedeniyle bu ekzoterm altında faz geçişinin başladığı düşünülmüştür. Ardından son bölgede yani 635°C'den sonra %0.7'lik küçük bir kütle kaybı ve hafif bir ekzotermik etki belirlemiştir. Dolayısı ile bu bölgenin kalan organik türlerin yanmasına karşılık geldiği düşünülmüştür.

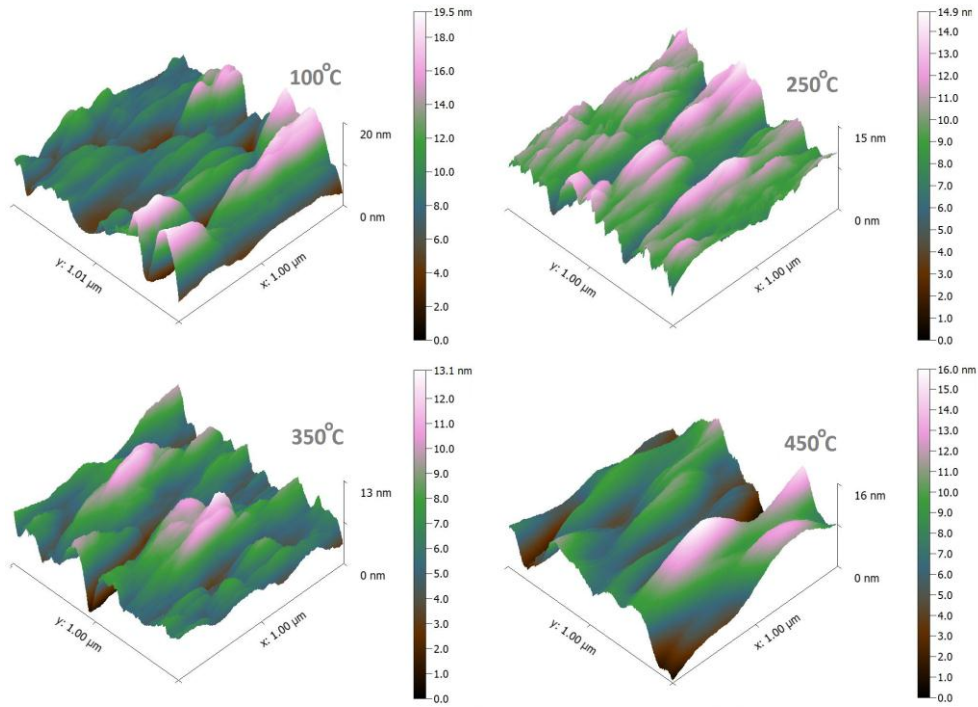
3.1.2.2 XRD, AFM ve Kalınlık Ölçümleri

Mekanik profilometre ile film kalınlıkları (nm), artan tavlama sıcaklığı ile düşüş göstererek; Corning, SLG ve FTO taşıyıcılar üzerine sırasıyla, “41-34”, “48-30” ve “60-36” aralığında bulunmuştur. Filmlerin kalınlıkları, saf filmlere kıyasla daha düşük olarak bulunmuştur. Bu durumun Er katkısından kaynaklandığı daha yüksek su oranına sahip olan B solü ile üretilen filmlerin ısıl işlem sonucu daha çok maddenin buharlaşması ile birlikte daha düşük kalınlıklara sahip oldukları düşünülmüştür. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen ve en yüksek sıcaklıkta tavlanan CeO₂ Sol B tabanlı filme ait, 5-70° aralığında XRD analizleri Şekil 3.1.2.2.1’de verilmiştir. 28.78°’de (111), 32.46°’de (200) ve 47.97°’de (220) düzlemlerine karşılık gelen pikler ortaya çıkmıştır. Ek olarak (311) düzlemine ait bir oluşum başlangıcı da görülmüştür. Bu piklerin CeO₂’in FCC kübik fazına karşılık geldiği belirlenmiştir. Ce ve Er’un lantanit serisinden olduğu bilinmektedir. Nadir toprak elementlerinin oksitlerinin düşük sıcaklıklarda bile oluşabildiği ve artan sıcaklıkla yönelimlerinin belirginleştiği görülmüştür. Bu durum yapının süregelen kristalleşme altında olduğuna işaret etmektedir. Nadir toprak elementlerinin oksitleri 3+ durumunda genellikle, Ia₃ uzay grubunda kübik C yapıda kristalleşmektedir. Fakat CeO₂’in florit yapıda kristalleştiği bilinmektedir. Bu yapı tetrahedral boşlukların oksijenlerle doldurulduğu metal atomlarının oluşturduğu sıkı paketli kübik bir yapı olarak ele alınabilmektedir. +3 ve +4 oksidasyon düzeylerindeki lantanit oksitler farklı kristal yapılara sahip olsalar da, düzlemler arası uzaklıkları oldukça yakın değerlerde kırınım pikleri sergilemektedir [91, 146, 204, 205].



Er katkılı B solü ile üretilen filmlerde A solünden farklı olarak yeni pikler bulunmamıştır. Fakat A solünden farklı olarak 20° civarlarında bir etkinin ortaya çıktığı görülmüştür. Er₂O₃ filmlerle ilgili bir çalışmada da bu bölgede bulunan bir pikin (211) düzlemine ait olduğu rapor edilmiştir [91]. Diğer yandan, beraber 28.8° civarlarındaki pikin lantanit

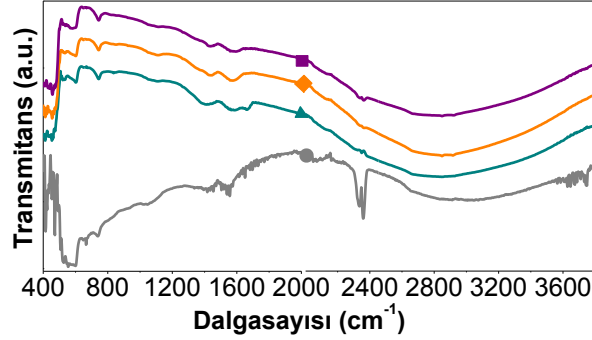
oksitlerin karakteristik piki olduğu not edilmelidir [206]. Bu durumun aynı malzeme ile katkı yapılan Er katkılı ZnO filmlerde de görülmüştür [207]. Bu çalışmada Er'un ZnO'in yapısının içerisine temeldeki kristal yapıyı bozmadan, Zn iyonları ile yer değiştirerek girdiği rapor edilmiştir. Diğer yandan B solünde piklerin hafif miktarda daha yüksek 2 θ değerlerine kaydığı belirlenmiştir. Buna benzer bir durum Er katkılı kristallerinde görülmüştür. Bu çalışmada Er'un burada Ce için olduğu gibi YOF₃ konak malzemesinin kristallerinden daha düşük iyonik yarıçapa sahip olduğu dolayısıyla Y (burada Ce) iyonları ile yer değiştirerek yapı içerisine girmesinden kaynaklandığı iddia edilmiştir [140]. Bir diğer çalışmada da aynı durum Eu iyonları ile katkılı CeO₂ için rapor edilmiştir [16]. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin AFM görüntüleri Şekil 3.1.2.2.2'de verilmiştir. Yüzey pürüzlülükleri A solüne benzer bulunmuştur. Ek olarak artan tavlama sıcaklığı ile düştüğü ve 450°C'de tekrar artış gösterdiği görülmüştür.



Şekil 3.1.2.2.2 CeO₂ Sol B filmlerin AFM görüntüleri.

3.1.2.3 FTIR Analizleri

FTIR spektrumlarından belirlenen pikler karşı geldikleri olası durumlar ile Çizelge 3.1.2.3.1'de ve FTO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin FTIR ölçümleri Şekil 3.1.2.3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1.2.3.1 FTO taşıyıcılar üzerine CeO₂ Sol B filmlerin FTIR analizleri.

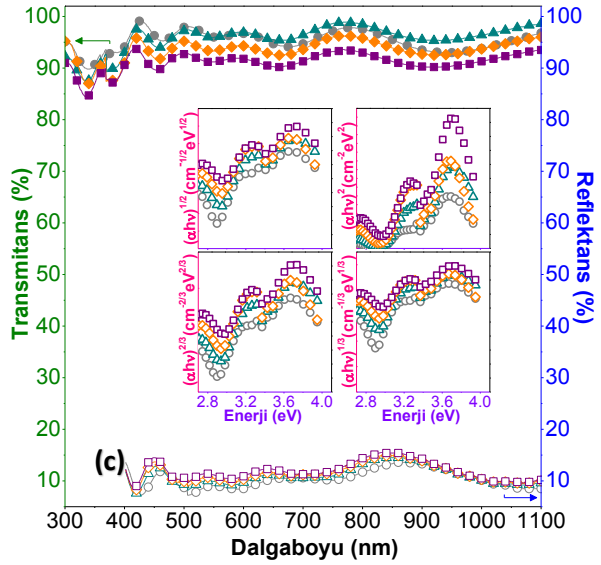
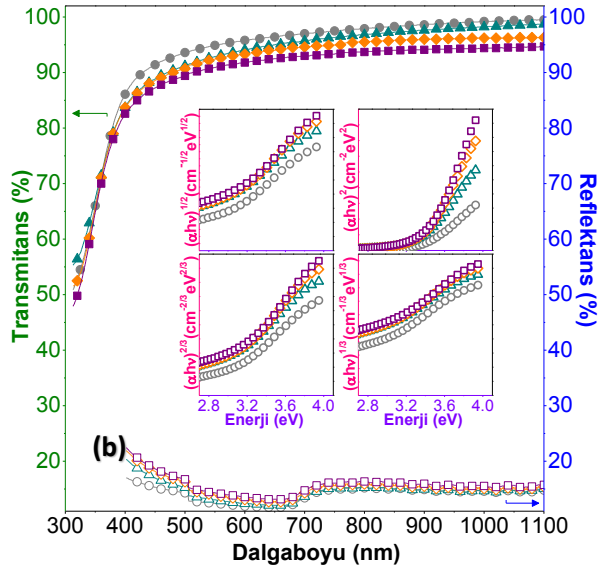
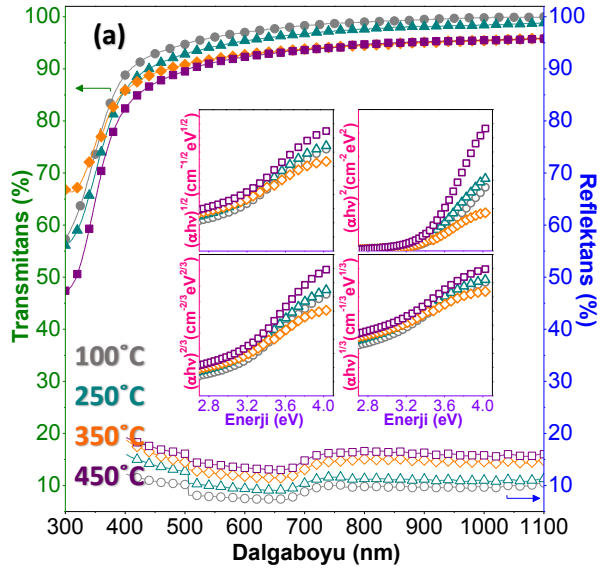
Sol A ile üretilen saf filmlere benzer şekilde tüm örneklerde 403-598cm⁻¹ aralığında Ce-O simetrik gerilmeleri ve 670-675cm⁻¹ aralığında Ce-O, Ce-O-Ce titreşimleri belirlenmiştir. 741-834cm⁻¹ bölgesinde Ce-O-C gerilmeleri ve 908-923cm⁻¹ aralığında sırasıyla Ce-O titreşimlerine ait izler görülmüştür. 1021-1117 ve 1408-1433cm⁻¹ aralığında Ce=O terminal gerilmeleri belirlenmiştir. Bunların dışında, 1554-1583cm⁻¹ bölgesinde asimetrik COO gerilmeleri, 1662 cm⁻¹'de su ya da C=O ile ilgili soğurmalar bulunurken, 2000-2935cm⁻¹ aralığında CO₂, N-H ve C-H titreşimlerine ait soğurmalar bulunduğu düşünülmektedir. Son bölgede ise 3183-3210cm⁻¹ civarında Ce'a bağlı OH gruplarının ve sonrasında ise tüm O-H yani hidroksil gruplarına ait titreşimlerin var olduğu ve tavlama sıcaklığı ile soğurmaların zayıfladığı belirlenmiştir. Ek olarak kullanılan Er katkı kaynağı su kristalleri içerdiğinden, su moleküllerine ait soğurmaların sadece kurutulan ve daha kalın olan FTO üzerine büyütülen filmlerde katkısız filmlere kıyasla çok daha baskın olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 3.1.2.3.1 CeO₂ Sol B tabanlı filmler için FTIR analizlerine karşılık olası durumlar.

| soğurma [cm ⁻¹] | | | titreşim modu / ilgili bağ |
|-----------------------------|-----------|-----------------|---|
| SLG | Corning | FTO | |
| 418-455 | 403-455 | 423-459 | $\delta_s(\text{Ce-O})^{[38, 150, 165-170]}$ |
| 521-524 | 532-539 | 520-598 | |
| - | 674-675 | 670 | |
| 761-763 | 788 | 741-743, 834 | $\delta(\text{Ce-O-C})^{[170, 174]}$ |
| 908-910 | 922-923 | - | $\text{Ce-O}^{[178]}$ |
| - | 1021-1023 | 1055-1117 | $\text{Ce=O}^{[38, 165]}$ |
| 1362-1365 | 1358-1377 | - | $\text{CeO}_2^{[154, 177]}$ |
| - | - | 1408-1433 | $\text{Ce=O}^{[38, 165]}$ |
| 1573-1576 | - | 1554-1583 | $\delta_a(-\text{COO}-)^{[179]}$ |
| - | - | 1662 | $\text{H}_2\text{O}^{[150, 175, 176]}$ $\text{C=O}^{[170, 180]}$ |
| - | - | 2000, 2144 | $\text{CO}^{[182]}$, $\text{N-H}^{[181]}$, $\text{CO}_2^{[183]}$ |
| 2335 | 2332-2333 | 2332-2336 | $\text{CO}_2^{[154, 178]}$ |
| 2360 | 2361 | 2361-2363 | |
| - | - | 2660-2663 | $\text{C-H}^{[184, 185]}$ |
| 2848-2852 | 2850 | 2851 | $\text{C-H}^{[170, 178]}$ $\delta_s(\text{C-CH}_2)^{[173]}$ |
| 2920-2923 | 2922-2926 | 2920-2935 | |
| 3183 | 3195-3205 | 3210 | $\text{Ce-OH}^{[150]}$, $\nu(\text{OH})$, $\delta(\text{OH})^{[154, 174, 178]}$ |
| 3360 | 3359-3405 | - | $\nu(\text{OH})$, $\delta(\text{OH})^{[154, 174, 178]}$ |
| 3786 | 3750 | 3564 | $\delta(\text{OH})^{[181]}$ |

3.1.2.4 UV-Vis Spektrofotometri Analizleri

Filmlerin transmitans, reflektans ve Tauc eğrileri Şekil 3.1.2.4.1'de gösterilmiştir. Taşıyıcıdan bağımsız olarak filmler görünür bölgede %85'in üzerinde geçirgenlik gösterdiği, artan tavlama sıcaklığı ile geçirgenliğin azaldığı ve reflektansın yükseldiği belirlenmiştir. Reflektans değerleri saf örneklerle kıyasla daha düşük olarak ölçülmüştür. Saf örneklerle benzer şekilde 300-350nm aralığında soğurma kenarına sahip oldukları fakat SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde 350°C'de tavlanan filmlerin farklı bir davranış sergilediği görülmüştür. Saf filmlerde olduğu gibi, optik bant aralıkları sadece SLG ve Corning cam taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin Tauc eğrilerinden hesaplanmıştır.



Şekil 3.1.2.4.1 (a) Corning (b) SLG (c) FTO taşıyıcılar üzerine CeO₂ Sol B filmlerin transmittans ve reflektans spektrumları içerisinde Tauc eğrileri.

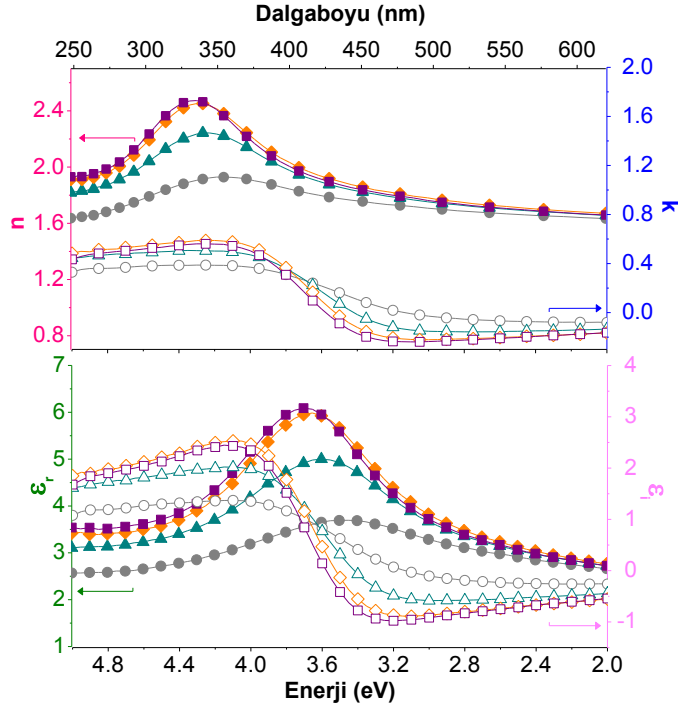
Çizelge 3.1.2.4.1 CeO₂ Sol B filmlerin optik bant aralıkları.

| CeO ₂ B Film | | E _g (eV) | | | |
|-------------------------|-------|---------------------|---------------|--------------|----------------|
| Taşıyıcı | T(°C) | indirekt izinli | direkt izinli | direkt yasak | indirekt yasak |
| Adi Cam (SLG) | 100 | 2.60 | 3.18 | 2.82 | 2.30 |
| | 250 | 2.50 | 3.15 | 2.77 | 2.05 |
| | 350 | 2.64 | 3.20 | 2.87 | 2.19 |
| | 450 | 2.59 | 3.34 | 2.88 | 2.18 |
| Corning Cam | 100 | 2.57 | 3.42 | 2.90 | 2.10 |
| | 250 | 2.56 | 3.37 | 2.80 | 1.99 |
| | 350 | 2.38 | 3.31 | 2.67 | 1.74 |
| | 450 | 2.60 | 3.40 | 2.84 | 2.13 |

Bu yöntemle elde edilen optik bant aralıkları Çizelge 3.1.2.4.1’de verilmiştir. Corning taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için; “2.57-2.60”, “3.31-3.42”, “2.67-2.90” ve “1.74-2.13” aralığında bulunmuştur. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için; “2.50-2.64”, “3.15-3.34”, “2.77-2.88” ve “2.05-2.30” aralığında bulunmuştur. Filmlerin bant aralıklarının, saf filmlerle kıyaslandığında taşıyıcıdan bağımsız olarak az da olsa düşüş gösterdiği belirlenmiştir.

3.1.2.5 Elipsometri Analizleri

Şekil 3.1.2.5.1’de “n”, “k” ve “ε (reel ve imajiner)” değerlerinin dalgaboyu ve enerji ile değişim grafikleri gösterilmiştir. Filmlerin 550nm’de kırma indisi ve sönüm katsayısı değerleri Çizelge 3.1.2.5.1’de verilmiştir. Filmlerin kırma indisi değerlerinin beklenildiği gibi artan tavlama sıcaklığı ile yükseldiği fakat optik geçirgenlik ölçümlerinde de olduğu gibi Er katkılı filmlerde 350-450°C’lerde filmlerin benzer özellikler gösterdiği bazı bölgelerde kırma indisinin 350°C için daha büyük olduğu görülmektedir. Er katkılı filmlerin genel olarak kırma indisi ve sönüm katsayısı değerlerinin saf filmlere kıyasla daha düşük olduğu fakat düşük dalgaboyu bölgesinde daha yüksek değerler sergilediği belirlenmiştir.



Şekil 3.1.2.5.1 CeO₂ Sol B filmlerin elipsometri ölçümleri.

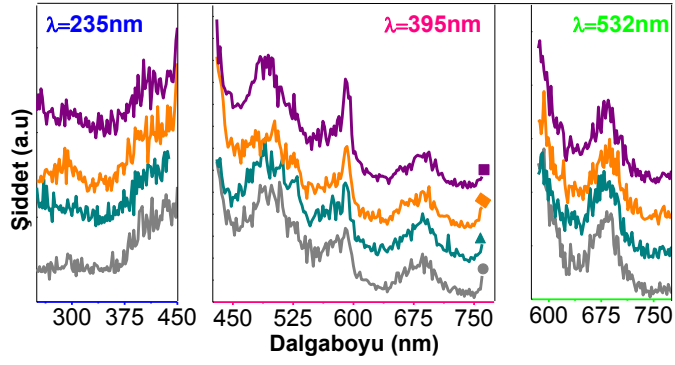
Çizelge 3.1.2.5.1 CeO₂ Sol B filmlerin 550nm’de n, k ve ε değerleri.

| T(°C) | 100 | 250 | 350 | 450 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|
| n | 1.67 | 1.70 | 1.72 | 1.71 |
| k | -0.08 | -0.14 | -0.18 | -0.18 |
| ε _r | 2.77 | 2.86 | 2.92 | 2.87 |
| ε _i | -0.26 | -0.49 | -0.63 | -0.63 |

Dielektrik fonksiyonunun reel ve imajiner kısımları da tavlama sıcaklığı ile artış göstermiştir. Genel olarak Er katkısı dielektrik fonksiyonunda bir düşüşe neden olmuştur.

3.1.2.6 Fotolüminesans Analizleri

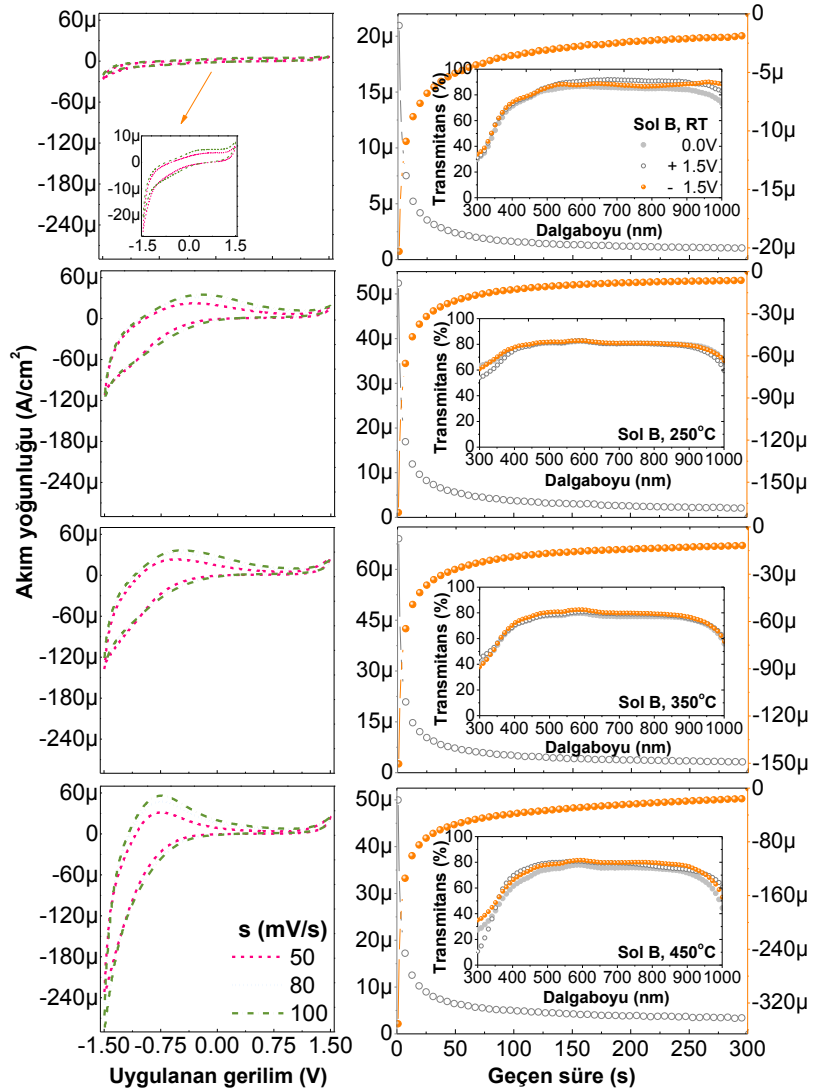
SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin UV-Vis bölgede fotolüminesans ölçümleri; 235nm, 395nm ve 532nm dalgaboylarında Şekil 3.1.2.6.1’de verilmiştir. Er katkılı örnekler de saf örneklere genel olarak benzer davranış sergilemiştir. Bunun yanı sıra, 395nm (3.14eV) uyarımda, 680-685nm (1.82-1.81eV) ve 532nm (2.33eV)’de uyarımda ise benzer şekilde ve 680-685nm’deki piklerin artan tavlama sıcaklığı ile düşük enerjilere hafif bir kayma gösterdiği gözlemlenmiştir.



Şekil 3.1.2.6.1 CeO₂ Sol B filmlerin fotoluminesans ölçümleri.

3.1.2.7 Elektrokimyasal Ölçümler

FTO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin ÇV ve CA eğrileri Şekil 3.1.2.7.1’de verilmiştir.

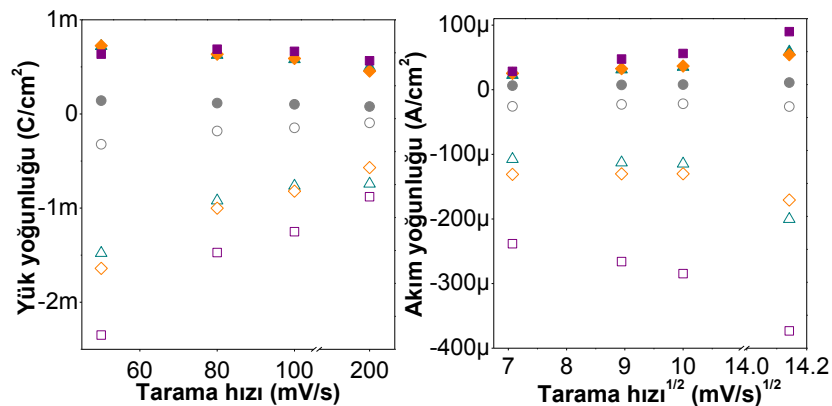


Şekil 3.1.2.7.1 CeO₂ Sol B filmlerin çevrimsel voltametri ve kronoamperometri eğrileri ile eş zamanlı geçirgenlik ölçümleri.

ÇV eğrileri incelendiğinde filmlere uygulanan Er katkısının ve ısıl işlemlerin yapıyı değiştirdiği görülmüştür. Saf filmlere benzer şekilde tavlama sıcaklığının filmlerin yük tutma özelliklerini yükselttiği belirlenmiştir. Saf filmlerden farklı olarak katkılı filmlerde katodik pik oluşumu gözlenmez iken özellikle katodik akım olmak üzere hem katodik hem de anodik akım değerleri yükselmiştir. Fakat bu durumun filmlerin yük tutma kapasiteleri ile orantılı olması gerektiği düşünülmemelidir. ÇV ölçümlerinden bulunan filmlere giren/çıkan yük miktarları, bu değerler ile elde edilen tarama hızına bağlı yük yoğunluğu ve akım yoğunluğu grafikleri Şekil 3.1.2.7.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.1.2.7.1 CeO₂ Sol B filmlerin iyon giriş/çıkışına bağlı parametreleri.

| T (°C) | s (mV/s) | V(mV) | | J (µA/cm ²) | | Q (mC/cm ²) | | | D _{Li} 10 ⁻¹⁶ (cm ² /s) | | ΔT (%) |
|--------|----------|----------------|-----------------|-------------------------|-----------------|-------------------------|-----------------|--------------------------------|--|----------------|--------|
| | | V _a | -V _k | J _a | -J _k | Q _a | -Q _k | Q _a :Q _k | D _a | D _k | |
| 100 | 50 | 877 | 1500 | 6.32 | 25.8 | 0.14 | 0.32 | 0.44 | 0.31 | 2.19 | 5.45 |
| | 80 | 1096 | | 7.46 | 22.8 | 0.12 | 0.18 | 0.67 | | | |
| | 100 | 1162 | | 7.95 | 21.7 | 0.10 | 0.15 | 0.67 | | | |
| 250 | 50 | -294 | | 22.7 | 107.4 | 0.72 | 1.48 | 0.49 | 3.01 | 24.1 | 0.81 |
| | 80 | -293 | | 31.2 | 112.7 | 0.63 | 0.92 | 0.68 | | | |
| | 100 | -191 | | 35.2 | 114.5 | 0.58 | 0.76 | 0.76 | | | |
| 350 | 50 | -673 | | 25.4 | 131.0 | 0.73 | 1.60 | 0.46 | 3.84 | 39.9 | 2.77 |
| | 80 | -513 | | 32.6 | 130.0 | 0.64 | 1.00 | 0.64 | | | |
| | 100 | -465 | | 36.6 | 130.0 | 0.59 | 0.82 | 0.72 | | | |
| 450 | 50 | -750 | | 28.4 | 238.3 | 0.71 | 2.35 | 0.30 | 7.53 | 112.2 | 3.67 |
| | 80 | -753 | | 47.4 | 266.0 | 0.69 | 1.47 | 0.47 | | | |
| | 100 | -750 | | 56.1 | 284.7 | 0.67 | 1.25 | 0.54 | | | |



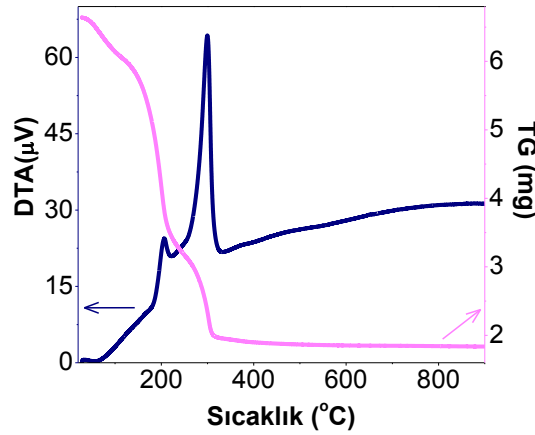
Şekil 3.1.2.7.2 CeO₂ Sol B filmlerin tarama hızına bağlı yük ve akım yoğunluğu grafikleri. A solüne benzer şekilde Li difüzyon katsayıları da hesaplanarak tüm parametreler Çizelge 3.1.2.7.1’de verilmiştir. Buradan görüldüğü gibi iyon depolama kapasitesi ve Li difüzyon

katsayısı tavlama sıcaklığıyla belirgin bir artış göstermiştir. 250 ve 350°C'de ısıl işlem görmüş filmlerin benzer davranış sergilediği 450°C'de tavlamanın katodik akımı dolayısı ile filmlere giren yük miktarını belirgin şekilde arttırdığı belirlenmiştir. Şekil 3.1.2.7.1'de sağ tarafta filmlerin CA eğrileri ve eş zamanlı optik geçirgenlik ölçümleri ve Çizelge 3.1.2.7.1'de 550nm için optik geçirgenlik farkları verilmiştir. Er katkılı filmlerde de görünür bölgede optik geçirgenlik değişimi oldukça düşük değerlerde ölçülmüştür. CA eğrileri kendi içinde incelendiğinde tavlamanın iyon kinetiklerine iyi yönde etkisi olduğu bulunmuştur. Saf filmlerle kıyaslandığında ise Er katkısının difüzyon katsayısından da görüldüğü gibi Li interkalasyon/deinterkalasyon süreçlerini az da olsa yavaşlattığı belirlenmiştir.

3.1.3 Sol C

3.1.3.1 TG-DTA Analizleri

Şekil 3.1.3.1.1'de CeO₂ Sol C toz örneklerinden elde edilen TG-DTA eğrisi verilmiştir. Şekil 3.1.3.1.1'deki TG eğrisinde dört farklı bölgede kütle kayıpları ve bu kütle kayıplarına karşılık DTA eğrisinde bir endotermik iki ekzotermik pik ortaya çıkmıştır.

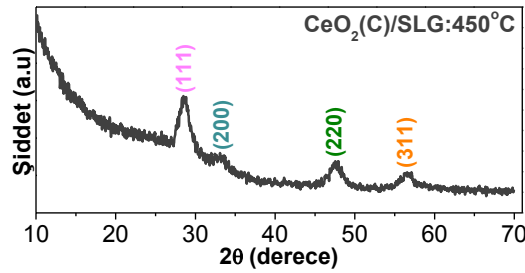


Şekil 3.1.3.1.1 CeO₂ Sol C için TG-DTA eğrisi.

TG eğrisindeki ilk bölge 20-128°C aralığında olup, 10%'luk kütle kaybı ile DTA eğrisinde 56°C civarında merkezlenen endotermik zayıf bir değişime karşılık gelmiştir. Bu bölgenin yapıda var olan fiziksel ve/veya kimyasal olarak soğurulmuş suyun yapıyı terk etmesine işaret ettiği düşünülmüştür [150, 208]. Bu değişimi takip eden ikinci bölgede ise, 128-230°C aralığında %39.4'lük büyük bir kütle kaybı ve buna karşılık DTA eğrisinde yaklaşık 207°C'de merkezlenen net bir ekzotermik pik belirlenmiştir. Bu bölgenin kimyasal olarak bağlı suyun yapıyı terk etmesinin yanı sıra özellikle yapıdaki sitrik asit benzeri organik türlerin yanmasına karşılık geldiği düşünülmüştür [151]. Üçüncü kütle kaybı ise 230-321°C aralığındaki bölgede, yaklaşık %23.2'lik olup, DTA eğrisinde 299°C'de merkezlenmiş keskin ve çok şiddetli bir ekzotermik pik ile kendini göstermiştir. Bu ekzotermik pikin de, kütle kaybına karşılık geldiğinden dolayı herhangi bir faz değişimi olmadan yapıdaki geri kalan organik türlerin yanmasına işaret ettiği düşünülmüştür. Bu noktadan sonra 608°C'e kadar sadece %3.5'lik bir kütle kaybı olup bu noktadan sonra değişim gözlenmemiştir. Bu nedenle bu bölgelerde kristalleşmenin başladığı fakat tam bir oluşumun 608°C'den sonra tamamlanacağı düşünülmüştür [153].

3.1.3.2 XRD ve Kalınlık Ölçümleri

SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen ve en yüksek sıcaklıkta tavlanan CeO₂ Sol C tabanlı filme ait XRD analizleri Şekil 3.1.3.2.1’de verilmiştir. 28.51°’de (111), 33.29°’de (200), 47.57°’de (220) ve 56.71°’de (311) düzlemlerine karşılık gelen pikler ortaya çıkmıştır. Bu piklerin CeO₂’in FCC fazına karşılık geldiği belirlenmiştir. (111) ve (220) yönelimlerinde tane boyutları 3.14 ve 4.04 nm olarak hesaplanmıştır. Aynı prekürsörler kullanılarak yapılan çalışmalarda da benzer desenler elde edilmiştir [155, 209]. Bir diğer çalışmada farklı prekürsörler kullanılsa da, aynı pikler belirlenmiş ve sıcaklıkla bu piklerin değişimi incelenmiştir [38].

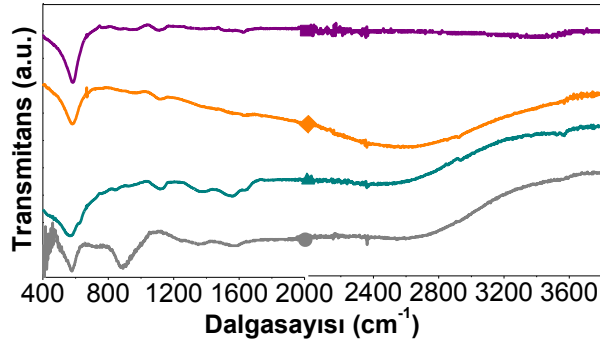


Şekil 3.1.3.2.1 CeO₂ Sol C filmlerin XRD analizleri.

Bu durumun kullanılan prekürsörlerden kaynaklandığı ve sitrik asit miktarına bağlı olarak da pik şiddetlerinin azaldığı önceki çalışmalarda rapor edilmiştir [150, 197]. Sitrik asidin tane boyutlarını küçülttüğü sol C benzeri filmler ile yaptığımız bir çalışmada da doğrulanmıştır [210]. Benzer prekürsörlerle sitrik asit kullanılmadan yapılan bir çalışmada, 300°C altında tavlanan filmlerin amorf, 300°C üzeri polikristal olduğu belirlenmiştir. Bunun sonrasında kristalleşme derecesi yükselip, 400°C’de (111) yöneliminin baskın olduğu ve sonrasında 500°C’de (111) yöneliminin baskınlığını kaybedip (200) yöneliminin şiddetinin arttığı rapor edilmiştir [195]. Sonuç olarak XRD desenleri C solü ile üretilen filmlerin 350°C’de kristalleşmeye başlamış olduğunu ve A solüne kıyasla daha yüksek derecede kristallik içerdiğini işaret etmiştir. Bununla beraber mekanik profilometre ile film kalınlıkları (nm), SLG ve FTO taşıyıcılar üzerine sırasıyla, “174-121” ve “135-84” aralığında bulunmuştur. Bu değerler de beklenildiği gibi A solüne kıyasla daha yüksek bulunmuştur.

3.1.3.3 FTIR Analizleri

FTIR spektrumlarından belirlenen pikler karşı geldikleri olası durumlar ile Çizelge 3.1.3.3.1'de ve FTO taşıyıcılara ait FTIR ölçümleri Şekil 3.1.3.3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1.3.3.1 FTO taşıyıcılar üzerine CeO₂ Sol C filmlerin FTIR analizleri.

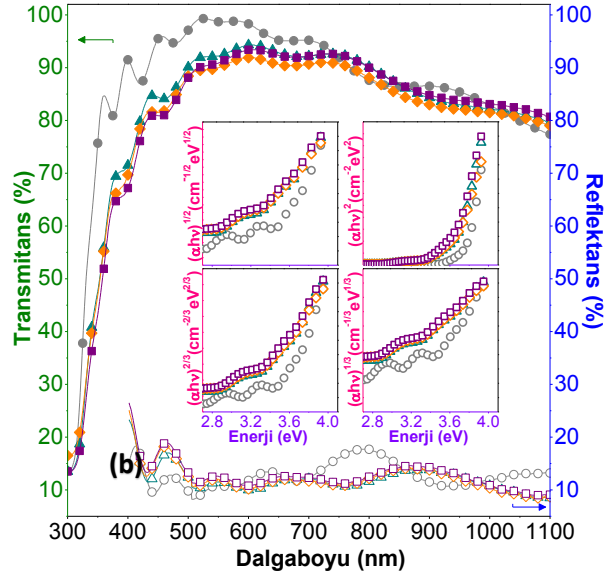
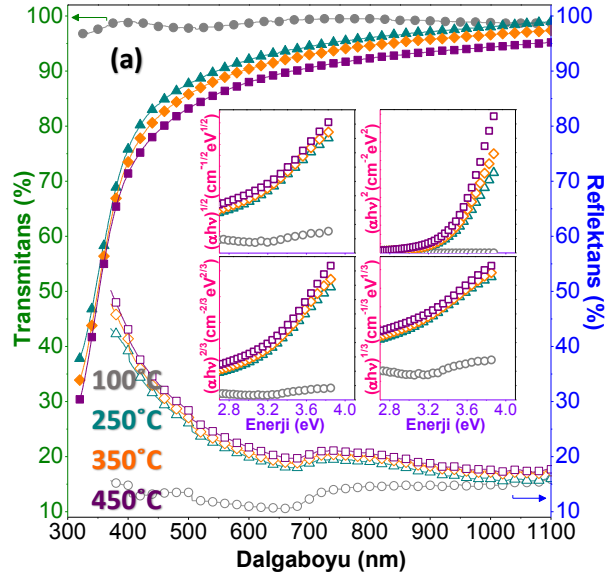
Genel olarak örneklerde 402-580cm⁻¹ aralığında Ce-O simetrik gerilmeleri ve 612-672cm⁻¹ aralığında Ce-O, Ce-O-Ce titreşimleri belirlenmiştir. 727-846cm⁻¹ bölgesinde Ce-O-C gerilmeleri ve 886-910cm⁻¹ aralığında sırasıyla Ce-O titreşimlerine ait izler görülmüştür. 1082-1156 ve 1412cm⁻¹ civarında Ce=O terminal gerilmeleri belirlenmiştir. Bunların dışında, 1544-1574cm⁻¹ bölgesinde görülen soğurmaların, COO⁻ (karboksilat) anyonunun asimetrik gerilmelerinin karakteristiği olduğu bilinmektedir [150]. Tez kapsamı dışında yapılan çalışmalarda artan sitrik asit oranı ile bu soğurmanın şiddetinin arttığı belirlenmiştir [210, 211]. 1500cm⁻¹ civarında sitrik asitten kaynaklandığı düşünülen soğurmaların özellikle tavlama işlemi uygulanmamış filmlerde daha baskın olduğu gözlemlenmiştir. 1645-1708cm⁻¹'de su ya da C=O ile ilgili soğurmalar gözlemlenmiştir. Bu soğurmanın da sitrik asit ile etanol arasında sol üretimi sırasında gerçekleşen reaksiyon sonucu ortaya çıkan ester gruplarındaki C=O gerilmelerinden kaynaklandığı rapor edilmiştir [150]. 2012-2842cm⁻¹ aralığında CO₂, N-H ve C-H titreşimlerine ait soğurmalar bulunduğu düşünülmektedir. Son bölgede ise 3020-3414cm⁻¹ civarında Ce'a bağlı OH gruplarının ve sonrasında ise tüm O-H yani hidroksil gruplarına ait titreşimlerin var olduğu ve tavlama sıcaklığı ile soğurmaların zayıfladığı belirlenmiştir. Bu etkilerin Sol A ile üretilen saf filmlere kıyasla daha düşük olduğu da gözlemlenmiştir. 3200-3400cm⁻¹ arası bölgedeki geniş soğurma ile O-H yani hidroksil gruplarına ait titreşimlerin var olduğu ve tavlama sıcaklığı ile soğurmaların yok olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 3.1.3.3.1 CeO₂ Sol C filmler için FTIR analizlerine karşılık olası durumlar.

| soğurma [cm ⁻¹] | | titreşim modu / ilgili bağ |
|-----------------------------|------------|---|
| SLG | FTO | |
| 402-408 | - | $\delta_s(\text{Ce-O})^{[38, 150, 165-170]}$ |
| 550-614 | 580 | |
| 670 | 612-672 | Ce-O/Ce-O-Ce ^[17-173] |
| 727-768, 846 | 838 | $\delta(\text{Ce-O-C})^{[170, 174]}$ |
| 886-910 | - | Ce-O ^[178] |
| 1082-1156 | 1114-1116 | Ce=O ^[38, 165] |
| 1245 | - | C-N, C-H |
| 1354-1418 | 1370 | CeO ₂ ^[154, 177] |
| - | 1412 | Ce=O ^[38, 165] |
| 1544-1574 | 1555-1570 | $\delta_a(-\text{COO-})^{[179]}$ |
| 1709 | 1645, 1708 | H ₂ O ^[150, 175, 176] C=O ^[170, 180] |
| 2012 | - | CO ^[182] , N-H ^[181] , CO ₂ ^[183] |
| - | 2340 | CO ₂ ^[154, 178] |
| 2833-2842 | 2580-2590 | C-H ^[170,178] $\delta_s(\text{C-CH}_2)^{[173]}$ |
| 3052 | 3020 | Ce-OH ^[150] , v(OH), $\delta(\text{OH})^{[154, 174, 178]}$ |
| 3201-3412 | 3208 | v(OH), $\delta(\text{OH})^{[154, 174, 178]}$ |
| 3408-3414 | - | $\delta(\text{OH})^{[181]}$ |

3.1.3.4 UV-Vis Spektrofotometri Analizleri

Filmlerin transmittans, reflektans ve Tauc eğrileri Şekil 3.1.3.4.1’de verilmiştir. Filmlerin görünür bölgede %80’nin üzerinde geçirgenlik gösterdiği, artan tavlama sıcaklığı ile geçirgenliğin azaldığı ve reflektansın yükseldiği belirlenmiştir. SLG üzerine büyütülen sadece kurutulan örnekte soğurma kenarı çok net elde edilememiştir. Bu örnek için kurutma sıcaklığının yeterli olmadığı düşünülmüştür. Bunun yanı sıra hem SLG hem de FTO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin 300-350nm aralığında keskin soğurma kenarları gösterdikleri belirlenmiştir. Optik bant aralıkları SLG ve FTO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin Tauc eğrilerinden hesaplanmıştır. Bu yöntemle elde edilen optik bant aralıkları Çizelge 3.1.3.4.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1.3.4.1 (a) SLG (b) FTO taşıyıcılar üzerine CeO₂ Sol C filmlerin transmittans ve reflektans spektrumları içerisinde Tauc eğrileri.

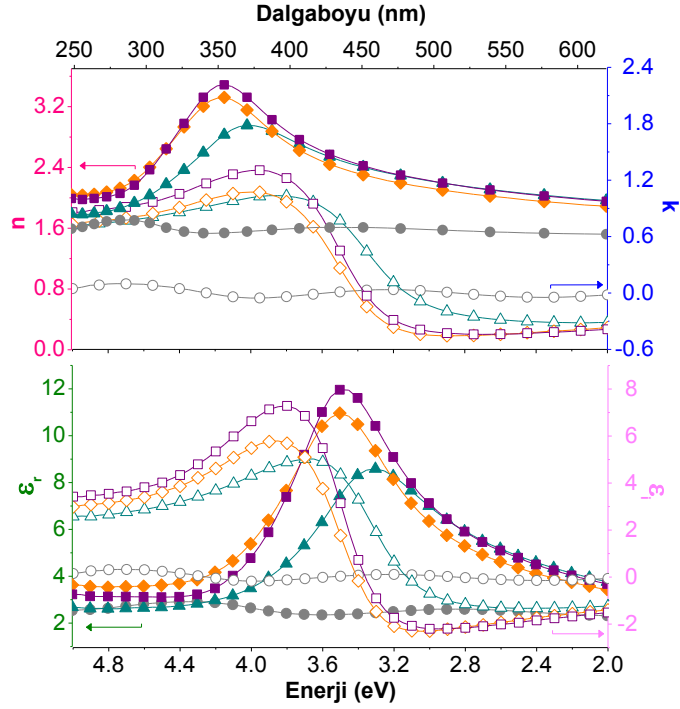
SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için; “2.54-2.70”, “3.38-3.42”, “2.78-2.93” ve “2.01-2.48” aralığında bulunmuştur. FTO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için; “3.02-3.49”, “3.59-3.79”, “3.18-3.54” ve “2.61-3.22” aralığında bulunmuştur. Optik bant aralığı değerlerinin Sol A yöntemi ile bulunan değerlere benzer olduğu görülmüştür. Filmlerin optik bant aralıkları incelendiğinde 350°C'e tavlama sıcaklığına kadar artan ısıl işlem ile düşüş gerçekleşip, bu sıcaklıktan sonra hafif bir artış olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 3.1.3.4.1 CeO₂ Sol C filmlerin optik bant aralıkları.

| CeO ₂ C Film | | E _g (eV) | | | |
|-------------------------|-------|---------------------|---------------|--------------|----------------|
| Taşıyıcı | T(°C) | indirekt izinli | direkt izinli | direkt yasak | indirekt yasak |
| Adi Cam (SLG) | 100 | 2.70 | 3.41 | 2.93 | 2.48 |
| | 250 | 2.58 | 3.38 | 2.84 | 2.01 |
| | 350 | 2.54 | 3.38 | 2.78 | 2.06 |
| | 450 | 2.60 | 3.42 | 2.86 | 2.13 |
| FTO | 100 | 3.49 | 3.79 | 3.54 | 3.22 |
| | 250 | 3.13 | 3.65 | 3.30 | 2.85 |
| | 350 | 3.02 | 3.59 | 3.18 | 2.61 |
| | 450 | 3.05 | 3.62 | 3.21 | 2.72 |

3.1.3.5 Elipsometri Analizleri

Şekil 3.1.3.5.1’de “n”, “k” ve “ε (reel ve imajiner)” değerlerinin dalgaboyu ve enerji ile değişim grafikleri gösterilmiştir. Filmlerin 550nm’de kırma indisi ve sönüm katsayısı değerleri Çizelge 3.1.3.5.1’de verilmiştir. Filmlerin kırma indisi değerlerinin beklenildiği gibi artan tavlama sıcaklığı ile yükselirken, sadece kurutulan filmlerin ölçüm sonuçları optik geçirgenlik ve yansıtma ölçümlerindeki gibi oldukça farklı olduğu görülmüştür. Tavlama sıcaklığı ile genel bir artış gözlenirken, 250°C’de tavlanan filmlerin kırma indisi değişimlerinin görünür bölgede 350°C’de tavlanan filmleri geride bırakarak 450°C’de tavlanan filmlere yaklaştığı da göze çarpmıştır. Diğer yandan, bu filmlerin A yöntemi ile üretilen filmlere kıyasla, daha yüksek kırma indisi değerlerine sahip oldukları görülmüştür. Bu nedenle literatüre daha uyumlu oldukları belirlenmiştir. Bu durumun filmlerin daha kalın ve yoğun bir yapıya sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapılan çalışmalar farklı çözücüler kullanılarak üretilen CeO₂ filmlerde etanol tabanlı filmlerin sol C’de olduğu gibi bütanol tabanlı filmlere kıyasla daha yüksek dielektrik sabitine sahip olduklarını göstermiştir. Bu durum, film üretimi sırasında farklı alkol/su karışımlarının CeO₂ oluşumunu değiştirerek parçacık boyutlarında ve yapıda farklılaşmaya neden olduğu bunun sonucu olarak dielektrik özelliklerin değiştiği öne sürülerek açıklanmıştır [212].



Şekil 3.1.3.5.1 CeO₂ Sol C filmlerin elipsometri ölçümleri.

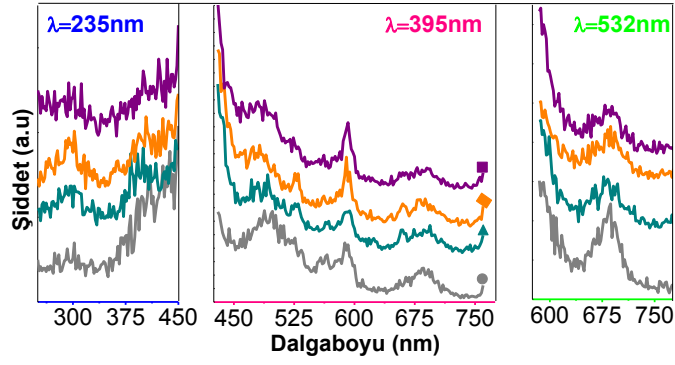
Sönüm katsayısı da benzer şekilde davranış göstererek, mor ötesi bölgede artan tavlama sıcaklığı ile yükselmiştir. Dielektrik fonksiyonunun reel ve imajiner kısımları da tavlama sıcaklığı ile artış göstermiştir. Reel kısmın 3.2-3.6eV aralığında pik yaptığı bu tepenin tavlama sıcaklığı ile yüksek enerjilere kaydığı görülmüştür.

Çizelge 3.1.3.5.1 CeO₂ Sol C filmlerin 550nm’de n, k ve ε değerleri.

| T(°C) | 100 | 250 | 350 | 450 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|
| n | 1.55 | 2.08 | 2.00 | 2.08 |
| k | -0.04 | -0.31 | -0.40 | -0.41 |
| ε _r | 2.39 | 4.24 | 3.84 | 4.14 |
| ε _i | -0.14 | -1.31 | -1.60 | -1.72 |

3.1.3.6 Fotolüminesans Analizleri

SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin UV-Vis bölgede fotolüminesans ölçümleri; 235nm, 395nm ve 532nm dalgaboylarında Şekil 3.1.3.6.1’de verilmiştir.

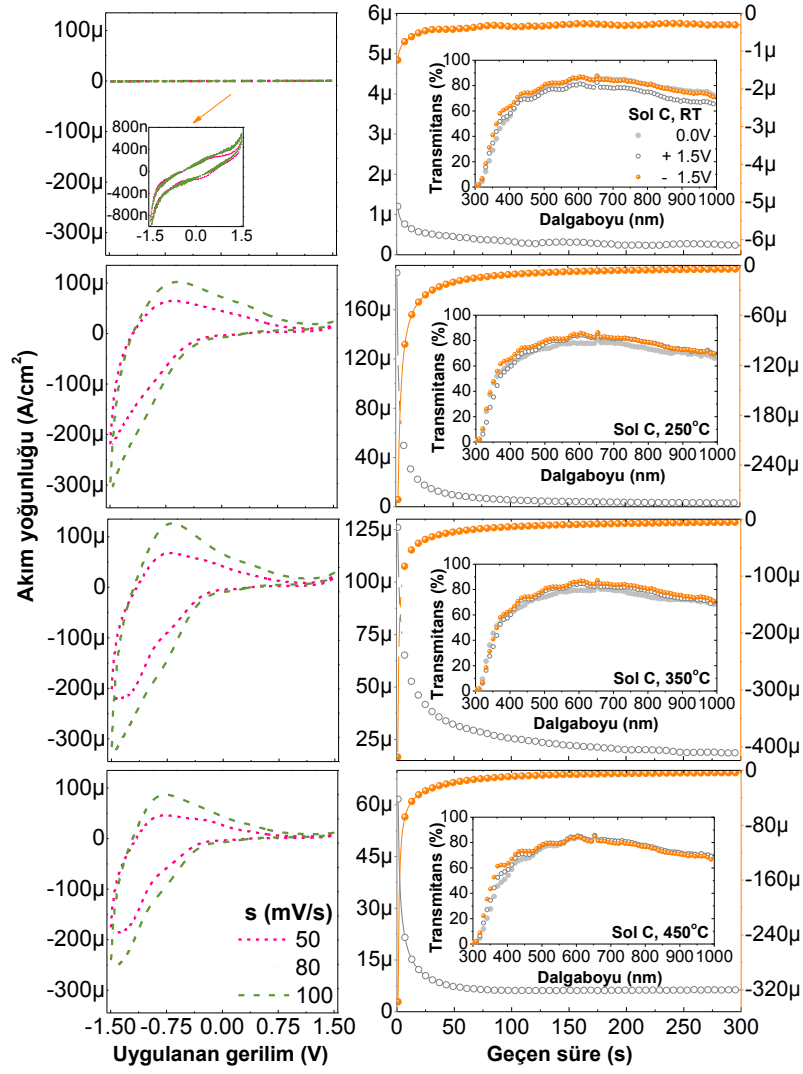


Şekil 3.1.3.6.1 CeO₂ Sol C filmlerin fotoluminesans ölçümleri.

Şekil 3.1.3.6.1’de görüldüğü gibi 235nm (5.28eV) uyarım altında tüm filmlerde 280-290nm (4.43-4.28eV) aralığında tavlama sıcaklığı ile artan şiddete sahip bir pik görülmüştür. Bunun hemen yanında 415-420nm (2.99-2.95eV) aralığında sıcaklık artışı ile şiddeti düşen ve 450nm (2.76eV) civarında omuzu görülen pikler bulunmuştur. 395nm (3.14eV) uyarıma karşılık, 484-494nm (2.56-2.51eV), 590nm (2.10eV), 680-685nm (1.82-1.81eV) ve 760nm (1.63eV)’de sıcaklık artışı ile şiddeti artacak şekilde omuzu görülen pikler belirlenmiştir. 532nm (2.33eV)’de uyarımda ise benzer şekilde 590nm civarında görülen pikin omuzu ve 680-685nm’deki pik gözlemlenmiştir. Bu bölgede de sıcaklık artışı ile pik şiddetlerinin zayıfladığı görülmüştür.

3.1.3.7 Elektrokimyasal Ölçümler

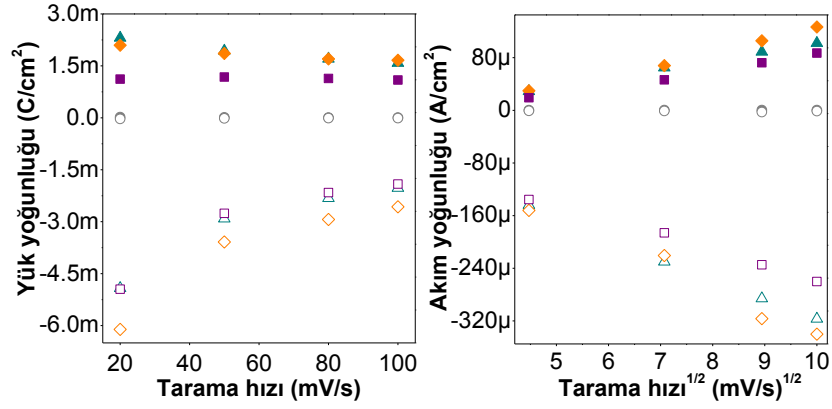
FTO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin ÇV ve CA eğrileri Şekil 3.1.3.7.1’de verilmiştir. ÇV eğrileri incelendiğinde benzer şekilde sadece kurutulan filmlerin çok düşük elektrokimyasal özellik göstereceği anlaşılmaktadır. Bu yöntemle üretilen filmlerin 100°C kurutulması ile yapının tam olarak oluşmadığı tüm deneylerde kendini göstermiştir. Tavlama işlemi ile filmlerin akım yoğunluklarının büyük ölçüde arttığı belirlenmiştir. Bunun yanı sıra anodik akım yoğunlukları tavlama sıcaklığı ile arttığı 350°C’de maksimum olup 450°C’de biraz daha azaldığı belirlenmiştir. Fakat 350 ve 450°C tavlama sıcaklıklarında kendini göstermeye başladığı görülmüştür. Filmler sıcaklıktan bağımsız olarak kendi içlerinde incelendiğinde, beklenildiği gibi tarama hızı ile orantılı olarak voltamogramlar genişlemiştir. ÇV ölçümlerinden filmlere giren/çıkan yük miktarları belirlenerek Çizelge 3.1.3.7.1 içerisinde gösterilmiştir. Bu değerler ile elde edilen tarama hızına bağlı yük yoğunluğu ve akım yoğunluğu grafikleri Şekil 3.1.3.7.2’de verilmiştir.



Şekil 3.1.3.7.1 CeO₂ Sol C filmlerin çevrimsel voltametri ve kronoamperometri eğrileri ile eş zamanlı geçirgenlik ölçümleri.

Çizelge 3.1.3.7.1 CeO₂ Sol C filmlerin iyon giriş/çıkışına bağlı parametreleri.

| T (°C) | s (mV/s) | V(mV) | | J (µA/cm ²) | | Q (mC/cm ²) | | | D _{Li} 10 ⁻¹⁶ (cm ² /s) | | ΔT (%) |
|--------|----------|----------------|-----------------|-------------------------|-----------------|-------------------------|-----------------|--------------------------------|--|----------------------|--------|
| | | V _a | -V _k | J _a | -J _k | Q _a | -Q _k | Q _a :Q _k | D _a | D _k | |
| 100 | 50 | 979 | 1500 | 0.31 | 0.98 | 0.013 | 0.016 | 0.81 | 2 · 10 ⁻⁴ | 4 · 10 ⁻³ | 0.75 |
| | 80 | 568 | | 0.32 | 2.61 | 0.009 | 0.009 | 1.00 | | | |
| | 100 | 412 | | 0.33 | 1.08 | 0.008 | 0.008 | 1.00 | | | |
| 250 | 50 | -648 | | 64.9 | 230.1 | 1.93 | 2.91 | 0.66 | 12.8 | 141.5 | 3.98 |
| | 80 | -594 | | 88.9 | 285.9 | 1.70 | 2.32 | 0.73 | | | |
| | 100 | -594 | | 102.2 | 316.9 | 1.58 | 2.03 | 0.78 | | | |
| 350 | 50 | -696 | | 67.9 | 152.1 | 1.86 | 3.59 | 0.52 | 17.6 | 158.8 | 4.25 |
| | 80 | -684 | | 105.7 | 220.6 | 1.70 | 2.94 | 0.58 | | | |
| | 100 | -675 | | 126.7 | 316.6 | 1.66 | 2.57 | 0.65 | | | |
| 450 | 50 | -771 | 46.3 | 135.5 | 1.18 | 2.76 | 0.43 | 8.24 | 97.0 | 1.02 | |
| | 80 | -765 | 72.3 | 186.2 | 1.14 | 2.16 | 0.53 | | | | |
| | 100 | -765 | 87.0 | 234.7 | 1.09 | 1.91 | 0.57 | | | | |



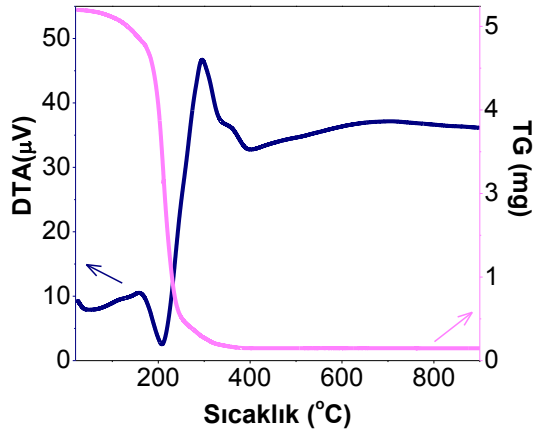
Şekil 3.1.3.7.2 CeO₂ Sol C filmlerin tarama hızına bağlı yük ve akım yoğunluğu grafikleri.

Çizelge 3.1.3.7.1'den görüldüğü gibi en yüksek iyon depolama kapasitesi ve Li difüzyon katsayısı 350°C'de tavllanmış filmlere aittir. 450°C'de ısı işlem görmüş filmlerin benzer davranış sergilediği fakat iyon depolama kapasitesi ve difüzyon katsayısında bir düşüş olduğu belirlenmiştir. Şekil 3.1.3.7.1'de sağ tarafta filmlerin CA eğrileri ve eş zamanlı optik geçirgenlik ölçümleri görülmektedir. Çizelge 3.1.3.7.1'de 550nm için optik geçirgenlik farkları verilmiştir. A ve B yöntemi ile üretilen filmlerde de olduğu gibi görünür bölgede optik geçirgenlik değişimi oldukça düşük değerlerde bulunmuştur. CA eğrileri kendi içinde incelendiğinde tavlamanın iyon kinetiklerine iyi yönde etkisi olduğu görülmüştür. Diğer ölçümlerle tutarlı olacak yönde kurutma sonrası tavlama işleminin iyon kinetiklerini iyileştirdiği, 350°C'de ısı işlem gören filmlerin en iyi durumda iken 450°C'de tavlamanın Li interkalasyon/deinterkalasyon süreçlerini az da olsa yavaşlattığı belirlenmiştir.

3.1.4 Sol D

3.1.4.1 TG-DTA Analizleri

Şekil 3.1.4.1.1'de CeO₂ Sol D toz örneklerinden elde edilen TG-DTA eğrisi verilmiştir. TG eğrisinde üç farklı bölge ve DTA eğrisinde ise endotermik ve ekzotermik pikler ortaya çıkmıştır. TG eğrisindeki ilk bölge 20-158°C aralığında olup, 8%'luk kütle kaybı ile DTA eğrisinde geniş endotermik (49°C civarında) bir değişime karşılık gelmiştir. Bu bölgenin yapıda var olan zayıf bağlı fiziksel suyun yapıyı terk etmesine işaret ettiği düşünülmüştür.



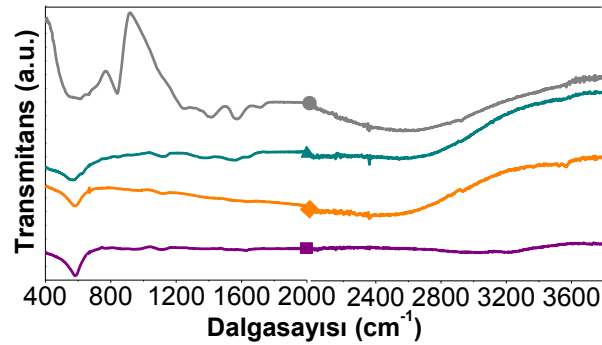
Şekil 3.1.4.1.1 CeO₂ Sol D için TG-DTA eğrisi

158-243°C aralığında ikinci bölgede ise, %77.6'lık büyük bir kütle kaybı ve buna karşılık DTA eğrisinde yaklaşık 208°C'de merkezlenen daha derin bir endotermik pik belirlenmiştir. Ardından gelen 243-372°C aralığındaki üçüncü bölgede ise kütle kaybı yaklaşık %11.6 olup, DTA eğrisinde 295.5°C'de merkezlenmiş keskin şiddetli ve 358.6°C'de daha zayıf birer ekzotermik pik ile kendini göstermiştir. Bu ekzotermik piklerin de, kütle kaybına karşılık geldiğinden dolayı herhangi bir faz değişimi olmadan yapıdaki sitrik asit benzeri organik türlerin yanmasına karşılık geldiği düşünülmüştür. 358.6°C'den sonra olan son bölgede ise sadece %1.4'lük bir kütle kaybı ve buna karşılık geniş bir ekzoterm gözlenmiştir. Kütle kaybının yok denecek kadar az olması nedeniyle bu ekzoterm altında kristalleşmenin başladığı, 701°C'de merkezlendiği kabul edilebilir olsa da tam bir geçişe ait işaretin var olmadığı düşünülmüştür. Dolayısı ile bu örnek için kristalleşmenin 700°C'den sonra tamamlanacağı düşünülmektedir. Katkısız C solü ile kıyaslandığında Er katkılı sol için yapıda katkıdan kaynaklı daha yüksek miktarda su bulunduğu ve kristalleşmenin daha geç başlayacağını işaret eden veriler elde edilmiştir.

SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin yüzeyi çok düzgün olmadığı için yüzey görüntüleri verilmemiştir. Mekanik profilometre ile film kalınlıkları (nm), SLG ve FTO taşıyıcılar üzerine sırasıyla, “298-130” ve “262-103” aralığında bulunmuştur. Film kalınlıklarının katkısız C solü ile kıyaslandığında yükseldiği görülmüştür.

3.1.4.2 FTIR Analizleri

FTIR spektrumlarından belirlenen pikler karşı geldikleri olası durumlar Çizelge 3.1.4.2.1’de FTO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin FTIR ölçümleri Şekil 3.1.4.2.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1.4.2.1 FTO taşıyıcılar üzerine CeO₂ Sol D filmlerin FTIR analizleri.

Çizelge 3.1.4.2.1 CeO₂ Sol D filmler için FTIR analizlerine karşılık olası durumlar.

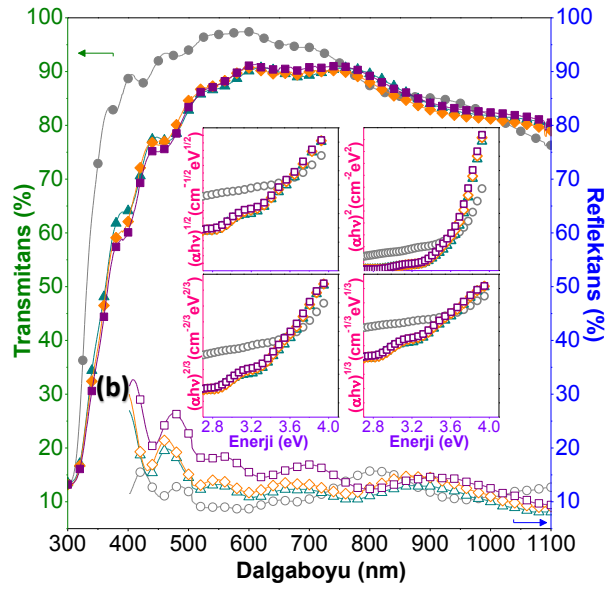
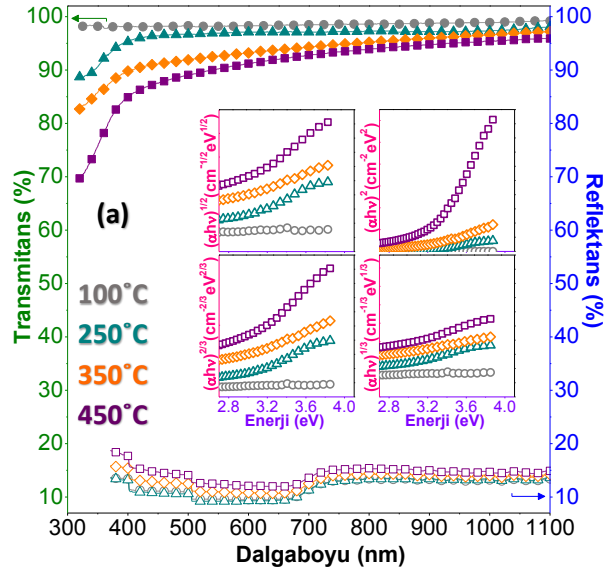
| soğurma [cm ⁻¹] | | titreşim modu / ilgili bağ |
|-----------------------------|-----------------|--|
| SLG | FTO | |
| 552-558 | - | $\delta_s(\text{Ce-O})$ ^[38, 150, 165-170] |
| - | 612-669 | Ce-O bağı/Ce-O-Ce |
| 833-836 | 842-845 | $\delta(\text{Ce-O-C})$ ^[170, 174] |
| 886-910 | - | Ce-O ^[178] |
| 1098-1250 | 1115-1117, 1411 | Ce=O ^[38, 165] |
| - | 1250 | C-N, C-H |
| 1390 | 1369 | CeO ₂ ^[154, 177] |
| 1545-1569 | 1554-1560 | $\delta_a(-\text{COO}-)$ ^[179] |
| 1681 | 1631 | H ₂ O ^[150, 175, 176] C=O ^[170, 180] |
| - | 1716 | CO ^[182] , N-H ^[181] , CO ₂ ^[183] |
| 2024, 2159 | - | CO ₂ ^[154, 178] |
| 2357-2359 | 2359-2363, 2620 | C-H ^[184, 185] |
| 2826 | 2920-2935 | C-H ^[170,178] $\delta_s(\text{C-CH}_2)$ ^[173] |
| 3092-3195 | - | Ce-OH ^[150] , $\nu(\text{OH})$, $\delta(\text{OH})$ ^[154, 174, 178] |
| 3330 | 3208 | $\nu(\text{OH})$, $\delta(\text{OH})$ ^[154, 174, 178] |
| 3694-3702 | - | $\delta(\text{OH})$ ^[181] |

Örneklerde 542-582cm⁻¹ aralığında Ce-O simetrik gerilmeleri ve 612-669cm⁻¹ aralığında Ce-O, Ce-O-Ce titreşimleri, 833-845cm⁻¹ bölgesinde Ce-O-C gerilmeleri ve 886-910cm⁻¹ aralığında sırasıyla Ce-O titreşimlerine ait izler görülmüştür. 1097-1117 ve 1411cm⁻¹

civarında Ce=O terminal gerilmeleri belirlenmiştir. Bunların dışında, 1545-1569cm⁻¹ bölgesinde asimetrik COO- gerilmeleri, 1631-1681cm⁻¹'de su ya da C=O ile ilgili soğurmalar gözlenmiştir. 2024-2935cm⁻¹ aralığında CO₂, N-H ve C-H titreşimlerine ait soğurmalar bulunduğu düşünülmektedir. Son bölgede ise 3092-3195cm⁻¹ civarında Ce'a bağlı OH gruplarının ve sonrasında ise tüm O-H yani hidroksil gruplarına ait titreşimlerin var olduğu ve tavlama sıcaklığı ile soğurmaların zayıfladığı belirlenmiştir. Bu etkilerin Sol A ile üretilen saf filmlere kıyasla daha düşük olduğu da gözlemlenmiştir. 3200-3400cm⁻¹ arası bölgedeki geniş soğurma ile O-H yani hidroksil gruplarına ait titreşimlerin var olduğu ve tavlama sıcaklığı ile soğurmaların yok olduğu belirlenmiştir. Bununla beraber bu yöntemle üretilen filmlerde Ce ile ilgili soğurmalar çok şiddetli olduğundan diğer bölgelerin etkilerinin bastırılmış durumda olduğu düşünülmüştür.

3.1.4.3 UV-Vis Spektrofotometri Analizleri

Filmlerin transmitans, reflektans ve Tauc eğrileri Şekil 3.1.4.3.1'de gösterilmiştir. C solüne benzer şekilde SLG taşıyıcılar üzerinde soğurma kenarları sadece kurutulan filmlerde net olarak belirlenememiştir. Tavllanmış filmler için de C solüne kıyasla daha az belirgin olarak bulunmuştur. Bununla beraber FTO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin net soğurma kenarları olduğu görülmüştür. Ayrıca tüm filmlerin görünür bölgede %80'nin üzerinde geçirgenlik sergilediği belirlenmiştir. Saf filmlerde olduğu gibi, optik bant aralıkları sadece SLG ve Corning cam taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin Tauc eğrilerinden hesaplanmıştır. Bu yöntemle elde edilen optik bant aralıkları Çizelge 3.1.4.3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1.4.3.1 (a) SLG (b) FTO taşıyıcılar üzerine CeO₂ Sol D filmlerin transmittans ve reflektans spektrumları içerisinde Tauc eğrileri.

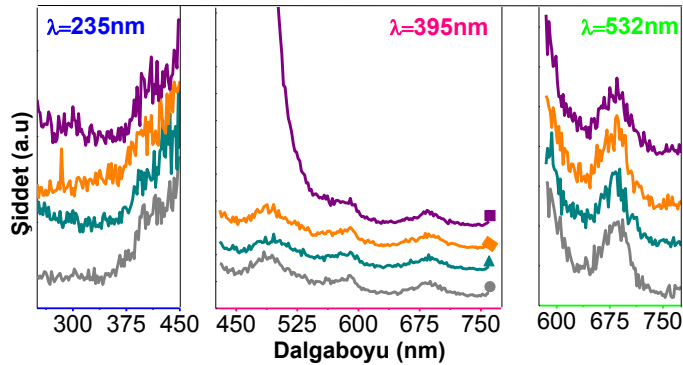
Çizelge 3.1.4.3.1 CeO₂ Sol D filmlerin optik bant aralıkları.

| CeO ₂ D Film | | E _g (eV) | | | |
|-------------------------|-------|---------------------|---------------|--------------|----------------|
| Taşıyıcı | T(°C) | indirekt izinli | direkt izinli | direkt yasak | indirekt yasak |
| Adi Cam (SLG) | 250 | 2.44 | 3.24 | 2.71 | 1.56 |
| | 350 | 1.75 | 2.98 | 2.14 | 0.84 |
| | 450 | 2.11 | 3.23 | 2.46 | 1.53 |
| FTO | 100 | 2.75 | 3.62 | 3.03 | 2.00 |
| | 250 | 2.98 | 3.58 | 3.16 | 2.21 |
| | 350 | 2.91 | 3.60 | 3.08 | 2.54 |
| | 450 | 2.82 | 3.57 | 3.07 | 2.41 |

SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için; “2.44-2.11”, “3.24-2.98”, “2.71-2.14” ve “1.56-0.84” aralığında bulunmuştur. FTO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için; “2.98-2.75”, “3.62-3.57”, “3.16-3.07” ve “2.54-2.00” aralığında bulunmuştur. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmler referans alındığında Er katkısının (bu tavlama sıcaklıkları altında) filmlerin bant aralığını düşürdüğü görülmüştür.

3.1.4.4 Fotolüminesans Analizleri

SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin UV-Vis bölgede fotolüminesans ölçümleri; 235nm, 395nm ve 532nm dalgaboylarında Şekil 3.1.4.4.1’de verilmiştir. Şekil 3.1.4.4.1’de görüldüğü gibi 235nm (5.28eV) uyarım altında filmlerde 280-290nm (4.43-4.28eV) aralığında tavlama sıcaklığı ile belirginleşen bir pik görülmüştür. Fakat bu pikin katkısız filmlerdekine kıyasla daha belirsiz olduğu belirlenmiştir. Bunun hemen yanında katkısız örneklerde de olduğu gibi 415-420nm (2.99-2.95eV) aralığında ve 450nm (2.76eV) civarında omuzu görülen pikler bulunmuştur.

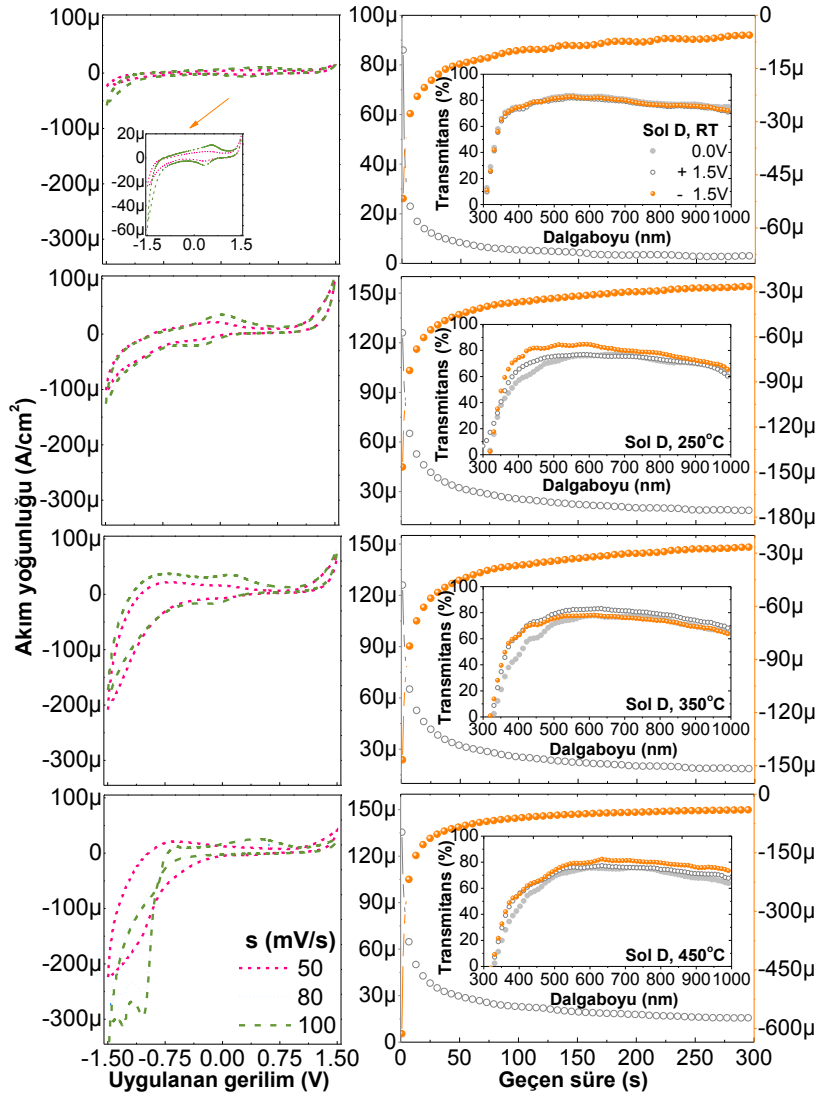


Şekil 3.1.4.4.1 CeO₂ Sol D filmlerin fotolüminesans ölçümleri.

395nm (3.14eV) uyarıma karşılık, 484-494nm (2.56-2.51eV), 590nm (2.10eV), 680-685nm (1.82-1.81eV) ve 760nm (1.63eV)’de sıcaklık artışı ile şiddeti artacak şekilde omuzu görülen pikler belirlenmiştir. Özellikle 484-494nm aralığındaki pikin 450°C’de çok büyük bir artış gösterdiği görülmüştür. 532nm (2.33eV)’de uyarımda ise benzer şekilde 590nm civarında görülen pikin omuzu ve 680-685nm’deki pik gözlemlenmiştir. Katkısız filmlerde olduğu gibi sıcaklık ile bu bölgedeki piklerin zayıfladığı (daha doğrusu göreceli şiddetlerinin azaldığı) görülmemiştir.

3.1.4.5 Elektrokimyasal Ölçümler

FTO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin ÇV ve CA eğrileri Şekil 3.1.4.5.1'de verilmiştir.



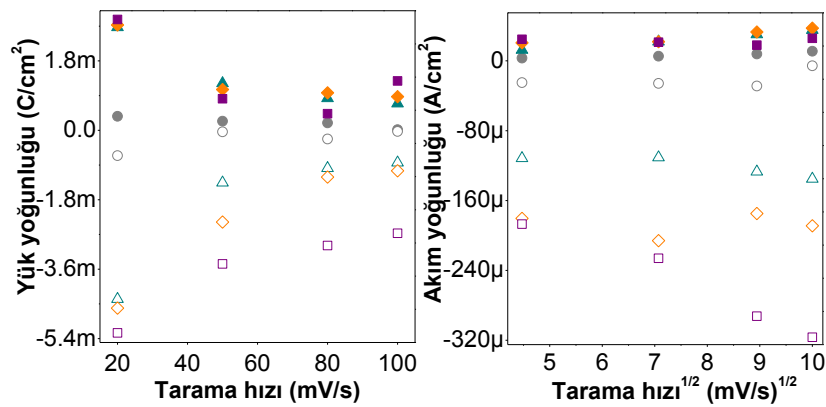
Şekil 3.1.4.5.1 CeO₂ Sol D filmlerin çevrimsel voltametri ve kronoamperometri eğrileri ile eş zamanlı geçirgenlik ölçümleri.

ÇV eğrileri incelendiğinde filmlerin genel CeO₂ tabanlı filmlere ait voltamogramlardan çok daha farklı olduğu belirlenmiştir. Katkısız filmlere benzer şekilde kurutulmuş filmlerin daha düşük performans gösterdiği görülmüştür. Tavlama ile kendini gösteren anodik pikin artan sıcaklıkla negatif değerlere doğru kaydığı ve 350°C ile ikinci bir anodik pikin ortaya çıktığı belirlenmiştir. Diğer yandan katkısız filmlerde kendini göstermeyen katodik piklerin de sadece kurutulmuş filmlerde bile net bir şekilde görüldüğü bulunmuştur. Tavlama işlemi ile filmlerin özellikle katodik akım yoğunluklarının arttığı belirlenmiştir. Bunun yanı sıra anodik akım yoğunluklarının ise kurutma sıcaklığı sonrasında 250°C'de

tavlama ile yükseldiği ve artmaya devam edem tavlama sıcaklığı ile azaldığı görülmüştür. Filmler sıcaklıktan bağımsız olarak kendi içlerinde incelendiğinde, beklenildiği gibi tarama hızı ile orantılı olarak voltamogramlar genişlemiştir. Anodik ve katodik pik akımları ile bu piklere karşılık gelen voltaj değerleri Çizelge 3.1.4.5.1’de verilmiştir. ÇV ölçümlerinden filmlere giren/çıkan yük miktarları belirlenerek Çizelge 3.1.4.5.1 içerisinde gösterilmiştir. Bu değerler ile elde edilen tarama hızına bağlı yük yoğunluğu ve akım yoğunluğu grafikleri Şekil 3.1.4.5.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.1.4.5.1 CeO₂ Sol D filmlerin iyon giriş/çıkışına bağlı parametreleri.

| T (°C) | s (mV/s) | V(mV) | | J (µA/cm ²) | | Q (mC/cm ²) | | | D _{Li} 10 ⁻¹⁶ (cm ² /s) | | ΔT (%) |
|--------|----------|----------------|-----------------|-------------------------|-----------------|-------------------------|-----------------|--------------------------------|--|----------------|--------|
| | | V _a | -V _k | J _a | -J _k | Q _a | -Q _k | Q _a :Q _k | D _a | D _k | |
| 100 | 50 | 399 | 1500 | 5.34 | 25.8 | 0.24 | 0.04 | 6.00 | 0.12 | 1.87 | 1.14 |
| | 80 | 454 | | 7.89 | 28.8 | 0.19 | 0.22 | 0.86 | | | |
| | 100 | 568 | | 11.1 | 5.61 | 0.02 | 0.03 | 0.67 | | | |
| 250 | 50 | -110 | | 22.0 | 110.7 | 1.22 | 1.36 | 0.90 | 1.54 | 35.8 | 8.51 |
| | 80 | 24.8 | | 30.3 | 127.0 | 0.83 | 0.98 | 0.85 | | | |
| | 100 | 24.8 | | 35.3 | 135.1 | 0.69 | 0.84 | 0.82 | | | |
| 350 | 50 | -676 | | 21.9 | 205.9 | 1.06 | 2.38 | 0.45 | 1.80 | 72.5 | 3.20 |
| | 80 | -729 | | 33.0 | 174.9 | 0.97 | 1.21 | 0.80 | | | |
| | 100 | -744 | | 37.5 | 188.9 | 0.87 | 1.05 | 0.83 | | | |
| 450 | 50 | -615 | | 21.3 | 226.1 | 0.82 | 3.46 | 0.24 | 1.02 | 149.6 | 6.08 |
| | 80 | 400 | | 17.9 | 292.4 | 0.43 | 2.99 | 0.14 | | | |
| | 100 | 454 | | 25.8 | 316.6 | 1.28 | 2.67 | 0.48 | | | |



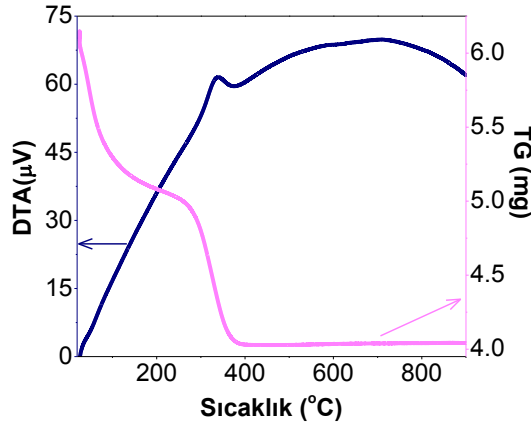
Şekil 3.1.4.5.2 CeO₂ Sol D filmlerin tarama hızına bağlı yük ve akım yoğunluğu grafikleri.

3.2 TiO₂ Filmlerin Analiz Sonuçları

3.2.1 Sol A

3.2.1.1 TG-DTA Analizleri

TG-DTA ölçümleri 25-900°C aralığında statik hava ortamında, seramik potalar kullanılarak 5°C/dk hızla yapılmıştır. Şekil 3.2.1.1.1'de TiO₂ Sol A (saf) toz örneklerinden elde edilen TG-DTA eğrisi verilmiştir. Şekil 3.2.1.1.1'de görüldüğü gibi TG eğrisinde üç farklı bölge ve bu kütle kayıplarına karşılık DTA eğrisinde ise net olarak iki ekzotermik pik ortaya çıkmıştır. TG eğrisinde, ilk iki bölgede belirgin kütle kayıpları görülmüştür [213].

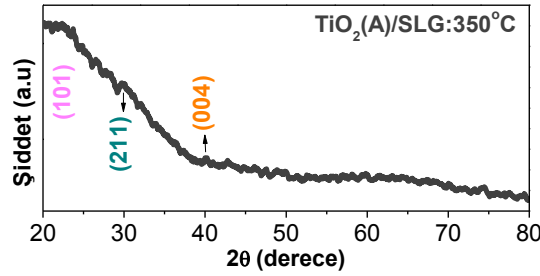


Şekil 3.2.1.1.1 TiO₂ Sol A için TG-DTA eğrisi.

TG eğrisinin birinci bölgesi olarak belirlenen 25-270°C aralığında, yaklaşık %18.5'lik bir kütle kaybı belirlenmiştir. Bu kütle kaybının, yapıda var olan fiziksel olarak soğurulmuş suyun yapıyı terk etmesine işaret ettiği düşünülmektedir. TG eğrisindeki ikinci kütle kaybı, 270-400°C aralığında yaklaşık %15.4'lik civarında olup, DTA eğrisinde 340°C'de merkezlenen keskin bir ekzotermik pike karşılık gelmiştir. Bu bölge, dehidrasyon ve yapıdaki organik bileşenlerin yanması ile ilişkilendirilmiştir [50, 214-216]. TG eğrisinde, 400°C'den sonraki üçüncü bölgede ise neredeyse hiç (<%0.2) kütle kaybı görülmemiştir. Bu bölgenin DTA eğrisinde geniş bir ekzotermik karşılık geldiği ve yapının amorf fazdan anataz faza geçişini işaret ettiği düşünülmektedir. Fakat DTA eğrisinde net bir pik olmadığından bu geçişin hangi sıcaklık aralığında olduğu söylenememektedir. Benzer çalışmalarda bu geniş ekzotermik içerisinde çok net olmamakla birlikte, iki ekzotermik tepenin (bizim DTA eğrisinde de görülen) sırasıyla amorf-anataz ve anataz-rutil faza geçişlere karşılık geldiği rapor edilmiştir [50, 217, 218].

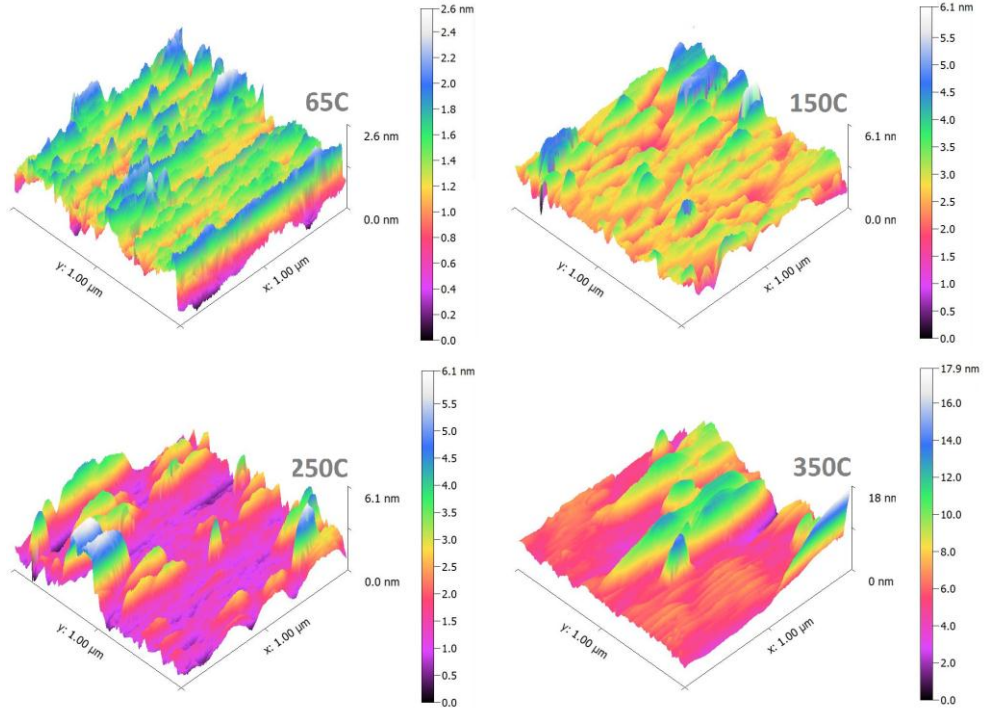
3.2.1.2 XRD, AFM ve Kalınlık Ölçümleri

Mekanik profilometre ile film kalınlıkları (nm), artan tavlama sıcaklığı ile düşüş göstererek; Corning, SLG ve ITO taşıyıcılar üzerine sırasıyla, “346-215”, “200-66” ve “117-55” aralığında bulunmuştur. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen ve en yüksek sıcaklıkta tavlanan TiO₂ Sol A tabanlı filme ait, 20-80° aralığında XRD analizleri Şekil 3.2.1.2.1’de verilmiştir. 20-25° aralığında (101) [219], 30° civarında (211) ve 40° yakınlarında (004) düzlemlerine karşılık gelen çok zayıf etkiler olduğu düşünülmüştür. Bu piklerin TiO₂’in anataz fazına ait olduğu bilinmektedir [53, 217, 220-231]. Benzer prekürsörler kullanılarak TiO₂ filmlerin üretildiği bir çalışmada da aynı desen elde edilmiştir [232]. Bununla beraber benzer desenlerin bulunduğu birçok çalışma belirlenmiştir [233-235]. Üretilen filmler için piklerin net olmadığı ve yapının amorf olduğu düşünülmüştür.



Şekil 3.2.1.2.1 TiO₂ Sol A filmlerin XRD analizleri.

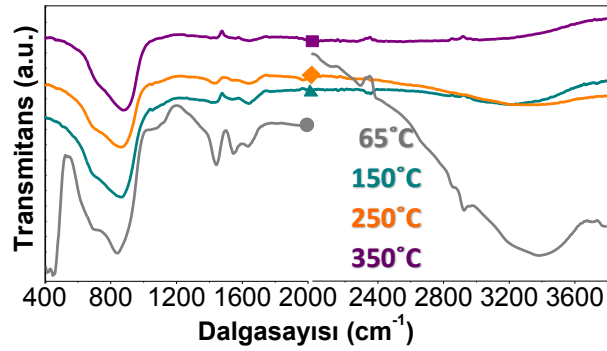
SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin AFM görüntüleri Şekil 3.2.1.2.2’de verilmiştir. Yüzey pürüzlülükleri oldukça düşük değerlerde bulunmuştur. Kurutma sıcaklığı sonrası artarak 350°C’de en yüksek değere ulaşmıştır. Film yüzeyindeki yapıların uygulanan ısı işlem arttıkça birleşerek daha büyük taneler oluşturmaya başladığı düşünülmüştür.



Şekil 3.2.1.2.2 TiO₂ Sol A filmlerin AFM görüntüleri.

3.2.1.3 FTIR Analizleri

FTIR spektrumlarından belirlenen pikler karşı geldikleri olası durumlar ile Çizelge 3.2.1.3.1’de ve ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlere ait FTIR ölçümleri Şekil 3.2.1.3.1’de verilmiştir. TiO₂ filmler için, “●”: 65°C, “▲”: 150°C, “◆”: 250°C ve “■”350°C’de tavllanmış filmleri temsil etmektedir.



Şekil 3.2.1.3.1 ITO taşıyıcılar üzerine TiO₂ Sol A filmlerin FTIR analizleri.

FTIR spektrumları incelendiğinde tüm filmlerde düşük dalgasayısı bölgesinde 400-840cm⁻¹ bölgesinde Ti-O gerilme ve Ti-O-Ti köprü gerilme titreşimleri belirlenmiştir. Bu titreşimlerin tavlama sıcaklığı ile belirginleştiği görülmüştür. Corning taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde 940cm⁻¹ civarında izopropil alkolden geldiği düşünülen titreşimler

bulunmuştur. 1020-1050 cm^{-1} yakınlarında artan tavlama sıcaklığı ile şiddeti yükselen şekilde, Ti-O-C gerilme, bükülme modları veya başka bir deyişle Ti'a bağlı etoksi gruplarının Ti-O-C titreşimleri olduğu düşünülmüştür. Ti-OH gerilme ve O-Ti-O örgüsüne ait titreşimler 1120-1150 cm^{-1} civarında ortaya çıkmıştır.

Çizelge 3.2.1.3.1 TiO₂ Sol A filmler için FTIR analizlerine karşılık olası durumlar.

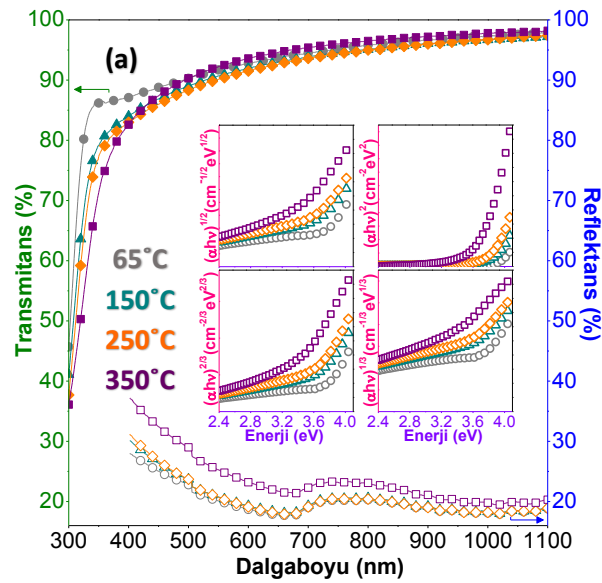
| SLG (cm^{-1}) | Corning (cm^{-1}) | ITO (cm^{-1}) | titreşim modu / ilgili bağ |
|--------------------------|------------------------------|--------------------------|--|
| 404 | 407, 458 | 407, 454 | $\delta(\text{Ti-O})$, $\delta(\text{Ti-O-Ti})$ [222, 226, 234, 236-240] |
| 515 | 652-685 | 674 | |
| 750-763 | 767-796 | 837 | |
| - | 910-941 | - | PriOH [222] |
| - | 1022 | 1045 | $\delta(\text{Ti-O-C})$ [222, 232, 241, 242] |
| 1150 | - | 1118 | $\delta(\text{Ti-OH})$ [232], O-Ti-O [243] |
| - | 1370-1420 | 1442, 1544 | $\delta_{a,s}(\text{Ti-CO})$ [222] |
| 1640 | 1647 | 1638 | $\delta(\text{Ti-OH})$ [234, 236] |
| - | - | 2117 | Ti ⁴⁺ [183], CO [182, 244] |
| 2360 | 2350-2363 | 2299, 2349, 2392 | $\delta(\text{N-H})$ [181], CO ₂ [183] |
| - | 2886 | 2860 | C-H [234, 240] |
| - | - | 2922, 2963 | |
| 3360-3390 | 3240-3280 | 3390 | $\nu(\text{Ti-OH})$ [234] |
| - | - | 3786 | $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{Ti-OH})$, $\nu(\text{N-H})$ [236] |

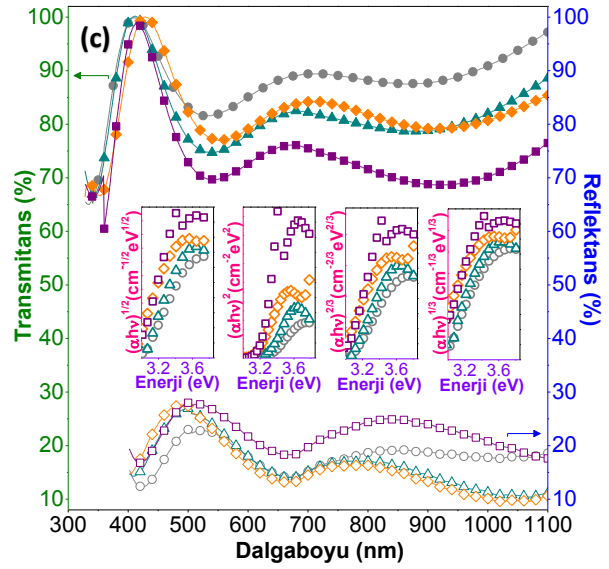
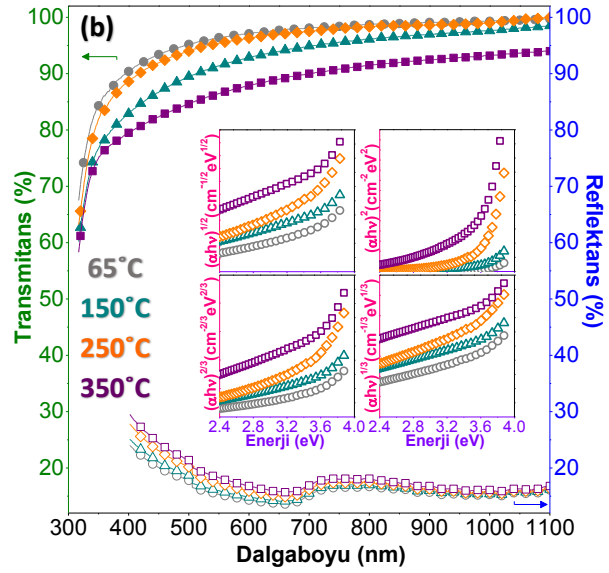
1370-1544 cm^{-1} civarlarında Ti'a bidentate lijand olarak koordine olmuş karboksilik grubunun asimetric/simetric gerilme titreşimleri belirlenmiştir. Diğer yandan 1640 cm^{-1} civarında TiO₂'deki hidroksil grupları, Ti-OH gruplarının OH gerilmeleri tüm filmlerde kendini göstermekte olup, artan tavlama sıcaklığı ile beklenildiği gibi zayıflamıştır. 2300 cm^{-1} bölgesinin ise fiziksel olarak soğurulmuş CO₂'i yansıttığı ve 2860-2963 cm^{-1} aralığının ise C-H titreşimlerine karışık geldiği düşünülmektedir. Ti-OH bağlarının OH titreşimleri de 3240-3390 cm^{-1} bölgesinde kendini göstermiştir. Bu bölge de artan tavlama sıcaklığı ile zayıflama gösterdiği görülmüştür. Son olarak da 3720-3790 cm^{-1} civarında ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen sadece kurutulan filmlerde su moleküllerinin OH titreşimleri belirlenmiştir.

3.2.1.4 UV-Vis Spektrofotometri Analizleri

Filmlerin optik transmittans ve reflektans ölçümleri 300-1100nm aralığında alınmıştır. Transmittans dataları ve film kalınlıkları kullanılarak çizilen Tauc eğrileri Şekil 3.2.1.4.1'de

transmitans ve reflektans spektrumları içerisinde gösterilmiştir. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmler görünür bölgede %90'a yakın geçirgenlik göstermiştir. Corning ve ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde ise daha düşük geçirgenlik değerleri görülüp, artan tavlama sıcaklığı ile geçirgenliğin azaldığı ve reflektansın yükseldiği belirlenmiştir. Reflektans değerleri taşıyıcıdan bağımsız olarak tüm filmler için artan tavlama sıcaklığı ile yükselme göstermiştir. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin geçirgenlikleri çok yakın değerler sergilerken, 300-320nm aralığında artan tavlama sıcaklığı ile kıvılcık kayma gösteren keskin soğurma kenarlarına sahip oldukları görülmüştür. Corning cam taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin de benzer özellik gösterdiği, fakat 250°C'de tavlanan filmlerin geçirgenliklerinin 150°C'deki filmlere kıyasla yükselip, 350°C filmlerin en düşük geçirgenlik değerine ulaştığı belirlenmiştir. Benzer davranış ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde de görülmüştür. Corning ve ITO taşıyıcılarda tavlama sıcaklığının etkisi net bir şekilde kendini göstermiştir. Başka bir deyişle hem Corning hem de ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde kurutma sıcaklığından sonra en yüksek geçirgenlik değeri 250°C'de tavlanan filmlere ait olarak bulunmuştur. Filmlerin optik bant aralıkları Tauc eğrilerinden hesaplanmıştır. Bu yöntemle elde edilen optik bant aralıkları Çizelge 3.2.1.4.1'de verilmiştir. ("T" filmlere uygulanan ısıl işlem sıcaklığını göstermektedir).





Şekil 3.2.1.4.1 (a) Corning (b) SLG (c) ITO taşıyıcılar üzerine TiO₂ A filmlerin transmittans ve reflektans spektrumları içerisinde Tauc eğrileri.

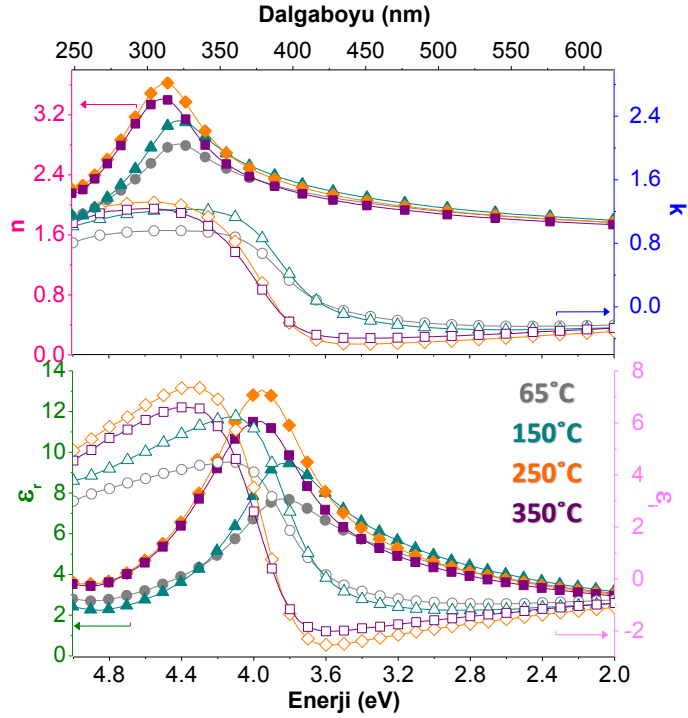
Çizelge 3.2.1.4.1 TiO₂ Sol A filmlerin optik bant aralıkları

| TiO ₂ A Film | | E _g (eV) | | | |
|-------------------------|-------|---------------------|---------------|--------------|----------------|
| Taşıyıcı | T(°C) | indirekt izinli | direkt izinli | direkt yasak | indirekt yasak |
| Adi Cam (SLG) | 65 | 3.20 | 3.73 | 3.39 | 2.78 |
| | 150 | 3.00 | 3.71 | 3.24 | 2.58 |
| | 250 | 3.01 | 3.65 | 3.20 | 2.64 |
| | 350 | 3.02 | 3.64 | 3.28 | 2.74 |
| Corning Cam | 65 | 3.52 | 3.93 | 3.69 | 3.29 |
| | 150 | 3.32 | 3.92 | 3.46 | 2.92 |
| | 250 | 3.23 | 3.85 | 3.45 | 2.89 |
| | 350 | 2.92 | 3.72 | 3.14 | 2.47 |

Corning taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için; “3.52-2.92”, “3.93-3.72”, “3.69-3.14” ve “3.29-2.47” aralığında bulunmuştur. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için; “3.20-3.02”, “3.73-3.64”, “3.39-3.20” ve “2.78-2.58” aralığında bulunmuştur. Bant aralığı değerlerinin artan tavlama sıcaklığı ile düşüş gösterdiği belirlenmiştir. Bu değerlerin literatürle uyum içerisinde olduğu düşünülmektedir [217, 219, 221, 225, 226, 228 231, 236, 245-247].

3.2.1.5 Elipsometri Analizleri

SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin elipsometri ölçümleri, 2-5eV aralığında, 55° geliş açısı ile alınmıştır. Şekil 3.2.1.5.1’de “n”, “k” ve “ε (reel ve imajiner)” değerlerinin dalgaboyu ve enerji ile değişim grafikleri gösterilmiştir. Şekil 3.1.1.5.1’de “●(n, ε_r), ○(k, ε_i)”: 65°C’de kurutulmuş, “▲, △”: 150°C, “◆, ◇”: 250°C ve “■, □”350°C’de tavllanmış filmleri göstermektedir. Filmlerin 550nm’de kırma indisi ve sönüm katsayısı değerleri Çizelge 3.2.1.5.1’de verilmiştir. Filmlerin kırma indisi değerleri incelendiğinde görünür bölgede benzer değerlere sahip oldukları belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, morötesi bölgede 250°C ve 350°C’de tavlanan filmler birbirine daha yakın olup sadece kurutulan ve 150°C’de tavlanan filmlere kıyasla daha yüksek değerler sergilemiştir. 550nm’de incelendiğinde kırma indisinin 150°C’de tavlanan filmlerde maksimum olduğu sonrasında düştüğü gözlemlenmiştir. Sönüm katsayısı da benzer şekilde sadece kurutulan ve 150°C’de tavlanan filmler ile 250°C ve 350°C’de tavlanan filmler birbirine daha yakın davranış göstererek görünür bölgede artan tavlama sıcaklığı ile düşmüştür. Bunun yanı sıra 400nm sonrası negatif değerler sergilemiştir. 550nm’de ise sönüm katsayısının 250°C için minimum olacak şekilde artan tavlama sıcaklığı ile düştüğü belirlenmiştir. Dielektrik fonksiyonunun reel ve imajiner kısımları da tavlama sıcaklığı 150°C olduğunda maksimum olup artan tavlama sıcaklığı ile düşüş göstermiştir.



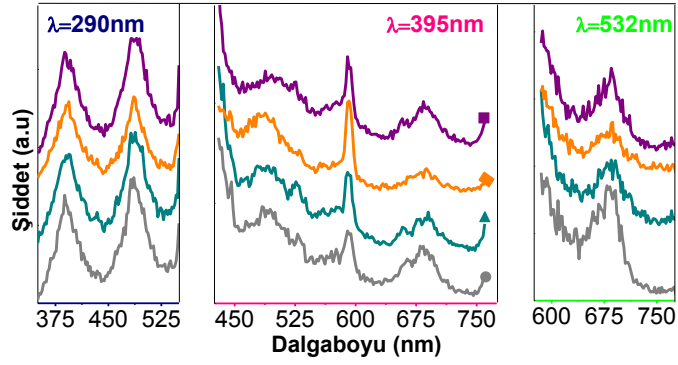
Şekil 3.2.1.5.1 TiO₂ Sol A filmlerin elipsometri ölçümleri.

Çizelge 3.2.1.5.1 TiO₂ Sol A filmlerin 550nm’de n, k ve ε değerleri.

| T(°C) | 65 | 150 | 250 | 350 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|
| n | 1.84 | 1.88 | 1.84 | 1.81 |
| k | -0.24 | -0.28 | -0.34 | -0.30 |
| ε _r | 3.34 | 3.45 | 3.28 | 3.17 |
| ε _i | -0.88 | -1.04 | -1.26 | -1.07 |

3.2.1.6 Fotolüminesans Analizleri

SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin UV-Vis bölgede fotolüminesans ölçümleri; 290nm, 395nm ve 532nm dalgaboylarında üç farklı eksitasyon kaynağı kullanılarak sırasıyla “350-560”, “430-760” ve “580-850” (nm) aralığında alınmıştır. Şekil 3.2.1.6.1’de fotolüminesans eğrileri verilmiştir. Şekil 3.2.1.6.1’de görüldüğü gibi 290nm (4.28eV) uyarım altında tüm filmlerde 388-390nm (3.20-3.18eV) aralığında bir pik görülmüştür. Bu pikin iletim bandından değerlik bandına doğrudan geçişe ait olduğu düşünülmektedir [242-243].

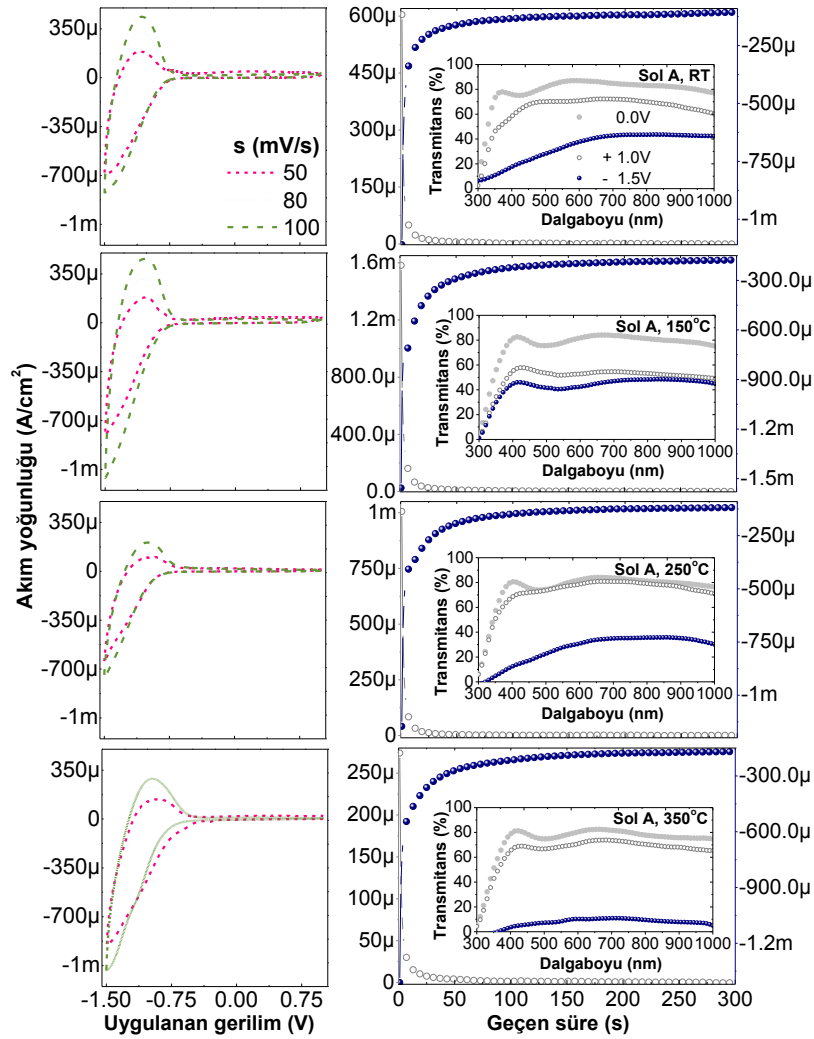


Şekil 3.2.1.6.1 TiO₂ Sol A filmlerin fotolüminesans ölçümleri.

434-435nm (2.86eV) civarında çok net olmayan küçük bir pik belirlenmiştir. Sonrasında ise 480-484nm (2.58-2.56eV) aralığında ve ardından 550nm (2.25eV) civarında omuzu görülen pikler ortaya çıkmıştır. 395nm (3.14eV) uyarıma karşılık, 429-431nm (2.89-2.88eV) civarında bir pikin omuzuna rastlanmıştır. 485-489nm (2.56-2.54eV) civarında artan tavlama sıcaklığı ile keskinliği azalan bir pik ve hemen yanında 527-529nm (2.35-2.30eV) civarında küçük bir pik belirlenmiştir [248]. 480-490nm bölgesinde her iki uyarımda da ortaya çıkan ve 527-529nm civarındaki piklerin de bir oksijen eksikliği (vacancy) tarafından yakalanmış olan elektronlardan dolayı ortaya çıkan yük geçişi transferlerinden kaynaklandığı rapor edilmiştir [243]. Arkasından 590-593nm (2.10-2.09eV)'de oldukça belirgin tavlama sıcaklığı ile hafif de olsa maviye kayma gösteren bir pik bulunmuştur. 590-593nm bölgesindeki bu pikin, kendiliğinden tuzaklanan eksitonların (self trapped excitons) rekombinasyonundan kaynaklandığını belirten çalışmalar bulunmaktadır [243, 250]. 659-664nm (1.88-1.87eV) civarında küçük bir pik ve hemen yanında 680-684nm (1.82-1.81eV) civarında geniş bir pik belirlenmiştir. Son olarak da 760nm (1.63eV)'de omuzu görülen piklere rastlanmıştır. 532nm (2.33eV)'de uyarımda ise 395nm uyarımda, 590-593nm civarında görülen pikin omuzu yaklaşık 587-590nm (2.11-2.10eV)'de görülmüştür. Bununla beraber 679-685nm (1.83-1.81eV)'deki pikler de artan tavlama sıcaklığı ile hafif bir maviye kayma gösterecek şekilde gözlemlenmiştir.

3.2.1.7 Elektrokimyasal Ölçümler

ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin ÇV ve CA eğrileri Şekil 3.2.1.7.1’de verilmiştir. Tüm ölçümler, 1M LiClO₄/PC elektrolit içerisinde yapılmıştır. Sayaç elektrot olarak Pt tel ve referans elektrot olarak Ag tel kullanılmıştır. ÇV ölçümleri, -1.5V ile +1.0V aralığında; 50, 80 ve 100 mV/s tarama hızlarında alınmıştır. CA ölçümleri ise 300 saniye süre ile renklenme ve şeffaflaşma için filmlere sırası ile -1.5V ile +1.0V büyüklüğünde gerilim uygulanarak elde edilmiştir. Filmler renklenme voltajı ile şeffaf halden, grimsi-mavi bir renge dönüşmüşlerdir. Bu ölçümlere bağlı olarak renk değişime uğrayan örneklerin, fiber optik bir sistem yardımı ile eş zamanlı optik geçirgenlik ölçümleri alınmıştır. “TiO₂”, Mo ve W temelli oksitler gibi katodik elektrokromik özellik gösteren bir malzemedir. Anataz, rutil veya brukit formda da olsa genel yapısı altı O²⁻ tarafından çevrelenen Ti⁴⁺ iyonlarının temelini oluşturduğu hafifçe distorsiyona uğramış bir TiO₆ oktahedrasına sahiptir.



Şekil 3.2.1.7.1 TiO₂ Sol A filmlerin çevrimsel voltametri ve kronoamperometri eğrileri ile eş zamanlı geçirgenlik ölçümleri.

Elektrokromizm, kristal formdaki TiO_2 için daha çok anataz formda rapor edilmiştir. Anataz yapı tetragonal simetride, TiO_6 oktohedralarının ardışık kenarlarının diğer oktohedralarla paylaşarak sonlu, düzlemsel, çiftli zincirlerin oluşturulduğu bir yapı olarak düşünülebilir [251]. Bu özdeş zincirler de birbirleriyle köşeleri paylaşmakta iken, boş bölgelere de TiO_6 birimlerine benzer çiftli zincirlere sahip yapılar gözüyle bakılabilir. Dolayısıyla boşlukların oluşturduğu zigzag sıralar H^+ ve Li^+ gibi iyonların yerleşmesine/girişine olanak sağlamaktadır [251]. Dolayısıyla amorf ya da kristal yapıda TiO_2 filmlere düz bant voltajından daha büyük bir gerilim uygulandığında elektronların TiO_2 'nin iletim bandında yığılması ve bant aralığında tuzaklanmasından kaynaklı soğurma artışı ortaya çıkmaktadır [252, 253]. Bu durumun, küçük polaron oluşumu [254, 255], renk merkezleri [256, 257] veya IB elektronlarının daha yüksek seviyelere geçişi [258] ile açıklandığı çalışmalar bulunmaktadır. Elektrokromik renklenme modelleri ile ilgili ayrıntılı bilgi EK D-1'de verilmiştir. Şekil 3.2.1.7.1 incelendiğinde, tipik amorf [233] veya gözenekli nanokristal [259, 260] yapıdaki TiO_2 filmlere ait çevrimsel voltametri eğrilerinin elde edildiği ve ısı işlemin yapıyı az da olsa değiştirdiği görülmüştür. Voltamogramlarda uygulanan potansiyel, sıfırdan negatif değerlere giderken $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$ redüksiyon süreci, başka bir deyişle Li interkalasyonu gerçekleşmiş dolayısı ile renklenme olmuştur. Bununla beraber katodik akım da artmıştır. Elde edilen voltamogramlarda katodik pikler net olarak var olmamakla birlikte katodik akımın tavlama sıcaklığı ile değiştiği açıkça görülmüştür. Anodik akımlar ise Li deinterkalasyonu ile oluşmakta olup uygulanan ısı işleminden çok etkilenmemiştir. Diğer yandan anodik piklerin net olarak ortaya çıktığı ve artan tavlama sıcaklığı ile daha az negatif değerlere kaydığı gözlenmiştir. Voltamogramlar incelendiğinde, $65^\circ C$ olarak seçilen kurutma işleminden sonra tavlama sıcaklığı $150^\circ C$ olduğunda, filmlerin net bir şekilde daha yüksek anodik ve katodik akım değerlerine sahip oldukları görülmüştür. Bunun sonrasında $250^\circ C$ 'de tavlama sıcaklığı ile anodik ve katodik akımların azalarak, $350^\circ C$ 'de tekrar yükseldiği belirlenmiştir. Filmler sıcaklıktan bağımsız olarak kendi içlerinde incelendiğinde, beklenildiği gibi tarama hızı ile orantılı olarak voltamogramlar genişlemiştir. Anodik ve katodik pik akımları ile bu piklere karşılık gelen voltaj değerleri belirlenmiştir. Versa studio yazılımı kullanılarak filmlere giren/çıkan yük miktarları hesaplanmıştır. Bu değerler ile elde edilen tarama hızına bağlı yük yoğunluğu ve akım yoğunluğu grafikleri Şekil 3.2.1.7.2'de verilmiştir. Randles-

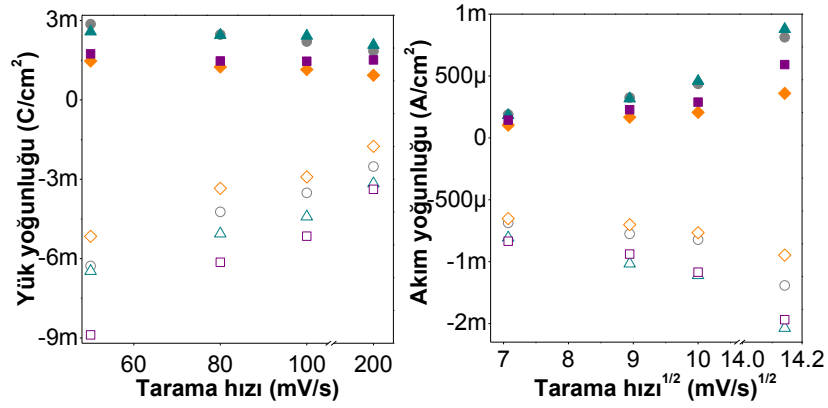
Sevcik bağıntısı yardımı ile Li iyon difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. EK D-2’de verilen Randles-Sevcik bağıntısında, TiO_2 için $n=0.5$ ve $c_i=10^{-3}$ mol/cm³ olarak alınmıştır. Bu eşitlik ve Şekil 3.2.1.7.2’de verilen tarama hızının karekökünün fonksiyonu olarak akım yoğunluğu grafiklerinin eğimleri ile ortalama Li difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Li difüzyon katsayıları ve diğer parametreler, Çizelge 3.2.1.7.1’de verilmiştir. Çizelge 3.2.1.7.1’den görüldüğü gibi en yüksek katodik yük yoğunluğunun, 350°C’de tavllanmış filmlere ait olduğu belirlenmiştir. Li difüzyon katsayısı ise 150°C’de tavllanmış filmlerde diğer filmlere göre biraz daha yüksek olarak belirlenmiştir. Genel olarak hesaplanan Li difüzyon katsayıları polikristal TiO_2 filmler için rapor edilen değerlerle aynı mertebede bulunmuştur [261]. Anodik yük yoğunluklarına bakıldığında sadece kurutulan ve 150°C’de tavllanmış filmlerin yakın ve diğer filmlere kıyasla daha yüksek değerlere sahip oldukları görülmüştür. Katodik yük, “filme giren”, anodik yük ise “filmden çıkan” Li iyon miktarı ile orantılıdır. Görüldüğü gibi idealde giren ve çıkan yük miktarının birbirine yakın olması beklense de, bir miktar iyonun yapı içerisinde tuzaklandığı bulunmuştur.

Çizelge 3.2.1.7.1 TiO_2 Sol A filmlerin iyon giriş/çıkışına bağlı parametreleri.

| T (°C) | s (mV/s) | V(mV) | | J (µA/cm ²) | | Q (mC/cm ²) | | | D _{Li} 10 ⁻¹³ (cm ² /s) | |
|-----------|-------------|----------------|-----------------|-------------------------|-----------------|-------------------------|-----------------|--------------------------------|---|----------------|
| | | V _a | -V _k | J _a | -J _k | Q _a | -Q _k | Q _a :Q _k | D _a | D _k |
| 65 | 50 | 1092 | 1500 | 188.6 | 686.6 | 2.86 | 6.28 | 0.46 | 4.51 | 9.08 |
| | 80 | 1084 | | 325.3 | 775.8 | 2.47 | 4.23 | 0.58 | | |
| | 100 | 1074 | | 436.7 | 822.5 | 2.21 | 3.52 | 0.63 | | |
| 150 | 50 | 1032 | | 183.3 | 806.3 | 2.58 | 6.47 | 0.4 | 6.07 | 13.0 |
| | 80 | 1047 | | 317.4 | 1020 | 2.45 | 5.06 | 0.49 | | |
| | 100 | 1039 | | 458.8 | 1110 | 2.42 | 4.41 | 0.55 | | |
| 250 | 50 | 907 | | 102.5 | 651.4 | 1.47 | 5.16 | 0.28 | 0.69 | 3.86 |
| | 80 | 1007 | | 167.3 | 701.3 | 1.25 | 3.34 | 0.37 | | |
| | 100 | 1000 | | 206.5 | 766.3 | 1.15 | 2.91 | 0.40 | | |
| 350 | 50 | 917 | | 143.9 | 834.7 | 1.74 | 8.89 | 0.20 | 2.10 | 11.1 |
| | 80 | 992 | | 227.8 | 938.3 | 1.47 | 6.14 | 0.24 | | |
| | 100 | 992 | | 289.2 | 1090 | 1.46 | 5.15 | 0.28 | | |

Özellikle yüksek Li iyon girişi olan filmlerde anodik yük yoğunluklarının daha düşük olması tuzaklanmanın başka bir deyişle yerelleşmenin daha yüksek olduğunu göstermiştir. İyon kinetiklerinin, doğrudan morfolojik yapı ve iyonik-elektriksel iletkenlikle ilişkili olduğu bilinmektedir. Filmlerin CA grafikleri Li interkalasyon (renklenme) ve deinterkalasyon (şeffaflaşma) süreçlerinin ne kadar sürede

tamamlandığının anlaşılması açısından önemlidir. CA eğrilerinden filmlerin renklenme (t_c) ve şeffaflaşma (t_b) süreleri belirlenmiştir. Şekil 3.2.1.7.1’de sağ tarafta filmlerin kronoamperometri eğrileri ve eş zamanlı optik geçirgenlik ölçümleri verilmiştir. Kronoamperometri grafikleri içerisine yerleştirilen optik geçirgenlik eğrileri, hiç bir voltajın uygulanmadığı çözelti içerisinde bulunan “bakır”, 300s süre ile -1.5V uygulanarak lithasyona uğratılan “renkli” ve yine 300s süre ile +1.0V uygulanarak delithasyona uğratılan “şeffaf” haldeki örneklerin geçirgenlik spektrumlarını temsil etmektedir.



Şekil 3.2.1.7.2 TiO₂ Sol A filmlerin tarama hızına bağlı yük ve akım yoğunluğu grafikleri.

Çizelge 3.2.1.7.2’de 550nm için optik geçirgenlik farkı yüzdeleri “ $\Delta T(\%)$ ”filmin ilk bakır hali (T_0) ile renklenmiş hali (T_c) arasındaki fark olarak verilmiştir. Bu değerler kullanılarak EK D-1’de anlatılan ve $\Delta OD = \log(T_0/T_c)$ bağıntısı ile verilen “optik yoğunluk” belirlenmiştir. Ardından, renklenmeye neden olan (CA deneylerinden elde edilen) katodik yük yoğunlukları kullanılarak, “ $CE = \Delta OD/Q$ ” bağıntısı ile verilen renklenme etkinlikleri hesaplanmıştır. Tüm bu parametreler Çizelge 3.2.1.7.2’de verilmiştir. Beklenildiği gibi tüm filmlerde optik geçirgenlik değişimi görünür bölgede oldukça yüksek bir şekilde kendini göstermiştir. Fakat anodik yük yoğunluklarından da görüldüğü gibi içeride tuzaklanan iyonlar nedeni ile bazı örnekler tam olarak tersinir bir elektrokromizm (optik değişim) sergileyememiştir. Özellikle 150°C’de tavlanan filmlerde tersinirlik minimum durumda bulunmuştur. 250°C ve 350°C’de tavlanan filmlerde daha tersinir değişimler gözlenmiştir. Kronoamperometri eğrileri incelendiğinde filmlerin şeffaflaşma sürelerinin renklenme sürelerinden daha kısa olduğu göze ilk çarpan sonuç olmuştur. Renklenme ve şeffaflaşma süreleri için yaklaşık değerler, Çizelge 3.2.1.7.2’de verilmiştir. Renklenme etkinliği en yüksek filmler 350°C’de tavlanan filmlere ait olduğu görülmüştür. Renklenme etkinliği en düşük filmlerin ise 150°C’de tavlanan ve aynı

zamanda renklenme süreleri de en uzun olan (yani yavaş reaksiyon gösteren) filmlere ait olduğu görülmüştür. Yüksek katodik akım değerleri nedeniyle hesaplanan Li difüzyon katsayıları 150°C’de tavlanan filmlerde daha yüksek olarak bulunmuştur. Sol jel döndürerek kaplama yöntemi ile yapılan başka bir çalışmada da 150°C’de tavlanan örneklerin daha yüksek derecede tavllanmış örneklere kıyasla yüksek katodik akım sergiledikleri belirlenmiştir.

Çizelge 3.2.1.7.2 TiO₂ Sol A filmlerin elektrokromik parametreleri.

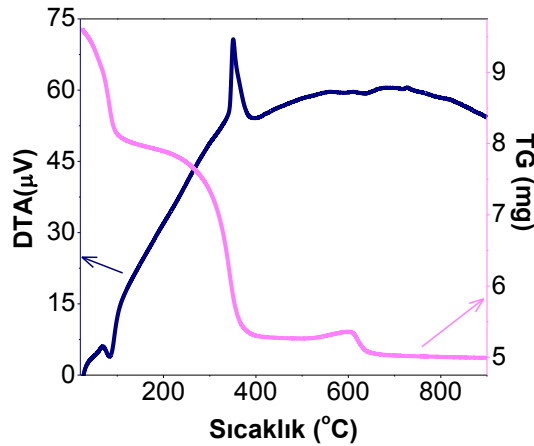
| T (°C) | t(s) | | Q (mC/cm ²) | | 550nm’de (%) T | | | | ΔOD | CE (cm ² /C) |
|------------|----------------|----------------|-------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------|-------|----------------------------|
| | t _c | t _b | Q _c | Q _b | T ₀ | T _c | T _b | ΔT | | |
| 65 | 61.2 | 27.4 | -14.87 | 1.951 | 86.0 | 33.0 | 70.2 | 53.0 | 0.416 | 27.98 [22.05] |
| 150 | 83 | 24.3 | -32.73 | 5.430 | 78.0 | 40.7 | 51.8 | 33.7 | 0.283 | 8.66 [3.20] |
| 250 | 82 | 22.4 | -21.66 | 3.242 | 78.4 | 27.8 | 76.6 | 50.6 | 0.451 | 20.82 [20.32] |
| 350 | 66 | 28.8 | -25.54 | 1.062 | 76.9 | 8.3 | 68.6 | 68.6 | 0.969 | 37.94 [35.91] |

Bu anormal durum, film içerisinde “titanyum bronzları” olarak adlandırılan bölgelerin oksidasyonu ile açıklanmaya çalışılmıştır [233]. Aynı çalışmada, bahsi geçen filmlerin renklenme etkinlikleri de 630nm’de 9.93cm²/C olarak rapor edilmiştir. Bununla beraber, A yöntemi ile üretilen TiO₂ filmler için hesaplanan renklenme etkinliklerinin literatürle uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Kimyasal solüsyon biriktirme yöntemi ile üretilen TiO₂ filmler için yapılan bir çalışmada sıcaklık etkisi incelenmiş ve 300°C’de tavllanmış filmlerin en yüksek renklenme etkinliğine (550nm’de 7.98cm²/C) sahip oldukları rapor edilmiştir [53]. Fiziksel biriktirme yöntemi ile üretilen filmlerde de tavlama sıcaklığı dolayısıyla (kristalleşmeye bağlı) renklenme etkinliğinin azaldığı ve benzer sıcaklıklar için daha düşük değerlerin [550nm’de 4.5cm²/C] rapor edildiği görülmüştür [54].

3.2.2 Sol B

3.2.2.1 TG-DTA Analizleri

Şekil 3.2.2.1.1’de TiO₂ Sol B toz örneklerinden elde edilen TG-DTA eğrisi verilmiştir. TG eğrisinde katkısız filmlerden farklı olarak altı farklı bölge ortaya çıkmıştır. Bununla beraber DTA eğrisinde bir endotermik ve son ikisi çok belirgin olmamakla beraber, üç ekzotermik pik bulunmuştur. TG eğrisindeki ilk bölge, yaklaşık 25-102°C arası 15.6%’lık kütle kaybı ve buna karşılık DTA eğrisinde 83°C civarında merkezlenen bir endotermik pik sergilemiştir. Bu endotermik olayın, yapıda var olan fiziksel ve/veya kimyasal olarak soğurulmuş suyun yapıyı terk etmesine işaret ettiği belirlenmiştir. TiO₂ filmler ile ilgili yapılan benzer çalışmalarda bu sıcaklık bölgesinde endotermik pikler rapor edilmiştir [53, 215-218, 222]. Bu endotermik olayın Sol A için net görülmemiş olmasının nedeninin, B solünde Er katkısı olarak kullanılan “Er(NO₃)₃·5H₂O” dan kaynaklı suya bağlı olduğunu düşünülmüştür. “Ta” katkılı TiO₂ ile ilgili bir çalışmada benzer şekilde, katkılı filmlerde aynı bölgedeki endotermik pik daha belirgin olarak bulunmuştur. Bu durum katkıdan dolayı kristalleşmenin farklı bir yol izlediğinin işareti olarak yorumlanmıştır [262].



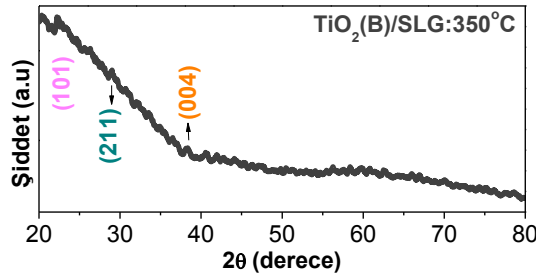
Şekil 3.2.2.1.1 TiO₂ Sol B için TG-DTA eğrisi.

TG eğrisindeki ikinci bölge ise 102-265°C civarında %4.85’lik küçük bir kütle kaybına karşılık gelmiştir. Bu kütle kaybının yapıdaki diğer uçucuların buharlaşmasına karşılık geldiği düşünülmüştür. TG eğrisindeki üçüncü bölgenin ise 265-418°C aralığında olup, 29%’luk kütle kaybı ile 351°C civarında merkezlenen keskin bir ekzotermik pike eşlik ettiği belirlenmiştir. Bu bölge, dehidrasyon ve yapıdaki organik bileşenlerin yanması ile ilişkilendirilmiştir. [214-216]. TG eğrisinde 418-605°C civarındaki dördüncü bölgede

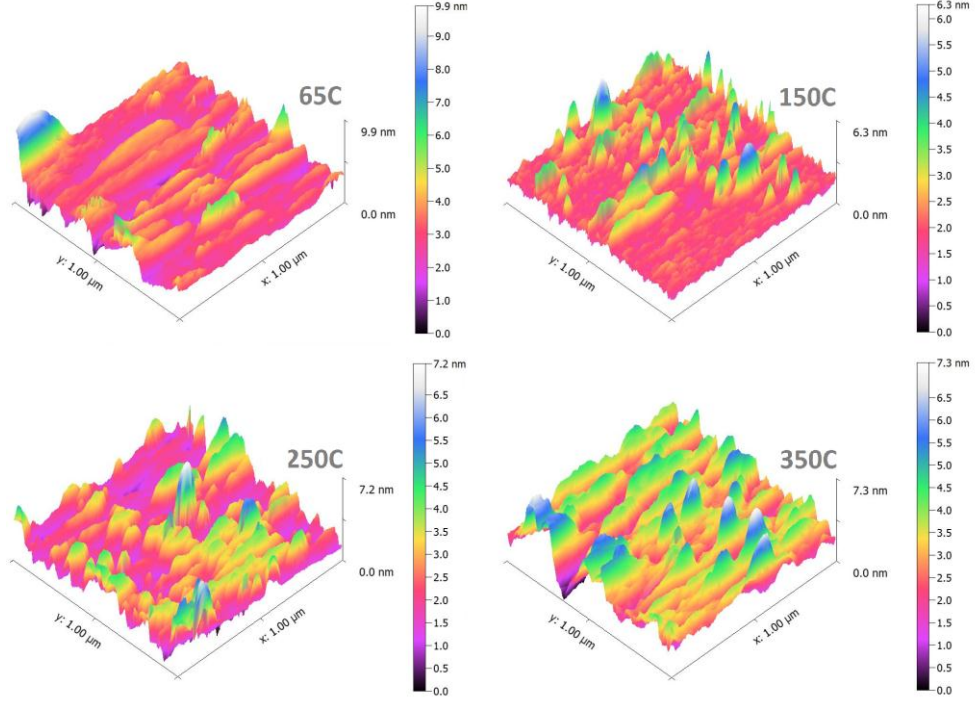
kütle değişiminin sabit olduğu (<%0.9) ve buna karşılık DTA eğrisindeki geniş ekzoterm olduğu görülmüştür. Bu bölgenin, amorf fazdan anataz faza geçişi temsil ettiği ve DTA eğrisinde 562°C civarındaki ekzotermik pikin anataz faza geçişi işaret ettiği düşünülmüştür [215, 216, 218, 262]. TG eğrisindeki beşinci bölge ise 605-702°C civarında %6.2'lik bir kütle kaybı ile birlikte DTA eğrisinde 670°C yakınlarında ekzotermik bir değişim ortaya çıkmıştır. Bu değişimin karbon oksidasyonu ve/veya kimyasal olarak soğurulmuş suyun buharlaşmasına karşılık geldiği düşünülmektedir [215]. Katkısız filmlerde görülmeyen bu kütle kaybının, katkıdan kaynaklandığı düşünülmüştür. Bu bölgeden sonra TG eğrisinde ise ölçüm sınırlarında neredeyse hiç değişim olmaz iken (%0.06), DTA eğrisinde 819°C civarında belirsiz bir ekzotermik tepe ortaya çıkmıştır. Bu bölgenin, anataz-rutil faz geçişine karşılık geldiğini rapor eden çalışmalar bulunmuştur [50, 215, 222].

3.2.2.2 XRD, AFM ve Kalınlık Ölçümleri

SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin AFM görüntüleri Şekil 3.2.2.2.2'de verilmiştir. Mekanik profilometre ile film kalınlıkları (nm), artan tavlama sıcaklığı ile düşüş göstererek; Corning, SLG ve ITO taşıyıcılar üzerine sırasıyla, "350-166", "253-99" ve "222-157" aralığında bulunmuştur. Er katkısının film kalınlıklarını arttığı belirlenmiştir. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen ve en yüksek sıcaklıkta tavlanan TiO₂ Sol B tabanlı filme ait, 20-80° aralığında XRD analizleri Şekil 3.2.1.2.1'de verilmiştir. A solüne benzer şekilde B solü ile üretilen filmler de amorf olduklarını gösteren bir desen sergilemiştir. Tavlama sıcaklığının artması ile Şekil 3.2.2.2.1'de gösterilen düzlemlerde yönelimin ortaya çıkmaya başlayacağı düşünülmüştür.



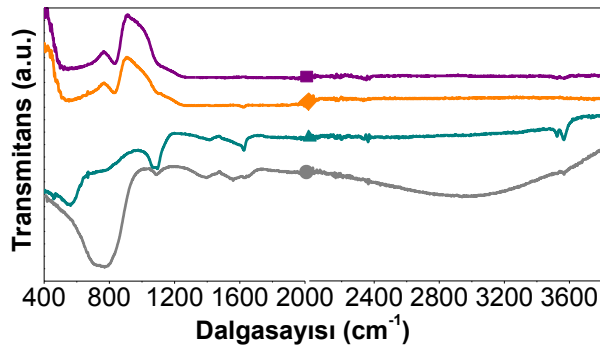
SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin AFM görüntüleri Şekil 3.2.2.2’de verilmiştir. Yüzey pürüzlülükleri A solüne yakın ve biraz daha yüksek değerlerde bulunmuştur. B solünde sadece kurutulan filmlerin A solüne kıyasla daha yüksek değerler sergilediği görülmüştür. Artan ısı işlem sıcaklığı ile tane boyutlarının birleşerek büyüdüğü düşünülmüştür.



Şekil 3.2.2.2 TiO₂ Sol B filmlerin AFM görüntüleri.

3.2.2.3 FTIR Analizleri

FTIR spektrumlarından belirlenen pikler karşı geldikleri olası durumlar ile Çizelge 3.2.2.3.1’de ve ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin FTIR ölçümleri Şekil 3.2.2.3.1’de verilmiştir. FTIR spektrumları incelendiğinde tüm filmlerde düşük dalgasayısı bölgesinde 402-856cm⁻¹ bölgesinde



Şekil 3.2.2.3.1 ITO taşıyıcılar üzerine TiO₂ Sol B filmlerin FTIR analizleri.

Ti-O gerilme ve Ti-O-Ti köprü gerilme titreşimleri belirlenmiştir. Bu titreşimlerin tavlama sıcaklığı ile belirginleştiği görülmüştür. 979-1097cm⁻¹ yakınlarında, Ti-O-C gerilme, bükülme modları veya başka bir deyişle Ti'a bağlı etoksi gruplarının Ti-O-C titreşimleri olduğu düşünülmüştür. Ti-OH gerilme ve O-Ti-O örgüsüne ait titreşimler 1230-1245cm⁻¹ civarında ortaya çıkmış bulunmakta olup katkısız filmlere kıyasla daha belirgin olarak görülmüştür. Bunun da Er katkısında var olan su içeriğinde kaynaklandığı düşünülmüştür. 1380-1568cm⁻¹ civarlarında Ti'a bidentate lijang olarak koordine olmuş karboksilik grubunun asimetrik/simetrik gerilme titreşimleri belirlenmiştir.

Çizelge 3.2.2.3.1 TiO₂ Sol B filmler için FTIR analizlerine karşılık olası durumlar.

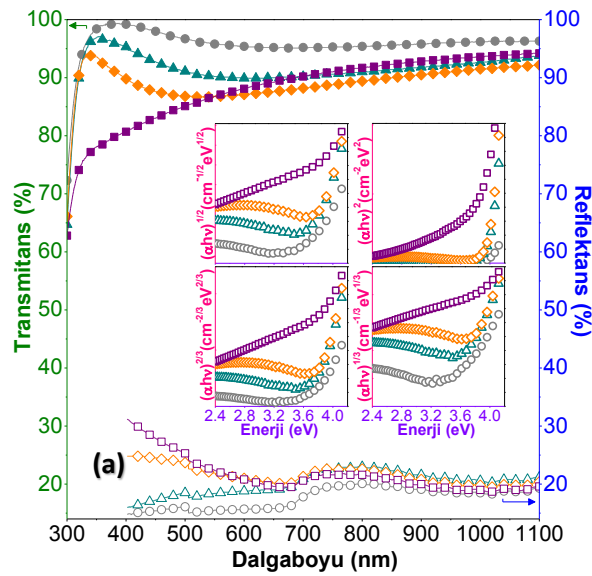
| SLG (cm ⁻¹) | Corning (cm ⁻¹) | ITO (cm ⁻¹) | titreşim modu / ilgili bağ |
|-------------------------|-----------------------------|-------------------------|---|
| 402 | 402-412 | - | $\delta(\text{Ti-O}),$ $\delta(\text{Ti-O-Ti})$ [222, 226, 234, 236-240] |
| - | 426-433 | 459-505 | |
| 665-670 | 612-677 | 670 | |
| 750-763 | 740-742 | - | |
| 846-856 | 845-847 | 829-832 | |
| 979-1078 | 989-989 | 1086-1097 | $\delta(\text{Ti-O-C})$ [222, 232, 241, 242] |
| 1230-1233 | 1245 | - | $\delta(\text{Ti-OH})$ [232], O-Ti-O [243] |
| 1381-1404 | 1380 | 1386-1412 | $\delta_{a,s}(\text{Ti-CO})$ [222] |
| 1549-1554 | 1566-1568 | - | |
| 1642-1652 | 1641 | 1619-1626 | $\delta(\text{Ti-OH})$ [234, 236] |
| 2154 | 2047 | 2022 | Ti ⁴⁺ [183], CO [182, 244] |
| 2347 | 2350 | 2179, 2364 | $\delta(\text{N-H})$ [181], CO ₂ [183] |
| 3363-3373 | 3350-3362 | 3524, 3564 | $\nu(\text{Ti-OH})$ [234] |
| - | - | 3745 | $\nu(\text{O-H}), \nu(\text{Ti-OH}), \nu(\text{N-H})$ [236] |

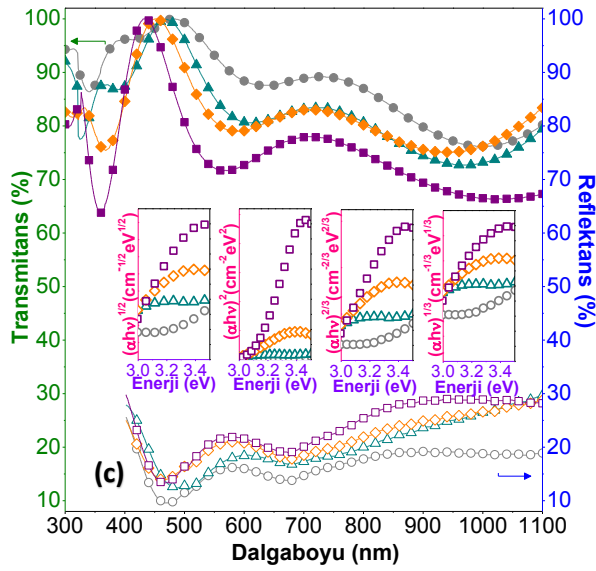
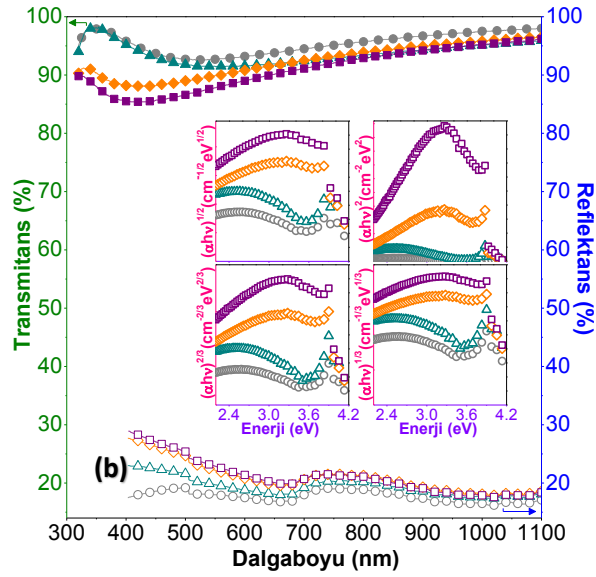
Diğer yandan 1619-1652cm⁻¹ aralığında yine benzer şekilde katkılı filmlerde daha belirgin olarak, TiO₂'deki hidroksil grupları, Ti-OH gruplarının OH gerilmeleri tüm filmlerde kendini gösterdiği belirlenmiştir. Bununla birlikte bu titreşimler artan tavlama sıcaklığı ile beklenildiği gibi zayıflamıştır. 2179-2364cm⁻¹ bölgesi ise çok net olmamakla beraber fiziksel olarak soğurulmuş CO₂'i yansıttığı düşünülmektedir. Saf filmlerde, 2860-2963cm⁻¹ aralığında ortaya çıkan C-H titreşimlerine Er katkılı filmlerde rastlanmamıştır. Ti-OH bağlarının OH titreşimleri 3350-3524cm⁻¹ bölgesinde kendini göstermiştir. Bu bölge de artan tavlama sıcaklığı ile belirgin bir zayıflama gözlemlenmiştir. Son olarak da 3564-3745cm⁻¹ civarında ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen sadece kurutulan filmlerde su moleküllerinin OH titreşimleri belirlenmiştir. Tüm spektrumlar incelendiğinde net olarak

Er ile ilgili bir pik gözlenmemiştir. Bunun katkı konsantrasyonundaki düşüklükten kaynaklandığı düşünülmektedir.

3.2.2.4 UV-Vis Spektrofotometri Analizleri

Filmlerin transmittans, reflektans ve Tauc eğrileri Şekil 3.2.2.4.1'de gösterilmiştir. SLG ve Corning taşıyıcılar üzerine büyütülen filmler genel olarak incelendiğinde görünür bölgede %90 civarında geçirgenlik göstermiştir. ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde ise daha düşük geçirgenlik değerleri görülmüştür. Katkısız filmlerle kıyaslandığında geçirgenliğin biraz daha yüksek olduğu bununla beraber soğurma kenarlarının daha az keskin olduğu belirlenmiştir. Genel olarak bakıldığında artan tavlama sıcaklığı ile geçirgenliğin azaldığı ve reflektansın yükseldiği görülmüştür. Özellikle SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin, 300nm civarında keskin soğurma kenarlarına sahip oldukları göze çarpmıştır. Başka bir deyişle soğurma kenarı Er katkısı ile birlikte net bir maviye kayma göstermiştir. Corning ve ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde de soğurma kenarı tam olarak belirmiş olmasa da benzer davranış görülmüştür. Filmlerin optik bant aralıkları Tauc eğrilerinden hesaplanmıştır. Bu yöntemle elde edilen optik bant aralıkları Çizelge 3.2.2.4.1'de verilmiştir.





Şekil 3.2.2.4.1 (a) Corning (b) SLG (c) ITO taşıyıcılar üzerine TiO₂ B filmlerin transmittans ve reflektans spektrumları içerisinde Tauc eğrileri.

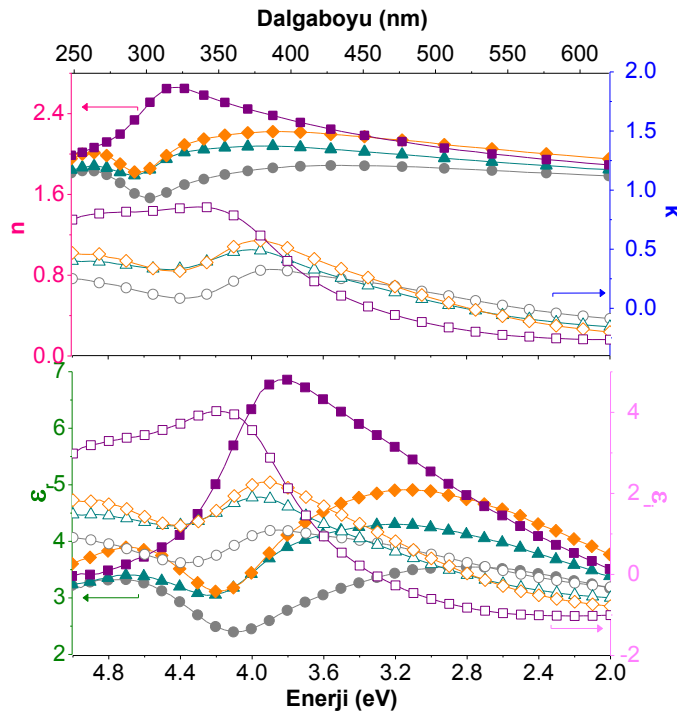
Çizelge 3.2.2.4.1 TiO₂ Sol B filmlerin optik bant aralıkları.

| TiO ₂ B Film | | E _g (eV) | | | |
|-------------------------|-------|---------------------|---------------|--------------|----------------|
| Taşıyıcı | T(°C) | indirekt izinli | direkt izinli | direkt yasak | indirekt yasak |
| Adi Cam (SLG) | 65 | 3.56 | 3.83 | 3.67 | 3.44 |
| | 150 | 3.57 | 3.79 | 3.63 | 3.37 |
| | 250 | 2.80 | 3.56 | 2.86 | 2.74 |
| | 350 | 3.05 | 3.66 | 3.00 | 2.68 |
| Corning Cam | 65 | 3.66 | 3.99 | 3.74 | 3.48 |
| | 150 | 3.68 | 3.99 | 3.75 | 3.51 |
| | 250 | 3.72 | 4.01 | 3.78 | 3.53 |
| | 350 | 2.91 | 3.79 | 3.37 | 2.73 |

Corning taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için; “3.66-2.91”, “3.99-3.79”, “3.74-3.37” ve “3.48-2.73” aralığında bulunmuştur. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için; “3.56-3.05”, “3.83-3.56”, “3.67-2.86” ve “3.44-2.68” aralığında bulunmuştur. Bu değerler incelendiğinde taşıyıcıdan bağımsız olarak bant aralıklarının 65 ve 150°C ısıl işlem uygulanan filmlerde yakın değerler gösterdiği belirlenmiştir. Fakat 250°C’de SLG taşıyıcılar için bant aralığı azalırken Corning taşıyıcılar için yükselme belirlenmiştir. 350°C’de ise SLG taşıyıcılar için bant aralığı artarken Corning taşıyıcılar için azalma göstermiştir. Katkısız filmlerle kıyaslandığında genel olarak bant aralığında artış ortaya çıktığı bulunmuştur.

3.2.2.5 Elipsometri Analizleri

Şekil 3.2.2.5.1’de “n”, “k” ve “ε (reel ve imajiner)” değerlerinin dalgaboyu ve enerji ile değişim grafikleri gösterilmiştir. Filmlerin 550nm’de kırma indisi ve sönüm katsayısı değerleri Çizelge 3.2.2.5.1’de verilmiştir.



Şekil 3.2.2.5.1 TiO₂ Sol B filmlerin elipsometri ölçümleri.

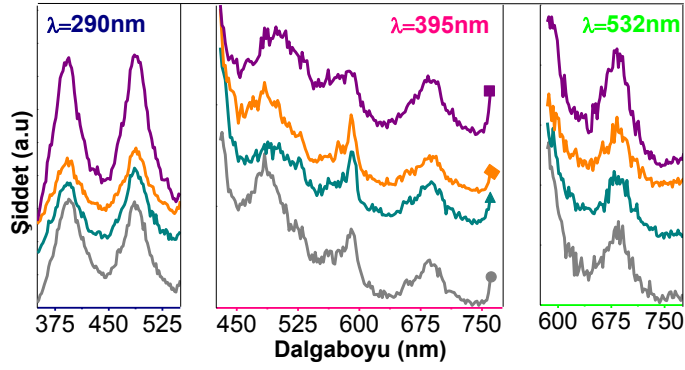
Filmlerin kırma indisi değerleri incelendiğinde, 550nm’de kurutuma sıcaklığından sonra artarak 250°C’de maksimum değere ulaştığı ve 350°C’de azaldığı görülmüştür. Er katkılı filmlerin katkısız filmlere kıyasla daha yüksek kırma indisi değerlerine sahip oldukları belirlenmiştir. Sönüm katsayısı ise artan tavlama sıcaklığı ile düşmüştür. Bunun yanı sıra 400nm sonrası negatif değerler sergilemiştir. 550nm’de ise sönüm katsayısının 250°C için minimum olacak şekilde artan tavlama sıcaklığı ile düştüğü belirlenmiştir. Dielektrik fonksiyonunun reel kısmı da beklenildiği gibi kırma indisine benzer davranış sergileyerek 250°C’de maksimum olup 350°C’de azalmıştır.

Çizelge 3.2.2.5.1 TiO₂ Sol B filmlerin 550nm’de n, k ve ε değerleri.

| T(°C) | 65 | 150 | 250 | 350 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|
| n | 1.83 | 1.91 | 2.04 | 1.98 |
| k | -0.05 | -0.13 | -0.16 | -0.26 |
| ε _r | 3.35 | 3.63 | 4.12 | 3.87 |
| ε _i | -0.18 | -0.48 | -0.64 | -1.02 |

3.2.2.6 Fotolüminesans Analizleri

SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin UV-Vis bölgede fotolüminesans ölçümleri; 290nm, 395nm ve 532nm dalgaboylarında Şekil 3.2.2.6.1’de verilmiştir. Şekil 3.2.2.6.1’de görüldüğü gibi 290nm (4.28eV) uyarım altında tüm filmlerde 394nm (3.15eV) civarında 350°C’de şiddeti belirgin bir şekilde yükselen bir pik görülmektedir. Bunun hemen yanında 434nm (2.86eV) civarında A solü ile üretilen katkısız filmlerde çok net olmasa da beliren küçük bir pikin sadece yüksek tavlama sıcaklıklarında kendini gösterdiği belirlenmiştir. Sonrasındaki pik ise 487nm (2.55eV) civarında ortaya çıkarak katkısız filmlere kıyasla kıvılcık kayma göstermiştir. Bu pikin hemen yanında 350°C’de tavlanan filmler için çok belirgin olmayan 533nm (2.33eV)’de küçük bir pik görülmüştür. Diğer yandan A solü tabanlı katkısız filmlerde 550nm (2.25eV) civarında omuzu görülen piklerin başlangıç bölgeleri gözlemlenmiştir. Bu pik için kıvılcık kayma olduğu bulunmuştur.



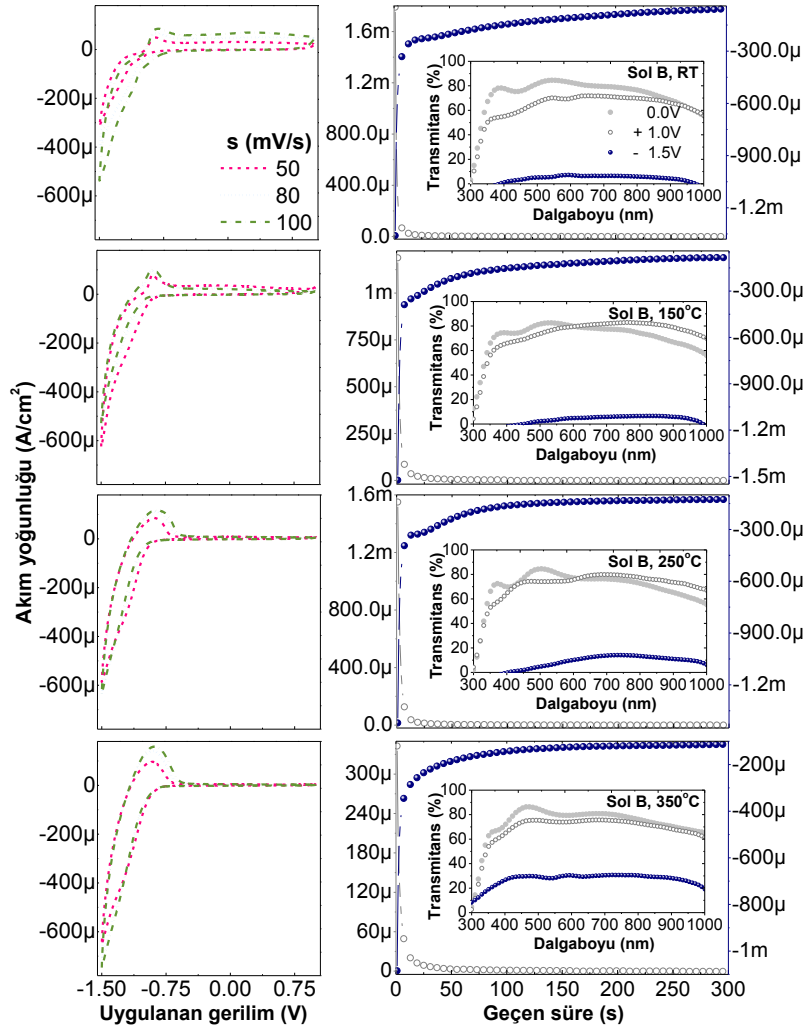
Şekil 3.2.2.6.1 TiO₂ Sol B filmlerin fotoluminesans ölçümleri.

395nm (3.14eV) uyarıma karşılık, özellik sadece kurutulan filmlerde 432nm (2.87eV)'de tepesi ve diğerleri için omuzu görünen piklere rastlanmıştır. Ardından 463nm (2.68eV) civarında tavlama sıcaklığı ile belirginleşen küçük bir pik görülmüştür. 483-485nm (2.57-2.56eV) civarında artan tavlama sıcaklığı ile keskinliği azalan A tabanlı filmlerde de belirlenen pik görülmektedir. Bunun hemen yanında 522-530nm (2.36-2.34eV) civarında küçük bir pik belirlenmiştir. Arkasından 590-592nm (2.10-2.09eV)'de oldukça belirgin ve 350°C'de şiddeti belirgin şekilde azalan bir pik bulunmuştur. Sonrasında özellikle düşük sıcaklıklarda daha belirgin olan 656nm (1.89eV) civarında, belki de A solü tabanlı filmlerde 659-664nm (1.88-1.87eV) civarında bulunan pikler ortaya çıkmıştır. Hemen yanında 684-685nm (1.81eV) civarında geniş bir pik belirlenmiştir. Son olarak da 760nm (1.63eV)'de omuzu görülen piklere biraz daha yüksek şiddetli olarak rastlanmıştır. 532nm (2.33eV)'de uyarımda ise 395nm uyarımda, 590-592nm civarında görülen pikin omuzu yaklaşık 588nm (2.11eV)'de görülmüştür. Bununla beraber 683-686nm (1.82-1.81eV)'deki pikler de artan tavlama sıcaklığı ile hafif bir maviye kayma gösterecek şekilde gözlemlenmiştir. Bunların yanı sıra katkısız filmlerden farklı olarak, 712-715nm civarlarında ve tavlama sıcaklığının artması ile yok olan 730nm'de ve son olarak 766nm civarında oldukça zayıf ve küçük pikler bulunmuştur.

3.2.2.7 Elektrokimyasal Ölçümler

ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin ÇV ve CA eğrileri Şekil 3.2.2.7.1'de verilmiştir. B yöntemi ile üretilen Er katkılı TiO₂ filmlere ait ÇV eğrilerinin elde edildiği ve ısıtılmanın yapıyı çok net bir şekilde değiştirdiği görülmüştür. Diğer yandan katkısız A solü ile üretilen filmlerle kıyaslandığında, sadece kurutulan ve 150°C'de tavlanan filmlerde

yapının oldukça farklılaştığı anodik tepenin sivrileştiği ve kuyruk kısmının genişlediği belirlenmiştir. Şekil 3.2.2.7.1'deki voltamogramlarda uygulanan potansiyel, sıfırdan negatif değerlere giderken katkısız filmlerde olduğu gibi Li interkalasyonu gerçekleşip, renklenme olmuştur. Voltamogramlarda katodik pikler yine net olarak var olmamakla birlikte katodik akım yine tavlama sıcaklığı ile artış göstermiştir. Filmler kendi içlerinde incelendiğinde, sadece kurutulmuş filmlerde tarama hızı ile katodik akım artarken, 150°C'de tavlanan filmlerde katodik akımın azaldığı ortaya çıkmıştır. Diğer sıcaklıklarda da çok büyük bir değişim olmamakla beraber beklenildiği gibi katodik akımda tarama hızı ile hafif bir artış görülmüştür. Li deinterkalasyonu ile oluştuğu bilinen anodik akımların ise genel olarak tavlama sıcaklığı ile artış gösterdiği görülmüştür.

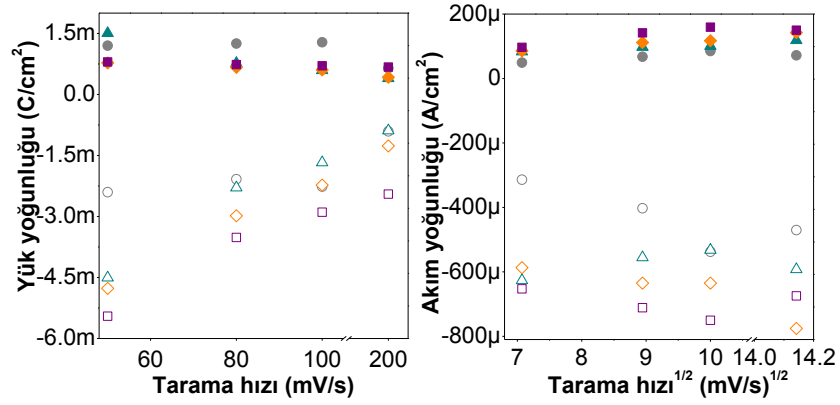


Şekil 3.2.2.7.1 TiO₂ Sol B filmlerin çevrimsel voltametri ve kronoamperometri eğrileri ile eş zamanlı geçirgenlik ölçümleri.

Anodik ve katodik pik akımları ile bu piklere karşılık gelen voltaj değerleri, filmlere giren/çıkan yük miktarları ile Li iyon difüzyon katsayıları belirlenmiş ve bu parametreler Çizelge 3.2.2.7.1'te gösterilmiştir. Bu değerler ile elde edilen tarama hızına bağlı yük yoğunluğu ve akım yoğunluğu grafikleri Şekil 3.2.2.7.2'de verilmiştir. Çizelge 3.2.2.7.1'den görüldüğü gibi katodik yük yoğunluğu ve Li difüzyon katsayısı tavlama sıcaklığı ile artarak 350°C'de tavllanmış filmlerde maksimum seviyeye ulaşmıştır. ise 150°C'de tavllanmış filmlerde (350°C'de tavllanmış filmler için çok benzer olup) diğer filmlere göre biraz daha yüksek olarak belirlenmiştir. Genel olarak hesaplanan yük değerleri ve Li difüzyon katsayıları sol A ile üretilen filmlere kıyasla düşük bulunmuştur. Er katkıli TiO₂ filmler için anodik yük yoğunlukları incelendiğinde, sadece kurutulan filmlerin diğer filmlere kıyasla daha yüksek olduğu ve bu filmlerde giren/çıkan yük oranının 1'e daha yakın olduğu belirlenmiştir. Fakat bu filmlerde Li difüzyon katsayısının en düşük olduğu da bulunmuştur. Tavlama işlemi ile anodik yükün çok değişmediği ve bu filmlerde büyük oranda yükün yapı içinde tuzaklandığı belirlenmiştir. Benzer şekilde daha yüksek miktarda Li iyon girişi olan filmlerde anodik yük yoğunluklarının daha düşük olması tuzaklanmanın başka bir deyişle yerelleşmenin daha yüksek olduğunu göstermiştir. Er katkıli filmlerde optik geçirgenlik değişimi görünür bölgede oldukça yüksek bir şekilde kendini göstermiştir.

Çizelge 3.2.2.7.1 TiO₂ Sol B filmlerin iyon giriş/çıkışına bağlı parametreleri.

| T (°C) | s (mV/s) | V(mV) | | J (µA/cm ²) | | Q (mC/cm ²) | | | D _{Li} 10 ⁻¹³ (cm ² /s) | |
|-----------|-------------|----------------|-----------------|-------------------------|-----------------|-------------------------|-----------------|--------------------------------|---|----------------|
| | | V _a | -V _k | J _a | -J _k | Q _a | -Q _k | Q _a :Q _k | D _a | D _k |
| 65 | 50 | 837 | 1500 | 49.3 | 314.0 | 1.20 | 2.40 | 0.50 | 0.07 | 1.9 |
| | 80 | 823 | | 67.6 | 402.8 | 1.25 | 2.08 | 0.60 | | |
| | 100 | 807 | | 85.4 | 537.6 | 1.28 | 2.27 | 0.56 | | |
| 150 | 50 | 900 | | 83.5 | 626.4 | 1.50 | 4.51 | 0.33 | 0.10 | 0.83 |
| | 80 | 905 | | 97.7 | 555.2 | 0.77 | 2.29 | 0.34 | | |
| | 100 | 900 | | 100.6 | 532.2 | 0.59 | 1.67 | 0.35 | | |
| 250 | 50 | 892 | | 85.7 | 586.8 | 0.77 | 4.77 | 0.16 | 0.14 | 1.26 |
| | 80 | 900 | | 111.8 | 634.9 | 0.67 | 2.98 | 0.22 | | |
| | 100 | 865 | | 117.2 | 635.0 | 0.60 | 2.23 | 0.27 | | |
| 350 | 50 | 900 | | 96.9 | 652.8 | 0.80 | 5.45 | 0.15 | 0.19 | 2.64 |
| | 80 | 907 | | 141.6 | 711.4 | 0.73 | 3.52 | 0.21 | | |
| | 100 | 885 | | 159.3 | 750.3 | 0.70 | 2.90 | 0.24 | | |



Şekil 3.2.2.7.2 TiO₂ Sol B filmlerin tarama hızına bağlı yük ve akım yoğunluğu grafikleri.

Görünür bölgede geçirgenlik değişimleri incelendiğinde A yöntemi ile üretilen saf filmlere kıyasla B solü ile üretilen Er katkılı filmlerin daha yüksek soğurma ve daha tersinir bir elektrokromizm (şeffaflaşma daha başarılı) gösterdikleri belirlenmiştir. Filmlerin CA eğrileri ve eş zamanlı optik geçirgenlik ölçümleri, Şekil 3.2.2.7.1’de ve hesaplanan elektrokromik parametreleri Çizelge 3.2.2.7.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2.2.7.2 TiO₂ Sol B filmlerin elektrokromik parametreleri.

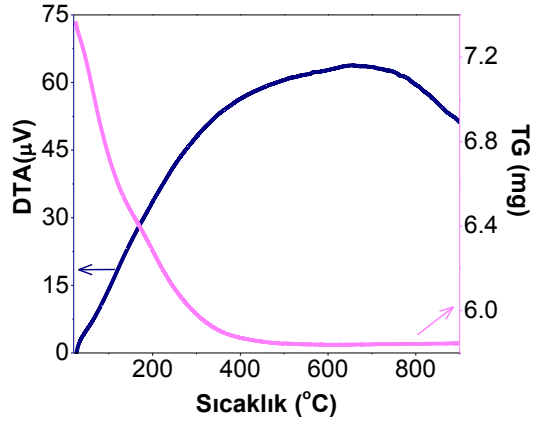
| T (°C) | t(s) | | Q (mC/cm ²) | | 550nm’de (%) T | | | | ΔOD | CE (cm ² /C) |
|-----------|----------------|----------------|-------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------|------|----------------------------|
| | t _c | t _b | Q _c | Q _b | T ₀ | T _c | T _b | ΔT | | |
| 65 | 210 | 21.4 | -18.45 | 2.370 | 84.5 | 5.7 | 70.2 | 78.8 | 1.17 | 63.41 [59.10] |
| 150 | 144.8 | 30.0 | -33.14 | 3.910 | 82.3 | 3.4 | 77.7 | 78.9 | 1.38 | 41.64 [41.01] |
| 250 | 121.0 | 26.3 | -31.17 | 5.420 | 81.1 | 7.2 | 74.4 | 73.9 | 1.05 | 33.68 [32.54] |
| 350 | 138.4 | 69.9 | -27.53 | 1.660 | 80.3 | 28.3 | 74.1 | 52.0 | 0.45 | 16.35 [15.18] |

Kronoamperometri eğrileri incelendiğinde filmlerin şeffaflaşma sürelerinin renklenme sürelerinden daha kısa olduğu görülmüştür. Bununla beraber 350°C’de tavlanan filmler hariç renklenme sırasında eğrilerde farklı bir etki ortaya çıkmıştır. Bu etkinin voltamogramlarda da olduğu gibi yapı içerisindeki katkıda bulunan sudan kaynaklandığı düşünülmektedir. Filmlerin şeffaflaşma süreleri katkısız filmlere benzer bulunurken, renklenme süreleri daha yüksek olarak belirlenmiştir. Bu durum sol A ve B için hesaplanan, Li difüzyon katsayılarından da anlaşılabilir. B solü ile üretilen filmler için Çizelge 3.2.2.7.2 incelendiğinde sadece kurutulan filmlerin en yavaş renklenme reaksiyonu gösteren fakat aynı zamanda renklenme etkinliği en yüksek filmler olduğu görülmüştür. Diğer yandan tavlama sıcaklığı ile renklenme etkinliğinin düştüğü ve 350°C’de tavlanan filmlerin en düşük renklenme etkinliğine sahip oldukları belirlenmiştir.

3.2.3 Sol C

3.2.3.1 TG-DTA Analizleri

Şekil 3.2.2.1.1’de TiO₂ Sol C toz örneklerinden elde edilen TG-DTA eğrisi verilmiştir.



Şekil 3.2.3.1.1 TiO₂ Sol C için TG-DTA eğrisi.

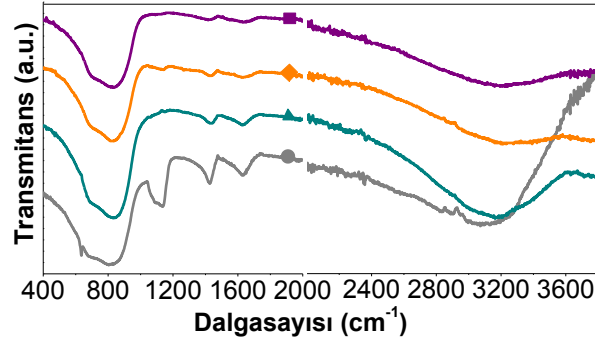
Şekil 3.2.3.1.1’de görüldüğü gibi TG eğrisinin, çok belirgin olmasa da üç farklı bölgeden oluştuğu düşünülmüştür. DTA eğrisinde ise belirgin olarak geniş bir ekzoterm bulunmaktadır. TG eğrisindeki ilk bölgenin 25-128°C aralığında olup %10.9’luk kütle kaybı gösterdiği belirlenmiştir. DTA eğrisinde 79°C civarında zayıf bir endotermik değişime karşılık gelen bu kayıp var olan fiziksel olarak soğurulmuş suyun yapıyı terk etmesine işaret ettiği düşünülmüştür [53, 215-218, 222]. TG eğrisindeki ikinci bölge ise 128-536°C aralığında %11 civarında bir kütle kaybı ile dehidrasyon ve yapıdaki organik bileşenlerin yanması ile ilişkilendirilmiştir. Bu bölgeden sonra TG eğrisinin üçüncü kısmında, 536-900°C aralığında ise kütle değişimi olmadığı (<%0.06) kabul edilmiştir. DTA eğrisinde bu bölgeye karşılık gelen geniş ekzoterm, iki farklı belirsiz tepesi olduğu belirlenmiştir. Bu ekzoterm altında yapının amorf fazdan anataz faza geçtiği düşünülmüştür. Bununla beraber net bir pik olmadığından bu geçişlerin hangi sıcaklık aralığında olduğu söylenememektedir. Diğer yandan, benzer ölçüm sonuçları için bu iki tepenin amorf-anataz ve anataz-rutil faza geçişlerinin XRD deneyleri ile doğrulandığı çalışmalar da bulunmaktadır [50, 217].

3.2.3.2 Kalınlık Ölçümleri

Mekanik profilometre ile film kalınlıkları (nm), artan tavlama sıcaklığı ile düşüş göstererek; Corning, SLG ve ITO taşıyıcılar üzerine sırasıyla, “126-55”, “145-80” ve “114-91” aralığında bulunmuştur. Bu filmlerin A ve B solüne kıyasla daha ince oldukları belirlenmiştir.

3.2.3.3 FTIR Analizleri

FTIR spektrumlarından belirlenen pikler karşı geldikleri olası durumlar ile Çizelge 3.2.3.3.1’de ve ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin FTIR ölçümleri Şekil 3.2.3.3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.2.3.3.1 ITO taşıyıcılar üzerine TiO₂ Sol C filmlerin FTIR analizleri.

FTIR spektrumları incelendiğinde tüm filmlerde düşük dalgasayısı bölgesinde 400-922cm⁻¹ bölgesinde Ti-O gerilme ve Ti-O-Ti köprü gerilme titreşimleri belirlenmiştir. Bu titreşimlerin tavlama sıcaklığı ile belirginleştiği görülmüştür. A solünde de olduğu gibi Corning taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde 1026cm⁻¹ civarında izopropil alkolden geldiği düşünülen titreşimler bulunmuştur. 989-1142cm⁻¹ yakınlarında artan tavlama sıcaklığı ile şiddeti yükselen şekilde, Ti-O-C gerilme, bükülme modları veya başka bir deyişle Ti’a bağlı etoksi gruplarının Ti-O-C titreşimleri olduğu düşünülmektedir. Ti-OH gerilme ve O-Ti-O örgüsüne ait titreşimler 1245-1252cm⁻¹ civarında ortaya çıkmış bulunmaktadır. 1362-1444cm⁻¹ civarlarında Ti’a bidentate lıjand olarak koordine olmuş karboksilik grubunun asimetrik/simetrik gerilme titreşimleri belirlenmiştir. Diğer yandan 1631-1656cm⁻¹ aralığında TiO₂’deki hidroksil grupları, Ti-OH gruplarının OH gerilmeleri tüm filmlerde kendini göstermekte olup artan tavlama sıcaklığı ile beklenildiği gibi zayıflamaktadır. 2150-2366cm⁻¹ bölgesi ise fiziksel olarak soğurulmuş CO₂’i yansıtmakta olup çok net değildir.

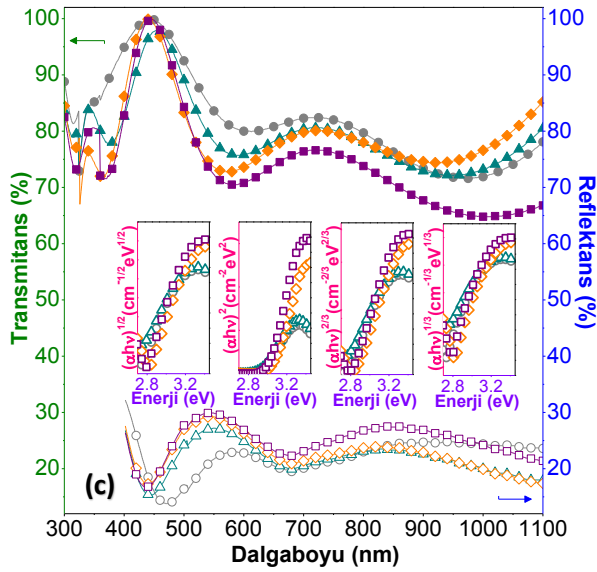
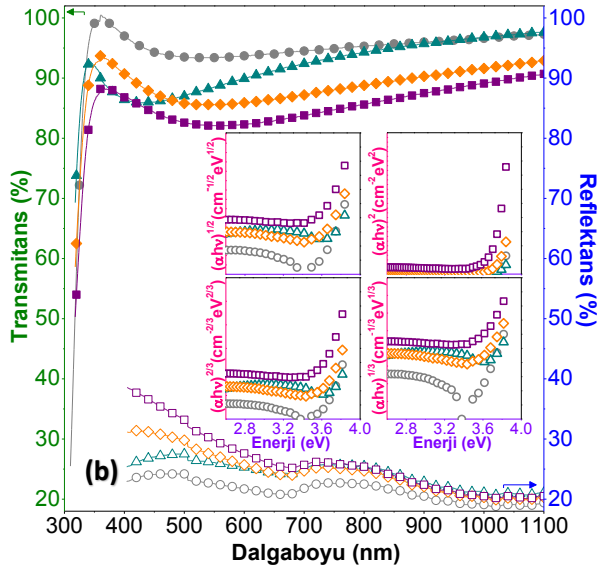
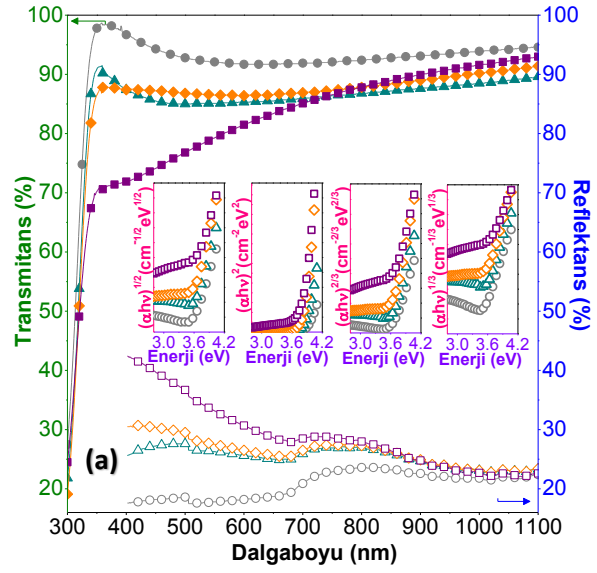
Çizelge 3.2.3.3.1 TiO₂ Sol C filmler için FTIR analizlerine karşılık olası durumlar.

| SLG (cm ⁻¹) | Corning (cm ⁻¹) | ITO (cm ⁻¹) | titreşim modu / ilgili bağ |
|-------------------------|-----------------------------|-------------------------|---|
| 402 | 402-414 | - | δ(Ti-O), δ(Ti-O-Ti) [222, 226, 234, 236-240] |
| 521-536 | 523-525 | - | |
| 690-715 | 613-675 | 634 | |
| - | 738-783 | - | |
| 842-851 | 850-922 | 816-832 | |
| - | 1026 | - | PriOH [222] |
| 1073-1085 | 989 | 1135-1142 | δ(Ti-O-C) [222, 232, 241, 242] |
| 1252 | 1245 | - | δ(Ti-OH) [232], O-Ti-O [243] |
| - | 1362-1444 | 1386-1412 | δ _{a,s} (Ti-CO) [222] |
| 1437 | - | 1425-1431 | |
| 1638-1640 | 1635-1656 | 1631-1634 | δ(Ti-OH) [234, 236] |
| 2150 | - | - | Ti ⁴⁺ [183], CO [182, 244] |
| 2366 | 2335 | 2350 | δ(N-H) [181], CO ₂ [183] |
| 3368-3384 | 3235-3251 | 3104-3179 | ν(Ti-OH) [234] |
| - | - | 3780 | ν(O-H), ν(Ti-OH), ν(N-H) [236] |

Bu yöntemle üretilen filmlerde de C-H titreşimlerine rastlanmamıştır. Ti-OH bağlarının OH titreşimleri 3104-3384cm⁻¹ bölgesinde kendini göstermektedir. Bu bölge de artan tavlama sıcaklığı ile çok belirgin şekilde zayıflama göstermektedir. Son olarak da 3780cm⁻¹ civarında ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen sadece kurutulan filmlerde su moleküllerinin OH titreşimleri belirlenmiştir.

3.2.3.4 UV-Vis Spektrofotometri Analizleri

Filmlerin transmitans, reflektans ve Tauc eğrileri Şekil 3.2.3.4.1'de gösterilmiştir. SLG ve Corning taşıyıcılar üzerine büyütülen filmler görünür bölgede %85'in üzerinde yakın geçirgenlik gösterirken, ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde ise %70'lere kadar inen daha düşük geçirgenlik değerleri belirlenmiştir. Bunun yanı sıra tüm filmlerde net bir şekilde artan tavlama sıcaklığı ile geçirgenliğin azaldığı ve reflektansın yükseldiği belirlenmiştir. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen 250°C'de ısıl işlem gören filmler kurutma sıcaklığından sonra en yüksek geçirgenliğe sahip olan filmlerdir. Buna benzer davranış ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde de görülmüştür. SLG ve Corning taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin 300-305nm civarında oldukça net soğurma kenarlarına sahip olduğu söylenebilir. Bu yöntemle üretilen filmlerin, A solü tabanlı filmlere kıyasla biraz daha düşük geçirgenlik değerlerine sahip oldukları bununla beraber 250°C tavlama aynı etkinin var olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.2.3.4.1 (a) Corning (b) SLG (c) ITO taşıyıcılar üzerine TiO₂ C filmlerin transmittans ve reflektans spektrumları içerisinde Tauc eğrileri.

Film kalınlıkları incelendiğinde A yöntemi ile üretilen filmlerin daha kalın olduğu görülmektedir. Bu durumdan geçirgenlikteki farkın gözeneklilik ve film yapısından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Filmlerin optik bant aralıkları Tauc eğrilerinden hesaplanmıştır. Bu yöntemle elde edilen optik bant aralıkları Çizelge 3.2.3.4.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.2.3.4.1 TiO₂ Sol C filmlerin optik bant aralıkları.

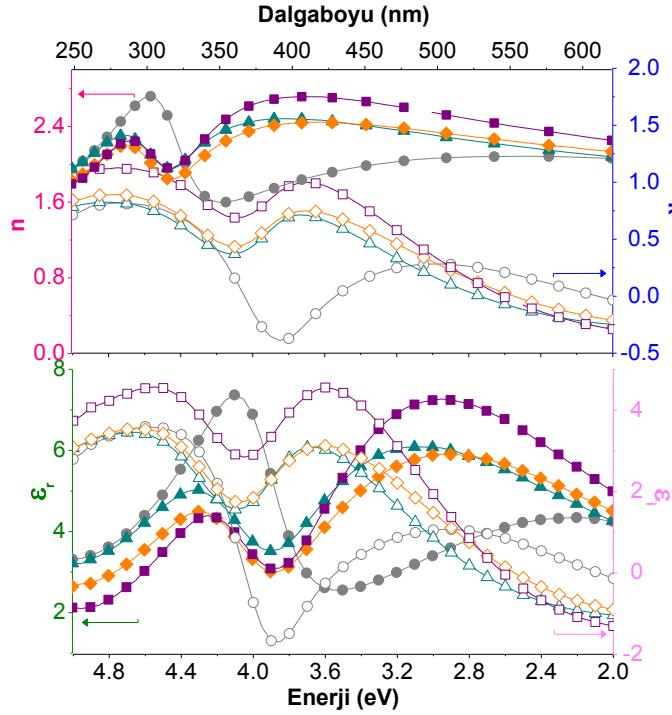
| TiO ₂ C Film | | E _g (eV) | | | |
|-------------------------|-------|---------------------|---------------|--------------|----------------|
| Taşıyıcı | T(°C) | indirekt izinli | direkt izinli | direkt yasak | indirekt yasak |
| Adi Cam (SLG) | 65 | 3.66 | 3.84 | 3.74 | 3.55 |
| | 150 | 3.58 | 3.80 | 3.60 | 3.49 |
| | 250 | 3.53 | 3.75 | 3.63 | 3.30 |
| | 350 | 3.42 | 3.72 | 3.49 | 3.25 |
| Corning Cam | 65 | 3.58 | 3.94 | 3.68 | 3.42 |
| | 150 | 3.53 | 3.91 | 3.61 | 3.32 |
| | 250 | 3.46 | 3.93 | 3.61 | 3.25 |
| | 350 | 3.34 | 3.85 | 3.53 | 2.99 |

Corning taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için; “3.58-3.34”, “3.94-3.85”, “3.68-3.53” ve “3.42-2.99” aralığında bulunmuştur. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için; “3.66-3.42”, “3.84-3.72”, “3.74-3.49” ve “3.55-3.25” aralığında bulunmuştur. Bant aralığı değerleri literatürle uyum içerisinde olup artan tavlama sıcaklığı ile beklenildiği gibi düşüş sergilemiştir. A yöntemi ile üretilen filmlere kıyasla SLG taşıyıcılar için bant aralığı değerleri daha yüksek bulunmuştur. Corning taşıyıcılar üzerinden karşılaştırıldığında ise iki yöntem benzer sonuçlar sergilemiştir.

3.2.3.5 Elipsometri Analizleri

Şekil 3.2.3.5.1’de “n”, “k” ve “ε (reel ve imajiner)” değerlerinin dalgaboyu ve enerji ile değişim grafikleri gösterilmiştir. Filmlerin 550nm’de kırma indisi ve sönüm katsayısı değerleri Çizelge 3.2.3.5.1’de verilmiştir. Filmlerin kırma indisi değerleri incelendiğinde, 550nm’de artan tavlama sıcaklığı ile artış gösterdiği ve 350°C’de maksimum olduğu görülmüştür. A yöntemi ile üretilen katkısız filmlere kıyasla daha yüksek kırma indisi

değerlerine sahip oldukları belirlenmiştir. Dielektrik fonksiyonunun reel kısmı da kırma indisine benzer davranış sergileyerek artan tavlama sıcaklığı ile yükselmiştir.



Şekil 3.2.3.5.1 TiO₂ Sol C filmlerin elipsometri ölçümleri.

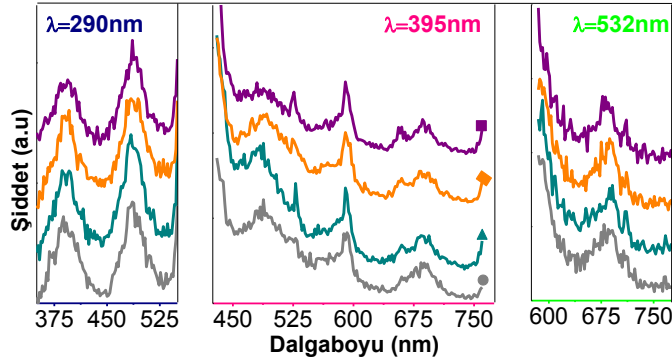
Çizelge 3.2.3.5.1 TiO₂ Sol C filmlerin 550nm’de n, k ve ε değerleri.

| T(°C) | 65 | 150 | 250 | 350 |
|----------------|------|-------|-------|-------|
| n | 2.08 | 2.20 | 2.25 | 2.40 |
| k | 0.07 | -0.20 | -0.14 | -0.21 |
| ε _r | 4.34 | 4.79 | 5.02 | 5.74 |
| ε _i | 0.29 | -0.87 | -0.61 | -0.99 |

3.2.3.6 Fotolüminesans Analizleri

SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin UV-Vis bölgede fotolüminesans ölçümleri; 290nm, 395nm ve 532nm dalgaboylarında Şekil 3.2.3.6.1’de verilmiştir. Şekil 3.2.3.6.1’de görüldüğü gibi 290nm (4.26eV) uyarım altında tüm filmlerde 390nm (3.15eV) civarında bir pik ve sadece kurutulmuş filmlerde bu pikten önce 368nm (3.37eV) civarında küçük bir pik daha görülmektedir. Ayrıca 411-417nm (3.02-2.97eV)’de 250°C ve 350°C tavlama sıcaklığı için bir pik bulunmuştur. Sonrasındaki pik ise 486nm (2.55eV) civarında ortaya çıkarak çıkmıştır. Diğer A solü ile üretilen saf filmlere benzer şekilde 550nm (2.25eV) civarında omuzu görülen piklerin başlangıç bölgeleri görülmektedir.

395nm (3.14eV) uyarıma karşılık, ilk olarak belirlenen 290nm uyarımda görülen, 390nm civarındaki pikin omuzu olmuştur. Ardından 446-465nm (2.78-2.67eV) civarında, 150°C ve 250°C tavlama sıcaklıklarında belirginleşen küçük pikler görülmüştür. 489-490nm (2.54-2.53eV) civarında diğer filmlerde de belirlenen pikler görülmektedir. Bunun hemen yanında 525-529nm (2.36-2.34eV) civarında özellikle tavlama sıcaklığı ile belirginleşerek maviye kayma gösteren küçük bir pik belirlenmiştir. Arkasından 591nm (2.10eV)'de oldukça belirgin ve tavlama sıcaklığının artması ile daha da keskinleşen bir pik bulunmuştur. Sonrasında ise 658-660nm (1.88eV) civarında, tavlama sıcaklığı ile maviye kayma gösteren küçük pikler ortaya çıkmıştır. Hemen yanında 686-688nm (1.80-1.81eV) civarında geniş bir pik belirlenmiştir. Son olarak da 760nm (1.63eV)'de omuzu görülen piklere rastlanmıştır.

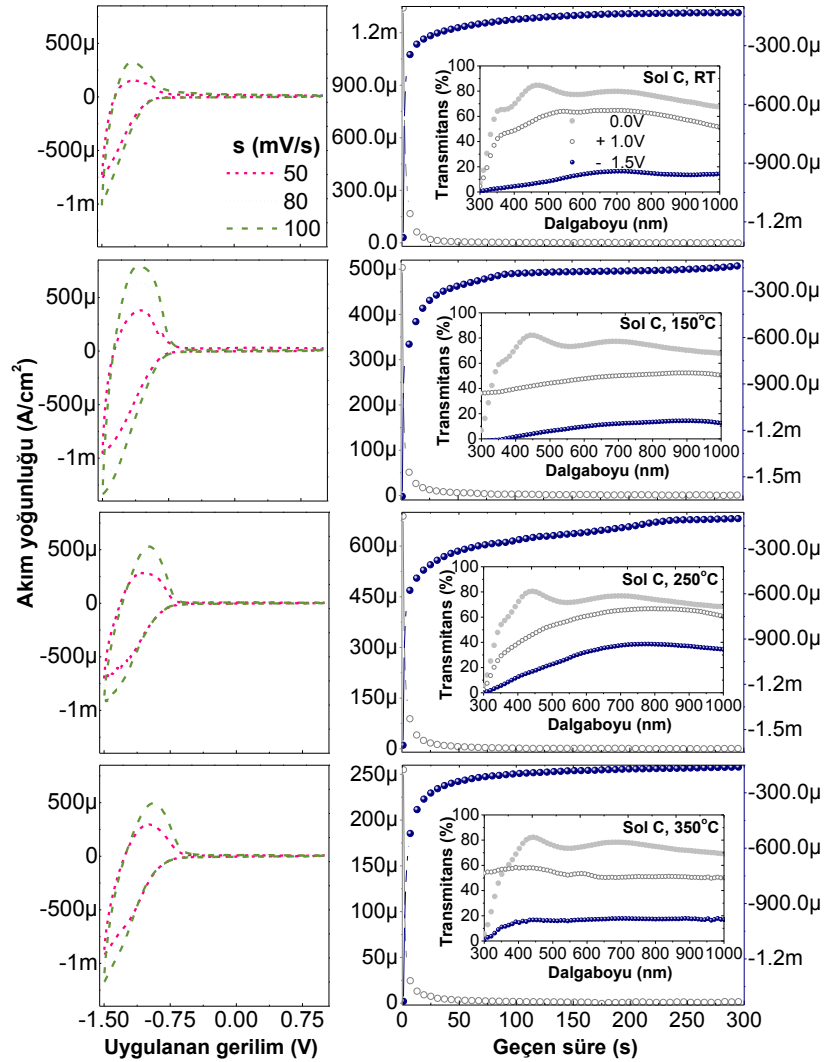


Şekil 3.2.3.6.1 TiO₂ Sol C filmlerin fotoluminesans ölçümleri.

532nm (2.33eV)'de uyarımda ise 395nm uyarımda, 591nm civarında görülen pikin omuzu aynı yerde görülmüştür. Bununla beraber 676-686nm (1.83-1.81eV)'deki pikler de artan tavlama sıcaklığı ile hafif bir maviye kayma gösterecek şekilde gözlemlenmiştir. Bunların yanı sıra katkısız B solü ile üretilen filmlerdeki gibi 712nm civarlarında ve tavlama sıcaklığının artması ile yok olan 730nm'de ve son olarak 766nm civarında oldukça zayıf ve küçük pikler bulunmuştur.

3.2.3.7 Elektrokimyasal Ölçümler

ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin ÇV ve CA eğrileri Şekil 3.2.3.7.1’de verilmiştir.



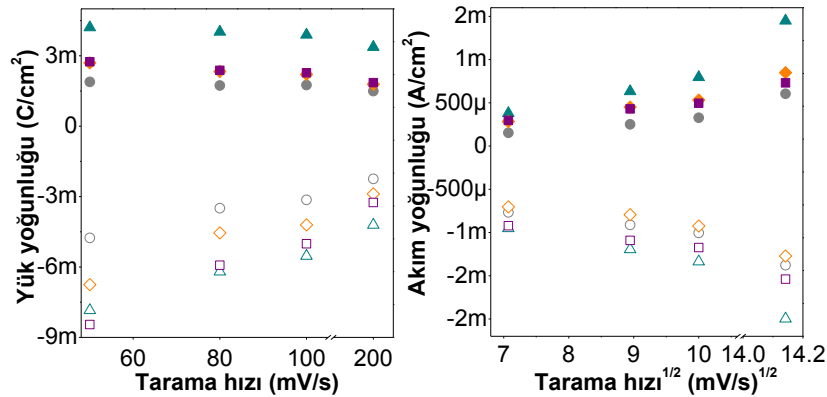
Şekil 3.2.3.7.1 TiO₂ Sol C filmlerin çevrimsel voltametri ve kronoamperometri eğrileri ile eş zamanlı geçirgenlik ölçümleri.

Şekil 3.2.3.7.1 incelendiğinde, A solü ile üretilen filmlere benzer olarak, tipik amorf veya gözenekli nanokristal yapıdaki TiO₂ filmlere ait ÇV eğrilerinin elde edildiği görülmüştür. Isıl işlemlerin voltamogramların karakteristiklerini A solüne kıyasla daha az değiştirdiği belirlenmiştir. Benzer şekilde uygulanan potansiyel, sıfırdan negatif değerlere giderken Li interkalasyonu gerçekleşip, renklenme olmuştur. Voltamogramlarda katodik pikler yine net olarak var olmamakla birlikte katodik akım yine tavlama sıcaklığı ile artıp, azalıp tekrar artarak dalgalanmalar göstermiştir. Filmler kendi içlerinde incelendiğinde, tüm filmlerde tarama hızı ile katodik akım net bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Li

deinterkalasyonu ile oluştuğu bilinen anodik akımları da benzer şekilde dalgalanmalar gstermiştir. Anodik ve katodik pik akımları ile bu piklere karşılık gelen voltaj değerleri, filmlere giren/çıkan yük miktarları ile Li iyon difüzyon katsayıları belirlenmiş ve bu parametreler izelge 3.2.3.7.1'de gsterilmiştir. Bu değerler ile elde edilen tarama hızına bağlı yük yoğunluğu ve akım yoğunluğu grafikleri şekil 3.2.3.7.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2.3.7.1 TiO₂ Sol C filmlerin iyon giriş/çıkışına bağlı parametreleri.

| T (°C) | s (mV/s) | V(mV) | | J (μA/cm ²) | | Q (mC/cm ²) | | | D _{Li} 10 ⁻¹³ (cm ² /s) | |
|--------|----------|----------------|-----------------|-------------------------|-----------------|-------------------------|-----------------|--------------------------------|--|----------------|
| | | V _a | -V _k | J _a | -J _k | Q _a | -Q _k | Q _a :Q _k | D _a | D _k |
| 65 | 50 | 1139 | 1500 | 153.1 | 766.7 | 1.89 | 4.76 | 0.40 | 1.92 | 8.27 |
| | 80 | 1172 | | 251.4 | 911.5 | 1.73 | 3.50 | 0.49 | | |
| | 100 | 1157 | | 327.3 | 1000 | 1.75 | 3.14 | 0.56 | | |
| 150 | 50 | 1059 | | 379.8 | 951.2 | 4.21 | 7.84 | 0.54 | 14.0 | 22 |
| | 80 | 1092 | | 633.1 | 1200 | 4.02 | 6.20 | 0.65 | | |
| | 100 | 1084 | | 795.7 | 1340 | 3.90 | 5.53 | 0.71 | | |
| 250 | 50 | 1087 | | 283.3 | 703.5 | 2.70 | 6.75 | 0.40 | 3.45 | 8.33 |
| | 80 | 1037 | | 450.7 | 793.9 | 2.33 | 4.55 | 0.51 | | |
| | 100 | 992 | | 531.7 | 924.8 | 2.21 | 4.21 | 0.52 | | |
| 350 | 50 | 992 | | 296.3 | 921.1 | 2.75 | 8.45 | 0.33 | 2.27 | 11.2 |
| | 80 | 972 | | 429.6 | 1090 | 2.38 | 5.92 | 0.40 | | |
| | 100 | 940 | | 495.6 | 1170 | 2.28 | 5.01 | 0.46 | | |



şekil 3.2.3.7.2 TiO₂ Sol C filmlerin tarama hızına bağlı yük ve akım yoğunluğu grafikleri.

Çizelge 3.2.3.7.1'den grldğu gibi kurutma işlemi sonrası uygulanan 150°C'de tavlama işlemi ile katodik yük yoğunluğu ve Li difüzyon katsayısı artarak, 350°C'de tavlannış filmlerden çok az daha yüksek olmak üzere maksimum seviyeye ulaşmıştır. En düşük Li difüzyon katsayısı ilginç bir şekilde A solünde de olduğu gibi 250°C'de tavlannış filmlerde grlmştir. Li difüzyon katsayısında farklı sollarde sıcaklığın etkisi benzer sonuçlara neden olmuştur. Her iki yöntem için TG-DTA ölümlerinde benzer desenler elde

edilmiştir. Farklı prekürsörlerle hazırlansalar da yapının sıcaklıkla değişiminin benzer olduğu DTA eğrileri ile onaylanmıştır. C solü ile üretilen filmlerde anodik ve katodik yük yoğunlukları için 150°C’de tavlanan filmler en yüksek değerli sergilemiştir. Bununla beraber A solüne kıyasla anodik yük yoğunlukları genel olarak biraz daha yüksek değerlerde bulunmuştur. Fakat her iki sol için de en yüksek anodik yük yoğunluğu 150°C’de tavlanan filmlere ait olarak belirlenmiştir. Filmlerin CA eğrileri ve eş zamanlı optik geçirgenlik ölçümleri, Şekil 3.2.3.7.1’de, hesaplanan elektrokromik parametreleri Çizelge 3.2.3.7.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2.3.7.2 TiO₂ Sol C filmlerin elektrokromik parametreleri.

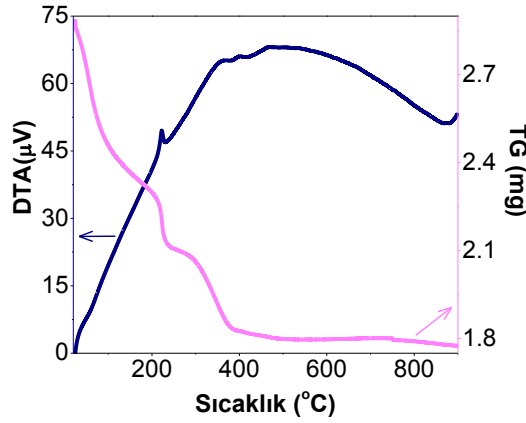
| T (°C) | t(s) | | Q (mC/cm ²) | | 550nm’de (%) T | | | | ΔOD | CE (cm ² /C) |
|-----------|----------------|----------------|-------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------|------|----------------------------|
| | t _c | t _b | Q _c | Q _b | T ₀ | T _c | T _b | ΔT | | |
| 65 | 84.6 | 30.4 | -21.86 | 5.23 | 78.0 | 11.4 | 64.1 | 66.6 | 0.84 | 38.43 [34.31] |
| 150 | 90.0 | 35.6 | -31.65 | 1.89 | 73.4 | 7.93 | 45.9 | 65.5 | 0.97 | 30.65 [24.09] |
| 250 | 214.9 | 34.6 | -18.77 | 3.28 | 71.6 | 27.6 | 57.3 | 44.0 | 0.41 | 21.84 [16.90] |
| 350 | 75.7 | 29.1 | -25.15 | 0.92 | 73.6 | 16.3 | 52.4 | 57.3 | 0.65 | 25.84 [20.16] |

C solü ile üretilen filmlerde de optik geçirgenlik değişimi görünür bölgede oldukça yüksek bir şekilde kendini göstermiştir. CA eğrileri incelendiğinde yine benzer şekilde filmlerin şeffaflaşma sürelerinin renklenme sürelerinden daha kısa olduğu görülmüştür. Bu süreler A solüne yakın değerlerde fakat biraz daha yüksek bulunmuştur. Bu durum her iki sol için hesaplanan Li difüzyon katsayılarına ters olarak görünse de CA deneyleri (renklenme) sırasında içeri giren yük miktarlarına bakıldığında anlaşılmaktadır. Ayrıca renklenme etkinlikleri de A solüne kıyasla daha yüksek bulunmuştur. C solü kendi içinde incelendiğinde 250°C’de tavlanan filmlerin en yavaş renklenme reaksiyonu ve en düşük renklenme etkinliği gösteren filmler olduğu görülmüştür. Sadece kurutulan ve 350°C’de tavlanan filmlerin renklenme ve şeffaflaşma süreleri yakın olup, biraz daha yüksek renklenme ve şeffaflaşma sürelerine sahip olsa da en yüksek renklenme etkinliği sadece kurutulan filmlerde belirlenmiştir.

3.2.4 Sol D

3.2.4.1 TG-DTA Analizleri

Şekil 3.2.4.1.1'de TiO₂ Sol C toz örneklerinden elde edilen TG-DTA eğrisi verilmiştir. Şekil 3.2.4.1.1'de verilen TG eğrisinde en altı farklı bölge belirlenmiştir. TG eğrisinde ilk bölge 25-182°C civarında, %19.4'lük kütle kaybı göstermiştir.



Şekil 3.2.4.1.1 TiO₂ Sol D için TG-DTA eğrisi.

Buna karşılık DTA eğrisinde 57°C civarında çok zayıf bir endotermik değişim belirlenmiştir. Bu ilk değişimin yapıda var olan fiziksel olarak soğurulmuş suyun yapıyı terk etmesine işaret ettiği düşünülmektedir. TG eğrisinde ikinci kütle kaybı, 182-240°C aralığında %9 civarında olup, DTA eğrisinde net bir ekzotermik pike karşılık gelmiştir. Yaklaşık 223°C'de merkezlenen bu pik, dehidrasyon ve yapıdaki organik bileşenlerin yanması ile ilişkilendirilmiştir. TG eğrisindeki üçüncü bölge, 240-384°C aralığında %13.3'lük bir kütle kaybı ile DTA eğrisinde çok belirgin olmasa da 370°C'de ekzotermik bir pike rastlanmıştır. Ardından TG eğrisindeki dördüncü bölge, 384-499°C aralığında %1.9'lük bir kütle kaybı ile 483°C'de ekzotermik bir pike sergilemiştir. Bu bölgelerdeki ekzotermik olayların, organik bileşenlerin yanması, karbonların oksidasyonu ve kimyasal olarak soğurulan suyun yapıyı terk etmesi ve amorf fazdan anataz faza geçişin başlangıcını/kısmi geçişi temsil ettiği düşünülmüştür. TG eğrisinde beşinci bölgede, 499-753°C aralığında nerdeyse (<%0.2) hiç kütle değişimi olmamıştır. Bu bölgede net bir ekzotermik pik olmadığından net sıcaklık değeri verilemese de, geniş ekzoterm altında yapının anataz faza geçişine karşılık gelebileceği düşünülmüştür. Son olarak 753°C sonrasında TG eğrisinde, %1.1'lik bir kütle kaybı ile bu bölgenin sonlarında DTA eğrisinde

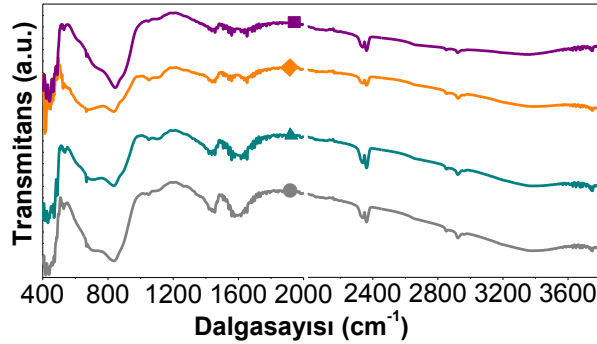
872.5°C'de endotermik bir pik belirlenmiştir. Bu endotermik olayın da yapıda var olan kristal suyun ve kalan organik türlerin yapıyı terk etmesine karşılık geldiği düşünülmektedir. Ölçüm aralığında anataz-rutil faz arası geçişe ait bir değişim görülmesi de 900°C'den sonra bu geçişin olacağı düşünülmektedir.

3.2.4.2 Kalınlık Ölçümleri

Mekanik profilometre ile film kalınlıkları (nm), artan tavlama sıcaklığı ile düşüş göstererek; Corning, SLG ve ITO taşıyıcılar üzerine sırasıyla, "52-26", "75-30" ve "81-36" aralığında bulunmuştur. Sol D ile üretilen filmlerin sol A ve C'ye kıyasla daha da ince oldukları görülmüştür.

3.2.4.3 FTIR Analizleri

FTIR spektrumlarından belirlenen pikler karşı geldikleri olası durumlar ile Çizelge 3.2.3.3.1'de ve ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin FTIR ölçümleri Şekil 3.2.3.3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.2.4.3.1 ITO taşıyıcılar üzerine TiO₂ Sol D filmlerin FTIR analizleri.

FTIR spektrumları incelendiğinde tüm filmlerde düşük dalgasayısı bölgesinde 413-921cm⁻¹ bölgesinde Ti-O gerilme ve Ti-O-Ti köprü gerilme titreşimleri belirlenmiştir. SLG taşıyıcılar üzerine olan filmlerde 905cm⁻¹ civarında etil alkolden geldiği düşünülen titreşimler bulunmuştur. 1024-1055cm⁻¹ yakınlarında Ti-O-C gerilme, bükülme modları veya başka bir deyişle Ti'a bağlı etoksi gruplarının Ti-O-C titreşimleri olduğu düşünülmektedir. Ti-OH gerilme ve O-Ti-O örgüsüne ait titreşimler 1106-1163cm⁻¹ civarında ortaya çıkmış bulunmaktadır. 1302-1554cm⁻¹ civarlarında Ti'a bidentate lijang olarak koordine olmuş karboksilik grubunun asimetric/simetric gerilme titreşimleri belirlenmiştir.

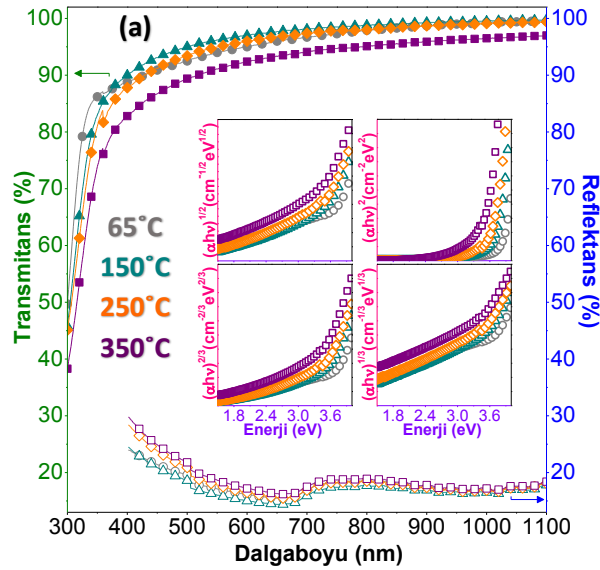
Çizelge 3.2.4.3.1 TiO₂ Sol D filmler için FTIR analizlerine karşılık olası durumlar.

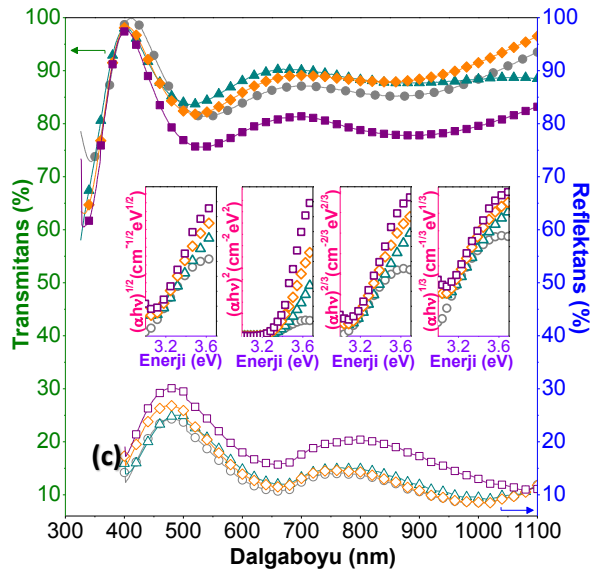
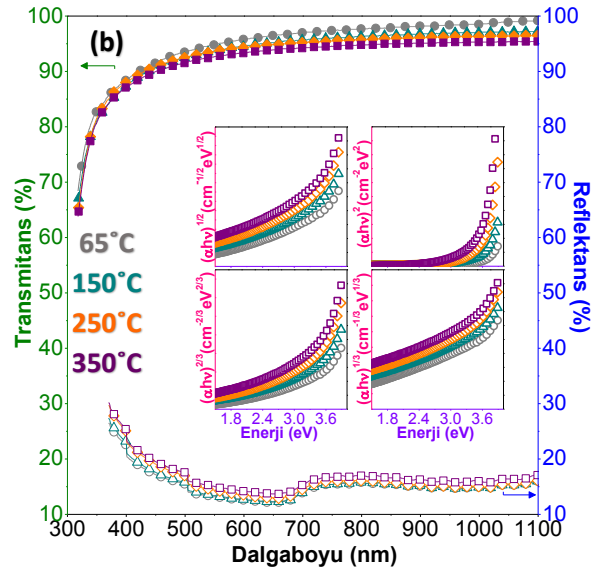
| SLG (cm ⁻¹) | Corning (cm ⁻¹) | ITO (cm ⁻¹) | titreşim modu / ilgili bağ |
|-------------------------|-----------------------------|-------------------------|---|
| 423 | 423-438 | 413-438 | $\delta(\text{Ti-O}),$ $\delta(\text{Ti-O-Ti})$ [222, 226, 234, 236-240] |
| 520-533 | 531-536 | 527-531 | |
| - | 675 | 665 | |
| 763-765 | 778 | - | |
| 842-851 | 901-921 | 839-845 | |
| 905 | - | - | PriOH [222] |
| | 1024 | 1050-1055 | $\delta(\text{Ti-O-C})$ [222, 232, 241, 242] |
| - | 1163, 1250 | 1106-1109 | $\delta(\text{Ti-OH})$ [232], O-Ti-O [243] |
| - | 1302, 1380 | - | $\delta_{a,s}(\text{Ti-CO})$ [222] |
| 1421 | 1440 | 1446-1451 | |
| - | - | 1550-1554 | |
| 1640 | 1636 | 1650-1657 | $\delta(\text{Ti-OH})$ [234, 236] |
| - | 1710, 1795 | - | $\delta(\text{C=O})$ [170, 180] |
| - | 1882 | 1986 | CO [182] |
| 2052 | 2046 | 2048 | CO [182, 244] |
| 2157-2168 | 2112-2149 | 2110 | Ti^{4+} [183], CO [182, 244] |
| 2328-2333 | 2294 | - | $\delta(\text{N-H})$ [181], CO_2 [183] |
| 2360-2366 | 2330 | 2335 | |
| - | 2361-2381 | 2360 | |
| 2644 | 2577, 2613 | 2645 | C-H [273, 291] |
| 2850 | 2721, 2855 | 2850-2855 | |
| 2924 | 2922 | 2922 | |
| 3197-3200 | 3138, 3195 | - | $\nu(\text{Ti-OH})$ [234] |
| 3360-3388 | 3344, 3400 | 3749 | |
| 3754 | 3770 | 3796 | |

Diğer yandan 1640-1657cm⁻¹ civarında TiO₂'deki hidroksil grupları, Ti-OH gruplarının OH gerilmeleri tüm filmlerde kendini göstermekte olup artan tavlama sıcaklığı ile beklenildiği gibi zayıflamaktadır. 1710-1795cm⁻¹ civarı C=O titreşimleri ve 1882-2052cm⁻¹ aralığında CO titreşimleri bulunmuştur. 2110-2168cm⁻¹ bölgesi ise karakteristik Ti⁴⁺ veya CO'a karşılık gelirken, 2328-2381cm⁻¹ aralığı fiziksel olarak soğurulmuş CO₂'i yansıtmaktadır. 2577-2924cm⁻¹ aralığı ise C-H titreşimlerine karışık gelmektedir. Ti-OH bağlarının OH titreşimleri 3138-3400cm⁻¹ bölgesinde kendini göstermektedir. Bu bölge de artan tavlama sıcaklığı ile zayıflama göstermektedir. Son olarak da 3749-3796cm⁻¹ civarında su moleküllerinin OH titreşimleri belirlenmiştir.

3.2.4.4 UV-Vis Spektrofotometri Analizleri

Filmlerin transmittans, reflektans ve Tauc eğrileri Şekil 3.2.3.4.1’de gösterilmiştir. SLG ve Corning taşıyıcılar üzerine büyütülen filmler görünür bölgede %90’nın üzerinde, ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde ise biraz daha düşük %80-90 aralığında geçirgenlik değerleri sergilemiştir. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde geçirgenlik yakın olup kurutma işlemi sonrası 150°C’de tavlama ile yükselmiş sonrasında artan tavlama sıcaklığı azalma göstermiştir. Corning taşıyıcılarda ise genel karakter ve geçirgenlik değerleri çok benzer olup beklenildiği gibi hafif de olsa artan tavlama sıcaklığı ile geçirgenliğin azaldığı belirlenmiştir. ITO üzerine büyütülen filmlerde de SLG üzerine büyütülen filmlere benzer şekilde geçirgenlik değişimi belirlenmiştir. Tüm filmlerde reflektansın da benzer davranış gösterdiği artan tavlama sıcaklığı ile genel olarak yükseldiği görülmüştür. Tüm filmlerin, 300nm civarında soğurma kenarları bulunurken özellikle SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde soğurma kenarının artan tavlama sıcaklığı ile kıvrıla kayma gösterdiği belirlenmiştir. Genel olarak geçirgenlik ve reflektans eğrilerinin A ve C yöntemi ile kıyaslanması durumunda bu filmlerin A solü ile üretilen filmlere daha benzer eğrilere sahip olduğu söylenebilir. Filmlerin optik bant aralıkları Tauc eğrilerinden hesaplanmıştır. Bu yöntemle elde edilen optik bant aralıkları Çizelge 3.2.4.4.1’de verilmiştir.





Şekil 3.2.4.4.1 (a) Corning (b) SLG (c) ITO taşıyıcılar üzerine TiO₂ D filmlerin transmittans ve reflektans spektrumları içerisinde Tauc eğrileri.

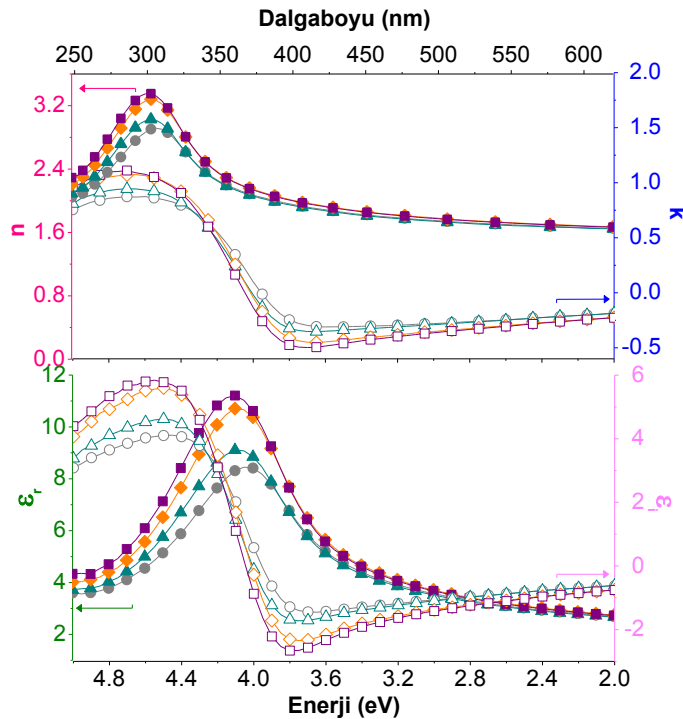
Çizelge 3.2.4.4.1 TiO₂ Sol D filmlerin optik bant aralıkları.

| TiO ₂ D Film | | E _g (eV) | | | |
|-------------------------|-------|---------------------|---------------|--------------|----------------|
| Taşıyıcı | T(°C) | indirekt izinli | direkt izinli | direkt yasak | indirekt yasak |
| Adi Cam (SLG) | 65 | 3.10 | 3.69 | 3.30 | 2.75 |
| | 150 | 3.18 | 3.51 | 3.33 | 2.89 |
| | 250 | 3.12 | 3.50 | 3.28 | 2.83 |
| | 350 | 3.13 | 3.61 | 3.32 | 2.82 |
| Corning Cam | 65 | 3.51 | 3.94 | 3.63 | 3.22 |
| | 150 | 3.02 | 3.89 | 3.39 | 2.82 |
| | 250 | 3.08 | 3.76 | 3.31 | 2.67 |
| | 350 | 2.99 | 3.74 | 3.21 | 2.53 |

Corning taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için; “3.51-2.99”, “3.94-2.74”, “3.63-3.21” ve “3.22-2.53” aralığında bulunmuştur. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için; “3.18-3.13”, “3.69-3.50”, “3.33-3.28” ve “2.89-2.75” aralığında bulunmuştur. Transmittans eğrilerinden de görüldüğü gibi filmlerin bant aralıkları A yöntemi ile üretilen filmlere yakın değerlerde bulunmuştur. Bunun yanı sıra A solü tabanlı filmlerin aksine, artan tavlama sıcaklığı ile bant aralığının düştüğü söylenebilir. Fakat burada da SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde bazı dalgalanmalar olduğu göze çarpmaktadır. Bu nedenle net bir yanıtın, diğer deneylerle onaylanması durumunda verilebileceğini söylemek doğru olacaktır.

3.2.4.5 Elipsometri Analizleri

Şekil 3.2.4.5.1’de “n”, “k” ve “ε (reel ve imajiner)” değerlerinin dalgaboyu ve enerji ile değişim grafikleri gösterilmiştir. Filmlerin 550nm’de kırma indisi ve sönüm katsayısı değerleri Çizelge 3.2.4.5.1’de verilmiştir.



Şekil 3.2.4.5.1 TiO₂ Sol D filmlerin elipsometri ölçümleri.

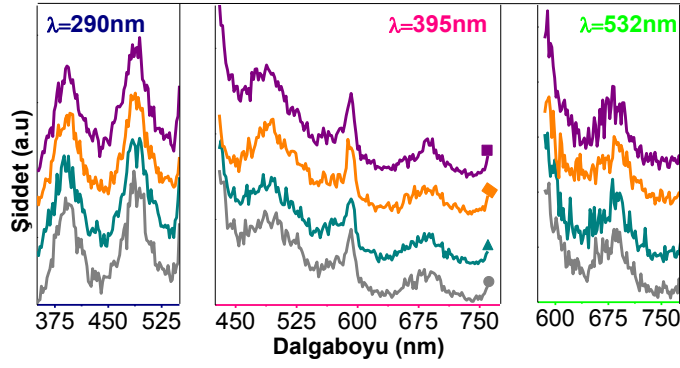
Filmlerin kırma indisi değerleri incelendiğinde birbirlerine çok yakın değerler sergiledikleri görülmektedir. 550nm’de kurutma sıcaklığı sonrası, 150°C’de tavlama sıcaklığı ile hafif bir düşü gösterdiği ve 250°C’de yükselip 350°C’de tekrar azaldığı görülmüştür. A ve C yöntemi ile üretilen katkısız filmlere kıyasla daha düşük kırma indisi değerlerine sahip oldukları belirlenmiştir. Dielektrik fonksiyonunun reel kısmı da beklenildiği gibi kırma indisine benzer davranış sergileyerek dalgalanmalar göstermiştir.

Çizelge 3.2.4.5.1 TiO₂ Sol D tabanlı filmlerin 550nm’de n, k ve ε değerleri.

| T(°C) | 65 | 150 | 250 | 350 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|
| n | 1.70 | 1.69 | 1.72 | 1.72 |
| k | -0.21 | -0.21 | -0.25 | -0.26 |
| ε _r | 2.83 | 2.80 | 2.90 | 2.88 |
| ε _i | -0.72 | -0.71 | -0.87 | -0.88 |

3.2.4.6 Fotoluminesans Analizleri

SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin UV-Vis bölgede fotoluminesans ölçümleri; 290nm, 395nm ve 532nm dalgaboylarında Şekil 3.2.4.6.1’de verilmiştir. Şekil 3.2.4.6.1’de görüldüğü gibi 290nm (4.28eV) uyarım altında tüm filmlerde 391-393nm (3.17-3.16eV) aralığında tavlama sıcaklığı ile hafif bir kıvıla kayma gösteren bir pik bulunmaktadır. Bu pikin hemen yanında 434-436nm (2.86-2.84eV) civarında çok net olmayan küçük bir pik olduğu söylenebilir. Sonrasında ise 487-497nm (2.55-2.49eV) aralığında ve ardından 550nm (2.25eV) civarında omuzu görülen pikler belirlenmiştir. 395nm (3.14eV) uyarıma karşılık, 430nm (2.88eV) civarında bir pikin omuzuna ve bunun hemen yanındaki büyük pikten önce 465nm (2.67eV) civarında küçük piklere rastlanmıştır. 483-490nm (2.57-2.53eV) civarında bir pik görülmektedir. Bunun hemen yanında 559nm (2.35-2.30eV) civarında küçük bir pik belirlenmiştir. Arkasından 590-592nm (2.10-2.09eV)’de oldukça belirgin tavlama sıcaklığı ile hafif de olsa maviye kayma gösteren bir pik bulunmuştur. 683-686nm (1.82-1.80eV) civarında geniş bir pik ve son olarak da 760nm (1.63eV)’de omuzu görülen piklere belirlenmiştir.

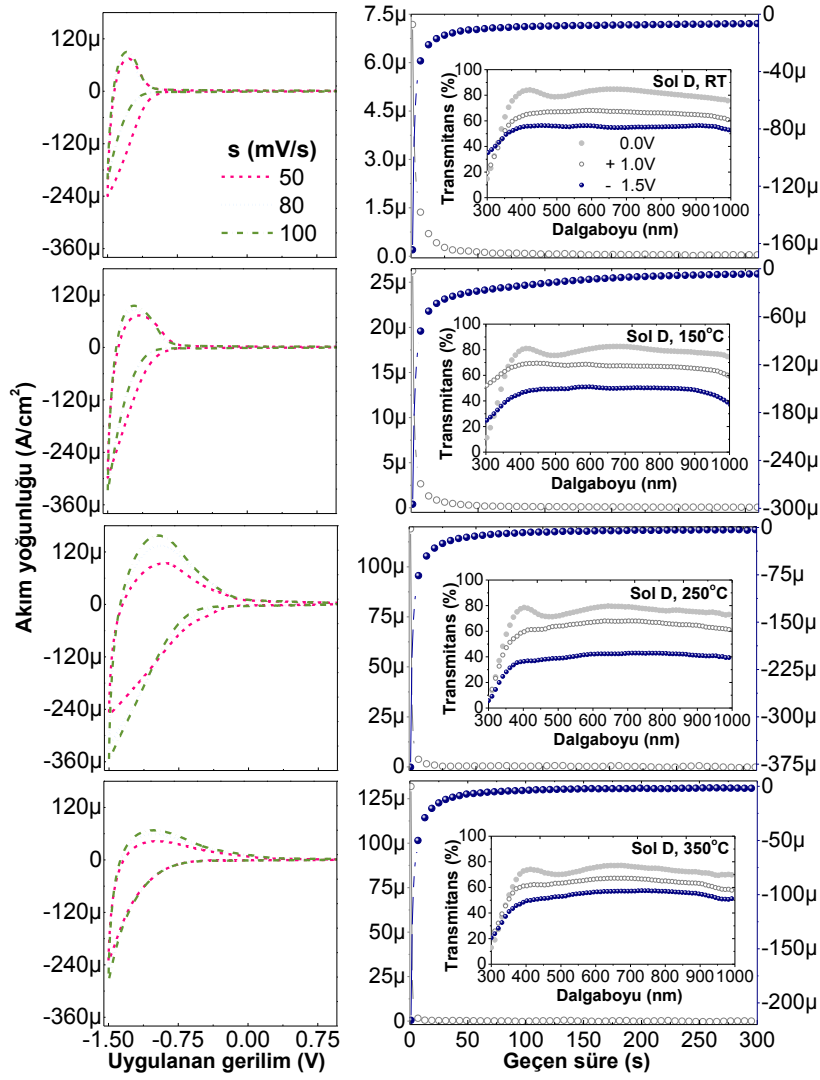


Şekil 3.2.4.6.1 TiO₂ Sol D filmlerin fotoluminesans ölçümleri.

532nm (2.33eV)'de uyarımda ise 395nm uyarımda, 590-592nm civarında görülen pikin omuzu yaklaşık 588-592nm (2.11-2.09eV)'de görülmüştür. Bununla beraber 683-686nm (1.82-1.81eV)'deki pikler de artan tavlama sıcaklığı ile hafif bir maviye kayma gösterecek şekilde gözlemlenmiştir.

3.2.4.7 Elektrokimyasal Ölçümler

ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin ÇV ve CA eğrileri Şekil 3.2.4.7.1'de verilmiştir. Şekil 3.2.4.7.1 incelendiğinde D solü ile üretilen filmlerin de, A ve C solları ile üretilen filmlere benzer olarak, tipik amorf veya gözenekli nanokristal yapıdaki TiO₂ filmlere ait ÇV eğrilerine sahip oldukları görülmüştür. Bunun yanı sıra ısıl işlemlerin voltamogramların karakteristiklerini C solüne kıyasla, A solüne benzer şekilde net bir şekilde değiştirdiği belirlenmiştir. Ayrıca akım yoğunluklarının diğer sollere kıyasla daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu durumun daha düşük olan film kalınlığından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Benzer şekilde uygulanan potansiyel, sıfırdan negatif değerlere giderken Li interkalasyonu gerçekleşip, renklenme olmuştur.

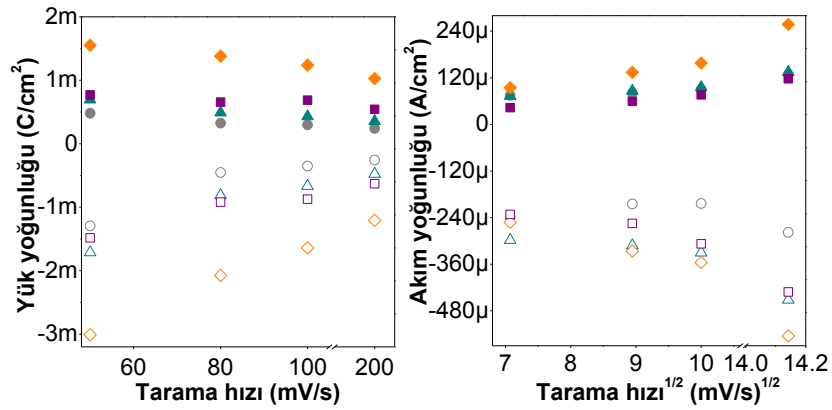


Şekil 3.2.4.7.1 TiO₂ Sol D filmlerin çevrimsel voltametri ve kronoamperometri eğrileri ile eş zamanlı geçirgenlik ölçümleri.

Voltamogramlarda katodik pikler görülmemiştir. Katodik akım kurutma işlemi sonrası tavlama sıcaklığı ile artıp 250°C'de maksimum değerler sergilemiştir. Fakat 350°C'de tekrar düşüş göstermiştir. Filmler kendi içlerinde incelendiğinde, sadece kurutulan filmler haricinde tüm filmlerde tarama hızı ile katodik akımın beklenildiği gibi net bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Lityum deinterkalasyonu ile oluştuğu bilinen anodik akımlar da tavlama sıcaklığı ile artarak benzer 350°C'de düşüş göstermiştir. Voltamogramların kurutma işlemi sonrasında artan tavlama sıcaklığı ile giderek genişlediği fakat 350°C'de daraldığı belirlenmiştir. Anodik ve katodik pik akımları ile bu piklere karşılık gelen voltaj değerleri, filmlere giren/çıkan yük miktarları ile Li iyon difüzyon katsayıları belirlenmiş ve bu parametreler Çizelge 3.2.4.7.1'de gösterilmiştir. Bu değerler ile elde edilen tarama hızına bağlı yük yoğunluğu ve akım yoğunluğu grafikleri Şekil 3.2.4.7.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2.4.7.1 TiO₂ Sol D filmlerin iyon giriş/çıkışına bağlı parametreleri.

| T (°C) | s (mV/s) | V(mV) | | J (μA/cm ²) | | Q (mC/cm ²) | | | D _{Li} 10 ⁻¹³ (cm ² /s) | |
|-----------|-------------|----------------|-----------------|-------------------------|-----------------|-------------------------|-----------------|--------------------------------|---|----------------|
| | | V _a | -V _k | J _a | -J _k | Q _a | -Q _k | Q _a :Q _k | D _a | D _k |
| 65 | 50 | 1272 | 1500 | 74.6 | 239.7 | 0.48 | 1.29 | 0.37 | 0.09 | 0.46 |
| | 80 | 1307 | | 80.4 | 204.8 | 0.33 | 0.45 | 0.73 | | |
| | 100 | 1289 | | 90.1 | 203.7 | 0.30 | 0.35 | 0.86 | | |
| 150 | 50 | 1172 | | 73.3 | 298.1 | 0.70 | 1.71 | 0.41 | 0.10 | 1.27 |
| | 80 | 1217 | | 86.2 | 311.9 | 0.49 | 0.81 | 0.60 | | |
| | 100 | 1217 | | 95.5 | 330.5 | 0.43 | 0.67 | 0.64 | | |
| 250 | 50 | 895 | | 94.3 | 252.1 | 1.55 | 3.01 | 0.51 | 0.58 | 1.52 |
| | 80 | 960 | | 134.2 | 326.2 | 1.38 | 2.08 | 0.66 | | |
| | 100 | 967 | | 158.1 | 355.5 | 1.24 | 1.64 | 0.76 | | |
| 350 | 50 | 962 | | 43.0 | 231.9 | 0.77 | 1.48 | 0.52 | 0.13 | 1.11 |
| | 80 | 1022 | | 59.3 | 255.0 | 0.66 | 0.92 | 0.72 | | |
| | 100 | 1029 | | 76.0 | 307.5 | 0.69 | 0.87 | 0.79 | | |



Şekil 3.2.4.7.2 TiO₂ Sol D filmlerin tarama hızına bağlı yük ve akım yoğunluğu grafikleri.

Çizelge 3.2.4.7.1'den görüldüğü gibi yük yoğunlukları ve Li difüzyon katsayısı, 250°C'de tavllanmış filmlerde maksimum seviyeye ulaşmıştır. En düşük Li difüzyon ise sadece kurutulmuş filmlerde görülmüştür. D solü ile üretilen filmler değişen tavlama sıcaklığı ile daha farklı sonuçlar sergilediği ve bu yöntemle üretilen filmlerin daha düşük Li difüzyon katsayılarına sahip oldukları belirlenmiştir. Filmlerin CA eğrileri ve eş zamanlı optik geçirgenlik ölçümleri, Şekil 3.2.4.7.1'de, elektrokromik parametreleri Çizelge 3.2.4.7.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2.4.7.2 TiO₂ Sol D filmlerin elektrokromik parametreleri.

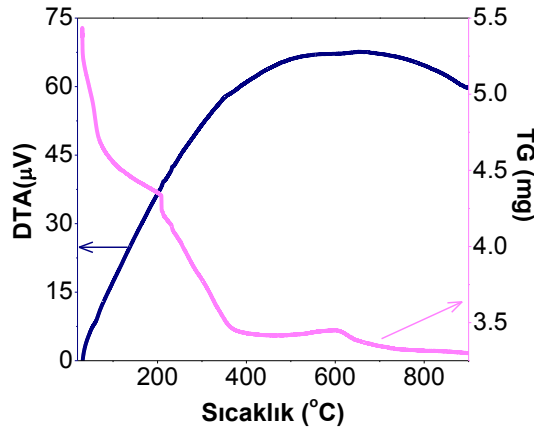
| T (°C) | t(s) | | Q (mC/cm ²) | | 550nm'de (%) T | | | | ΔOD | CE (cm ² /C) |
|-----------|----------------|----------------|-------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------|------|----------------------------|
| | t _c | t _b | Q _c | Q _b | T ₀ | T _c | T _b | ΔT | | |
| 65 | 51.4 | 33.7 | -1.32 | 0.04 | 81.0 | 55.8 | 67.6 | 25.2 | 0.16 | 121.2 [63.12] |
| 150 | 122.0 | 30.7 | -4.31 | 0.10 | 77.8 | 50.2 | 68.2 | 27.6 | 0.19 | 44.08 [30.88] |
| 250 | 53.0 | 16.0 | -2.54 | 0.27 | 75.1 | 40.4 | 65.7 | 34.7 | 0.27 | 106.3 [83.14] |
| 350 | 49.0 | 11.4 | -1.98 | 0.25 | 72.6 | 55.1 | 64.8 | 17.5 | 0.12 | 60.61 [35.57] |

D solü ile üretilen filmlerde de optik geçirgenlik değişimi görünür net bir şekilde kendini göstermiştir. CA eğrileri incelendiğinde yine benzer şekilde filmlerin şeffaflaşma sürelerinin renklenme sürelerinden daha kısa ve şeffaflaşma süresinin artan tavlama sıcaklığı ile kısaldığı görülmüştür. Bu süreler A ve C sollarına göre de daha kısa bulunmuştur. Bu durum benzer şekilde diğer yöntemler için hesaplanan Li difüzyon katsayılarına ters olarak görünse de CA deneyleri (renklenme) sırasında içeri giren yük miktarlarına bakıldığında anlaşılmaktadır. Diğer yandan çok daha az miktarlarda yük girişi ile meydana gelen renklenmeden dolayı renklenme etkinlikleri de A ve C sollarına kıyasla daha yüksek bulunmuştur. D solü kendi içinde incelendiğinde 150°C'de tavlanan filmlerin en yavaş renklenme/şeffaflaşma reaksiyonu gösteren ve en düşük renklenme etkinliğine sahip filmler olduğu görülmüştür.

3.2.5 Sol E

3.2.5.1 TG-DTA Analizleri

Şekil 3.2.5.1.1'de TiO₂ Sol E toz örneklerinden elde edilen TG-DTA eğrisi verilmiştir. Şekil 3.2.5.1.1'deki TG eğrisinde katkısız (Sol D) filmlerden farklı olarak dört bölge net bir şekilde ortaya çıkmıştır.



Şekil 3.2.5.1.1 TiO₂ Sol E için TG-DTA eğrisi.

Bununla beraber DTA eğrisinde D solünde görülen endotermik ve ekzotermik pikler net olarak belirmemiştir. TG eğrisindeki ilk bölge, yaklaşık 25-211°C arası 21.7%'lik kütle kaybı ve buna karşılık DTA eğrisinde 58°C civarında belli belirsiz bir endotermik etki olduğu görülmüştür. Bu bölgenin, yapıda var olan fiziksel olarak soğurulmuş suyun yapıyı terk etmesine işaret ettiği düşünülmüştür. TG eğrisindeki ikinci bölgenin ise 211-415°C civarında %19'luk bir kütle kaybı ile DTA eğrisinde 354°C civarında merkezlenen çok belirgin olmayan ekzotermik bir pike eşlik ettiği belirlenmiştir. Bu bölge, dehidrasyon ve yapıdaki organik bileşenlerin yanması ile ilişkilendirilmiştir. TG eğrisinde 415-607°C civarındaki üçüncü bölgede, kütle değişiminin (<%0.6) olmadığı ve buna karşılık DTA eğrisindeki geniş ekzoterm olduğu görülmüştür. Bu bölgenin, amorf fazdan anataz faza geçişin başlangıcını temsil ettiği düşünülmüştür. TG eğrisindeki dördüncü ve son bölge ise 607-900°C civarında %4'lük bir kütle kaybı ile birlikte DTA geniş ekzotermik ikinci bölgesine karşılık gelmiştir. Bu değişimin, amorf-anataz dönüşümü devam ederken, karbon oksidasyonu ve/veya kimyasal olarak soğurulmuş suyun buharlaşmasına karşılık geldiği düşünülmektedir. Diğer yandan, tez kapsamında üretilen TiO₂ sollarının TG eğrileri karşılaştırıldığında, 600°C'den sonraki adım/değişim sadece Er katkılı sollarde (B

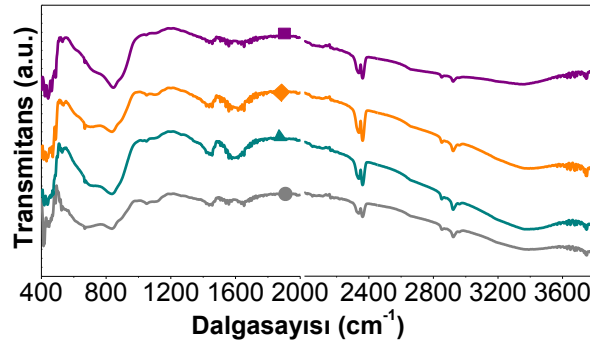
ve E) görülmüştür. Dolayısı ile bu kütle kaybının, katkı içerisinde bulunan türlerin yapıyı terk etmesine karşılık geldiği düşünülmüştür. E solünde de, D solüne benzer fakat daha yüksek sıcaklıklarda merkezlenecek şekilde, bu bölgenin sonlarında DTA eğrisinden endotermik bir olayın başladığı görülmüştür. Ölçüm aralığında anataz-rutil faz arası geçişe ait bir değişim görülmesi de 900°C'den sonra bu geçişin olacağı ve D solüne kıyasla daha yüksek sıcaklıklar gerektireceği belirlenmiştir.

3.2.5.2 Kalınlık Ölçümleri

Mekanik profilometre ile film kalınlıkları (nm), artan tavlama sıcaklığı ile düşüş göstererek; Corning, SLG ve ITO taşıyıcılar üzerine sırasıyla, "52-31", "91-37" ve "56-38" aralığında bulunmuştur.

3.2.5.3 FTIR Analizleri

FTIR spektrumlarından belirlenen pikler karşı geldikleri olası durumlar ile Çizelge 3.2.5.3.1'de ve ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin FTIR ölçümleri Şekil 3.2.5.3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.2.5.3.1 ITO taşıyıcılar üzerine TiO₂ Sol E filmlerin FTIR analizleri.

FTIR spektrumları incelendiğinde tüm filmlerde düşük dalgasayısı bölgesinde 413-908cm⁻¹ bölgesinde Ti-O gerilme ve Ti-O-Ti köprü gerilme titreşimleri belirlenmiştir. 1050-1112cm⁻¹ yakınlarında Ti-O-C gerilme, bükülme modları veya başka bir deyişle Ti'a bağlı etoksi gruplarının Ti-O-C titreşimleri olduğu düşünülmektedir. Ti-OH gerilme ve O-Ti-O örgüsüne ait titreşimler 1255cm⁻¹ civarında ortaya çıkmış bulunmaktadır. 1415-1565cm⁻¹ civarlarında Ti'a bidentate lijand olarak koordine olmuş karboksilik grubunun asimetrik/simetrik gerilme titreşimleri belirlenmiştir. Diğer yandan 1615-1657cm⁻¹ civarında TiO₂'deki hidroksil grupları, Ti-OH gruplarının OH gerilmeleri tüm filmlerde

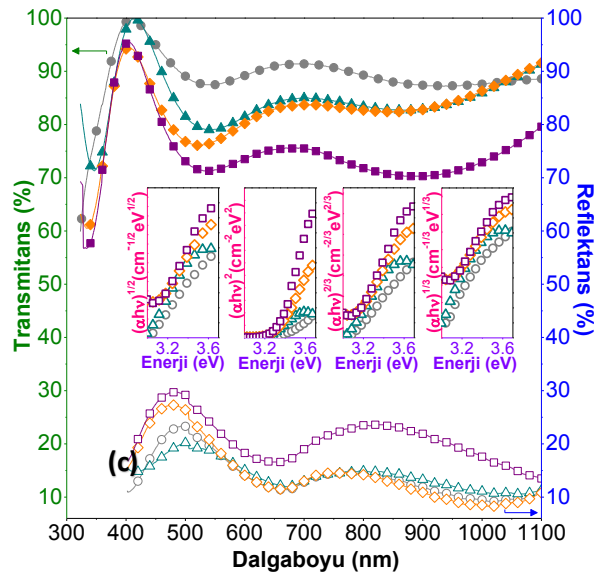
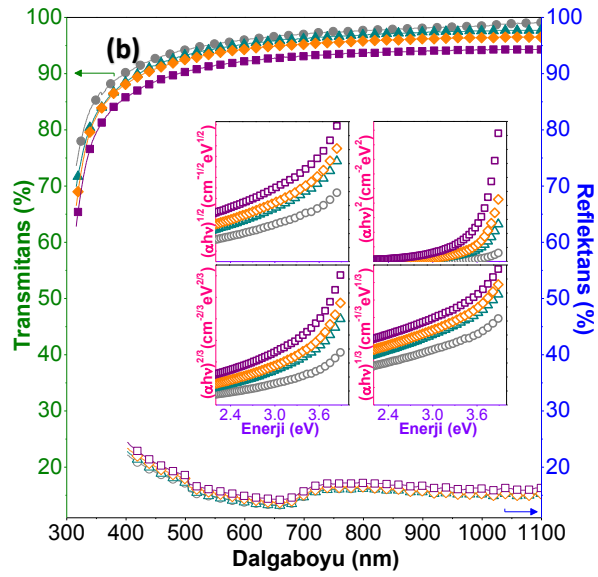
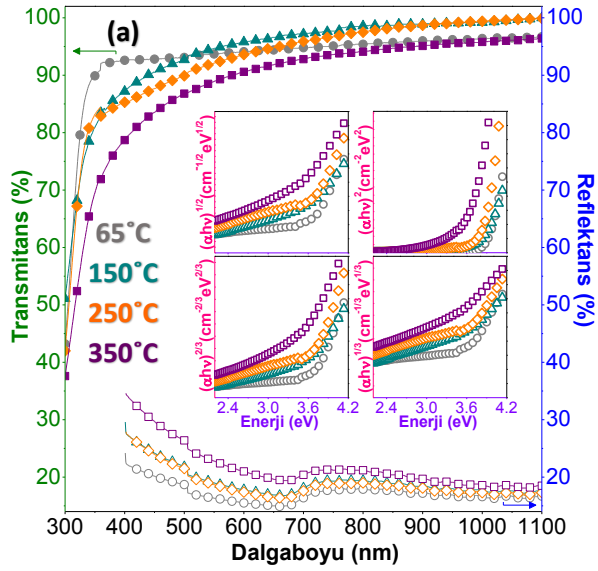
kendini göstermekte olup artan tavlama sıcaklığı ile beklenildiği gibi zayıflamaktadır. 1981-2052cm⁻¹ aralığında CO titreşimleri bulunmuştur. 2110-2168cm⁻¹ bölgesi ise karakteristik Ti⁴⁺ veya CO'a karşılık gelirken, 2331-2366cm⁻¹ aralığı fiziksel olarak soğurulmuş CO₂'i yansıtmaktadır. 2645-2961cm⁻¹ aralığı ise C-H titreşimlerine karışık gelmektedir. Ti-OH bağlarının OH titreşimleri 3104-3251cm⁻¹ bölgesinde kendini göstermektedir. Bu bölge de artan tavlama sıcaklığı ile zayıflama göstermektedir. Son olarak da 3744-3750cm⁻¹ civarında su moleküllerinin OH titreşimleri belirlenmiştir.

Çizelge 3.2.5.3.1 TiO₂ Sol E filmler için FTIR analizlerine karşılık olası durumlar.

| SLG (cm ⁻¹) | Corning (cm ⁻¹) | ITO (cm ⁻¹) | titreşim modu / ilgili bağ |
|-------------------------|-----------------------------|-------------------------|---|
| 418-460 | 423-490 | 413-438 | $\delta(\text{Ti-O}),$ $\delta(\text{Ti-O-Ti})$ [222, 226, 234, 236-240] |
| 523-532 | 523-525 | 444-490 | |
| - | 531 | 525-531 | |
| 764-767 | 665-670 | 665-666 | |
| 908 | 829-845 | 834-845 | |
| - | 1050 | 1050 | $\delta(\text{Ti-O-C})$ [222, 232, 241, 242] |
| - | 1112 | 1112 | |
| - | 1255 | 1255 | |
| 1440 | 1415-1425 | 1446-1456 | $\delta_{a,s}(\text{Ti-CO})$ [222] |
| 1552 | 1565 | | |
| 1648-1652 | 1652-1657 | 1615-1651 | $\delta(\text{Ti-OH})$ [234, 236] |
| 1984 | 1981-1991 | 1981-1992 | CO [182, 244] |
| 2050 | 2047-2052 | 2048 | |
| 2162 | 2165 | 2161 | Ti ⁴⁺ [183], CO [182, 244] |
| 2340 | 2335 | 2331-2336 | $\delta(\text{N-H})$ [181], CO ₂ [183] |
| 2360 | 2366 | 2362 | |
| 2650 | 2654 | 2645-2660 | C-H [273, 291] |
| 2848-2854 | 2850 | 2851 | |
| 2924, 2961 | 2922 | 2917 | |
| 3180 | 3235-3251 | 3104-3179 | $\nu(\text{Ti-OH})$ [234] |
| 3363 | 3354-3385 | 3350-3390 | |
| 3744-3750 | 3745-3750 | 3750 | |

3.2.5.4 UV-Vis Spektrofotometri Analizleri

Filmlerin transmittans, reflektans ve Tauc eğrileri Şekil 3.2.5.4.1'de gösterilmiştir. SLG ve Corning taşıyıcılar üzerine büyütülen filmler görünür bölgede %90 ve üzeri geçirgenlik sergilemiştir.



Şekil 3.2.5.4.1 (a) Corning (b) SLG (c) ITO taşıyıcılar üzerine TiO₂ E filmlerin transmittans ve reflektans spektrumları içerisinde Tauc eğrileri.

ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde ise daha düşük %70-90 arası geçirgenlik değerleri görülüp, artan tavlama sıcaklığı ile geçirgenliğin azaldığı ve reflektansın yükseldiği belirlenmiştir. Reflektans değerleri taşıyıcıdan bağımsız olarak tüm filmler için artan tavlama sıcaklığı ile yükselme göstermiştir. Katkısız filmlerle kıyaslandığında özellikle SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin kurutma işlemi gören örneklerde farklı bir eğri olduğu ayrıca soğurma kenarındaki kıvılcık kaymanın 350°C'e kadar çok net görülemediği söylenebilir. Diğer yandan Corning taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin de D solü ile üretilen katkısız filmlere benzer davranış gösterdiği belirlenmiştir. ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlere bakıldığında D solü ile üretilen filmlerin aksine geçirgenlik artan tavlama sıcaklığı ile düzgün bir düşüş sergilemiştir. Filmlerin optik bant aralıkları Tauc eğrilerinden hesaplanmıştır. Bu yöntemle elde edilen optik bant aralıkları Çizelge 3.2.5.4.1'de verilmiştir. Corning taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için; "3.52-2.87", "3.95-3.78", "3.63-3.17" ve "3.71-2.50" aralığında bulunmuştur. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için; "3.10-2.99", "3.72-3.53", "3.25-3.18" ve "3.33-2.49" aralığında bulunmuştur.

Çizelge 3.2.5.4.1 TiO₂ Sol B filmlerin optik bant aralıkları.

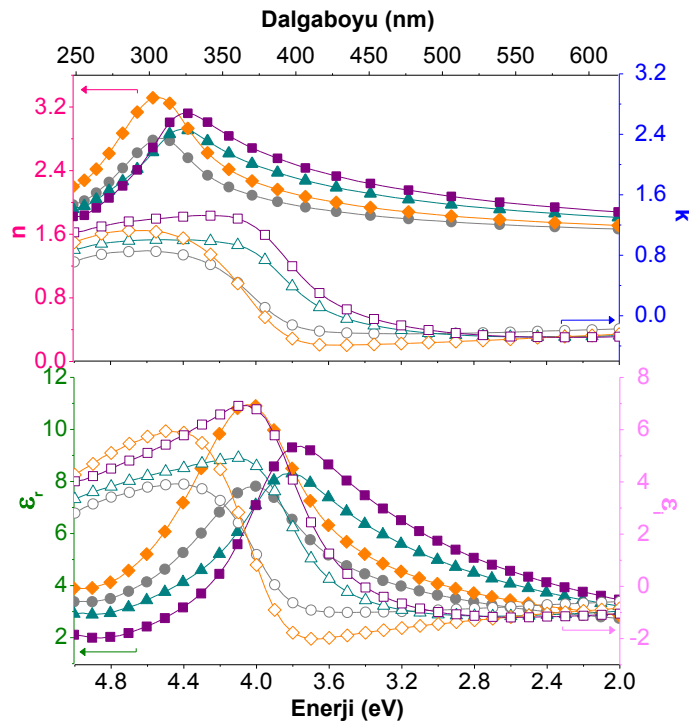
| TiO ₂ E Film | | E _g (eV) | | | |
|-------------------------|-------|---------------------|---------------|--------------|----------------|
| Taşıyıcı | T(°C) | indirekt izinli | direkt izinli | direkt yasak | indirekt yasak |
| Adi Cam (SLG) | 65 | 3.01 | 3.72 | 3.25 | 2.60 |
| | 150 | 2.99 | 3.53 | 3.18 | 2.50 |
| | 250 | 3.10 | 3.60 | 3.29 | 2.76 |
| | 350 | 3.00 | 3.66 | 3.25 | 3.71 |
| Corning Cam | 65 | 3.52 | 3.95 | 3.63 | 3.33 |
| | 150 | 3.19 | 3.81 | 3.41 | 2.76 |
| | 250 | 3.38 | 3.89 | 3.49 | 3.01 |
| | 350 | 2.87 | 3.78 | 3.17 | 2.49 |

Filmler kendi içlerinde kıyaslandığında taşıyıcıdan bağımsız olarak 150°C tavlama sıcaklığında bir düşüş ardından 250°C'de artış ve 350°C'de tekrar bir düşüş göstermişlerdir. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmler için bazı dalgalanmalar da olduğu belirtilmelidir. Diğer yandan katkısız filmlerle kıyaslama yapıldığında SLG ve

Corning taşıyıcılar için farklı yorumlar ortaya çıkmaktadır. SLG taşıyıcılar referans alındığında Er katkısının bant aralığında düşüşe neden olduğu Corning taşıyıcılar referans alındığında bazı değerlerin neredeyse aynı olduğu bazı değerlerde ise tam tersi bir artış olduğu görülmektedir.

3.2.5.5 Elipsometri Analizleri

Şekil 3.2.5.5.1'de "n", "k" ve "ε (reel ve imajiner)" değerlerinin dalgaboyu ve enerji ile değişim grafikleri gösterilmiştir. Filmlerin 550nm'de kırma indisi ve sönüm katsayısı değerleri Çizelge 3.2.5.5.1'de verilmiştir.



Şekil 3.2.5.5.1 TiO₂ Sol E filmlerin elipsometri ölçümleri.

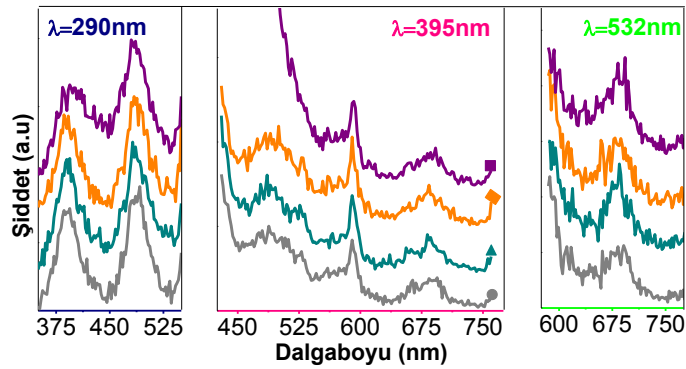
Filmlerin kırma indisi değerleri incelendiğinde birbirlerine katkısız filmlerdeki gibi çok yakın değerler yerine tavlamanın etkisi görülmüştür. 550nm'de kurutma sıcaklığı sonrası, 150°C'de tavlama sıcaklığı ile arttığı ve 250°C'de azalıp, 350°C'de tekrar yükselerek maksimuma ulaştığı görülmüştür. A ve B yöntemi ile üretilen katkısız filmlerde olduğu gibi burada da Er katkısının filmlerin kırma indisi değerlerinde artışa neden olduğu gözlenmiştir. Dielektrik fonksiyonu ise reel kısmı da beklenildiği gibi kırma indisine benzer davranış sergileyerek dalgalanmalar göster ve Er katkısı ile genel olarak yükselmiştir.

Çizelge 3.2.5.5.1 TiO₂ Sol E filmlerin 550nm’de n, k ve ε değerleri.

| T(°C) | 65 | 150 | 250 | 350 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|
| n | 1.71 | 1.90 | 1.77 | 1.98 |
| k | -0.19 | -0.27 | -0.27 | -0.29 |
| ε _r | 2.89 | 3.52 | 3.07 | 3.85 |
| ε _i | -0.66 | -1.04 | -0.96 | -1.13 |

3.2.5.6 Fotolüminesans Analizleri

SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin UV-Vis bölgede fotolüminesans ölçümleri; 290nm, 395nm ve 532nm dalgaboylarında Şekil 3.2.5.6.1’de verilmiştir. Şekil 3.2.5.6.1’de görüldüğü gibi 290nm (4.28eV) uyarım altında tüm filmlerde 391-385nm (3.17-3.22eV) aralığında katkısız D solü ile üretilen filmlerdekinin aksine, tavlama sıcaklığı ile hafif bir maviye kayma gösteren ve 350°C’de keskinliğini kaybeden bir pik bulunmaktadır. Bu pikin hemen yanında 437-427nm (2.84-2.90eV) civarında çok net olmayan küçük bir pik olduğu söylenebilir. Sonrasında ise 491-483nm (2.53-2.57eV) aralığında ve ardından 550nm (2.25eV) civarında omuzu görülen pikler belirlenmiştir.



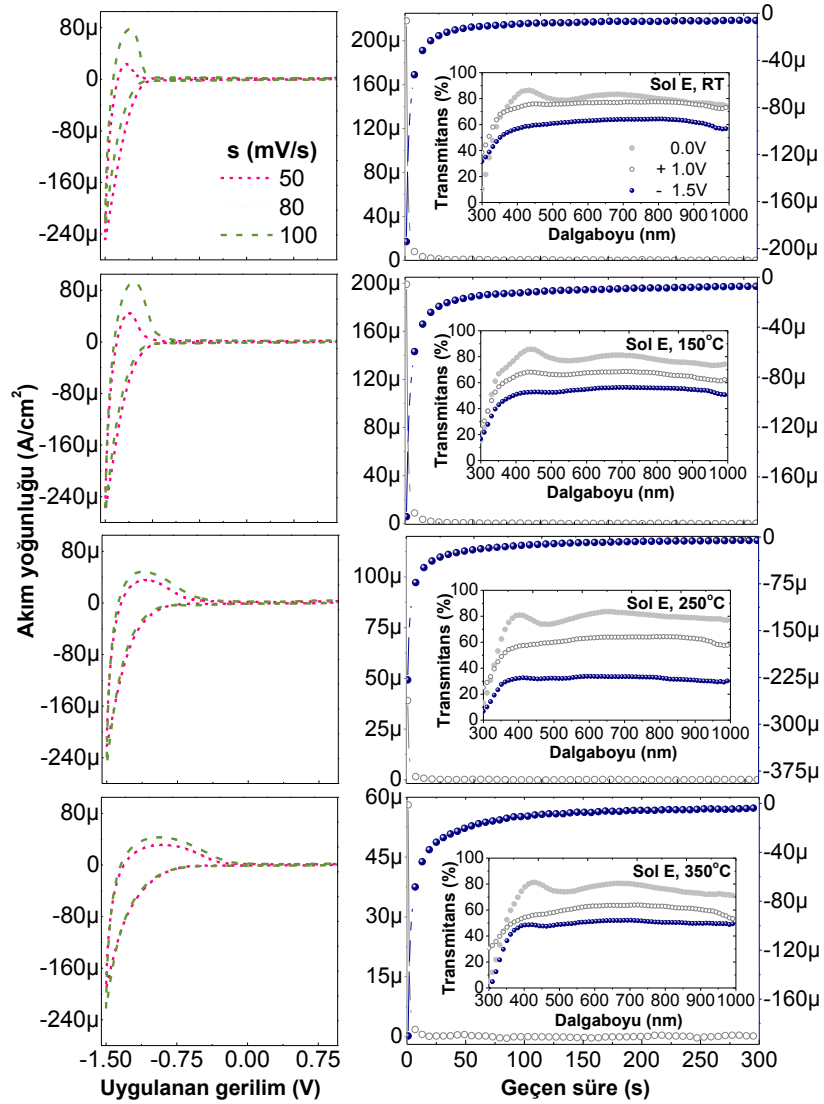
Şekil 3.2.5.6.1 TiO₂ Sol E filmlerin fotolüminesans ölçümleri.

395nm (3.14eV) uyarıma karşılık, 430nm (2.88eV) civarında bir pikin omuzuna ve bunun hemen yanındaki büyük pikten önce 465nm (2.67eV) civarında küçük piklere rastlanmıştır. 489-485nm (2.54-2.56eV) civarında artan tavlama sıcaklığı ile maviye kayma gösteren ve 350°C’de şiddeti çok fazla artan bir pik görülmektedir. Bunun hemen yanında 530nm (2.34eV) civarında küçük bir pik özellikle 250°C’de tavllanmış filmler için belirgin şekilde gözlenmiştir. Arkasından 566-560nm (2.19-2.11eV) bölgesinde oldukça belirsiz durumlar bulunmuştur. Bunun yanı sıra 590nm (2.10eV)’de oldukça keskin bir pik bulunmuştur. 662-656nm aralığında çok net olmayan belki de gürültü olan pikler belirlenmiştir. 693-690nm (1.79-1.80eV) civarında geniş bir pik ve son olarak da 760nm

(1.63eV)'de omuzu görülen piklere belirlenmiştir. 532nm (2.33eV)'de uyarımda ise 395nm uyarımda, 590nm civarında görülen pikin omuzu yaklaşık 587nm (2.11eV)'de görülmüştür. Bununla beraber 691-693nm (1.79eV)'deki pikler gözlemlenmiştir.

3.2.5.7 Elektrokimyasal Ölçümler

ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin ÇV ve CA eğrileri Şekil 3.2.5.7.1'de verilmiştir.



Şekil 3.2.5.7.1 TiO₂ Sol E filmlerin çevrimsel voltametri ve kronoamperometri eğrileri ile eş zamanlı geçirgenlik ölçümleri.

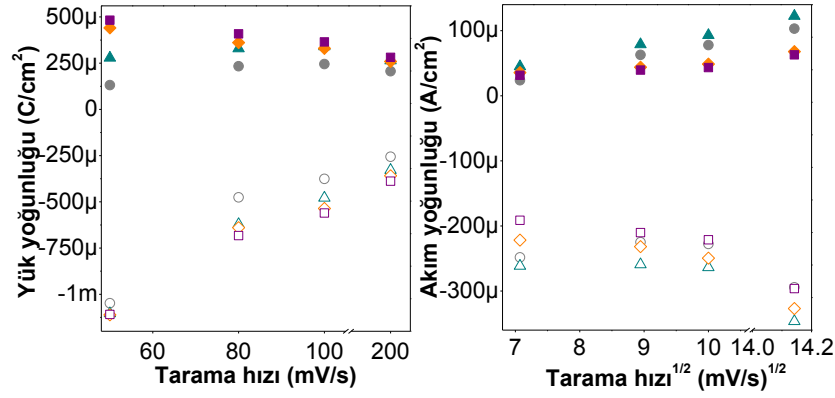
Şekil 3.2.5.7.1 incelendiğinde E solü ile üretilen Er katkı filmlerin de, A, C ve D solleri ile üretilen filmlere benzer olarak, tipik amorf veya gözenekli nanokristal yapıdaki TiO₂ filmlere ait ÇV eğrilerine sahip oldukları görülmüştür. Bunun yanı sıra ısıl işlemlerin voltamogramların karakteristiklerini diğer Er katkı B solüne kıyasla daha az olsa da

değiştirdiği belirlenmiştir. Ayrıca akım yoğunluklarının diğer sollere kıyasla daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durumun daha düşük olan film kalınlığından kaynaklanabileceği düşünülmüştür. Bu filmler için de uygulanan potansiyel sıfırdan negatif değerlere giderken Li interkalasyonu gerçekleşip, renklenme olmuştur. Voltamogramlarda katodik pikler görülmemiştir. Katodik akım kurutma işlemi sonrası artarak 150°C'de maksimum değerler sergileyip bu sıcaklıktan sonra düşüş göstermiştir. Filmler kendi içlerinde incelendiğinde, sadece kurutulan ve 150°C'de tavlanan filmlerde katodik akımın tarama hızı ile artması beklenirken dalgalanmalar görülmüştür. Bu etki katkısız D solü ile üretilen filmlerde de belirlenmiştir. 250°C ve 350°C tavlama sıcaklıklarında ise beklenildiği gibi katodik akımın tarama hızı ile net bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Bu durumun, Li difüzyonunun 250°C öncesi üretilen filmlerde düzgün olmadığını gösterdiği düşünülmektedir. Li deinterkalasyonu ile oluştuğu bilinen anodik akımlar ise tavlama sıcaklığı ile artarak katodik akımlara benzer şekilde 150°C'de maksimum olup, artan sıcaklıkla düşüş göstermiştir. Voltamogramlara bakıldığında anodik tepenin de artan tavlama sıcaklığı ile daha pozitif yöne doğru kaydığı görülmüştür. Anodik ve katodik pik akımları ile bu piklere karşılık gelen voltaj değerleri, filmlere giren/çıkan yük miktarları ile Li iyon difüzyon katsayıları belirlenmiş ve bu parametreler Çizelge 3.2.5.7.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2.5.7.1 TiO₂ Sol E filmlerin iyon giriş/çıkışına bağlı parametreleri.

| T (°C) | s (mV/s) | V(mV) | | J (µA/cm ²) | | Q (mC/cm ²) | | | D _{Li} 10 ⁻¹³ (cm ² /s) | |
|-----------|-------------|-----------------|-----------------|-------------------------|-----------------|-------------------------|-----------------|--------------------------------|---|----------------|
| | | -V _a | -V _k | J _a | -J _k | Q _a | -Q _k | Q _a :Q _k | D _a | D _k |
| 65 | 50 | 1272 | 1500 | 23.9 | 248.2 | 0.13 | 1.05 | 0.12 | 0.05 | 0.25 |
| | 80 | 1267 | | 62.8 | 224.8 | 0.23 | 0.48 | 0.48 | | |
| | 100 | 1237 | | 77.9 | 227.6 | 0.25 | 0.38 | 0.66 | | |
| 150 | 50 | 1244 | | 45.1 | 261.5 | 0.28 | 1.10 | 0.25 | 0.10 | 0.85 |
| | 80 | 1217 | | 78.9 | 259.2 | 0.33 | 0.62 | 0.53 | | |
| | 100 | 1204 | | 93.0 | 263.6 | 0.34 | 0.48 | 0.71 | | |
| 250 | 50 | 1104 | | 35.6 | 221.7 | 0.44 | 1.11 | 0.40 | 0.07 | 0.76 |
| | 80 | 1109 | | 43.9 | 231.8 | 0.36 | 0.64 | 0.56 | | |
| | 100 | 1119 | | 48.7 | 249.4 | 0.33 | 0.54 | 0.61 | | |
| 350 | 50 | 900 | | 31.5 | 191.3 | 0.48 | 1.11 | 0.43 | 0.07 | 0.91 |
| | 80 | 927 | | 39.5 | 210.2 | 0.41 | 0.68 | 0.60 | | |
| | 100 | 917 | | 43.3 | 221.2 | 0.37 | 0.56 | 0.66 | | |

Bu değerler ile elde edilen tarama hızına bağlı yük yoğunluğu ve akım yoğunluğu grafikleri Şekil 3.2.5.7.2’de verilmiştir. Çizelge 3.2.5.7.1’den görüldüğü gibi katodik ve anodik yük yoğunlukları artan tavlama sıcaklığı ile yükselmiştir.



Şekil 3.2.5.7.2 TiO₂ Sol E filmlerin tarama hızına bağlı yük ve akım yoğunluğu grafikleri.

Li difüzyon katsayıları incelendiğinde genel olarak Er katkısının düşüşe neden olduğu belirlenmiştir. E solü ile üretilen filmler için Li difüzyon katsayısı, kurutma sıcaklığından sonra 150°C’de maksimum olup artan sıcaklıkla hafif bir düşüş göstermiştir. Bununla beraber 250°C’den önce Li difüzyonunun dengesiz olabileceği unutulmamalıdır. Filmlerin CA eğrileri ve eş zamanlı optik geçirgenlik ölçümleri, Şekil 3.5.5.7.1’de, elektrokromik parametreleri Çizelge 3.2.5.7.2’de verilmiştir. E solü ile üretilen filmlerde de optik geçirgenlik değişimi, katkısız D solüne benzer miktarlarda, görünür bölgede net bir şekilde kendini göstermiştir. CA eğrileri incelendiğinde yine benzer şekilde filmlerin şeffaflaşma sürelerinin renklenme sürelerinden daha kısa ve şeffaflaşma süresinin artan tavlama sıcaklığı ile kısaldığı görülmüştür.

Çizelge 3.2.5.7.2 TiO₂ Sol E tabanlı filmlerin elektrokromik parametreleri.

| T (°C) | t(s) | | Q (mC/cm ²) | | 550nm’de (%) T | | | | ΔOD | CE (cm ² /C) |
|-----------|----------------|----------------|-------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------|------|----------------------------|
| | t _c | t _b | Q _c | Q _b | T ₀ | T _c | T _b | ΔT | | |
| 65 | 46.6 | 15.3 | -1.60 | 0.53 | 78.9 | 61.9 | 75.9 | 17.0 | 0.11 | 68.75 [55.34] |
| 150 | 57.6 | 18.5 | -2.01 | 0.78 | 76.8 | 53.9 | 66.1 | 22.9 | 0.15 | 74.63 [44.09] |
| 250 | 89.7 | 19.9 | -3.01 | 0.97 | 77.9 | 32.6 | 61.7 | 45.3 | 0.38 | 126.2 [92.05] |
| 350 | 90.7 | 14.4 | -2.87 | 0.13 | 75.2 | 50.3 | 61.4 | 24.9 | 0.17 | 59.23 [30.17] |

Bu süreler, diğer yöntemlerle üretilen filmlerle kıyaslandığında daha kısa bulunmuştur. Bu durumun benzer şekilde CA deneyleri sırasında içeri giren/çıkan yük miktarları ile orantılı olduğu düşünülmektedir. Diğer yandan Er katkısının D solü ile üretilen filmlerin renklenme etkinliklerini düşürdüğü belirlenmiştir. Bununla beraber çok daha az

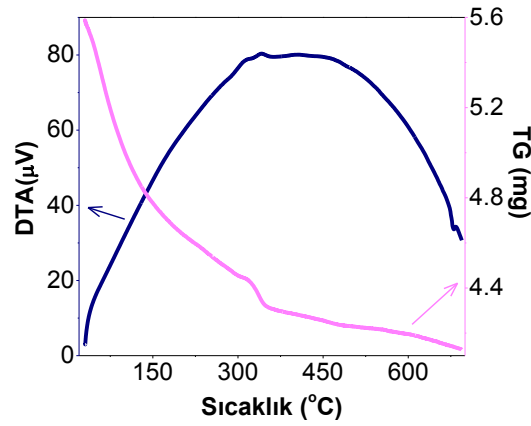
miktarlarda yük girişi ile meydana gelen renklenmeden dolayı E solü ile üretilen filmlerin renklenme etkinlikleri de A ve C sollarına kıyasla daha yüksek bulunmuştur. E solü kendi içinde incelendiğinde 250°C'de tavlanan filmlerin en yüksek renklenme etkinliğine oldukları görölmüştür.

3.3 V₂O₅ Filmlerin Analiz Sonuçları

3.3.1 Sol A

3.3.1.1 TG-DTA Analizleri

TG-DTA ölçümleri 20-695°C aralığında statik hava ortamında, seramik potalar kullanılarak 5°C/dk hızla yapılmıştır Şekil 3.3.1.1.1’de V₂O₅ Sol A (saf) toz örneklerinden elde edilen TG-DTA eğrisi verilmiştir. Şekil 3.3.1.1.1’de görüldüğü gibi TG eğrisinde en az üç farklı bölge ve DTA eğrisinde geniş bir ekzoterm ortaya çıkmıştır.



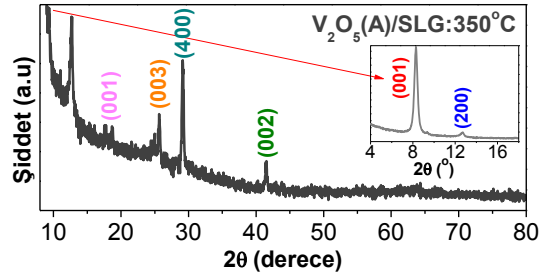
Şekil 3.3.1.1.1 V₂O₅ Sol A için TG-DTA eğrisi.

TG eğrisindeki ilk bölgenin, 30-132°C arası ve 132-303°C arası iki ayrı bölge olarak da alınabileceği gibi sırasıyla %13.4 ve %6.9'luk kütle kayıplarına karşılık geldiği belirlenmiştir. Bu bölgelerin yapıda oluşan, serbest ve fiziksel olarak soğurulmuş suyun zayıf ve daha sıkı bağlı olarak iki kademeli şekilde yok olmasına karşılık geldiği düşünülmüştür. Tabakalı yapıda olabilme özelliğine sahip olduğu bilinen V₂O₅ için sol jel yöntemi ile üretilen ve özellikle V₂O₅·nH₂O olarak tanımlanan filmlerde, tabakalar arası mesafenin araya giren su molekülleri ile değişebildiğini bilinmektedir [263]. Filmlerde bulunan su; tabakalar arasında olan “serbest su”, fiberlerin hidrojen bağları boyunca çapraz bağlantılar kurmasını sağlayan tabakalar arasında bulunan “güçlü bağlı su” ve az bir miktarda da vanadyuma kimyasal olarak bağlı olan “kimyasal su” olarak sınıflandırılmıştır [264]. Bu çalışmalarda “n” ve tabakalar arası mesafe “d” arası ilişki XRD ve TG-DTA benzeri deneylerle incelenmiştir. TG-DTA deneylerinde üretim tekniğine bağlı

olarak iki ya da üç kademeli olarak suyun yapıyı terk etmesi rapor edilmiştir. [90, 265, 266]. A solünün üretiminde doğrudan su kullanılmadığı fakat yapıda suyun var olduğu ve benzer davranış sergilediği aynı prekürsörler ile yapılan çalışmalarda rapor edilmiştir [267]. TG eğrisindeki ikinci bölge ise 303-347°C aralığında, %2.6'lık kütle kaybı ile DTA eğrisinde 315 ve 341°C'lerde merkezlenen iki küçük ekzotermik pike karşılık gelmiştir. Bu piklerin sırasıyla organik türlerin yanması ve V₂O₅ faz geçişinin başlamasına karşılık geldikleri düşünülmüştür [268, 269]. Bazı çalışmalarda bu bölgeden sonra amorf yapıdan kristalleşmeye geçiş olduğunu, V₂O₅'in ortorombik yapıya geçmeye başladığını göstermiştir [270]. TG eğrisindeki son bölgede ise 347-695°C aralığında, %4.5'lik kütle kaybı görülmüştür. Bu bölge DTA eğrisinde faz geçişinin devam ettiği geniş ekzoterm ve 679°C'de küçük bir endoterm karşılık gelmiştir. Bu endotermik pikin V₂O₅'in erime sıcaklığına yakın olduğu bilinmekte olup malzemenin erimesine karşılık geldiği düşünülmüştür [270, 271].

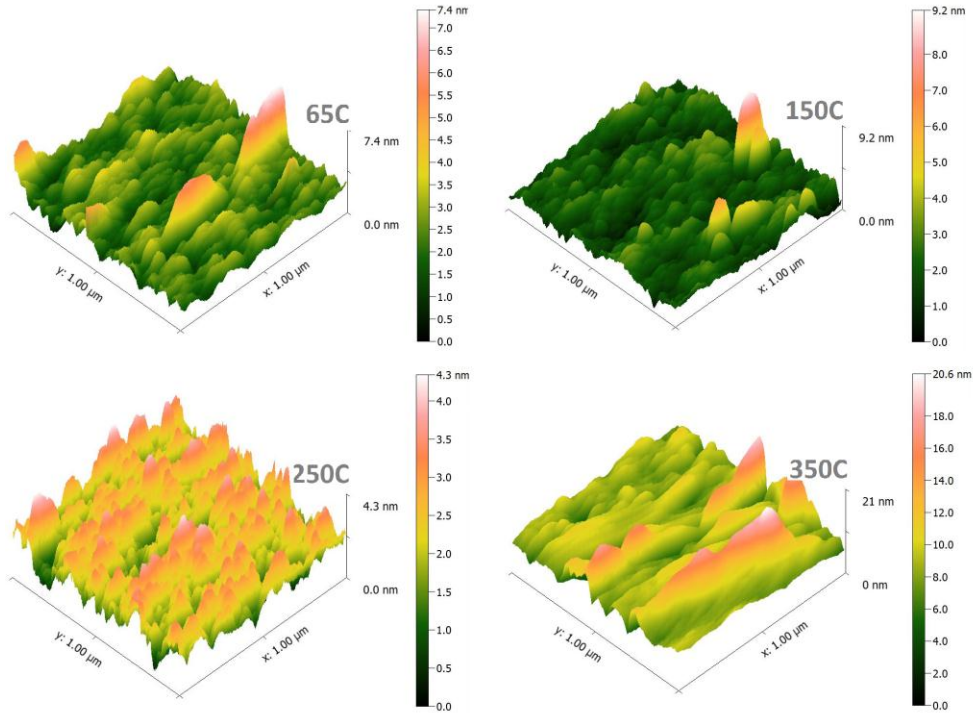
3.3.1.2 XRD, AFM ve Kalınlık Ölçümleri

Mekanik profilometre ile film kalınlıkları (nm), artan tavlama sıcaklığı ile düşüş göstererek; Corning, SLG ve ITO taşıyıcılar üzerine sırasıyla, "184-148", "226-133" ve "344-223" aralığında bulunmuştur. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen ve en yüksek sıcaklıkta tavlanan V₂O₅ Sol A tabanlı filme ait, 5-80° aralığında XRD analizleri Şekil 3.3.1.2.1'de verilmiştir. 8.39° ve 17.61°'lerde (001), 12.65°'de (200), 25.79°'de (003), 29.23°'de (400) ve 41.42°'de (002) düzlemlerine karşılık gelen pikler ortaya çıkmıştır. Literatürde farklı yöntemlerle üretilen filmlerde benzer karakteristik pikler görülmüştür [81, 82, 98, 99, 272, 274-277, 280-283]. (001), (100), (003), (400) ve (002) yöneliminde tane boyutları sırası ile 20.9, 8.74, 23, 29 ve 27.6 nm olarak hesaplanmıştır. Üretilen filmlerin başlangıçta amorf olduğu, 350°C'de tavlama sonrasında nanokristal yapıya dönüştüğü düşünülmektedir. Benzer çalışmalar filmlerin 350-400°C tavlama ile kristal faza geçiş yaptığını göstermiştir [272]. Diğer yandan bu desenler, aynı prekürsörler ile yapılan çalışmalarda V₂O₅'in ortorombik fazına karşılık geldiği rapor edilmiştir [272, 273].



Şekil 3.3.1.2.1 V₂O₅ Sol A filmlerin XRD analizleri

Bu piklerin filmin taşıyıcı düzlemine dik, c eksenine yönelimine sahip olduğuna başka bir deyişle polikristal yapıdaysa, $I_{(001)}/I_{(hkl)}$ oranına bağlı olarak (00l) tercihli yönelimini işaret ettiği görülmüştür [274]. (001) düzlemleri arası mesafe 10.5Å ve n=2 olarak bulunmuştur [livage]. Sol jel yöntemi ile yapılan bir çalışmada xerogel ve mezoporoz olarak tanımlı iki yapı gösterilmiştir. Üretilen filmlerin bu iki yapının arasında olduğunun söylenebileceği düşünülmektedir [278]. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin AFM görüntüleri Şekil 3.3.1.2.2’de verilmiştir.

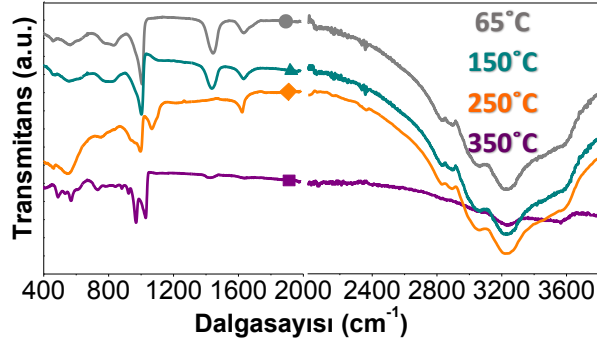


Şekil 3.3.1.2.2 V₂O₅ Sol A filmlerin AFM görüntüleri.

Yüzey pürüzlülükleri kurutma sıcaklığı ve 150°C’de tavlama için benzer değerler sergilemiştir. Sonrasında 250°C’de düşüş göstermiştir. 350°C’de yapı değişerek yüzey pürüzlülüğü oldukça artmıştır. Tane boyutlarının da artan ısı işlem sıcaklığı ile birleşerek büyüdüğü ve 350°C’de maksimum boyutlara ulaştığı düşünülmüştür.

3.3.1.3 FTIR Analizleri

FTIR spektrumlarından belirlenen pikler karşı geldikleri olası durumlar ile Çizelge 3.3.1.3.1'de ve ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin FTIR ölçümleri Şekil 3.3.1.3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.3.1.3.1 ITO taşıyıcılar üzerine V₂O₅ Sol A filmlerin FTIR analizleri.

V₂O₅ filmler için, “●”: 65°C, “▲”: 150°C, “◆”: 250°C ve “■” 350°C’de tavllanmış filmleri temsil etmektedir. FTIR spektrumları incelendiğinde vanadum oksit filmlere ait olduğu bilinen modlar bulunmuştur. İlk olarak, 402-843cm⁻¹ bölgesinde farklı bağ uzunluklarına (O_A, O_B, O_C) sahip V-O-V’e ait simetrik/asimetrik; bükülme, gerilme ve esneme modlarına ait oldukları düşünülen titreşimler belirlenmiştir. 402-408cm⁻¹ civarında tüm taşıyıcılar üzerinde özellikle yüksek sıcaklıklarda tavlanan filmlerde V-O_B-V titreşimlerine veya V-O_C titreşimlerine ait oldukları bilinen soğurmalar görülmüştür. 455-559cm⁻¹ aralığında simetrik ve asimetrik V-O-V gerilmeleri, V-O₂ bağına ait gerilmeler ve üçlü koordine V₃-O_C gerilmeleri belirlenmiştir. 612-778cm⁻¹ bölgesinde V-O köprüleri ile ilişkili V-O-V titreşim modlarına rastlanmıştır. Bu titreşimlerin, asimetrik V-O-V, V-O_C ve VO₄ tetrahedrasının bağ gerilmelerine karşılık geldikleri rapor edilmiştir. 826-841cm⁻¹ bölgesinde ise asimetrik V-O_B-V gerilmeleri veya C-H titreşimlerine ait izler bulunmuştur. 921-1084cm⁻¹ aralığında belirlenen soğurmaların V=O çift bağları ile ilgili oldukları rapor edilmiştir. Bu bölgedeki titreşimlerin VO₅ piramidinin bağ gerilmesi ya da en kısa V-O bağına ait gerilme modları olabileceği düşünülmektedir. Diğer yandan bu bölgenin özellikle amorf filmlerde terminal oksijen atomlarına ait çift bağ gerilmelerini temsil ettiği rapor edilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde bu bölgenin düşük sıcaklıklarda daha belirgin soğurmalar gösterdiği görülmüştür.

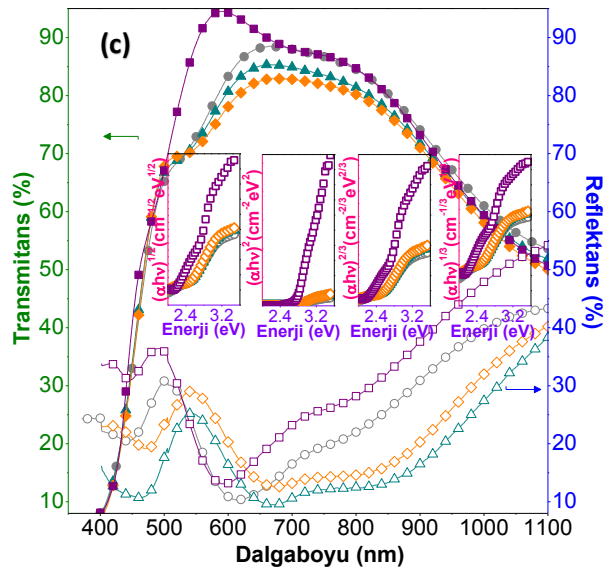
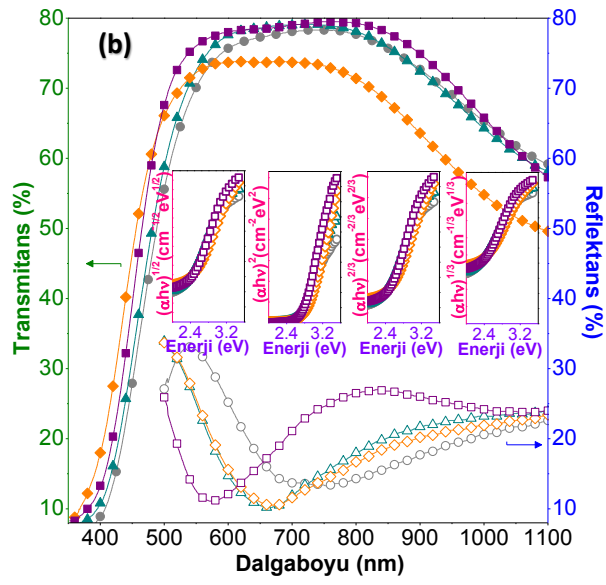
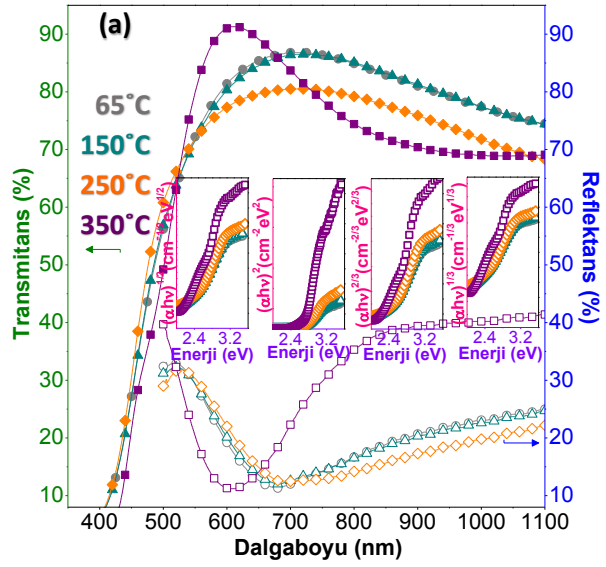
Çizelge 3.3.1.3.1 V₂O₅ Sol A filmler için FTIR analizlerine karşılık olası durumlar.

| SLG (cm ⁻¹) | Corning (cm ⁻¹) | ITO (cm ⁻¹) | titreşim modu / ilgili bağ |
|----------------------------|-----------------------------|-------------------------|---|
| 402 | 408 | 408 | $\nu(\text{V-O}_B\text{-V})^{[96, 289]}$, $\nu(\text{V}_3\text{-O}_C)^{[273]}$ |
| 518-519 | 496-513 | 455-457 | $\delta_a(\text{V-O-V})$, $\delta_s(\text{V-O}_B\text{-V})^{[282, 284]}$ |
| - | - | 530, 547-559 | $\delta_s(\text{V-O-V})^{[264, 288, 278, 293]}$, $\delta(\text{V-O}_2)^{[285]}$, $\delta(\text{V}_3\text{-O}_C)^{[291, 292, 299]}$ |
| 729-743 | 715-741 | 612-778, 731-771 | $\delta_a(\text{V-O-V})^{[96, 286, 294, 291]}$, $\delta(\text{V-O}_C)^{[264]}$, $\delta_a(\text{V-O}_C\text{-V})^{[96, 286]}$, $\delta(\text{VO}_4)^{[264]}$ |
| 838-843 | 836-841 | 826-831 | $\delta_a(\text{V-O}_B\text{-V})^{[96, 267]}$, $\nu(\text{C-H})^{[273, 291]}$ |
| 960-987 | 952-980 | 921-934 | $\delta(\text{VO}_5)^{[264]}$, $\text{V}^{4+}=\text{O}^{[286, 99, 295]}$, $\delta(\text{V}^{5+}=\text{O})^{[289, 295, 285, 88, 273, 278, 96]}$, $\nu(\text{V}_3\text{-O}_C)^{[289]}$ |
| 1071-1084 | 1000 | 971-1005, 1030-1067 | $\delta(\text{V}=\text{O})^{[69, 293, 295]}$, $\delta(\text{V}^{5+}=\text{O})^{[286]}$ |
| 1247-1257 | 1250 | - | $\delta(\text{C-N})$, $\text{C-H}^{[278]}$ |
| 1429-1428 | 1424-1436 | 1436-1444 | $\delta(\text{C=C})^{[278]}$ |
| 1629-1636 | 1625-1632 | 1634 | $\delta(\text{OH-H})^{[282, 267, 287]}$ |
| 2028-2033, 2355-2360 | - | 2356 | $\delta(\text{N-H})^{[183, 289]}$, $\text{CO}_2^{[183]}$ |
| 2832 | 2839 | 2830, 2896 | $\delta(\text{C-H})^{[282]}$ |
| 3057, 3235-3240, 3561-3572 | 3066, 3228-3232, 3563-3567 | 3041, 3236, 3524, 3560 | $\nu(\text{O-H})$, $\delta(\text{OH})^{[95]}$ |

1247-1257cm⁻¹ aralığında görülen soğurmaların ise karbonlarla ilişkili olup, C-N veya C-H gerilmelerine ait oldukları düşünülmektedir. 1424-1444cm⁻¹ aralığında, düşük sıcaklıklarda daha baskın olarak bulunan, OH ve C=C gerilme titreşimlerine rastlanmıştır. 1625-1634cm⁻¹ aralığında tavlama sıcaklığı ile yok olan, su ile ilişkili OH-H gerilme titreşimleri bulunmuştur. Sonrasında çok net olmamakla birlikte, 2028-2360cm⁻¹ aralığında ise fiziksel olarak soğurulmuş CO, CO₂ veya N-H gerilme titreşimlerine ait olduğu rapor edilen izler belirlenmiştir. 2830-2896cm⁻¹ bölgesinde ise C-H gerilme ve bükülme modları olduğu görülmüştür. Son olarak da 3041-3572cm⁻¹ aralığında, O-H titreşimleri, H'e bağlı su moleküllerinin OH gerilme titreşimleri veya serbest hidroksil gruplarının gerilmelerine ait olduğu düşünülen soğurmalar belirlenmiştir. Filmlerdeki su miktarı ile ilişkili olduğu düşünülen bu bölgelerin artan tavlama sıcaklığı ile şiddetinin azaldığı görülmüştür.

3.3.1.4 UV-Vis Spektrofotometri Analizleri

Filmlerin optik transmitans ve reflektans ölçümleri 300-1100nm aralığında alınmıştır. Transmitans dataları ve film kalınlıkları kullanılarak çizilen Tauc eğrileri Şekil 3.3.1.4.1'de transmitans ve reflektans spektrumları içerisinde gösterilmiştir. A solü kullanılarak üretilen filmler görünür bölgede, %70-85 aralığında geçirgenlik göstermiştir. Transmitans ve reflektans spektrumları tavlama sıcaklığı ile değişim göstermiştir. Kurutma sıcaklığı sonrası 150°C'de tavlanan filmlerin geçirgenlikleri az da olsa düşüş göstermiştir. 250°C'de ise geçirgenlik düşüşü daha belirgin hale gelmiştir. Bununla beraber tavlama sıcaklığı 350°C olduğunda geçirgenliğin yükseldiği ve desenin değiştiği belirlenmiştir. Bu değişim özellikle Corning ve ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde görülmüştür. Bu filmlerde soğurma kenarı öncesi 500-550nm civarında geçirgenlik spektrumlarında bir tepe ortaya çıkmıştır. Diğer yandan, çok net bir davranış göstermese de reflektansın artan tavlama sıcaklığı ile yükseldiği belirlenmiştir. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin 350-410nm civarında keskin bir soğurma kenarına sahip oldukları ve artan tavlama sıcaklığı ile hafif de olsa 350°C'de tavlama işlemine kadar soğurma kenarlarının daha kısa dalgalılarına kaydığı belirlenmiştir. 350°C'de tavlanan filmlerin soğurma kenarları tekrar uzun dalgalılarına kaymıştır. Corning cam taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin de benzer davranış gösterdiği, soğurma kenarlarının birbirine daha yakın ve 410nm civarında keskin bir yapıya sahip olduğu bununla beraber 350°C'de çok daha belirgin bir kıza kayma gösterdiği belirlenmiştir. ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin de daha karmaşık geçirgenlik desenleri olmakla beraber, 410nm civarında keskin soğurma kenarlarına sahip olduğu görülmüştür. Literatüre bakıldığında V₂O₅ için soğurma kenarları genel olarak, 460-550nm aralığında olup [296-298] sol jel yöntemi ile üretilen filmler için 550nm yakınlarında ve daha az belirgin olarak rapor edilmiştir [299]. Filmlerin optik bant aralıkları Tauc eğrilerinden hesaplanmıştır. Bu yöntemle elde edilen optik bant aralıkları Çizelge 3.3.1.4.1'de verilmiştir.



Şekil 3.3.1.4.1 (a) Corning (b) SLG (c) ITO taşıyıcılar üzerine V₂O₅ A filmlerin transmittans ve reflektans spektrumları içerisinde Tauc eğrileri.

Çizelge 3.3.1.4.1 V₂O₅ Sol A filmlerin optik bant aralıkları.

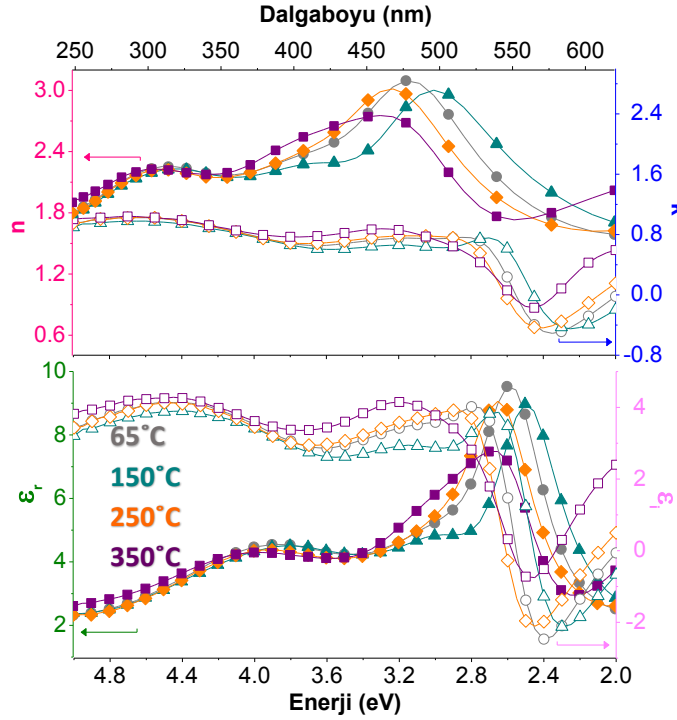
| V ₂ O ₅ A Film | | E _g (eV) | | | |
|--------------------------------------|-------|---------------------|---------------|--------------|----------------|
| Taşıyıcı | T(°C) | indirekt izinli | direkt izinli | direkt yasak | indirekt yasak |
| Adi Cam (SLG) | 65 | 2.06 | 2.72 | 2.27 | 1.73 |
| | 150 | 2.08 | 2.72 | 2.26 | 1.73 |
| | 250 | 2.17 | 2.78 | 2.39 | 1.82 |
| | 350 | 2.16 | 2.76 | 2.34 | 1.81 |
| Corning Cam | 65 | 2.19 | 2.73 | 2.35 | 1.87 |
| | 150 | 2.16 | 2.74 | 2.36 | 1.88 |
| | 250 | 2.24 | 2.75 | 2.37 | 1.95 |
| | 350 | 2.00 | 2.72 | 2.10 | 1.79 |
| ITO Cam | 65 | 2.23 | 2.74 | 2.38 | 1.95 |
| | 150 | 2.27 | 2.76 | 2.42 | 2.04 |
| | 250 | 2.29 | 2.77 | 2.42 | 2.04 |
| | 350 | 2.00 | 2.75 | 2.10 | 1.85 |

Corning taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için; “2.24-2.00”, “2.75-2.72”, “2.37-2.10” ve “1.95-1.79” aralığında bulunmuştur. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için; “2.17-2.06”, “2.78-2.72”, “2.39-2.26” ve “1.88-1.73” aralığında bulunmuştur. ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için; “2.29-2.00”, “2.77-2.74”, “2.42-2.10” ve “2.04-1.85” aralığında bulunmuştur. Farklı taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin bant aralığı değerleri benzer davranış sergilemiştir. Sadece kurutulan filmlerin bant aralıkları 150°C’de tavlama da biraz artış göstermiştir. Sonrasında 250°C’de biraz daha artarak, 350°C’de net bir azalma göstermiştir. Bununla beraber bant aralıklarının, hafif bir şekilde taşıyıcı farklılığından kaynaklanmış olan film kalınlıklarına bağlı olarak artış gösterdiği belirlenmiştir. Buna benzer bir durum, aynı prekürsörler kullanılarak üretilen filmler için sabit sıcaklıkta rapor edilmiştir [74]. Ayrıca aynı çalışmada, düşük sıcaklıklarda bu değişimin çok net kendini göstermediği belirtilmiştir. Diğer yandan, V₂O₅ filmler için optik bant aralığının, direkt yasak geçişe sahip olduğunu rapor eden çalışmalar bulunmaktadır [300]. Literatürde, V₂O₅ filmlerin bant aralıkları (direkt yasak) sol jel yöntemi ile “2.49-2.20” [273, 301, 302] fiziksel buharlaştırma yöntemi ile “2.40-2.04eV” [303, 304] ve kimyasal buharlaştırma yöntemi ile “2.20-2.15eV” [305-306] aralığında rapor edilmiştir [70]. Bu değerler genellikle direkt

yasak geçiş için rapor edilen değerler olup sol A için bulunan sonuçlarla uyum içerisinde görünmüştür. Hesaplanan bant aralığı değerleri sadece direkt yasak geçiş için değil farklı geçişler için de literatürle uyumlu bulunmuştur [279,280, 82]. Diğer yandan, V_2O_5 filmler için soğurmanın doğasının tek bir bant geçişi çeşidi ile karakterize edilemeyeceğini ve bunun sebebinin filmlerin amorf yapısı içerisinde dağılmış olan nanokristal bölgelerden kaynaklanabileceği rapor edilmiştir [307].

3.3.1.5 Elipsometri Analizleri

SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin elipsometri ölçümleri, 2-5eV aralığında, 55° geliş açısı ile alınmıştır. şekil 3.3.1.5.1'de "n", "k" ve "ε (reel ve imajiner)" değerlerinin dalgaboyu ve enerji ile değişim grafikleri gösterilmiştir. Filmlerin 550nm'de kırma indisi ve sönüm katsayısı değerleri izelge 3.3.1.5.1'de verilmiştir. Filmlerin kırma indisi ve sönüm katsayıları incelendiğinde mor ötesi bölgede benzer değerler sergilerken, görünür bölgede sıcaklıkla yapının değiştiği görülmüştür. Kırma indisi değerleri 450-500nm civarında bir tepeden geçerek azalma eğilimi göstermiştir. $350^\circ C$ 'de tavlanan filmlerin kırma indisi eğrilerinin daha farklı bir davranış sergilediği görülmüştür. 550nm'de kırma indisi, sönüm katsayısı ve Dielektrik fonksiyonu değerleri incelendiğinde kurutma sıcaklığından sonra $150^\circ C$ 'de tavlanan filmlerin daha yüksek ve maksimum değerlere sahip olduğu ve artan sıcaklıkla değerlerin düştüğü görülmüştür. Spektrumlara bakıldığında 2.8-2.4eV temel soğurma bölgesinden düşük ve yüksek enerjilerin olduğu iki bölgeye ayrılabilir. Temel soğurma bölgesinden düşük enerjilerde eğrilerde, ışığın giriş mesafesi film kalınlığından daha yüksek olduğundan çoklu yansımalar ve farklı desenleri ortaya çıktığı düşünülmüştür. Benzer çalışmalarda [307] amorf ve nanokristal yapıdaki V_2O_5 için spektroskopik elipsometri ölçümleri verilmiştir. Sol A ile üretilen filmlerin dielektrik fonksiyonlarının spektrumlarına bakıldığında nanokristal yapıdaki filmlerin desenlerine daha çok uyum sağladığı düşünülmüştür.



Şekil 3.3.1.5.1 V₂O₅ Sol A filmlerin elipsometri ölçümleri.

Çizelge 3.3.1.5.1 V₂O₅ Sol A filmlerin 550nm’de n, k ve ε değerleri.

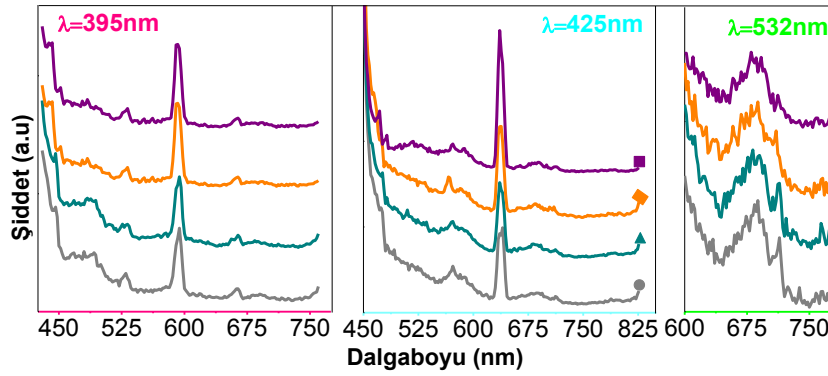
| T(°C) | 65 | 150 | 250 | 350 |
|----------------|-------|-------|-------|------|
| n | 1.99 | 2.30 | 1.84 | 1.73 |
| k | -0.43 | -0.45 | -0.28 | 0.21 |
| ε _r | 3.79 | 5.07 | 3.30 | 2.95 |
| ε _i | -1.73 | -2.06 | -1.02 | 0.73 |

Yine bu çalışmaya benzer olarak spektrumlarda 2.6eV civarında güçlü ve 4.0eV civarlarında daha yayvan olmak üzere tepeler belirlenmiştir. Bu yapıların bant içi geçişlere karşılık geldiği rapor edilmiştir [308, 309].

3.3.1.6 Fotolüminesans Analizleri

SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin UV-Vis bölgede fotolüminesans (emisyon) ölçümleri; 395nm, 425nm ve 532nm dalgaboylarında üç farklı eksitasyon kaynağı kullanılarak sırasıyla “430-760”, “450-800” ve “550-850” (nm) aralığında alınmıştır. Şekil 3.3.1.6.1’de fotolüminesans eğrileri verilmiştir. Şekil 3.3.1.6.1’de görüldüğü gibi 395nm (3.14eV) uyarım altında tüm filmlerde tavlama sıcaklığı ile düşük dalgaboylarına kayan 440-446nm (2.82-2.78eV) aralığında bir pik ve bunun öncesinde birer omuz görülmüştür. Bu pikin iletim bandından değerlik bandına doğrudan geçişe ait olduğu düşünülmektedir. 484-492nm (2.56-2.52eV) civarında çok net olmayan sıcaklıkla yok olan küçük bir pik

belirlenmiştir. Sonrasında ise 530-532nm (2.34-2.33eV) aralığında belirgin bir pik görülmüştür. Bu bölgenin V₂O₅ ile yapılan birçok çalışmada ortaya çıktığı, direkt ve indirekt bant aralığı değerleri arasında çeşitli bant içi geçişlere karşılık geldiği rapor edilmiştir [310, 311]. 552-562nm (2.25-2.21eV) civarında gürültü olarak da görülebilecek özellikle yüksek sıcaklıklarda görülen küçük pikler ve sonrasında 594-590nm (2.10-2.09eV) aralığında sıcaklıkla düşük dalga boylarına kayan, şiddetli pikler ortaya çıkmıştır. Bu bölgeden sonra, 663nm (1.87eV) civarında belirgin bir pik ve hemen yanında, 690nm (1.80eV) civarında yayvan bir tepe görülmüştür [312].

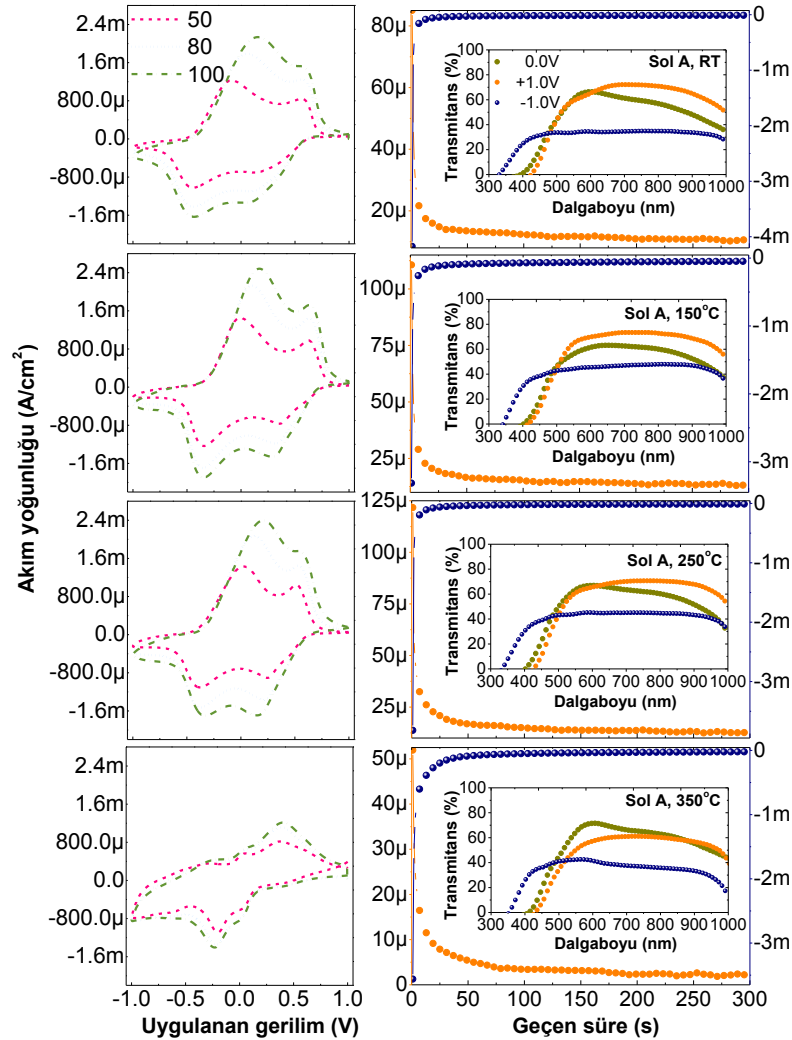


Şekil 3.3.1.6.1 V₂O₅ Sol A filmlerin fotoluminesans ölçümleri.

425nm (2.92eV) uyarıma karşılık, 450nm (2.76eV) civarında omuzu görülen şiddetli bir pik ve hemen ardından 472nm (2.63eV) civarında küçük bir pike ve 350°C'de tavlanan filmler için 482nm (2.57eV) civarında ek bir pike daha rastlanmıştır. 493-519nm (2.52-2.39eV) civarında pikler ve hemen yanında 572-573nm (2.17eV) belirgin ve 350°C'de tavlanan filmler için 588nm (2.11eV) civarında küçük bir pik belirlenmiştir. Ardından 636-640nm (1.95-1.94eV)'deki tavlama sıcaklığı ile daha da yükselen şiddetli pikler gözlemlenmiştir. 689nm (1.80eV) civarında yayvan bir tepe ve 714nm (1.74eV) civarında küçük birer pik belirmiştir. Bazı çalışmalar bu bölgedeki piklerin, bant içerisindeki safsızlık düzeylerindeki geçişlerden [312] ve oksijen boşluklarından kaynaklanabileceğini söylemiştir [310-314]. 532nm (2.33eV)'de uyarımda ise diğer deneylerde, 600nm yakınında görülen pikin omuzu şiddeti artan sıcaklıkla azalır şekilde ortaya çıkmıştır. Sonrasında daha önceki iki uyarımda çok net belirmese de ortaya çıkan, 689-681nm (1.82-1.80eV)'deki pikler ve hemen yakınında 713nm civarındaki küçük pikler gözlemlenmiştir. Son olarak da 764nm (1.62eV) civarında küçük bir etki belirlenmiştir.

3.3.1.7 Elektrokimyasal Ölçümler

ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin ÇV ve CA eğrileri Şekil 3.3.1.7.1’de verilmiştir. Tüm ölçümler, 1M LiClO₄/PC elektrolit içerisinde yapılmıştır. Sayaç elektrot olarak Pt tel ve referans elektrot olarak Ag tel kullanılmıştır. ÇV ölçümleri, ±1.0V aralığında; 50, 80 ve 100mV/s tarama hızlarında gerçekleştirilmiştir. CA ölçümleri ise filmlere, 300 saniye süre ile -1.0V ve +1.0V büyüklüğünde gerilimler uygulanarak elde edilmiştir. Filmlerin multielektrokromizm sergileyerek (anodik ve katodik renklenme voltajları altında), sarı-yeşil halden turuncu ve mavi renklere geçtiği gözlenmiştir. Bu ölçümlere bağlı olarak renk değişime uğrayan örneklerin, fiber optik bir sistem yardımı ile eş zamanlı optik geçirgenlik ölçümleri alınmıştır.



Şekil 3.3.1.7.1 V₂O₅ Sol A filmlerin çevrimsel voltametri ve kronoamperometri eğrileri ile eş zamanlı geçirgenlik ölçümleri.

V_2O_5 'e α - MoO_3 formu ve anataz fazda olduğu gibi VO_6 oktohedrallarının bir yönde sıralanması ile oluşan bir yapı gözüyle bakılmaktadır. Bununla beraber, (0.159-0.202nm arasında beş farklı ve altıncısı 0.279nm kadar geniş olan) V-O mesafelerinin çeşitliliğinden dolayı V_2O_5 'e ait oktohedra, düzensiz olarak tanımlanmaktadır. Kristal formda, c kristal yönelimi boyunca geniş V-O mesafeleri ile ortorombik yapıya sahip olarak bilinmektedir. Tam olarak doğru olmamakla birlikte yapı, V atomunu çevreleyen beş oksijen atomunun oluşturduğu VO_5 kare piramitlerinin, yaklaşık 0.44nm mesafelerle ile ayrıldığı tabakaların birleşimine benzetilmektedir [251, 315]. Vanadyum oksit bu tabakalı yapısı ve perovskit benzeri boşlukları ile tipik bir interkalasyon malzemesidir. Yapısal olarak esnekliği, interkale olan atom, molekül ve benzeri türlerin tabakalar arasına girebilmesine olanak sağlayarak tabakalar arası mesafenin serbestçe ayarlanmasına neden olmaktadır. İnterkale olan konukların farklı örgü ve kimyasal kompozisyonları olsa da hepsi, ara tabakalarla güçlü kovalent bağlanması ve zayıf ara tabaka interkalasyonu ile karakterize edilmektedir. Zayıf aratabaka interkalasyonlarının, tabakalar arası van der Waals ve iki tabaka arası zıt yüklerin neden olduğu elektrostatik çekim kuvvetlerini içerdikleri bilinmektedir [316]. V_2O_5 'e elektrokimyasal olarak Li interkalasyonu, Li iyonları ve yük dengeleyici elektronların birlikte girişi " $V_2O_5 + xLi^+ + xe^- \leftrightarrow Li_xV_2O_5$ " ile vanadyum bronzlarının ortaya çıkmasına neden olmaktadır [90, 274]. V_2O_5 , lityum bataryaların yanı sıra elektrokromik aygıtlarda, hem sayaç hem de renklenen tabaka olarak kullanım alanına sahiptir. Tabakalı yapısı ve çoklu redoks düzeyleri sayesinde V_2O_5 , inorganik oksitler içerisinde multielektrokromizm sergileyen tek oksit olduğundan özel bir yere sahiptir. Yukarıdaki reaksiyona benzer şekilde, Li (veya diğer 1A grubu metalleri) elektronlarla birlikte V_2O_5 matrisine çift girişi, $V^{5+} + Li^+ + e^- \leftrightarrow Li^+_{kati} + V^{4+}$ reaksiyonu ile V_2O_5 'deki elektrokromizm olayını da açıklamaktadır. Vanadyum oksit ağı kısmi olarak indirgenme (ya da yükseltgenme) gösterebilme özelliği ile V^{4+} ve V^{5+} düzeyleri arası elektron hoplamasına izin vermektedir. Bunun yanı sıra iyonik özellikleri de, yüzey V-OH gruplarının asit çözünmesinden kaynaklanmakta ve proton difüzyonuna olanak sağlamaktadır. Düşük interkalasyon düzeylerinde katodik olarak renklenip, belirli bir interkalasyon düzeyi sonrası tersi davranış sergileyerek anodik olarak renklenmektedir. Bu durum, V_2O_5 'in bant yapısı ile açıklanmaktadır [276, 317]. Şekil 3.3.1.7.1'de görüldüğü gibi tüm filmlerde, tipik kristal (nanokristal) yapıdaki V_2O_5

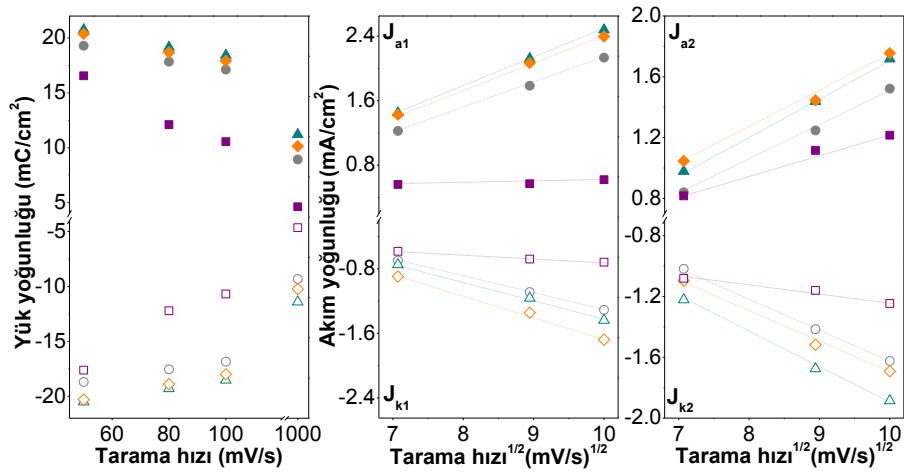
filmlere ait [276], iki anodik ve katodik tepenin belirgin olduğu voltamogramlar ortaya çıkmıştır. Bununla beraber tüm filmlerde, iki adımlı (sarıdan yeşile ve yeşilden maviye), multielektrokromizm olayı gözlenmiştir. Bu voltamogramlar için literatürde redoks süreçleri ve renk geçişi ayrıntılı şekilde rapor edilmiştir. Benzer çalışmalar, başlangıçta sarı renkte olan filmlerin, Li iyonlarının elektronlarla birlikte V_2O_5 matrisine girmesi (lithasyon, interkalasyon) yani redüksiyon (indirgenme) olayının başlaması ile sağ alttaki ilk katodik pikin ortaya çıktığını ve bu bölgede redüksiyon tam anlamıyla tamamlanamadığından, V^{5+} türlerinin sadece bir kısmı V^{4+} 'e indirgenmiş olup, yapı içerisinde V^{4+} konsantrasyonu arttığını belirtmiştir. Buna bağlı olarak V^{4+} 'den V^{5+} 'e hareket eden polaronların soğurduğu fotonların, malzemede soğurma kuyruğunun ortaya çıkmasına ve renk değişiminin sarıdan yeşile geçmesine yol açtığı rapor edilmiştir. Devamında ise kalan türlerin tamamen V^{4+} 'e indirgenmesi ile sol attaki ikinci katodik pikin ortaya çıktığı ve malzemenin yeşilden maviye geçtiği belirlenmiştir. Ters yönde ise V^{4+} 'den V^{5+} 'e oksidasyon olayı ile sol üstteki ilk anodik pikin ortaya çıktığı ve bu bölgede filmin mavi renkten yeşile geçiş yaptığı rapor edilmiştir. Ardından kalan V^{4+} 'lerin tamamen V^{5+} 'e yükseltgenmesi ile ikinci anodik pikin sağ üste ortaya çıktığı ve bu bölgede film içerisindeki Li iyonlarının ve elektronların tamamen dışarı çıktığı kabul edilerek, filmin ilk rengi olan sarıya geri döndüğü rapor edilmiştir [91, 298, 299, 318-320]. Benzer davranış A solü ile üretilen tüm filmlerde görülmüştür. Fakat üretilen filmlerin başlangıçta tam olarak sarı olmadığı, kurutma işlemi sonrası [267] yeşile daha yakın sarımtırak bir renkte olduğu görülmüştür. Bu nedenle, başlangıçta filmlerin V^{5+} 'in yanı sıra V^{4+} türlerini de içerdiği [321], uygulanan voltaj 0V'dan negatif değerlere doğru gittiğinde, indirgenmenin gerçekleşerek filmlerin sol alttaki katodik piki verip mavileştiği ve -1.0V değerinde tamamen koyu mavi renk aldığı görülmüştür. Bu noktada filmlerin tamamen V^{4+} türlerini içerdiği düşünülmüştür. Ardından uygulanan potansiyel -1.0V'dan ters yönde düşmeye başladığında yükseltgenme (oksidasyon) olayları başlayarak ilk anodik pik sol üstte ortaya çıkmıştır. Bu noktada filmler, V^{4+} türlerinin bir kısmının V^{5+} 'e yükseltgenmesi ile yeşile dönmüştür. Ardından potansiyel 0V'dan geçerek pozitif değerlere geldiğinde film içerisinde yükseltgenme tamamlanarak renk yeşilden sarıya (ya da turuncu-sarıya) dönmüştür. 1.0V civarında filmlerin turuncuya dönük bir sarı renge sahip olduğu gözlenmiştir. Bu noktadan sonra voltaj 0V'a doğru azalarak gittiğinde

filmler tekrar yeşil renge dönmüştür. Bu olay tersinir bir şekilde gerçekleşmiştir. Şekil 3.3.1.7.1'deki voltamogramlar incelendiğinde sıcaklığın yapıyı etkilediği ve bu etkinin net bir şekilde 350°C'de tavlama sonrası kendini gösterdiği görülmüştür. Alkoksit türevlerinden üretilen filmlerin, 300°C ve üzeri tavlama sonrasında kristal V₂O₅ yapının oluştuğu ve interkalasyon sürecinde bir seri faz geçişi oluştuğu rapor edilmiştir [322]. 350°C'de tavlanan filmlerde voltamogramlar değişmiş olsa da, A solü ile üretilen tüm filmlerin tipik nanokristal yapıyı temsil eden voltamogramlar sergilediği görülmüştür. Dolayısı ile farklı derecelerde de olsa kristallik barındırdığı düşünülmüştür. Yapılan çalışmalarda, amorf filmlere ait voltamogramlarda anodik ve katodik piklerin net olarak ayırt edilemediği rapor edilmiştir [276]. 65°C'de kurutma sıcaklığından sonra voltamogramlardaki bu pikler, daha büyük oranda kristalleşmenin de göstergesi olarak daha belirginleşmiştir. TG-DTA deneylerini de destekleyen bu durumun yanı sıra voltamogramların genişlediği de görülmüştür. Bu sonuçlar, elektro aktifliğin arttığını göstermiştir. Daha önce yapılan çalışmalarımızda, farklı iletkenlik değerlerine sahip ITO taşıyıcılar üzerinde, taşıyıcının direnci ile ters orantılı, film kalınlığı ile doğru orantılı olarak piklerin daha belirginleştiği görülmüştür [323, 324]. 150 ve 250°C'de tavlanan filmlere ait voltamogramlar çok benzer bulunmuştur. ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen bu filmlerin geçirgenlik spektrumları incelendiğinde de çok benzer davranış gösterdikleri ve hesaplanan optik bant aralıklarının aynı değerlerde olduğu görülmüştür. Diğer yandan, A solü ile üretilen ve 350°C'de tavlanan filmlerde üçüncü bir pikin ortaya çıkmaya başladığı da gözlenmiştir. Bu durumun V³⁺ düzeylerine oksidasyonun varlığına işaret ettiği düşünülmüştür. Benzer davranış, güvenli olmadığı söylenen (güvenli olmayan aralık "±1.5V", güvenli aralık "-0.4V ile +1.5V" olarak verilmiş) tarama penceresi altında aynı prekürsörlerle üretilen fakat daha düşük sıcaklıkta tavlanan filmler için de rapor edilmiştir [267, 273]. 350°C'de tavlanan filmlerin XRD ölçümleri filmlerin polikristal yapıda ve V₂O₅·nH₂O olarak tanımlanabilecek halde olduklarını göstermiştir. Benzer bir çalışmada da 350°C'de tavlanan filmlerin XRD desenleri çok yakın sonuçlar ortaya çıkmıştır. Bununla beraber aynı çalışmada filmlerin ancak 500°C'de tavlandıktan sonra ortorombik yapıya geçtikleri rapor edilmiştir [325].

Çizelge 3.3.1.7.1 V₂O₅ Sol A filmlerin iyon giriş/çıkışına bağlı parametreleri.

| Sol A | | V ₂ O ₅ Sol A | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------|--------|-------------------------------------|-----------------|--------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------|-----------------|------------------|--|----------------------------------|----------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | Q (mC/cm ²) | | | V(mV) | | | | | | J (mA/cm ²) | | | D _{Li} 10 ⁻¹³ (cm ² /s) | | | | | | |
| s(mV/s) | T (°C) | Q _a | -Q _k | Q _a :Q _k | V _{a1} | V _{a2} | V _{k1} | -V _{k2} | V _{a1} -V _{k2} | V _{a2} -V _{k1} | J _{a1} | J _{a2} | -J _{k1} | -J _{k2} | J _{a1} -J _{k2} | J _{a2} -J _{k1} | D _{a1} | D _{a2} | D _{k1} | D _{k2} |
| 50 | 65 | 19.3 | 18.7 | 1.03 | -95.6 | 560.0 | 163.6 | 424.7 | 329.1 | 396.4 | 1.23 | 0.84 | 0.70 | 1.02 | 0.21 | 0.14 | 5.52 | 2.39 | 2.01 | 3.40 |
| 80 | | 17.8 | 17.6 | 1.01 | 5.25 | 568.8 | 119.6 | 418.7 | 424.0 | 449.2 | 1.78 | 1.25 | 1.09 | 1.42 | 0.36 | 0.16 | 5.52 | 2.39 | 2.01 | 3.40 |
| 100 | | 17.1 | 16.9 | 1.01 | 144.6 | 575.0 | 109.6 | 406.7 | 551.3 | 465.4 | 2.13 | 1.52 | 1.31 | 1.62 | 0.51 | 0.21 | 5.52 | 2.39 | 2.01 | 3.40 |
| 50 | 150 | 20.8 | 20.5 | 1.01 | -19.5 | 608.8 | 383.7 | 318.7 | 299.2 | 225.1 | 1.45 | 0.98 | 0.75 | 1.22 | 0.23 | 0.23 | 7.62 | 3.20 | 2.36 | 4.71 |
| 80 | | 19.2 | 19.3 | 0.99 | 86.5 | 624.8 | 347.7 | 322.7 | 409.2 | 277.1 | 2.12 | 1.44 | 1.16 | 1.67 | 0.45 | 0.28 | 7.62 | 3.20 | 2.36 | 4.71 |
| 100 | | 18.4 | 18.5 | 0.99 | 158.6 | 628.8 | 321.7 | 330.0 | 488.6 | 307.1 | 2.48 | 1.72 | 1.44 | 1.89 | 0.59 | 0.28 | 7.62 | 3.20 | 2.36 | 4.71 |
| 50 | 250 | 20.4 | 20.3 | 1.00 | 10.5 | 502.8 | 263.4 | 354.8 | 365.3 | 239.4 | 1.43 | 1.05 | 0.89 | 1.10 | 0.33 | 0.16 | 7.21 | 3.75 | 3.22 | 3.82 |
| 80 | | 18.7 | 18.9 | 0.99 | 111.0 | 528.8 | 241.6 | 354.7 | 465.7 | 287.2 | 2.07 | 1.45 | 1.34 | 1.52 | 0.55 | 0.11 | 7.21 | 3.75 | 3.22 | 3.82 |
| 100 | | 17.9 | 18.0 | 0.99 | 200.6 | 540.8 | 175.6 | 308.7 | 509.3 | 365.2 | 2.40 | 1.76 | 1.68 | 1.69 | 0.71 | 0.08 | 7.21 | 3.75 | 3.22 | 3.82 |
| 50 | 350 | 16.6 | 17.6 | 0.94 | 44.5 | 364.7 | 33.5 | 191.0 | 235.5 | 331.2 | 0.56 | 0.82 | 0.58 | 1.08 | -0.52 | 0.24 | 0.61 | 2.03 | 0.79 | 2.43 |
| 80 | | 12.1 | 12.2 | 0.99 | 41.0 | 388.7 | 25.5 | 198.6 | 239.6 | 363.2 | 0.57 | 1.12 | 0.68 | 1.16 | -0.59 | 0.44 | 0.61 | 2.03 | 0.79 | 2.43 |
| 100 | | 10.6 | 10.7 | 0.99 | 52.5 | 406.7 | 19.5 | 214.6 | 267.1 | 387.2 | 0.62 | 1.22 | 0.72 | 1.25 | -0.63 | 0.50 | 0.61 | 2.03 | 0.79 | 2.43 |

Farklı tarama hızları kullanılarak elde edilen çevrimsel voltametri deneylerinden hesaplanan; (anodik/katodik) yük yoğunlukları, pik akım yoğunlukları, pik voltaj değerleri ve Li difüzyon katsayıları Çizelge 3.3.1.7.1’de verilmiştir. Çevrimsel voltametri deneyleri sonucu elde edilen değerlerden, tarama hızına bağlı yük yoğunluğu ve akım yoğunluğu grafikleri Şekil 3.3.1.7.2’de verilmiştir. Daha önce EK’de anlatılan, Randles Sevcik bağıntısında; $n=1$ ve $c_i=10^{-3}\text{mol/cm}^3$ alındığında, “ $J_p=269D_{Li}^{1/2}v^{1/2}$ ” denklemi ortaya çıkmaktadır. Bu eşitlik ve Şekil 3.3.1.7.2’de verilen tarama hızının karekökünün fonksiyonu olarak akım yoğunluğu grafiklerinin eğimleri ile ortalama Li difüzyon katsayıları hesaplanarak Çizelge 3.3.1.7.1’de verilmiştir.



Şekil 3.3.1.7. V₂O₅ Sol A filmlerin tarama hızına bağlı yük ve akım yoğunluğu grafikleri.

Tüm filmlerde akım ve yük yoğunlukları beklenildiği gibi artan tarama hızı ile yükselmiştir. Ayrıca tarama hızının karekökü ile akım yoğunlukları lineer bir bağımlılık göstermiştir. Bu iki sonuç, elektrokimyasal sürecin Li iyonlarının difüzyonu ile gerçekleştiğini göstermiştir [251]. Ayrıca katodik voltaj pikleri arası mesafeleri sadece kurutulan, 150°C, 250°C ve 350°C’de tavlanan filmler için ortalama olarak sırasıyla; 0.548, 0.675, 0.566 ve 0.228V olarak belirlenmiştir. Bu değerler sol jel yöntemi ile yapılan benzer bir çalışma ile uyum içinde bulunmuştur. Bu çalışmada 150°C’de tavlanan filmler için 0.65V bulunurken [299], sputter yöntemi ile üretilen filmler için başka bir çalışmada 0.3V olarak rapor edilmiştir [98]. Diğer bir çalışmada ise farklı taşıyıcılar üzerine buharlaştırma yöntemi ile büyütülen filmlerde bu değerlerin değiştiği ve bu durumun filmlerdeki kristallik derecesinin farklılaşmasına yorumlandığı rapor edilmiştir [326]. Beklenildiği gibi bu sonuç da filmlerin kristallik derecelerinin farklı olduğuna işaret etmektedir. Çizelge 3.3.1.7.1’de görüldüğü gibi artan tarama hızı ile katodik pikler daha

düşük anodik pikler daha yüksek potansiyellere kayma göstermiştir. Çizelgede pik voltajları arasındaki farklar da verilmiştir. İkili redoks piklerinin net olarak görüldüğü benzer bir çalışmada, $V_{a1}-V_{k2}$ ile $V_{a2}-V_{k1}$ büyüklüklerinin, farklı tarama hızları altında değişim miktarları incelenmiştir. Bu değerlerin tarama hızına bağlı olarak değişim miktarının, filmlerin stokiyometrisi ile ters orantılı olduğu rapor edilmiştir [273]. Bu açıdan incelendiğinde en az değişim (stokiyometriden en az sapma) 350°C 'de tavlanan filmlerde en büyük değişim ise sadece kurutulan filmlerde görülmüştür. Diğer yandan, en yüksek yük değerleri de 150 ve 250°C 'de tavlanan filmlere ait bulunmuştur. Katodik ve anodik yük, filme giren ve çıkan Li miktarını işaret etmektedir. Bu nedenle ideal olarak oranı 1'e eşit olmalıdır. Çizelge 3.3.1.7.1'de görüldüğü gibi tüm filmlerde katodik ve anodik yük yoğunluklarının oranları 1'e yakın bulunmuştur. Ayrıca voltamogramlardan bulunan akım yoğunluğu ve hesaplanan yük yoğunluğu değerleri filmler tek kat olmasına rağmen oldukça yüksek ve literatürle uyumlu olarak bulunmuştur. Farklı yapılarda ve farklı yöntemlerle üretilen V_2O_5 filmler için yük yoğunlukları $12-45\text{mC}/\text{cm}^2$ olarak rapor edilmiştir [99, 272, 299]. Kurutma sıcaklığı sonrası 150°C 'de tavlanan filmlerde maksimum değerlere ulaşmıştır. 250°C 'de tavlanan filmler için de benzer değerler bulunmuş ardından artan sıcaklıkla yük ve akım yoğunlukları düşerek, 350°C 'de minimum değerlere ulaşmıştır. Akım ve yük yoğunluklarının, film morfolojisi, iyonik-elektriksel iletkenlik, stokiyometri gibi birçok etkene bağlı olduğu bilinmektedir. Bunun yanı sıra, V_2O_5 filmlerin amorf (ya da düşük kristalliğe sahip) yapıda iken kristal filmlere kıyasla çok daha yüksek yük değerlerine sahip olduğu görülmüştür [327, 328]. Ayrıca nano yapıların daha düşük Li difüzyon uzaklıkları ve geniş yüzey alanından dolayı daha yüksek yük değerleri sergilediği fakat filmlerin çok kısa sürede degradizasyona uğradığı rapor edilmiştir [329-331]. Yük yoğunluklarını ve yaşam süresini arttırmak için bir başka yaklaşım da, O eksiklikleri ve nokta kusurlar yaratmak için katkılama yapılmasıdır. Bunun sonucu olarak stokiyometriden sapmaların, yük yoğunluklarını yükselteceği düşünülmektedir [332, 333]. Filmlere, $50\text{mV}/\text{s}$ tarama hızı ile başlayarak 80 , 100 ve $1000\text{mV}/\text{s}$ tarama hızlarında çevrimsel voltametri deneyleri yapılmıştır. Filmlerin yaşlandırma deneyleri $1000\text{mV}/\text{s}$ tarama hızı üzerinden yapılmıştır. Yaklaşık 500 çevrim sonraki yük değerleri Şekil 3.3.1.7.2'de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi en hızlı 350°C 'de kurutulan filmlerde olmak üzere Li iyonlarının tuzaklanması ve yapının bozulmasından

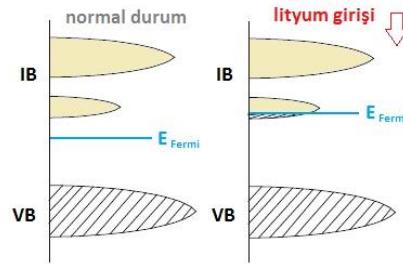
(degradizasyon) dolayı giderek daha düşük yük değerleri sergilenmiştir. Bu, oldukça yumuşak bir yapıya sahip olan tabakalı tipte V_2O_5 filmler için sık rastlanan normal bir durumdur. Li difüzyonu için $n=1$ olduğu varsayılarak, hesaplanan Li difüzyon katsayıları 10^{-13} cm^2/s mertebesinde literatürle uyum içerisinde bulunmuştur [334]. Difüzyon katsayıları 150 ve 250°C’de tavlanan filmlerde birbirine yakın ve maksimum değerleri bulunurken, 350°C’de tavlanan filmlerde minimum değerlerde görülmüştür. Filmlerin CA eğrileri ve eş zamanlı optik geçirgenlik ölçümleri, Şekil 3.3.1.7.1’de, CA deneylerinden elde edilen renklenme süreleri, bu sürede içeri giren/çıkan yük miktarları ve 550nm’de geçirgenlik değişimleri Çizelge 3.3.1.7.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.3.1.7.2 V_2O_5 Sol A tabanlı filmlerin elektrokromik parametreleri.

| T(°C) | t(s) | | Q (mC/cm ²) | | 550nm’de (%) T | | | | | 660nm’de (%) | |
|-------|-------------------|-------------------|-------------------------|-----------------|--------------------|-------------------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | t _{sarı} | t _{mavi} | Q _a | -Q _k | T _{yeşil} | T _{mavi} | T _{sarı} | ΔT _a | ΔT _k | ΔT _a | ΔT _k |
| 65 | 31.9 | 21.3 | 0.68 | 9.52 | 60.7 | 33.6 | 59.2 | 1.5 | 27.1 | 7.7 | 29.3 |
| 150 | 47.5 | 21.8 | 1.21 | 10.2 | 56.1 | 44.3 | 64.8 | 8.7 | 11.8 | 9.3 | 16.7 |
| 250 | 80.4 | 28.2 | 1.81 | 9.97 | 63.4 | 43.9 | 60.9 | 2.5 | 19.5 | 4.0 | 20.4 |
| 350 | 198.1 | 65.9 | 1.06 | 21.3 | 64.4 | 42.3 | 50.1 | 14.3 | 22.1 | 8.0 | 29.9 |

Şekil 3.3.1.7.1’de sağ tarafta verilen kronoamperometri deneyleri, hiçbir voltajın uygulanmadığı başlangıçta yeşil olan filmlerin 300s süre ile +1.0V altında sarı-turuncu ve -1.0V altında mavi oldukları akım zaman karakteristiklerini temsil etmektedir. Bu grafikler içerisinde örneklerin (film+taşıyıcı) farklı durumlarına ait geçirgenlik spektrumları verilmiştir. Kronoamperometri eğrilerinden filmlerin anodik ve katodik renklenme süreleri yaklaşık olarak belirlenmiştir. Çizelge 3.3.1.7.2’den görüldüğü gibi tüm filmlerde anodik renklenme süreleri daha uzun, katodik renklenme süreleri daha kısa olarak bulunmuştur. Diğer yandan en kısa renklenme süreleri sadece kurutulan filmlerde görülürken en uzun süre de Li difüzyon katsayısının da en düşük bulunduğu 350°C’de tavlanan filmlerde görülmüştür. 550nm’de filmlerin başlangıçta bulunduğu “yeşilimsi sarı” renge kıyasla anodik renklenme sonucu oluşan “sarı” ve katodik renklenme sonucu oluşan “mavi” durumlarında % optik geçirgenlik farkları hesaplanmıştır. En büyük farklar 350°C’de tavlanan filmlerde ortaya çıkmıştır. Literatüre uyumlu ve yüksek değişim oranları bulunmuştur. Bununla beraber asıl önemli olan etki soğurma kenarlarındaki değişim olarak düşünülmüştür. Görüldüğü gibi tüm filmler Li interkalasyonu (katodik renklenme) ile mavi duruma geçtiklerinde soğurma kenarı

maviye kayma göstermiş, başka bir deyişle bant aralığı genişlemiştir. Bu durum daha önce yapılan çalışmalarda özellikle polikristal filmlerde gözlenmiştir [299, 319]. V_2O_5 'e lityum interkalasyonu ile optik bant aralığının genişlemesi yarıiletken modeli ile açıklanabilmektedir [308, 317, 335]. V_2O_5 için IB Şekil 3.3.1.7.3'deki gibi iki enerji bandına ayrılmış olup alt ve üst bant arası 0.6eV civarındadır. İletim bandının bu iki bölümü arası elektron geçişleri kısmi olarak yasaktır [336]. Alttaki yarılan bant (split-off band) $V 3d_{xy}$ ve $V 3d_{yz}$ karakterine sahiptir [308, 335]. Dolayısı ile en düşük optik bant aralığı 2.0eV civarındadır. Burada elektronlar değerlik bandının tepesinden split-off bandına transit geçişler yapmaktadır [308]. Fermi bandı ise bakır filmlerde optik soğurma aralığının ortasında bir yerlerde bulunmaktadır. İnterkalasyon durumunda Li iyonları ile birlikte elektronların girişi ile film içerisinde elektron konsantrasyonu (n_e) yükselmektedir. n_e küçük olduğunda Fermi seviyesi iletim bandının altında bulunmaktadır. Artan n_e ile Fermi seviyesi iletim bandının altına kaymaktadır. Dolayısı ile n_e kritik bir değerden fazla olduğunda Fermi seviyesi iletim bandına girmektedir [337]. Bu kritik değer " N_c " Mott kriteri ile tahmin edilebilmektedir. Bu kritik değerden yüksek elektron konsantrasyonlarında, Fermi seviyesinin yukarı kayması ile optik bant genişlemesi açıklanabilmektedir. İçeri giren lityum miktarı (dolayısıyla elektron sayısı) bant genişlemesi ile bağlantılı olacaktır.



Şekil 3.3.1.7.3 V_2O_5 'de lithasyon durumu için enerji bandı diyagramının gösterimi.

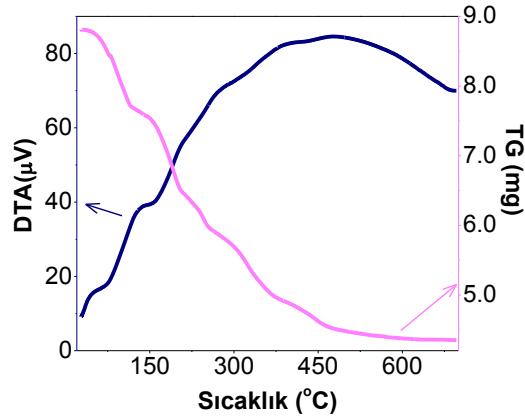
V_2O_5 'e lityum interkalasyonu sonucu bant genişlemesi ile n oranı üzerine yapılan bir çalışmada Burstein-Moss teorisi ile uyumlu sonuçlar bulunmuştur [338]. Li difüzyon katsayıları hesaplanırken " $n=1$ " olarak kabul edildiği fakat bunun kesin bir değer olmasa da çok yakın olduğu bilinmelidir. Bununla beraber bant genişlemesi olayı sadece Burstein-Moss etkisine yorumlanmamaktadır. Yarıiletken teorisine göre Li ve elektronların girişi ile bant genişlemesi; Burstain-Mott kayması ve elektronların etkileşmesi ve safsızlıklardan gelen (bant aralığını düşürücü yönde) bir katkının

toplamından oluşmaktadır. Burstain-Mott kayması iletim bandındaki en düşük durumların bloklanmasından dolayı bant aralığının genişlemesine karşılık gelmektedir. İkinci etki ise iki sebep içermektedir. Birincisi, lityum iyonları ile konak örgü arasındaki etkileşmelerden kaynaklı V-O bağlarının modifikasyonuna dolayısı ile temel bant aralığının modifikasyonuna yorumlanmıştır. Diğeri ise Li iyonları ile giriş yapan elektronların da konak örgü ile etkileşme durumlarıdır. Fakat yapılan çalışmalar elektron ve safsızlık etkileşmelerinin çok zayıf olduğunu bant genişlemesinin doğrudan BM kayması (Li giriş miktarı) ile orantılı olduğunu göstermiştir [335]. Ek olarak düşük foton enerjisi bölgesinde soğurma kuyruğunun varlığı da safsızlıklar tarafından oluşan yük kusurlarına atfedilmiştir [339, 340]. Katkı konsantrasyonu düşük olduğunda soğurma kenarı net olarak görülememekte, konsantrasyon arttığında ise yüklerin delokalizasyonu ile komşu yükler arasında etkileşmeler ortaya çıkmaktadır. Bunun sonucu olarak da düz, kuvvetli bir soğurma kenarı görülmektedir [341]. Ayrıca amorf V_2O_5 'deki yarıiletken davranışının V^{5+} ve V^{4+} değerlik düzeyleri arası elektron hoplamalarından kaynaklandığı dolayısıyla soğurma kenarının oradaki polaron geçişine işaret etmektedir [342]. Lithasyon durumunda, elektronların V_2O_5 'e girerek V^{4+} konsantrasyonunu yükselttiği bilinmektedir. Daha önce de bahsedildiği gibi değerlik düzeylerinin değişimi ile soğurma kuyruğunun yükselmesi, soğurulan fotonlar ile V^{4+} 'den V^{5+} 'e ilerleyen polaronlardan kaynaklanmaktadır. Elektron nükleer çift rezonans deneyleri de bu durumu kanıtlamıştır [343].

3.3.2 Sol B

3.3.2.1 TG-DTA Analizleri

Şekil 3.3.2.1.1’de V_2O_5 Sol B toz örneklerinden elde edilen TG-DTA eğrisi verilmiştir. Şekil 3.3.2.1.1’de görüldüğü gibi TG ve DTA eğrilerinde bölgeler net olarak ayırt edilememiştir. TG eğrisinde katkısız A solüne kıyasla daha fazla bölge belirmiştir. Bununla beraber DTA eğrisinde de geniş bir ekzoterim ve endotermiler de daha net belirmiştir. TG eğrisinin Er katkısı olarak kullanılan “ $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ” malzemesinin su içeriğinden oldukça etkilendiği düşünülmüştür. Bu durumun, Er katkısının kristalleşmeyi etkileyeceğini işaret ettiği düşünülmüştür.

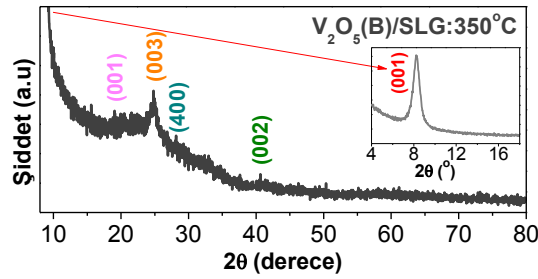


Şekil 3.6.2.1.1 V_2O_5 Sol B için TG-DTA eğrisi.

TG eğrisindeki ilk bölgenin, 30-116°C, 116-204°C, 204-253°C ve 253-367°C arası dört ayrı bölgeye ayrılabilmesi düşünülmüştür. Bu kütle kayıpları sırasıyla %12.5, %15.4, %8.1 ve %16.4 olarak belirlenmiştir. Bu bölgelerin, suyun yapıyı kademeli olarak terk etmesine işaret edip DTA eğrisinde sırasıyla, yaklaşık 73°C, 158°C, 230 ve 325°C’de merkezlenen endotermik etkilere karşılık geldiği belirlenmiştir. TG eğrisindeki ikinci bölge ise 325-475°C aralığında, %9.7’lik kütle kaybı ile DTA eğrisinde yaklaşık 395°C’lerde merkezlenen ekzotermik bir pike karşılık gelmiştir. Bu pikin organik türlerin yanması karşılık geldiği düşünülmüştür. TG eğrisindeki üçüncü ve son bölgede ise, %3.8’lik kütle kaybı görülmüştür. Bu bölge DTA eğrisindeki geniş ekzoterm içerisinde görülen 478°C’de merkezlenmiş tepenin, amorf-kristal faz geçişinin başladığını işaret ettiği düşünülmüştür.

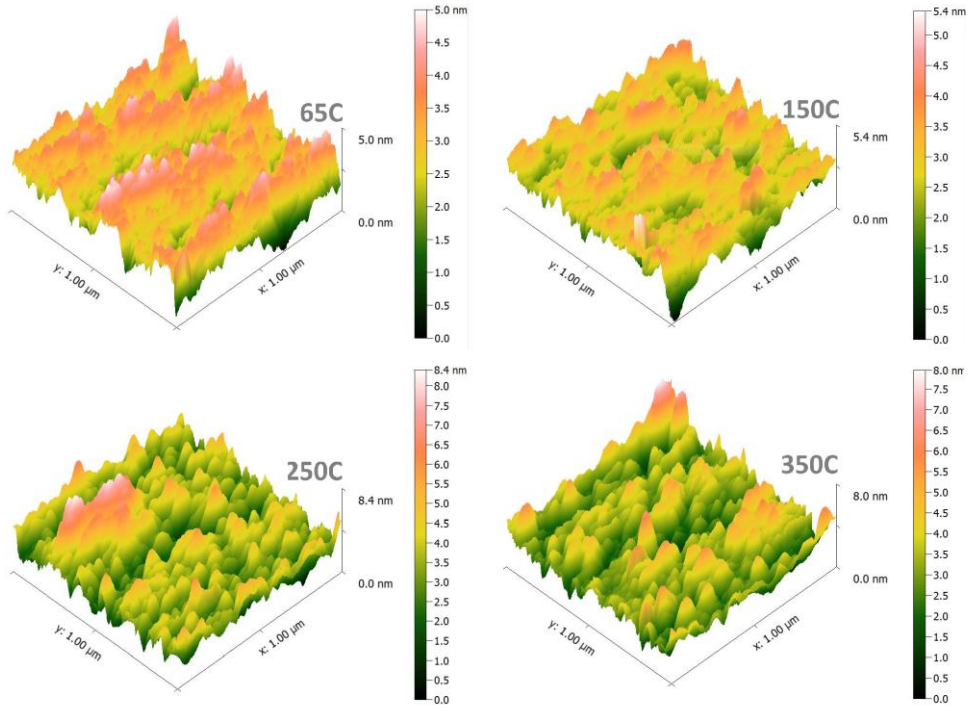
3.3.2.2 XRD, AFM ve Kalınlık Ölçümleri

SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin AFM görüntüleri Şekil 3.3.2.2.2’de verilmiştir. Mekanik profilometre ile film kalınlıkları (nm), artan tavlama sıcaklığı ile düşüş göstererek; Corning, SLG ve ITO taşıyıcılar üzerine sırasıyla, “391-309”, “253-101” ve “369-105” aralığında bulunmuştur. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen ve en yüksek sıcaklıkta tavlanan V_2O_5 Sol B tabanlı filme ait, 5-80° aralığında XRD analizleri Şekil 3.3.2.2.1’de verilmiştir. 8.16°’de (001), 24.87°’de (003) düzlemlerine karşılık gelen pikler ortaya çıkmıştır.



Şekil 3.3.2.2.1 V_2O_5 Sol B filmlerin XRD analizleri.

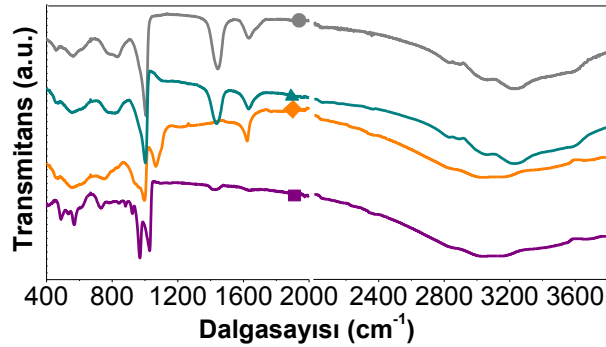
A solü ile benzer şekilde (001) yöneliminin baskın olduğu bununla beraber TG-DTA ölçümlerini de destekler şekilde kristalleşmenin tamamlanması için daha yüksek sıcaklıklara gereksinim duyduğu düşünülmüştür. (001) ve (003) yöneliminde tane boyutları sırası ile 15.4 ve 2.1 nm olarak hesaplanmıştır. Ayrıca (001) düzlemleri arası mesafe 10.8\AA ve $n=2$ olarak belirlenmiştir. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin AFM görüntüleri Şekil 3.3.2.2.2’de verilmiştir. Yüzey pürüzlülükleri tüm filmler için çok benzer değerler vermiştir. Bununla artan sıcaklıkla beraber hafif şekilde yükseldiği görülmüştür. A solüne kıyasla $350^\circ C$ ’de tavlanan filmlerde farklı bir davranış gözlenmemiştir. Tane boyutlarının da artan ısı işlem sıcaklığı ile birleşerek büyüdüğü, 250 ve $350^\circ C$ ’de maksimum boyutlara ulaştığı düşünülmüştür.



Şekil 3.3.2.2.2 V₂O₅ Sol B filmlerin AFM görüntüleri.

3.3.2.3 FTIR Analizleri

FTIR spektrumlarından belirlenen pikler karşı geldikleri olası durumlar ile Çizelge 3.3.2.3.1'de ve ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin FTIR ölçümleri Şekil 3.3.2.3.1'de verilmiştir. FTIR spektrumları incelendiğinde, 405-416cm⁻¹ civarında tüm taşıyıcılar üzerinde özellikle yüksek sıcaklıklarda tavlanan filmlerde V-O_B-V titreşimlerine veya V-O_C titreşimlerine ait oldukları bilinen soğurmalar görülmüştür. 461-570cm⁻¹ aralığında simetrik ve asimetric V-O-V gerilmeleri, V-O₂ bağına ait gerilmeler ve üçlü koordine V₃-O_C gerilmeleri belirlenmiştir.



Şekil 3.3.2.3.1 ITO taşıyıcılar üzerine V₂O₅ Sol B filmlerin FTIR analizleri.

Çizelge 3.3.2.3.1 V₂O₅ Sol B filmler için FTIR analizlerine karşılık olası durumlar.

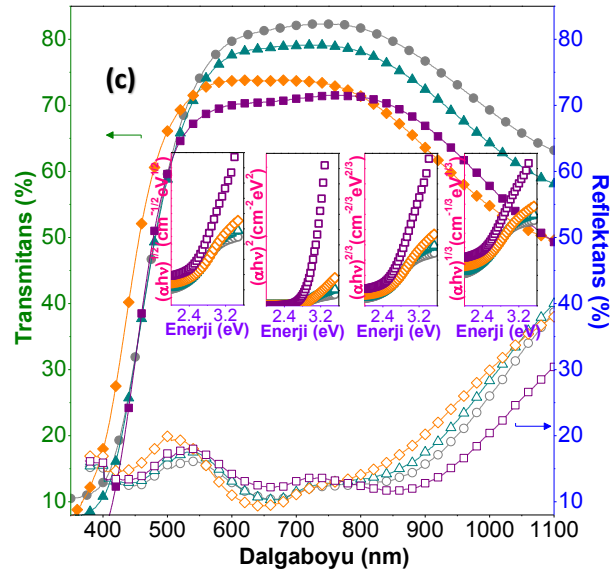
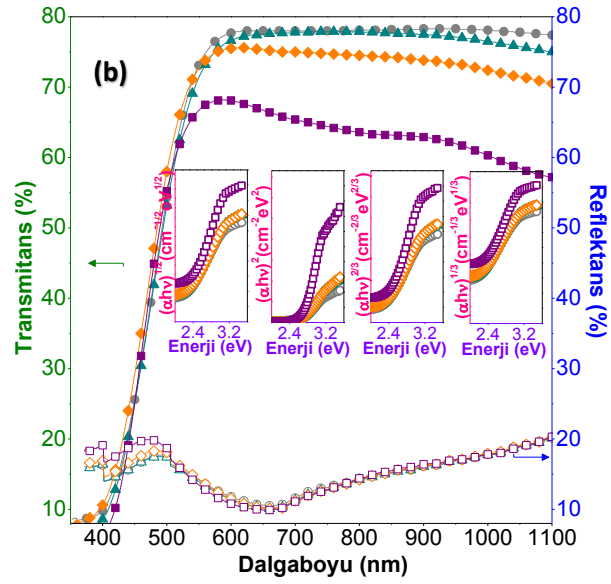
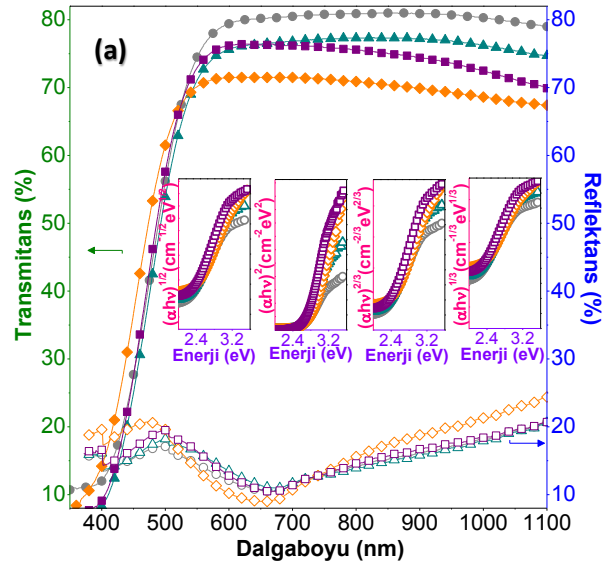
| SLG (cm ⁻¹) | Corning (cm ⁻¹) | ITO (cm ⁻¹) | titreşim modu / ilgili bağ |
|-------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|--|
| 416 | 408 | 405 | $\nu(\text{V-O}_B\text{-V})^{[96, 289]}$, $\nu(\text{V}_3\text{-O}_C)^{[273]}$ |
| - | - | 461-490 | $\delta_a(\text{V-O-V})$, $\delta_s(\text{V-O}_B\text{-V})^{[282, 284]}$ |
| 526-530 | 518-523 | 533-560, 570, 612 | $\delta_s(\text{V-O-V})^{[264, 288, 278, 293]}$, $\delta(\text{V-O}_2)^{[285]}$, $\delta(\text{V}_3\text{-O}_C)^{[291, 292, 299]}$ |
| 737 | 739-743 | 731-768 | $\delta_a(\text{V-O-V})^{[96, 286, 294, 291]}$ $\delta(\text{V-O}_C)^{[264]}$, $\delta_a(\text{V-O}_C\text{-V})^{[96, 286]}$, $\delta(\text{VO}_4)^{[264]}$ |
| 832-846 | 834-839 | 828-838, 878 | $\delta_a(\text{V-O}_B\text{-V})^{[96, 267]}$, $\nu(\text{C-H})^{[273, 291]}$ |
| 1075-1088 | - | 967-1004 | $\delta(\text{VO}_5)^{[264]}$ $\text{V}^{4+}=\text{O}^{[286, 99, 295]}$ $\delta(\text{V}^{5+}=\text{O})^{[289, 295, 285, 88, 273, 278, 96]}$ $\nu(\text{V}_3\text{-O}_C)^{[289]}$ |
| - | 1112 | 1030-1066 | $\delta(\text{V=O})^{[69, 293, 295]}$ $\delta(\text{V}^{5+}=\text{O})^{[286]}$ |
| 1234-1256 | 1250 | | $\delta(\text{C-N})$, $\text{C-H}^{[278]}$ |
| 1424-1426 | 1425-1430 | 1427-1444 | $\delta(\text{C=C})^{[278]}$ |
| 1622-1625 | 1620-1632 | 1629-1632 | $\delta(\text{OH-H})^{[282, 267, 287]}$ |
| 2027-2036, 2360 | 2158 | 2022- 2055, 2357-2361 | $\delta(\text{N-H})^{[183, 289]}$, $\text{CO}_2^{[183]}$ |
| 2817 | 2819-2839 | 2828 | $\delta(\text{C-H})^{[282]}$ |
| 3013, 3223, 3474 | 3056-3067, 3220, 3506- 3509 | 3233, 3520,3562 | $\nu(\text{O-H})$, $\delta(\text{OH})^{[95]}$ |

612-768cm⁻¹ bölgesinde V-O köprüleri ile ilişkili V-O-V titreşim modlarına rastlanmıştır. Bu titreşimlerin, asimetrik V-O-V, V-O_C ve VO₄ tetrahedrasının bağ gerilmelerine karşılık geldikleri rapor edilmiştir. 828-878cm⁻¹ bölgesinde ise asimetrik V-O_B-V gerilmeleri veya C-H titreşimlerine ait izler bulunmuştur. 967-1112cm⁻¹ aralığında belirlenen soğurmaların V=O çift bağları ile ilgili oldukları rapor edilmiştir. Bu bölgedeki titreşimlerin VO₅ piramidinin bağ gerilmesi ya da en kısa V-O bağına ait gerilme modları olabileceği düşünülmektedir. Diğer yandan bu bölgenin özellikle amorf filmlerde terminal oksijen atomlarına ait çift bağ gerilmelerini temsil ettiği rapor edilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde bu bölgenin düşük sıcaklıklarda daha belirgin soğurmalar gösterdiği görülmüştür. 1234-1256cm⁻¹ aralığında görülen soğurmaların ise karbonlarla ilişkili olup, C-N veya C-H gerilmelerine ait oldukları düşünülmektedir. 1424-1444cm⁻¹ aralığında, düşük sıcaklıklarda daha baskın olarak bulunan, OH ve C=C gerilme titreşimlerine rastlanmıştır. 1620-1632cm⁻¹ aralığında tavlama sıcaklığı ile yok olan, su ile ilişkili OH-H gerilme titreşimleri bulunmuştur. Sonrasında çok net olmamakla birlikte,

2022-2361 cm^{-1} aralığında ise fiziksel olarak soğurulmuş CO, CO₂ veya N-H gerilme titreşimlerine ait olduğu rapor edilen izler belirlenmiştir. 2817-2839 cm^{-1} bölgesinde ise C-H gerilme ve bükülme modları olduğu görülmüştür. Son olarak da 3013-3562 cm^{-1} aralığında, O-H titreşimleri, H'e bağlı su moleküllerinin OH gerilme titreşimleri veya serbest hidroksil gruplarının gerilmelerine ait olduğu düşünülen soğurmalar belirlenmiştir. Filmlerdeki su miktarı ile ilişkili olduğu düşünülen bu bölgelerin artan tavlama sıcaklığı ile şiddetinin azaldığı görülmüştür. Katkısız A solü ile üretilen filmlerle kıyaslandığında FTIR analizleri benzer sonuçlar vermiştir. Er katkılı filmlerde 3000 cm^{-1} sonrası su ile ilgili olan soğurmalar incelendiğinde katkısız filmlere kıyasla tavlama sıcaklığı ile azalma gösterse de 350°C'de tavlanan filmlerde bile net bir şekilde var olduğu görülmüştür. Bu nedenle beklenildiği gibi filmlerin su içeriklerinin daha yüksek olduğu onaylanmıştır. Su içeriği Er katkısından kaynaklansa da, spektrumlarda Er'a ait bir soğurmaya rastlanmamıştır. Bunun yanı sıra vanadyum oksit filmlere ait soğurmaların çok net olmasa da büyük dalgasayısı bölgelerine kayma gösterdiği görülmüştür.

3.3.2.4 UV-Vis Spektrofotometri Analizleri

Filmlerin transmitans, reflektans ve Tauc eğrileri Şekil 3.3.2.4.1'de gösterilmiştir. B solü kullanılarak üretilen filmler katkısız A solüne kıyasla biraz daha düşük olmak üzere, görünür bölgede %65-80 aralığında geçirgenlik göstermiştir. SLG ve ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin geçirgenlikleri tavlama sıcaklığı ile azalmıştır. Corning taşıyıcılar da A solü ile üretilen filmlere benzer davranış sergileyerek, 350°C'e tavlama işlemine kadar azalıp bu noktadan sonra artış göstermiştir. Reflektans ölçümleri özellikle Corning ve SLG taşıyıcılarda sıcaklıktan çok etkilenmemiştir. Katkısız sollarla kıyaslandığında reflektans değerlerinin sıcaklığa bağlılığı çok daha düşük bulunmuştur. Tüm filmlerin 400nm civarında net bir soğurma kenarlarının bulunduğu ve Corning ve ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde daha net olmak üzere 250°C'de tavlama sıcaklığından soğurma kenarının maviye kayma gösterdiği belirlenmiştir. Katkısız A solünden üretilen filmlerle kıyaslandığında soğurma kenarlarının maviye kayma gösterdiği düşünülmüştür. Filmlerin optik bant aralıkları Tauc eğrilerinden hesaplanmıştır.



Şekil 3.3.2.4.1 (a) Corning (b) SLG (c) ITO taşıyıcılar üzerine V_2O_5 B filmlerin transmittans ve reflektans spektrumları içerisinde Tauc eğrileri.

Bu yöntemle elde edilen optik bant aralıkları Çizelge 3.6.2.4.1’de verilmiştir. Farklı taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin bant aralığı değerleri benzer şekilde artan tavlama sıcaklığı ile artış göstermiştir. Corning taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için; “2.06-1.98”, “2.80-2.64”, “2.25-2.18” ve “1.7384-1.69” aralığında bulunmuştur. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için; “2.13-1.99”, “2.71-2.67”, “2.31-2.18” ve “1.84-1.67” aralığında bulunmuştur. ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için; “2.26-2.05”, “2.99-2.69”, “2.49-2.23” ve “1.94-1.70” aralığında bulunmuştur. Filmlerin bant aralıkları katkısız A solü ile üretilen filmlerle kıyaslandığında sıcaklıkla daha az ve farklı yönde bir değişim göstermiştir.

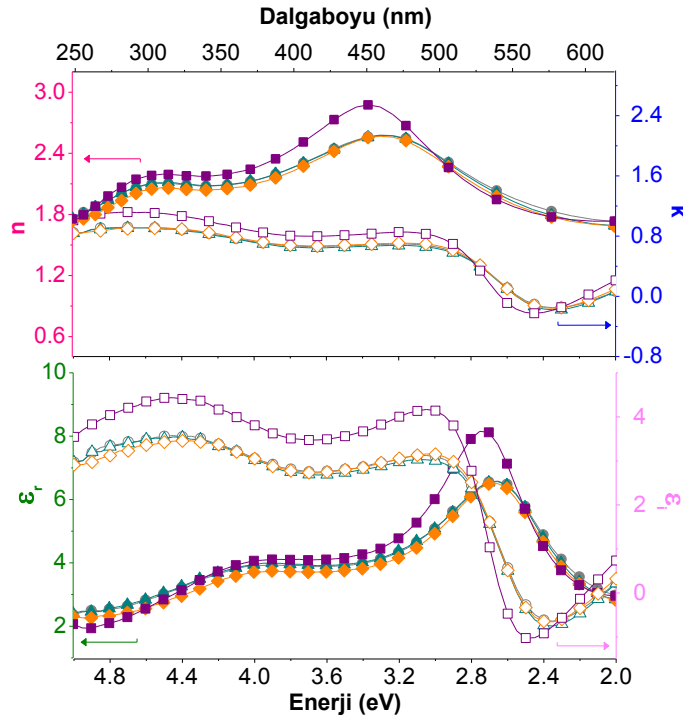
Çizelge 3.3.2.4.1 V₂O₅ Sol B filmlerin optik bant aralıkları.

| V ₂ O ₅ B Film | | E _g (eV) | | | |
|--------------------------------------|-------|---------------------|---------------|--------------|----------------|
| Taşıyıcı | T(°C) | indirekt izinli | direkt izinli | direkt yasak | indirekt yasak |
| Adi Cam (SLG) | 65 | 1.99 | 2.67 | 2.18 | 1.68 |
| | 150 | 2.00 | 2.68 | 2.19 | 1.67 |
| | 250 | 2.01 | 2.71 | 2.21 | 1.71 |
| | 350 | 2.13 | 2.71 | 2.31 | 1.84 |
| Corning Cam | 65 | 1.98 | 2.64 | 2.18 | 1.70 |
| | 150 | 2.02 | 2.71 | 2.23 | 1.70 |
| | 250 | 2.06 | 2.80 | 2.25 | 1.69 |
| | 350 | 2.06 | 2.71 | 2.24 | 1.73 |
| ITO Cam | 65 | 2.05 | 2.69 | 2.23 | 1.71 |
| | 150 | 2.06 | 2.68 | 2.23 | 1.70 |
| | 250 | 2.21 | 2.85 | 2.37 | 1.78 |
| | 350 | 2.26 | 2.99 | 2.49 | 1.94 |

Bu nedenle sollar arasında kıyaslama yapmak daha da zor olmuştur. Genel olarak Er katkısı ile B solünden üretilen filmlerin düşük sıcaklıklarda, bant aralıklarının küçük bir maviye kayma gösterdiği düşünülmüştür. 250 ve 350°C’e çıktığında ise bu durum tam tersine davranış sergilemekte olup benzer değerler ya da daha yüksek değerler bulunmuştur.

3.3.2.5 Elipsometri Analizleri

SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin elipsometri ölçümleri, 2-5eV aralığında, 55° geliş açısı ile alınmıştır. Şekil 3.3.2.5.1'de "n", "k" ve "ε (reel ve imajiner)" değerlerinin dalgaboyu ve enerji ile değişim grafikleri gösterilmiştir. Filmlerin 550nm'de kırma indisi ve sönüm katsayısı değerleri Çizelge 3.2.2.5.1'de verilmiştir. Filmlerin kırma indisi ve sönüm katsayıları incelendiğinde çok yakın değerler ve benzer desene sahip oldukları görülmüştür. Sadece 350°C'de tavlanan filmlerin belli bölgelerde daha yüksek değerlere ulaştıkları belirlenmiştir.



Şekil 3.3.2.5.1 V₂O₅ Sol B filmlerin elipsometri ölçümleri.

Çizelge 3.3.2.5.1 V₂O₅ Sol B filmlerin 550nm'de n, k ve ε değerleri.

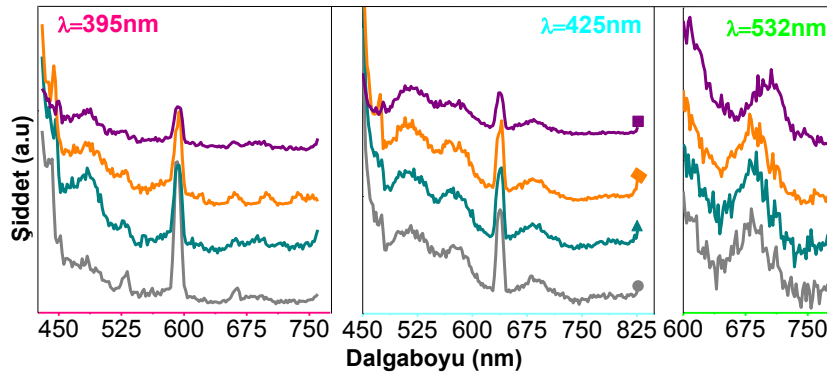
| T(°C) | 65 | 150 | 250 | 350 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|
| n | 1.96 | 1.92 | 1.90 | 1.87 |
| k | -0.13 | -0.16 | -0.13 | -0.09 |
| ε _r | 3.81 | 3.68 | 3.58 | 3.50 |
| ε _i | -0.51 | -0.60 | -0.49 | -0.35 |

Kırma indisi değerleri 450nm civarında bir tepeden geçerek azalma eğilimi göstermiştir. 550nm'de kırma indisi, sönüm katsayısı ve dielektrik fonksiyonu değerleri incelendiğinde kurutma sıcaklığından artan sıcaklıkla değerlerin hafif de olsa düştüğü görülmüştür. Bunun yanı sıra katkısız A solü ile kıyaslandığında sıcaklık etkisinin A solünde olduğu

kadar belirgin olmadığı düşünülmüştür. Ayrıca kırma indisi, sönüm katsayısı ve dielektrik fonksiyonunun daha yakın değerlerde olduğundan 250 ve 350°C’de tavlanan filmlerin katkısız filmlere kıyasla daha yüksek değerlere sahip olduğu 150°C’de tavlanan filmlerin ise düştüğü görülmüştür. Spektrumlara bakıldığında benzer şekilde ve merkezi çok sapmamış şekilde 2.8-2.6eV temel soğurma bölgesinden düşük ve yüksek enerjilerin olduğu iki bölgeye ayrılabilir. Benzer olarak spektrumlarda 2.7eV civarında belirgin ve 5.0eV civarlarında yayvan tepeler belirlenmiştir. Bu bölgelerin A solüne kıyasla daha yüksek enerjilere kaydığı söylenebilir.

3.3.2.6 Fotolüminesans Analizleri

SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin UV-Vis bölgede fotolüminesans ölçümleri; 395nm, 425nm ve 532nm dalgaboylarında Şekil 3.3.2.6.1’de verilmiştir.



Şekil 3.3.2.6.1 V₂O₅ Sol B filmlerin fotolüminesans ölçümleri.

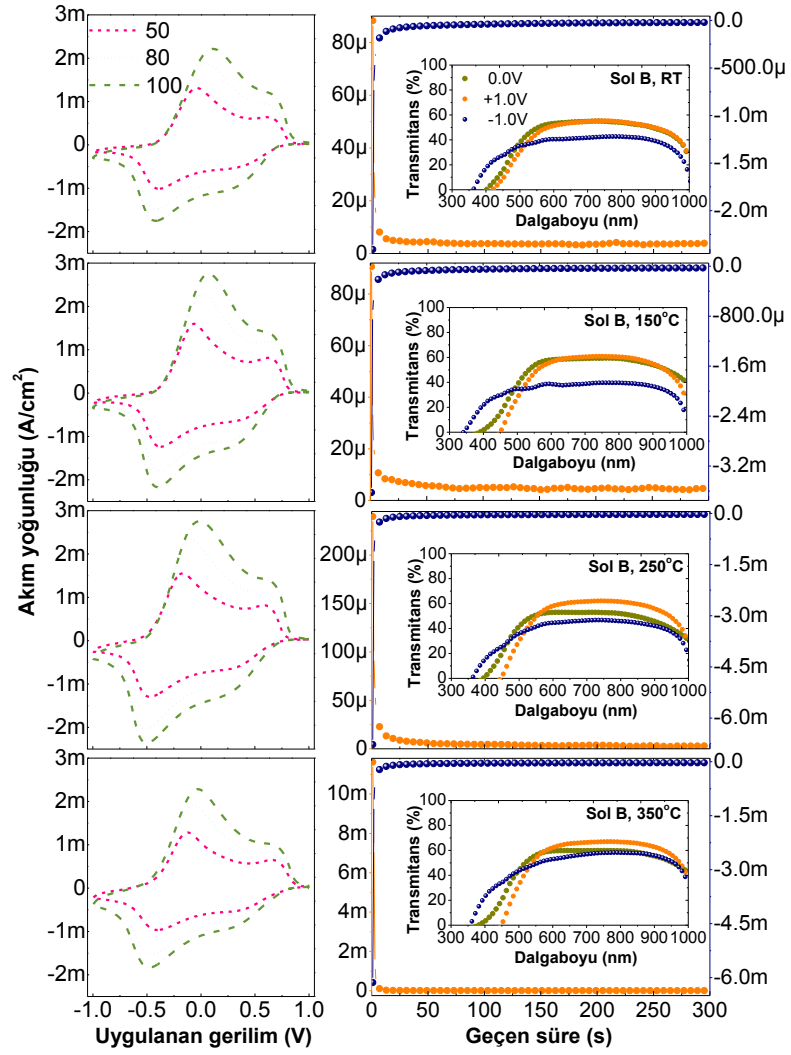
Şekil 3.3.2.6.1’de görüldüğü gibi 395nm (3.14eV) uyarım altında tüm filmlerde tavlama sıcaklığı ile şiddeti düşerek, düşük dalgaboylarına kayan fakat 350°C’de tavlanan filmlerde tekrar yüksek dalgaboylarına kayan, 452-445nm (2.74-2.79eV) aralığında bir pik ve bunun öncesinde birer omuz görülmüştür. 453-467nm (2.74-2.66eV) civarında çok net olmayan sıcaklıkla yok olan küçük bir pik belirlenmiştir. 483-485nm (2.74-2.56eV) civarında artan sıcaklıkla yüksek dalgaboylarına kayan yayvan bir tepe belirlenmiştir. 150°C’de şiddeti artarak devamında azalma göstermiştir. 530-533nm (2.34-2.33eV) aralığında belirgin bir pik görülmüştür. Bu pikin katkısız A solü ile üretilen filmlerdekinin aksine artan sıcaklıkla şiddetinin azaldığı belirlenmiştir. 552-562nm (2.25-2.21eV) civarında gürültü olarak da görülebilecek özellikle yüksek sıcaklıklarda kaybolan küçük pikler ve sonrasında 593-592nm (2.09eV) aralığında sıcaklıkla şiddeti azalan oldukça

belirgin pikler ortaya çıkmıştır. Bu bölgeden sonra, 621nm (2.00eV) civarında bazı küçük pikler belirmiştir. 664-660nm (1.87eV) ve 690-698nm (1.80-1.78eV) civarında, sıcaklıkla düşük dalgaboylarına kayan ve şiddeti azalan pikler görülmüştür. Ayrıca A solü ile üretilen filmlerde ortaya çıkmayan 736nm (1.68eV) civarında bir pik özellikle 250°C'de tavlanan filmlerde kendini göstermiştir. 425nm (2.92eV) uyarıma karşılık, 450nm (2.76eV) civarında omuzu görülen şiddetli bir pik ve hemen ardından 476-479nm (2.61-2.59eV) civarında küçük bir pike rastlanmıştır. Sonrasında 515-519nm (2.41-2.39eV) ve 575-582nm (2.16-2.13eV) bölgelerinde pikler ortaya çıkmıştır. Ardından 638nm (1.94eV)'deki tavlama sıcaklığı ile şiddeti azalan pikler gözlemlenmiştir. 680-682nm (1.82-1.81eV) civarında geniş ve 750nm sonrası çok belli olmayan yayvan bir tepe belirmiştir. 532nm (2.33eV)'de uyarımda ise diğer deneylerde, 600nm yakınlarında görülen pikin omuzu şiddeti artan sıcaklıkla azalır şekilde ortaya çıkmıştır. Sonrasında daha önceki iki uyarımda çok net belirmese de ortaya çıkan, 685-707nm (1.81-1.75eV)'deki pikler ve hemen yakınında 714nm civarında sıcaklıkla yok olan küçük pikler gözlemlenmiştir. Son olarak da 754nm (1.64eV) civarında küçük bir etki belirlenmiştir.

3.3.2.7 Elektrokimyasal Ölçümler

ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin ÇV ve CA eğrileri Şekil 3.3.2.7.1'de ve çevrimsel voltametri eğrilerinden elde edilen yük yoğunlukları, akım yoğunlukları ve pik voltajları da Çizelge 3.3.2.7.1'de verilmiştir. Şekil 3.3.2.7.1'de görüldüğü gibi tüm filmlerde, tipik nanokristal yapıdaki V₂O₅ filmlere ait iki anodik ve katodik tepenin bulunduğu voltamogramlar ortaya çıkmıştır. Bu pikler A solüne kıyasla daha az belirgin olsa da, Er katkılı filmlerde, iki adımlı (sarıdan yeşile ve yeşilden maviye), multielektrokromizm olayı gözlenmiştir. B solü ile üretilen filmlerin katkısız A solüne kıyasla daha yeşil olduğu da gözlenmiştir. Bu nedenle başlangıçta daha yüksek oranda V⁵⁺ içerdiği düşünülmüştür. Bununla beraber, piklerin daha az belirgin olmasının daha amorf ya da nanokristal bir yapıya işaret ettiği düşünülmüştür. Ayrıca voltamogramlar karşılaştırıldığında B solü ile üretilen filmlerin daha geniş voltamogramlara ve daha yüksek akım değerlerine sahip oldukları görülmüştür. 350°C'de tavlanan filmlerin A solündeki gibi değişik bir voltamogram sergilediği, farklı bir yapıya dönüştüğü görülmemiştir. Sadece voltamogramın biraz daha küçüldüğü gözlenmiştir. Bu durumlar, TG-DTA deneylerinin

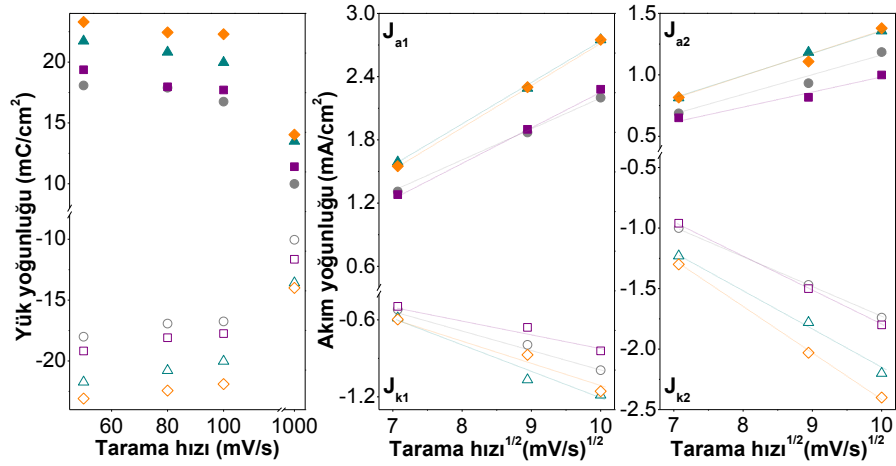
de desteklediği gibi Er katkısı ile yapının daha geç kristalleşeceğini ve daha çok su barındırdığını göstermektedir. Diğer yandan filmlerin üzerine sıcaklık etkisi incelendiğinde A solüne beraber benzer şekilde artan tavlama sıcaklığı ile yük ve akım yoğunluğu değerlerinin arttığı, 250°C’de maksimum değerlere ulaşarak, 350°C’de tekrar düştüğü belirlenmiştir. Fakat en düşük değerler A solünün tersine sadece kurutulan filmlere ait bulunmuştur. Kurutma sıcaklığı ve 150°C’de tavlanan filmler A ve B sollarında yakın değerler sergilerken 250°C ve 350°C’de tavlanan filmler için Er katkısı akım ve yük yoğunluğu değerlerini arttırmıştır. Dolayısıyla genel olarak Er katkısının filmlere iyi yönde etki ettiği düşünülmüştür. Benzer solların kullanıldığı bir çalışmamızda, iki katlı filmler için bu etkinin çok daha net ortaya çıktığı rapor edilmiştir [324]. Çevrimsel voltametri deneyleri sonucu elde edilen değerlerden, tarama hızına bağlı yük yoğunluğu ve akım yoğunluğu grafikleri Şekil 3.3.2.7.2’de ve benzer şekilde hesaplanan Li difüzyon katsayıları da Çizelge 3.3.2.7.1’de verilmiştir. A solüne benzer şekilde tüm filmlerde akım yoğunlukları beklenildiği gibi artan tarama hızı ile yükselmiş ve tarama hızının karekökü ile akım yoğunlukları lineer bir bağımlılık göstermiştir. Görüldüğü gibi artan tarama hızı ile katodik pikler daha düşük anodik pikler daha yüksek potansiyellere kayma göstermiştir. Hatta bazı dalgalanmalar gösteren A solüne kıyasla daha düzgün bir davranış sergilemiştir. Çizelge 3.3.2.7.1’de pik voltajları arasındaki farkların ($V_{a1}-V_{k2}$ ile $V_{a2}-V_{k1}$) farklı tarama hızları altında değişim miktarları, stokiyometriden sapmayı anlamak için incelenmiştir. A solündeki sonuçlara benzer olarak, en az değişim (stokiyometriden en az sapma) 350°C ve sonrasında 150°C’de tavlanan filmlerde, en büyük değişim ise sadece kurutulan filmlerde görülmüştür. Diğer yandan, en yüksek yük değerleri de 250°C’de en düşük değerler ise sadece kurutulan filmlere ait bulunmuştur. Çizelge 3.3.2.7.1’de görüldüğü gibi tüm filmlerde katodik ve anodik yük yoğunluklarının oranları 1’e yakın hatta 1 olarak bulunmuştur. Filmlerin yaşlandırma deneyleri de Şekil 3.3.1.7.2’de görüldüğü gibi birbirlerine çok benzer hızlarda yaşlanma sergilemiş ve A solüne kıyasla çok daha iyi sonuçlar göstermişlerdir.



Şekil 3.3.2.7.1 V_2O_5 Sol B filmlerin çevrimsel voltametri ve kronoamperometri eğrileri ile eş zamanlı geçirgenlik ölçümleri.

Çizelge 3.3.2.7.1 V₂O₅ Sol B filmlerin iyon giriş/çıkışına bağlı parametreleri.

| V ₂ O ₅ Sol B | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------------|-------------------------|----------------|-----------------|--------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------|-----------------|--|------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Sol B | Q (mC/cm ²) | | | V (mV) | | | | | | J (mA/cm ²) | | | D _{Li} 10 ⁻¹³ (cm ² /s) | | | | | | | |
| | s(mV/s) | Q _a | -Q _k | Q _a :Q _k | V _{a1} | V _{a2} | V _{k1} | -V _{k2} | V _{a1} -V _{k2} | V _{a2} -V _{k1} | J _{a1} | J _{a2} | -J _{k1} | -J _{k2} | J _{a1} -J _{k2} | J _{a2} -J _{k1} | D _{a1} | D _{a2} | D _{k1} | D _{k2} |
| | 50 | 18.1 | 18.0 | 1.01 | -5.15 | 614.0 | 330.0 | 301.7 | 296.6 | 284.0 | 1.31 | 0.69 | 0.52 | 1.00 | 2.31 | 1.21 | 6.02 | 1.64 | 1.12 | 3.70 |
| | 80 | 17.9 | 16.9 | 1.06 | 41.0 | 648.3 | 319.0 | 388.7 | 429.7 | 329.3 | 1.87 | 0.93 | 0.80 | 1.47 | 3.34 | 1.73 | | | | |
| | 100 | 16.8 | 16.8 | 1.00 | 102.6 | 654.0 | 305.7 | 393.0 | 495.6 | 348.3 | 2.20 | 1.19 | 0.99 | 1.74 | 3.94 | 2.18 | | | | |
| | 50 | 21.7 | 21.7 | 1.00 | -73.5 | 617.0 | 408.7 | 347.0 | 273.5 | 208.3 | 1.59 | 0.81 | 0.59 | 1.23 | 2.82 | 1.40 | 9.16 | 2.34 | 1.70 | 5.68 |
| | 80 | 20.8 | 20.8 | 1.00 | 6.50 | 637.4 | 345.7 | 363.0 | 369.5 | 291.7 | 2.29 | 1.18 | 1.07 | 1.78 | 4.07 | 2.25 | | | | |
| | 100 | 20.0 | 20.0 | 1.00 | 60.5 | 659.4 | 323.2 | 377.0 | 437.5 | 336.2 | 2.75 | 1.36 | 1.19 | 2.20 | 4.95 | 2.55 | | | | |
| | 50 | 23.3 | 23.1 | 1.01 | 1.55 | 583.0 | 347.0 | 449.0 | 450.6 | 236.0 | 1.55 | 0.82 | 0.60 | 1.30 | 2.85 | 1.42 | 9.10 | 2.27 | 1.45 | 6.89 |
| | 80 | 22.4 | 22.4 | 1.00 | -111.6 | 608.8 | 323.3 | 497.0 | 385.4 | 285.5 | 2.30 | 1.11 | 0.87 | 2.03 | 4.33 | 1.98 | | | | |
| | 100 | 22.3 | 21.9 | 1.02 | -19.5 | 648.3 | 298.5 | 502.0 | 482.5 | 349.8 | 2.75 | 1.38 | 1.16 | 2.40 | 5.15 | 2.54 | | | | |
| | 50 | 19.4 | 19.2 | 1.01 | -132 | 657.0 | 398.3 | 379.0 | 247.0 | 258.7 | 1.31 | 0.69 | 0.52 | 1.00 | 2.31 | 1.21 | 6.23 | 1.25 | 0.83 | 3.81 |
| | 80 | 18.0 | 18.1 | 0.99 | -77.5 | 665.5 | 362.3 | 461.0 | 383.5 | 303.2 | 1.87 | 0.93 | 0.08 | 1.47 | 3.34 | 1.73 | | | | |
| | 100 | 17.7 | 17.8 | 0.99 | -27.5 | 680.0 | 356.7 | 457.0 | 296.6 | 284.0 | 2.20 | 1.19 | 0.99 | 1.74 | 3.94 | 2.18 | | | | |



Şekil 3.3.2.7.2 V₂O₅ Sol B filmlerin tarama hızına bağlı yük ve akım yoğunluğu grafikleri.

Li difüzyonu katsayıları benzer şekilde 10^{-13} cm²/s mertebesinde hatta 150 ve 250 °C’de tavlanan filmlerde 10^{-12} cm²/s mertebesine yakın bulunmuştur. Dolayısıyla, Er katkısının difüzyon katsayılarını iyileştirdiği belirlenmiştir. Filmlerin CA eğrileri ve eş zamanlı optik geçirgenlik ölçümleri, Şekil 3.3.2.7.1’de, CA deneylerinden elde edilen renklenme süreleri, bu sürede içeri giren/çıkan yük miktarları ve 550nm’de geçirgenlik değişimleri Çizelge 3.3.2.7.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.3.2.7.2 V₂O₅ Sol B filmlerin elektrokromik parametreleri.

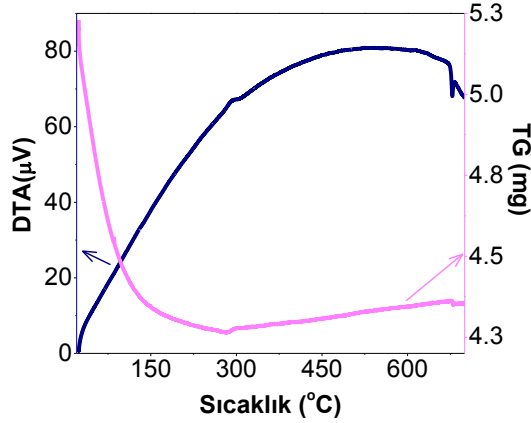
| T (°C) | t(s) | | Q (mC/cm ²) | | 550nm’de (%) T | | | | | 660nm’de (%) | |
|--------|-------------------|-------------------|-------------------------|-----------------|--------------------|-------------------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | t _{sarı} | t _{mavi} | Q _a | -Q _k | T _{yeşil} | T _{mavi} | T _{sarı} | ΔT _a | ΔT _k | ΔT _a | ΔT _k |
| 65 | 17.7 | 14.2 | 0.28 | 6.54 | 49.3 | 38.2 | 44.9 | 4.4 | 11.1 | 0.5 | 13.2 |
| 150 | 29.1 | 13.4 | 0.42 | 8.66 | 53.5 | 35.9 | 47.4 | 6.1 | 17.6 | 0.9 | 20.7 |
| 250 | 22.4 | 12.6 | 0.83 | 14.3 | 50.7 | 41.4 | 49.2 | 1.5 | 9.3 | 8.2 | 7.1 |
| 350 | 8.7 | 10.7 | 27.0 | 12.7 | 56.0 | 49.1 | 53.5 | 2.5 | 6.9 | 5.9 | 4.3 |

Şekil 3.3.2.7.1 ve Çizelge 3.3.1.7.2’den görüldüğü gibi 350 °C’de tavlanan filmler hariç filmlerde anodik renklenme süreleri daha uzun, katodik renklenme süreleri daha kısa olarak bulunmuştur. Diğer yandan en kısa renklenme süreleri 350 °C’de tavlanan filmlerde görülmüştür. 550nm’de filmlerin başlangıçta bulunduğu “yeşilimsi sarı” renge kıyasla anodik renklenme sonucu oluşan “sarı” ve katodik renklenme sonucu oluşan “mavi” durumlarında % optik geçirgenlik farkları düşük bulunmuştur. En büyük farklar 550nm için 150 °C’de tavlanan filmlerde ortaya çıkmıştır. Bununla beraber asıl önemli olan etki soğurma kenarlarındaki değişim olarak düşünülmüştür.

3.3.3 Sol C

3.3.3.1 TG-DTA Analizleri

Şekil 3.3.3.1.1'de V_2O_5 Sol C toz örneklerinden elde edilen TG-DTA eğrisi verilmiştir.



Şekil 3.3.3.1.1 V_2O_5 Sol C için TG-DTA eğrisi.

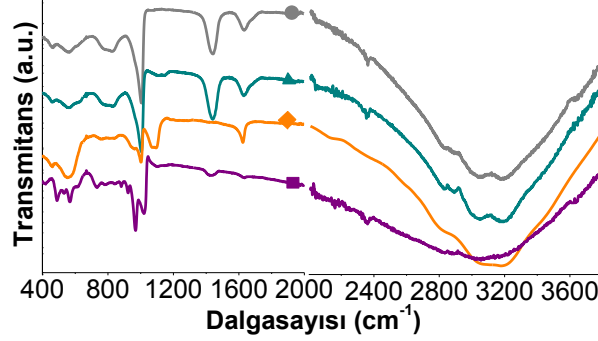
Şekil 3.3.3.1.1'de görüldüğü gibi TG eğrisinde en az iki farklı bölge ve DTA eğrisinde geniş bir ekzoterm ortaya çıkmıştır. TG eğrisindeki bölgeler, A solünde olduğu kadar net ayrılmamıştır. Bununla beraber, ilk bölgenin, 30-122°C arası ve 122-283°C arası iki ayrı bölge olarak da alınabileceği gibi sırasıyla %13.3 ve %2.9'luk kütle kayıplarına karşılık geldiği belirlenmiştir. Bu bölgelerin yapıda oluşan, serbest ve fiziksel olarak soğurulmuş suyun yok olmasına karşılık geldiği düşünülmüştür. TG eğrisinin bir sonraki bölgesinde kütle değişimi olmadığı (<%0.9, fakat atmosferik reaksiyonların oluşmasından dolayı TG eğrisinin yükselme gösterdiği düşünülmektedir) görülmüştür. Bu bölgeye karşılık DTA eğrisinde organik türlerin yanmasını simgeleyen de 294°C'de merkezlenmiş bir ekzotermik pik ve geniş bir ekzoterm görülmektedir. Amorf-kristal faz geçişini simgeleyen herhangi bir bölge bulunmasa da bu ekzoterm altında faz geçişinin başlayacağı düşünülmüştür. Bununla beraber DTA eğrisinde A solüne benzer şekilde 678°C'de civarında V_2O_5 'in erimesini işaret eden endotermik bir etki ortaya çıkmıştır.

3.3.3.2 Kalınlık Ölçümleri

Mekanik profilometre ile film kalınlıkları (nm), artan tavlama sıcaklığı ile düşüş göstererek; SLG ve ITO taşıyıcılar üzerine sırasıyla, "116-103" ve "153-121" aralığında bulunmuştur. Bu değerlerin A solüne kıyasla daha düşük olduğu görülmüştür.

3.3.3.3 FTIR Analizleri

FTIR spektrumlarından belirlenen pikler karşı geldikleri olası durumlar ile Çizelge 3.3.3.3.1’de ve ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin FTIR ölçümleri Şekil 3.3.3.3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.3.3.3.1 ITO taşıyıcılar üzerine V₂O₅ Sol C filmlerin FTIR analizleri.

Çizelge 3.3.3.3.1 V₂O₅ Sol C filmler için FTIR analizlerine karşılık olası durumlar.

| SLG (cm ⁻¹) | ITO (cm ⁻¹) | titreşim modu / ilgili bağ |
|-------------------------|----------------------------------|--|
| 415 | 415 | $\nu(\text{V-O}_B\text{-V})$ ^[96, 289] , $\nu(\text{V}_3\text{-O}_C)$ ^[273] |
| 462-492 | 458-488 | $\delta_a(\text{V-O-V})$, $\delta_s(\text{V-O}_B\text{-V})$ ^[282, 284] |
| 532, 556-569 | 529, 558-568, 570 | $\delta_s(\text{V-O-V})$ ^[264, 288, 278, 293] , $\delta(\text{V-O}_2)$ ^[285] , $\delta(\text{V}_3\text{-O}_C)$ ^[291, 292, 299] |
| 672, 734-763, 785 | 612, 731-768, 783 | $\delta_a(\text{V-O-V})$ ^[96, 286, 294, 291] , $\delta(\text{V-O}_C)$ ^[264] , $\delta_a(\text{V-O}_C\text{-V})$ ^[96, 286] , $\delta(\text{VO}_4)$ ^[264] |
| 826-842, 883 | 827-846, 881 | $\delta_a(\text{V-O}_B\text{-V})$ ^[96, 267] , $\nu(\text{C-H})$ ^[273, 291] |
| 924, 970-1021 | 924, 970-1018 | $\delta(\text{VO}_5)$ ^[264] , $\nu^{4+}=\text{O}$ ^[286, 99, 295] , $\delta(\text{V}^{5+}=\text{O})$ ^[289, 295, 285, 88, 273, 278, 96] , $\nu(\text{V}_3\text{-O}_C)$ ^[289] |
| 1064-1103 | 1030-1066, 1065-1103 | $\delta(\text{V}=\text{O})$ ^[69, 293, 295] , $\delta(\text{V}^{5+}=\text{O})$ ^[286] |
| 1231-1232 | | $\delta(\text{C-N})$, C-H ^[278] |
| 1430-1439 | 1430-1439 | $\delta(\text{C}=\text{C})$ ^[278] |
| 1628-1630 | 1631-1633 | $\delta(\text{OH-H})$ ^[282, 267, 287] |
| 2024 | 2051, 2344-2360 | $\delta(\text{N-H})$ ^[183, 289] , CO_2 ^[183] |
| 2832 | 2825, 2894 | $\delta(\text{C-H})$ ^[282] |
| 3043, 3546-3586 | 3032-3052, 3184-3197, 3526, 3566 | $\nu(\text{O-H})$, $\delta(\text{OH})$ ^[95] |

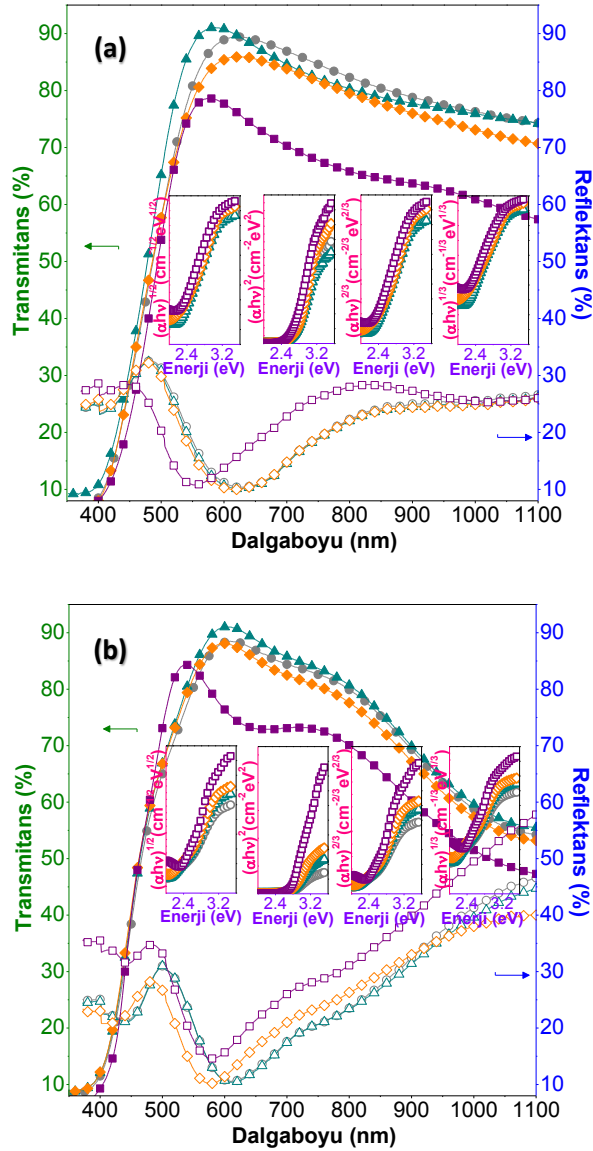
924-1121cm⁻¹ aralığında belirlenen soğurmaların V=O çift bağları ile ilgili oldukları rapor edilmiştir. Bu bölgedeki titreşimlerin VO₅ piramidinin bağ gerilmesi ya da en kısa V-O bağına ait gerilme modları olabileceği düşünülmektedir. Diğer yandan bu bölgenin özellikle amorf filmlerde terminal oksijen atomlarına ait çift bağ gerilmelerini temsil

ettiği rapor edilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde bu bölgenin düşük sıcaklıklarda daha belirgin soğurmalar gösterdiği görülmüştür. 1232cm^{-1} 'de görülen soğurmaların ise karbonlarla ilişkili olup, C-N veya C-H gerilmelerine ait oldukları düşünülmektedir. $1430-1439\text{cm}^{-1}$ aralığında, düşük sıcaklıklarda daha baskın olarak bulunan, OH ve C=C gerilme titreşimlerine rastlanmıştır. $1628-1633\text{cm}^{-1}$ aralığında tavlama sıcaklığı ile yok olan, su ile ilişkili OH-H gerilme titreşimleri bulunmuştur. Sonrasında çok net olmamakla birlikte, $2024-2360\text{cm}^{-1}$ aralığında ise fiziksel olarak soğurulmuş CO, CO₂ veya N-H gerilme titreşimlerine ait olduğu rapor edilen izler belirlenmiştir. $2825-2894\text{cm}^{-1}$ bölgesinde ise C-H gerilme ve bükülme modları olduğu görülmüştür. Son olarak da $3043-3586\text{cm}^{-1}$ aralığında, O-H titreşimleri, H'e bağlı su moleküllerinin OH gerilme titreşimleri veya serbest hidroksil gruplarının gerilmelerine ait olduğu düşünülen soğurmalar belirlenmiştir. Filmlerdeki su miktarı ile ilişkili olduğu düşünülen bu bölgelerin artan tavlama sıcaklığı ile şiddetinin azaldığı görülmüştür. Katkısız A solü ile üretilen filmlerle kıyaslandığında FTIR analizleri benzer sonuçlar vermiştir. C solü ile üretilen filmlerde 3000cm^{-1} sonrası su ile ilgili olan soğurmalar incelendiğinde katkısız filmlere kıyasla tavlama sıcaklığı ile azalma gösterse de 350°C 'de tavlanan filmlerde bile net bir şekilde var olduğu görülmüştür. Bu nedenle beklenildiği gibi filmlerin su içeriklerinin daha yüksek olduğu onaylanmıştır.

3.3.3.4 UV-Vis Spektrofotometri Analizleri

Filmlerin transmitans, reflektans ve Tauc eğrileri Şekil 3.3.3.4.1'de gösterilmiştir. C solü kullanılarak üretilen filmler görünür bölgede, %70-85 aralığında, A solüne kıyasla biraz daha düşük geçirgenlik göstermiştir. Transmitans ve reflektans spektrumları tavlama sıcaklığı ile değişim göstermiştir. Kurutma sıcaklığı sonrası 150°C 'de tavlanan filmlerin geçirgenlikleri A solünün tersine, bölgesel olarak hafif artış göstermiştir. 250°C 'de ise geçirgenlik bu iki sıcaklığına kıyasla azalmıştır. Bununla beraber tavlama sıcaklığı 350°C olduğunda geçirgenliğin büyük miktarda azaldığı ve desenin değiştiği belirlenmiştir. Bu değişim A solüne kıyasla çok daha az belirgin olsa da, bu filmlerde de soğurma kenarı öncesi 500-550nm civarında geçirgenlik spektrumlarında tüm sıcaklıklarda var olan tepe daha belirgin hale gelmiştir. Diğer yandan, reflektansın SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen

filmlerde 350°C'e kadar çok değişmeyip, ITO taşıyıcılarda net bir şekilde artan tavlama sıcaklığı ile yükseldiği belirlenmiştir.



Şekil 3.3.3.4.1 (a) SLG (b) ITO taşıyıcılar üzerine V₂O₅ C filmlerin transmittans ve reflektans spektrumları içerisinde Tauc eğrileri.

SLG taşıyıcılar üzerine büyütölen filmlerin 390-405nm civarında keskin bir soğurma kenarına sahip oldukları ve 150°C'de soğurma kenarının maviye kayma gösterip artan tavlama sıcaklığı ile kıvıla kayma gösterip bu şekilde devam ettiği belirlenmiştir. ITO taşıyıcılar üzerine büyütölen filmlerde ise soğurma kenarlarının çok net ayırt edilemediği fakat benzer davranış gösterdiği belirlenmiştir. Filmlerin optik bant aralıkları Tauc eğrilerinden hesaplanmıştır. Bu yöntemle elde edilen optik bant aralıkları Çizelge 3.6.3.4.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.3.3.4.1 V₂O₅ Sol C filmlerin optik bant aralıkları.

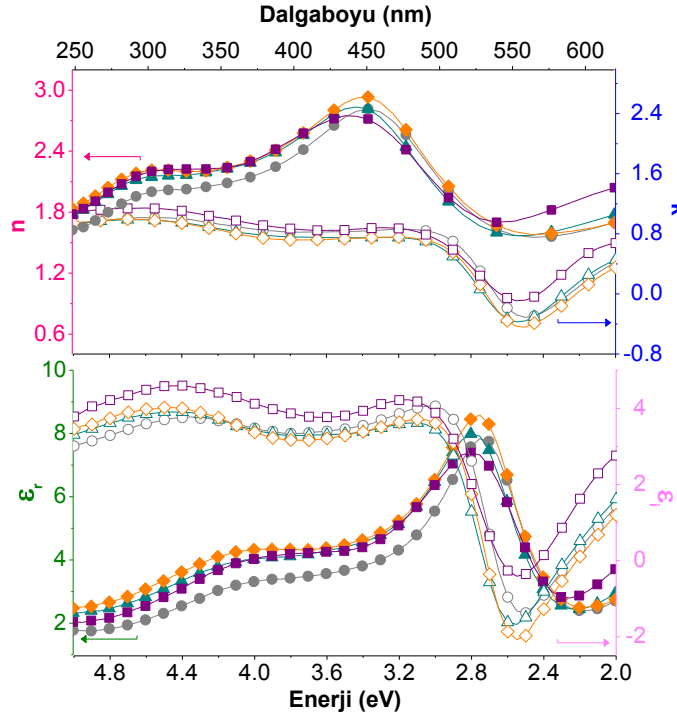
| V ₂ O ₅ C Film | | E _g (eV) | | | |
|--------------------------------------|-------|---------------------|---------------|--------------|----------------|
| Taşıyıcı | T(°C) | indirekt izinli | direkt izinli | direkt yasak | indirekt yasak |
| Adi Cam (SLG) | 65 | 2.05 | 2.74 | 2.23 | 1.72 |
| | 150 | 2.11 | 2.75 | 2.26 | 1.85 |
| | 250 | 2.13 | 2.75 | 2.29 | 1.75 |
| | 350 | 2.04 | 2.66 | 2.18 | 1.74 |
| ITO Cam | 65 | 2.23 | 2.76 | 2.40 | 1.93 |
| | 150 | 2.28 | 2.77 | 2.40 | 1.91 |
| | 250 | 2.26 | 2.77 | 2.42 | 1.96 |
| | 350 | 2.37 | 2.77 | 2.48 | 2.16 |

SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için; “2.13-2.04”, “2.75-2.66”, “2.29-2.18” ve “1.85-1.72” aralığında bulunmuştur. ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için; “2.37-2.23”, “2.77-2.76”, “2.48-2.40” ve “2.16-1.91” aralığında bulunmuştur. Filmlerin bant aralıklarının sıcaklıkla değişimi tam olarak aynı davranışı sergilememiştir. SLG taşıyıcılara bakıldığında bant aralıklarının bazı dalgalanmalarla birlikte, 250°C’e kadar artış gösterdiği ve 350°C’de azaldığı görülmüştür. Bununla beraber ITO taşıyıcılarda bu azalma net olarak görülememiştir. A solüne benzer şekilde daha kalın olan ITO üzerine büyütülen örneklerin biraz daha büyük bant aralığı değerleri sergilemiştir. A solü ile kıyaslandığında genel olarak yakın değerler bulunduğu fakat sıcaklığın etkisinin belirli bir karakteristiği olmadığı görülmüştür.

3.3.3.5 Elipsometri Analizleri

SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin elipsometri ölçümleri, 2-5eV aralığında, 55° geliş açısı ile alınmıştır. Şekil 3.3.3.5.1’de “n”, “k” ve “ε (reel ve imajiner)” değerlerinin dalgaboyu ve enerji ile değişim grafikleri gösterilmiştir. Filmlerin 550nm’de kırma indisi ve sönüm katsayısı değerleri Çizelge 3.3.3.5.1’de verilmiştir. Filmlerin kırma indisi ve sönüm katsayıları incelendiğinde tüm bölgelerde benzer desen ve değerler sergilendiği fakat sıcaklığın da etkisi olduğu görülmüştür. Mor ötesi bölgede sadece kurutulan filmlerin diğer filmlere kıyasla biraz daha düşük kırma indisi değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Bununla beraber tüm filmlerin mor ötesi bölgeden görünür bölgeye kırma

indisi değerlerinde artış olduğu ve 450nm civarında bir tepeden geçerek azalma eğilimi gösterdikleri belirlenmiştir.



Şekil 3.3.3.5.1 V₂O₅ Sol C filmlerin elipsometri ölçümleri.

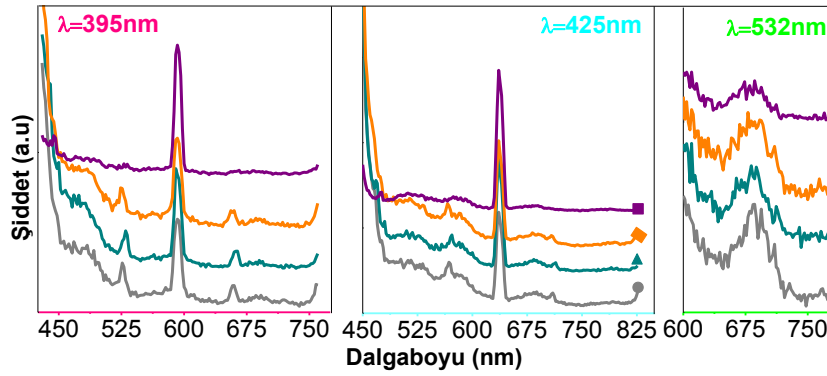
Çizelge 3.3.3.5.1 V₂O₅ Sol C tabanlı filmlerin 550nm’de n, k ve ε değerleri.

| T(°C) | 65 | 150 | 250 | 350 |
|----------------|------|------|-------|------|
| n | 1.57 | 1.57 | 1.61 | 1.71 |
| k | 0.01 | 0.07 | -0.06 | 0.36 |
| ε _r | 2.48 | 2.45 | 2.58 | 2.80 |
| ε _i | 0.03 | 0.21 | -0.20 | 1.24 |

Görünür bölgede 350°C’de tavlanan filmlerin kırma indisi ve sönüm katsayısı değerlerinin diğer filmlerin üzerine çıktığı görülmüştür. 550nm’de kırma indisi, sönüm katsayısı ve Dielektrik fonksiyonu değerleri incelendiğinde kurutma sıcaklığından ve 150°C’de tavlanan filmlerin çok yakın değerlere sahip olduğu ve tavlama sıcaklığı ile değerlerin yükseldiği belirlenmiştir. Spektrumlara bakıldığında benzer olarak dielektrik fonksiyonunun spektrumlarda 2.8eV civarında güçlü ve 4.0eV civarlarında daha yayvan olmak üzere tepeler belirlenmiştir. Bu yapıların A solüne kıyasla sıcaklıktan daha az etkilendiği ve tüm parametrelerin A solüne göre daha düşük bulunduğu belirlenmiştir.

3.3.3.6 Fotolüminesans Analizleri

SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin UV-Vis bölgede fotolüminesans ölçümleri; 395nm, 425nm ve 532nm dalgaboylarında Şekil 3.3.3.6.1'de eğrileri verilmiştir. Şekil 3.3.3.6.1'de görüldüğü gibi 395nm (3.14eV) uyarım altında A solü ile üretilen filmlerde ortaya çıkan pik sadece, 350°C'de tavlanan filmlerde, 444nm (2.79eV) civarında görünmüştür. Bu bölgenin öncesinde ise tüm filmlerde birer omuz yine ortaya çıkmıştır. 450nm civarında diğer filmlerde ortaya çıkan pik C solü ile üretilen filmlerde oldukça yayvan hale gelmiştir ve sıcaklık arttıkça kaybolmuştur. Ardından 527nm (2.35eV) aralığında tavlama sıcaklığı 350°C olduğunda oldukça düşen, fakat diğer sıcaklıklarda çok belirgin bir pik görülmüştür. 593nm (2.09eV) civarında ise sıcaklıkla şiddeti artan oldukça belirgin pikler ortaya çıkmıştır. Bu bölgeden sonra, 660nm (1.88eV) civarında ve hemen yanında 680nm (1.82eV) civarında, 350°C'de kaybolan net pikler belirmiştir.



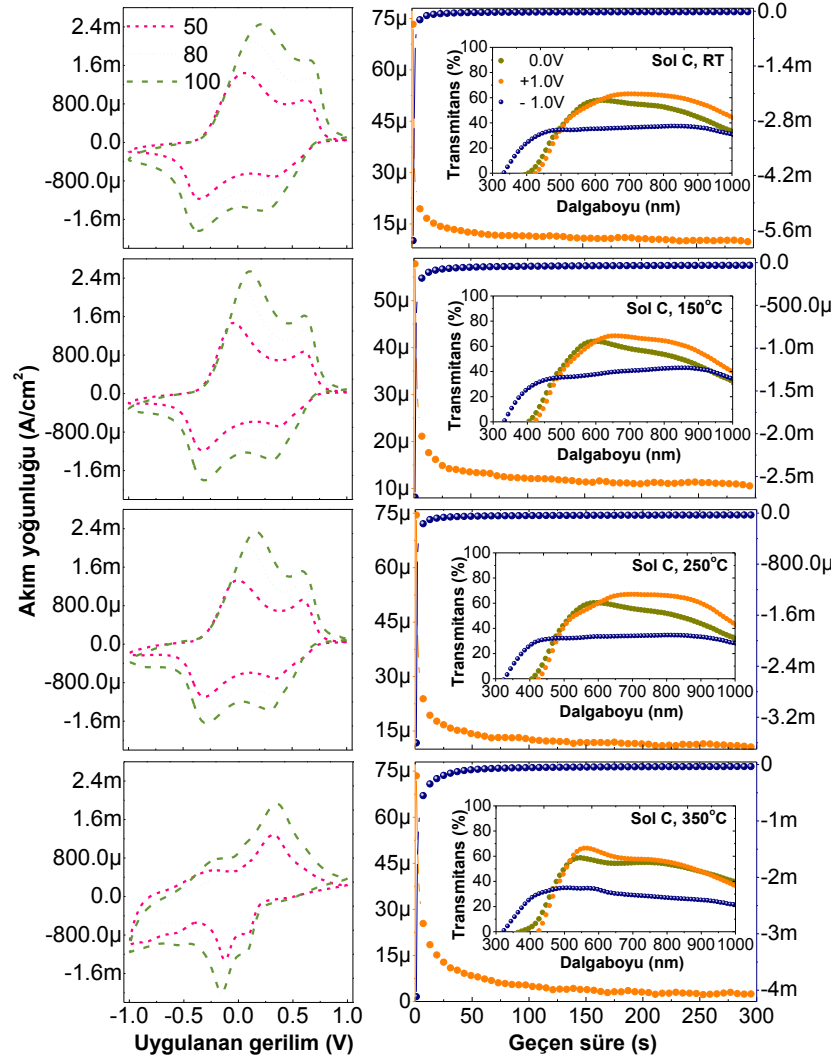
Şekil 3.3.3.6.1 V₂O₅ Sol C filmlerin fotolüminesans ölçümleri.

425nm (2.92eV) uyarıma karşılık, 450nm (2.76eV) civarında omuzu görülen şiddetli bir pik ve hemen ardından 477-480nm (2.60-2.58eV) civarında küçük bir pike rastlanmıştır. Sonrasında 516nm (2.40eV) civarında çok belirsiz bir tepe ve 568-576nm (2.18-2.15eV) bölgelerinde 350°C olduğunda kaybolan pikler ortaya çıkmıştır. Ardından 636nm (1.95eV)'de A solünde de olduğu gibi, tavlama sıcaklığı ile şiddeti artan pikler gözlemlenmiştir. 685nm (1.81eV) civarında geniş ve 708-710nm (1.75eV) civarında yine 350°C'de kaybolan pikler belirmiştir. 532nm (2.33eV)'de uyarımda ise diğer deneylerde, 600nm yakınlarında görülen pikin omuzu şiddeti artan sıcaklıkla azalır şekilde ortaya çıkmıştır. Sonrasında daha önceki iki uyarımda çok net belirmese de ortaya çıkan, 688nm (1.80eV)'deki pikler ve hemen yakınında 713nm (1.74eV) civarında sıcaklıkla yok olan

küçük pikler gözlemlenmiştir. Son olarak da 764nm (1.62eV) civarında küçük bir etki belirlenmiştir.

3.3.3.7 Elektrokimyasal Ölçümler

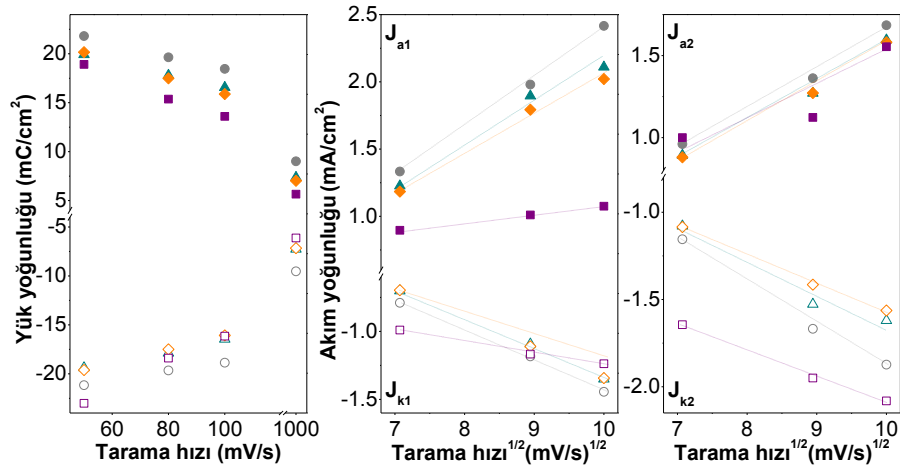
ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin ÇV ve CA eğrileri Şekil 3.3.3.7.1'de ve çevrimsel voltametri eğrilerinden elde edilen yük yoğunlukları, akım yoğunlukları ve pik voltajları da Çizelge 3.3.3.7.1'de verilmiştir.



Şekil 3.3.3.7.1 Sol C filmlerin çevrimsel voltametri ve kronoamperometri eğrileri ile eş zamanlı geçirgenlik ölçümleri.

Sadece kurutulan filmlerin katodik yük değerleri maksimum değerlere sahipken, artan tavlama sıcaklığı ile azalarak 350°C'de minimum değerler sergilemiştir. Ayrıca C solünde kurutma sıcaklığında giren ve çıkan yük miktarları oranı 1'e daha yakın bulunmuştur. Şekil 3.3.3.7.1'de görüldüğü gibi C solü ile üretilen tüm filmler de, A solü ile tamamen aynı davranışı sergilemiştir. Tüm voltamogramlarda tipik nanokristal yapıdaki V_2O_5

filmlere ait iki anodik ve katodik tepe ortaya çıkmıştır. Bu pikler A solüne kıyasla daha belirgin olup aynı şekilde multielektrokromizm olayı gözlenmiştir. C solü ile üretilen filmlerin A solüne kıyasla çok hafif miktarda koyu-mat oldukları görülmüştür. Piklerin az da olsa daha belirgin olmasının, daha yoğun ve kalın olmalarından kaynaklanabileceği düşünülmüştür. Voltamogramlar karşılaştırıldığında C solü ile üretilen filmlerin daha dar voltamogramlara ve daha düşük akım değerlerine sahip oldukları görülmüştür. A solüne kıyasla C solü ile üretilen filmlerde özellikle sadece kurutulan ve 350°C'de tavlanan filmlerde daha yüksek yük değerleri bulunmuştur. C solü ile üretilen filmler kendi içlerinde kıyaslandığında anodik ve katodik yüklerde farklı davranışlar görülmüştür. Dolayısı ile yapılan katkı ile A solünün değiştirilmesi ile üretilen C solu düşük sıcaklıklarda üretilen filmlerin daha yüksek yük değerlerine ve daha ideal bir yapıya sahip olmasını sağlamıştır. Bunun yanı sıra 350°C'de tavlanan filmlerin de A solüne kıyaslar çok daha yüksek değerlere ulaşmasını sağlamıştır. ÇV deneyleri sonucu elde edilen değerlerden, tarama hızına bağlı yük yoğunluğu ve akım yoğunluğu grafikleri Şekil 3.3.3.7.2'de ve benzer şekilde hesaplanan Li difüzyon katsayıları da Çizelge 3.3.3.7.1'de verilmiştir.



Şekil 3.3.3.7.2 V₂O₅ Sol C filmlerin tarama hızına bağlı yük ve akım yoğunluğu grafikleri.

A solüne benzer şekilde tüm filmlerde akım yoğunlukları artan tarama hızı ile yükselmiştir. Ayrıca tarama hızının karekökü ile akım yoğunlukları lineer sayılabilecek bir ilişki göstermiştir. Ayrıca katodik voltaj pikleri arası mesafeleri sadece kurutulan, 150°C, 250°C ve 350°C'de tavlanan filmler için ortalama olarak sırasıyla; 0.488, 0.506, 0.486 ve 0.233V olarak belirlenmiştir. Bu değerler A solüne kıyasla daha küçük bulunmuştur. Sadece kurutulan filmlerde bazı dalgalanmalarla birlikte, tüm filmlerde artan tarama hızı ile katodik pikler daha düşük, anodik pikler daha yüksek potansiyellere kayma göstermiştir. Çizelge 3.3.3.7.1'de pik voltajları arasındaki farkların (V_{a1}-V_{k2} ile V_{a2}-V_{k1}) farklı tarama hızları altında değişim miktarları, stokiyometriden sapmayı anlamak için incelenmiştir. A solündeki sonuçlara benzer olarak, en az değişim (stokiyometriden en az sapma) 350°C bulunmuştur. En büyük değişim ise sadece kurutulan filmlerde görülmüştür. Bu sıcaklıktan sonra, en yüksek yük değerler 250°C ve 150°C'de tavlanan ve en düşük değerler ise sadece kurutulan filmlere ait bulunmuştur. Çizelge 3.3.3.7.1'de görüldüğü gibi 350°C'de tavlanan filmler hariç, katodik ve anodik yük yoğunluklarının oranları 1'e çok yakın olarak bulunmuştur. Filmlerin yaşlandırma deneyleri de Şekil 3.3.3.7.2'de görüldüğü gibi birbirlerine çok benzer hızlarda yaşlanma sergilemiş ve en hızlı degradizasyona uğrayan filmler 350°C'de tavlanan filmler olarak belirlenmiştir. Li difüzyonu katsayıları benzer şekilde 10⁻¹³cm²/s mertebesinde bulunmuştur. 150 ve 250°C'de tavlanan filmlerde azalma görülsede sadece kurutulan ve 350°C'de tavlanan filmlerde çok büyük iyileşme olmuştur. Dolayısıyla, C solünün difüzyon katsayılarını iyileştirdiği düşünülmüştür. Filmlerin CA eğrileri ve eş zamanlı optik geçirgenlik

ölçümleri, Şekil 3.3.3.7.1’de, CA deneylerinden elde edilen renklenme süreleri, bu sürede içeri giren/çıkan yük miktarları ve 550nm’de geçirgenlik değişimleri Çizelge 3.3.3.7.2’de verilmiştir. Tüm filmlerde anodik renklenme süreleri daha uzun, katodik renklenme süreleri daha kısa olarak bulunmuştur. Diğer yandan en uzun renklenme süreleri difüzyon katsayıları ile tutarlı olacak şekilde, 350°C’de tavlanan filmlerde görülmüştür. A solü ile kıyaslandığında difüzyon katsayılarında olduğu gibi renklenme sürelerinin iyileştiği başka bir deyişle sürelerin kısaldığı belirlenmiştir.

Çizelge 3.3.3.7.2 V₂O₅ Sol C tabanlı filmlerin elektrokromik parametreleri.

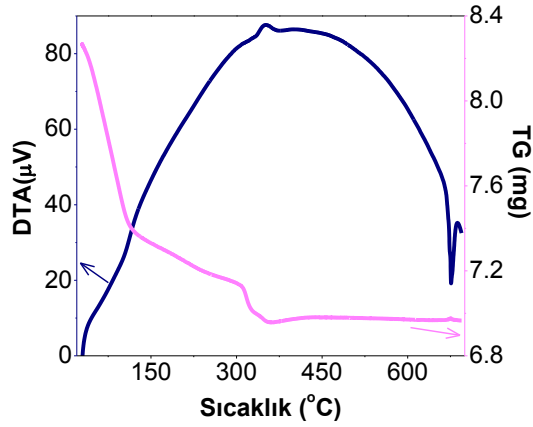
| T (°C) | t(s) | | Q (mC/cm ²) | | 550nm’de (%) T | | | | | 660nm’de (%) | |
|--------|-------------------|-------------------|-------------------------|-----------------|--------------------|-------------------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | t _{sarı} | t _{mavi} | Q _a | -Q _k | T _{yeşil} | T _{mavi} | T _{sarı} | ΔT _a | ΔT _k | ΔT _a | ΔT _k |
| 65 | 59.5 | 22.3 | 0.98 | 15.3 | 51.0 | 34.5 | 48.7 | 2.3 | 16.5 | 5.3 | 21.1 |
| 150 | 76.8 | 19.1 | 1.24 | 7.44 | 58.3 | 36.2 | 53.6 | 4.7 | 22.1 | 7.7 | 20.8 |
| 250 | 101.0 | 18.1 | 1.68 | 8.56 | 56.9 | 32.6 | 52.8 | 4.1 | 24.3 | 8.7 | 23.9 |
| 350 | 121.8 | 53.6 | 1.29 | 20.7 | 58.7 | 34.4 | 66.0 | 7.3 | 24.3 | 4.4 | 24.4 |

550nm’de filmlerin başlangıçta bulunduğu “yeşilimsi sarı” renge kıyasla anodik renklenme sonucu oluşan “sarı” ve katodik renklenme sonucu oluşan “mavi” durumlarında % optik geçirgenlik farkları A solüne kıyasla biraz daha düşük bulunmuştur. Diğer sollarde de görüldüğü gibi Çizelgede 550 ve 660nm’de geçirgenlik yüzdeleri verilsene eğriler düz olmadığından yanıltıcı sonuçlar ortaya çıkabilmektedir. Bununla beraber asıl önemli olan etki soğurma kenarlarındaki değişim olarak düşünülmüştür. A solüne benzer şekilde tüm filmlerde Li interkalasyonu (katodik renklenme) ile mavi duruma geçtiklerinde soğurma kenarı maviye kayma göstermiş, başka bir deyişle bant aralığı genişlemiştir.

3.3.4 Sol D

3.3.4.1 TG-DTA Analizleri

Şekil 3.3.4.1.1'de V_2O_5 Sol C toz örneklerinden elde edilen TG-DTA eğrisi verilmiştir. Şekil 3.3.4.1.1'de görüldüğü gibi TG eğrisinde Sol A'nın TG eğrisine benzer şekilde en az üç farklı bölge ve DTA eğrisinde geniş bir ekzoterm ortaya çıkmıştır. TG eğrisindeki ilk iki bölge D yöntemi ile üretilen örneklerle kıyasla daha net gözlenmiştir. Bu durumun solların üretiminde kullanılan malzemelere dolayısı ile su içeriklerine bağlı olduğu düşünülmüştür. TG eğrisindeki ilk bölgenin 30-127°C aralığında %10.9 ve ikinci bölgenin ise 127-301°C aralığında %3.1'lik kütle kayıplarına karşılık geldiği belirlenmiştir.



Şekil 3.6.4.1.1 V_2O_5 Sol D için TG-DTA eğrisi.

TG eğrisindeki üçüncü bölge ise 301-357°C aralığında, %2.6'lık kütle kaybı ile DTA eğrisinde 351°C'de merkezlenen küçük bir ekzotermik pike karşılık gelmiştir. Bu pikin sırasıyla organik türlerin yanmasına karşılık geldiği ve buradan sonra faz geçişinin başlayacağı düşünülmüştür. Bu bölgeden sonra TG eğrisinin son bölgesinde kütle değişimi sabit (<%0.1) olup faz geçişinin devamını temsil ettiği düşünülen ekzoterm ve yaklaşık 676°C'de malzemenin eridiğini gösteren endotermik bir pike rastlanmıştır.

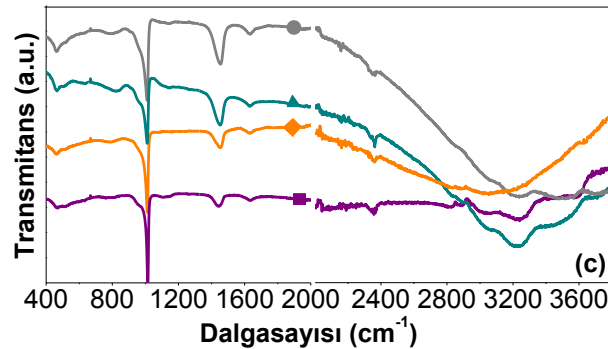
3.3.4.2 Kalınlık Ölçümleri

Mekanik profilometre ile film kalınlıkları (nm), artan tavlama sıcaklığı ile düşüş göstererek; Corning, SLG ve ITO taşıyıcılar üzerine sırasıyla, "125-46", "104-73" ve "166-110" aralığında bulunmuştur. D solü kullanılarak üretilen filmlerin XRD ve AFM ölçümleri verilmemiştir. Bununla beraber daha önce yaptığımız çalışmalarda aynı sol ve benzer

soller kullanılarak elde edilen filmlerin A solüne benzer şekilde (001) yönelimi gösterdiği belirlenmiştir. Ek olarak farklı su oranları içeren soller kullanılarak filmler üretilmiş ve incelenmiştir [346-348].

3.3.4.3 FTIR Analizleri

FTIR spektrumlarından belirlenen pikler karşı geldikleri olası durumlar ile Çizelge 3.3.3.3.1'de ve ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin FTIR ölçümleri Şekil 3.3.3.4.1'de verilmiştir. FTIR spektrumları incelendiğinde, $461-510\text{cm}^{-1}$ aralığında simetrik ve asimetrik V-O-V gerilmeleri, V-O₂ bağına ait gerilmeler ve üçlü koordine V₃-O_c gerilmeleri belirlenmiştir. $670-781\text{cm}^{-1}$ bölgesinde V-O köprüleri ile ilişkili V-O-V titreşim modlarına rastlanmıştır. Bu titreşimlerin, asimetrik V-O-V, V-O_c ve VO₄ tetrahedrasının bağ gerilmelerine karşılık geldikleri rapor edilmiştir. $833-837\text{cm}^{-1}$ bölgesinde ise asimetrik V-O_B-V gerilmeleri veya C-H titreşimlerine ait izler bulunmuştur. $988-1093\text{cm}^{-1}$ aralığında belirlenen soğurmaların V=O çift bağları ile ilgili oldukları rapor edilmiştir. Bu bölgedeki titreşimlerin VO₅ piramidinin bağ gerilmesi ya da en kısa V-O bağına ait gerilme modları olabileceği düşünülmektedir. Diğer yandan bu bölgenin özellikle amorf filmlerde terminal oksijen atomlarına ait çift bağ gerilmelerini temsil ettiği rapor edilmiştir.



Şekil 3.3.4.3.1 ITO taşıyıcılar üzerine V₂O₅ Sol D filmlerin FTIR analizleri.

Vanadyum pentoksit filmler için önemli olan bu pik (V=O⁵⁺) daha önce A ve D yöntemine benzer üretim teknikleri ile yapılan çalışmada sol içerisinde artan C sayısı oranına bağlı olarak düşük dalgasayısı bölgelerine kayma göstermiştir. Gerçekten de SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmler kıyaslandığında karbon oranı en düşük olan D solü ile üretilen filmlerde en yüksek değerde iken artan C miktarına bağlı olarak küçük bölgelere hafif de

olsa kaymıştır. Bu durum yüksek C sayısı dolayısıyla oluşan oksijen eksikliği ve V=O bağının yumuşamasına yorumlanmıştır [273].

Çizelge 3.3.4.3.1 V₂O₅ Sol D filmler için FTIR analizlerine karşılık olası durumlar.

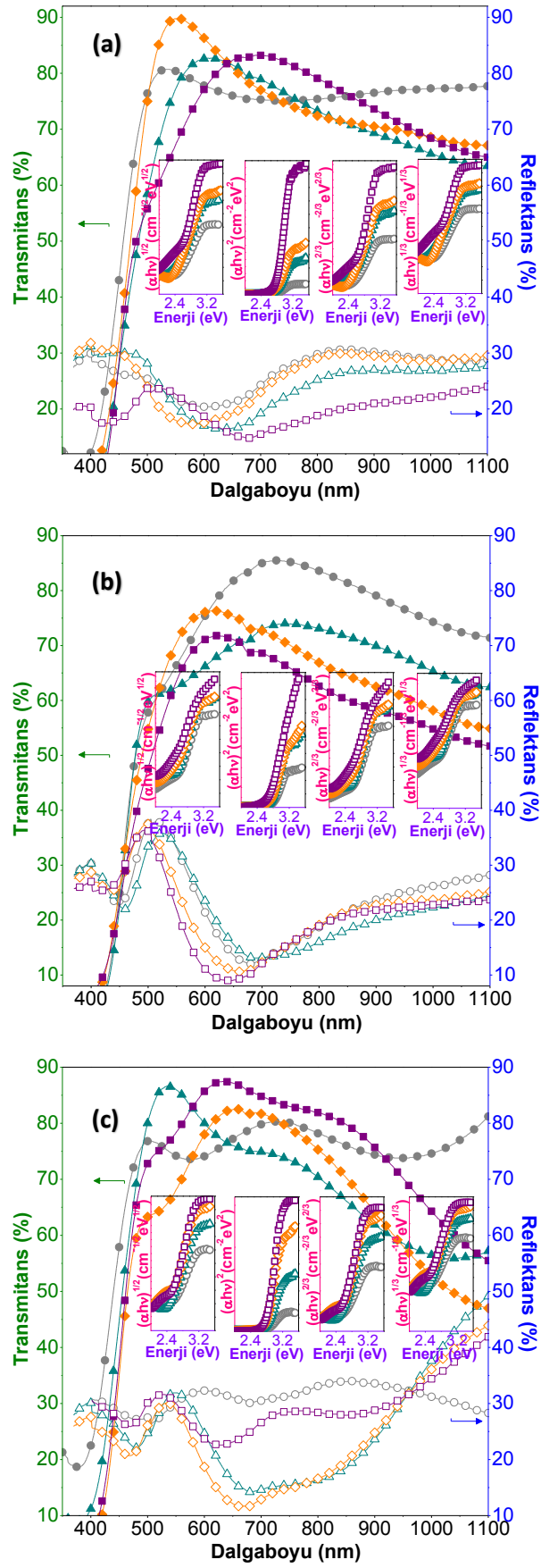
| SLG (cm ⁻¹) | Corning (cm ⁻¹) | ITO (cm ⁻¹) | titreşim modu / ilgili bağ |
|-------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---|
| 507-510 | 500 | 461-466 | $\nu(\text{V-O}_B\text{-V})^{[96, 289]}$, $\nu(\text{V}_3\text{-O}_C)^{[273]}$ |
| 755 | 747-756 | 670-672, 781-829 | $\delta_a(\text{V-O-V})$, $\delta_s(\text{V-O}_B\text{-V})^{[282, 284]}$ |
| 834-841 | 833-837 | - | $\delta_s(\text{V-O-V})^{[264, 288, 278, 293]}$, $\delta(\text{V-O}_2)^{[285]}$, $\delta(\text{V}_3\text{-O}_C)^{[291, 292, 299]}$ |
| 988 | 991-997 | - | $\delta_a(\text{V-O-V})^{[96, 286, 294, 291]}$, $\delta(\text{V-O}_C)^{[264]}$, $\delta_a(\text{V-O}_C\text{-V})^{[96, 286]}$, $\delta(\text{VO}_4)^{[264]}$ |
| 1071-1093 | - | 1012-1015, 1041-1045 | $\delta(\text{V=O})^{[69, 293, 295]}$, $\delta(\text{V}^{5+}=\text{O})^{[286]}$ |
| 1240-1253 | 1240-1247 | | $\delta(\text{C-N})$, C-H ^[278] |
| 1426-1433 | - | 1440-1451 | $\delta(\text{C=C})^{[278]}$ |
| 1620-1622 | - | 1629-1631 | $\delta(\text{OH-H})^{[282, 267, 287]}$ |
| 2037, 2161 | 2032, 2166, 2348 | 2012, 2158, 2357-2364 | $\delta(\text{N-H})^{[183, 289]}$, CO ₂ ^[183] |
| 2826 | 2828 | 2823, 2882 | $\delta(\text{C-H})^{[282]}$ |
| 3237-3250, 3585-3597 | 3038, 3242- 3258, 3591- 3594 | 3020, 3237- 3241, 3550, 3580 | $\nu(\text{O-H})$, $\delta(\text{OH})^{[95]}$ |

Spektrumlar incelendiğinde bu bölgenin düşük sıcaklıklarda daha belirgin soğurmalar gösterdiği görülmüştür. 1240-1253cm⁻¹'de görülen soğurmaların ise karbonlarla ilişkili olup, C-N veya C-H gerilmelerine ait oldukları düşünülmektedir. 1426-1451cm⁻¹ aralığında, düşük sıcaklıklarda daha baskın olarak bulunan, OH ve C=C gerilme titreşimlerine rastlanmıştır. 1620-1631cm⁻¹ aralığında tavlama sıcaklığı ile yok olan, su ile ilişkili OH-H gerilme titreşimleri bulunmuştur. Sonrasında çok net olmamakla birlikte, 2037-2348cm⁻¹ aralığında ise fiziksel olarak soğurulmuş CO, CO₂ veya N-H gerilme titreşimlerine ait olduğu rapor edilen izler belirlenmiştir. 2823-2882cm⁻¹ bölgesinde ise C-H gerilme ve bükülme modları olduğu görülmüştür. Son olarak da 3020-3597cm⁻¹ aralığında, O-H titreşimleri, H'e bağlı su moleküllerinin OH gerilme titreşimleri veya serbest hidroksil gruplarının gerilmelerine ait olduğu düşünülen soğurmalar belirlenmiştir. Filmlerdeki su miktarı ile ilişkili olduğu düşünülen bu bölgelerin artan tavlama sıcaklığı ile şiddetinin azaldığı görülmüştür. Katkısız A ve C solü ile üretilen filmlerle kıyaslandığında FTIR analizleri benzer sonuçlar vermiştir. Fakat 400cm⁻¹ bölgesinde soğurmalar net görülememiştir. Bununla beraber simetrik ve asimetrik V-O-

V gerilme titreşimlerini işaret eden $500-800\text{cm}^{-1}$ aralığı ile V=O çift bağlarının var olduğu 1000cm^{-1} civarlarında çok daha belirgin şekilde pikler ortaya çıkmıştır.

3.3.4.4 UV-Vis Spektrofotometri Analizleri

Filmlerin transmitans, reflektans ve Tauc eğrileri Şekil 3.3.4.4.1'de gösterilmiştir. D solü kullanılarak üretilen filmler görünür bölgede, %60-85 aralığında geçirgenlik göstermiştir. Transmitans ve reflektans spektrumları tavlama sıcaklığı ile değişim göstermiştir. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde genel olarak artan tavlama sıcaklığı ile geçirgenlik düşmüştür. Fakat ITO taşıyıcılar üzerinde daha farklı bir etki gözlenmiştir. Kurutma sıcaklığı sonrası 150°C 'de tavlanan filmlerin geçirgenlikleri bölgesel olarak düşmüş ve 250°C 'de yükselmeye başlamıştır. 350°C olduğunda geçirgenliğin yükseldiği ve desenin değiştiği belirlenmiştir. Bu değişim özellikle Corning ve ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde görülmüştür. Bu filmlerde soğurma kenarı öncesi $500-550\text{nm}$ civarında geçirgenlik spektrumlarında bir tepe ortaya çıkmıştır. Diğer yandan, çok net bir davranış göstermese de reflektansın artan tavlama sıcaklığı ile yükseldiği belirlenmiştir. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin $350-410\text{nm}$ civarında keskin bir soğurma kenarına sahip oldukları ve artan tavlama sıcaklığı ile hafif de olsa 350°C 'de tavlama işlemine kadar soğurma kenarlarının daha kısa dalgaboylarına kaydığı belirlenmiştir. 350°C 'de tavlanan filmlerin soğurma kenarları tekrar uzun dalgaboylarına kaymıştır. Corning cam taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin de benzer davranış gösterdiği, soğurma kenarlarının birbirine daha yakın ve 410nm civarında keskin bir yapıya sahip olduğu bununla beraber 350°C 'de çok daha belirgin bir kızıla kayma gösterdiği belirlenmiştir. Filmlerin optik bant aralıkları Tauc eğrilerinden hesaplanmıştır. Bu yöntemle elde edilen optik bant aralıkları Çizelge 3.3.4.4.1'de verilmiştir. Corning taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için; “2.31-2.26”, “2.80-2.75”, “2.49-2.41” ve “2.12-2.01” aralığında bulunmuştur. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için; “2.37-2.12”, “2.81-2.69”, “2.44-2.31” ve “2.13-1.82” aralığında bulunmuştur.



Şekil 3.3.4.4.1 (a) Corning (b) SLG (c) ITO taşıyıcılar üzerine V_2O_5 D filmlerin transmittans ve reflektans spektrumları içerisinde Tauc eğrileri.

Çizelge 3.3.4.4.1 V₂O₅ Sol D filmlerin optik bant aralıkları.

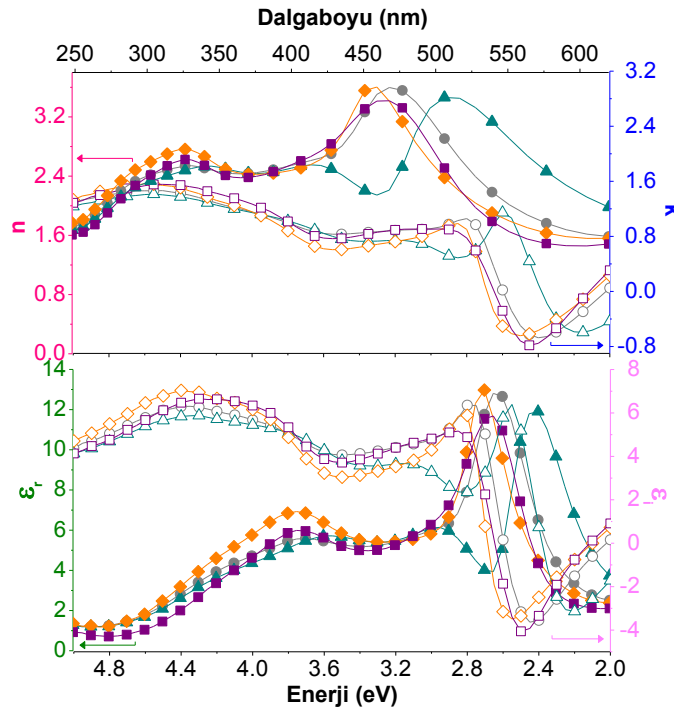
| V ₂ O ₅ D Film | | E _g (eV) | | | |
|--------------------------------------|-------|---------------------|---------------|--------------|----------------|
| Taşıyıcı | T(°C) | indirekt izinli | direkt izinli | direkt yasak | indirekt yasak |
| Adi Cam (SLG) | 65 | 2.37 | 2.81 | 2.44 | 2.13 |
| | 150 | 2.35 | 2.78 | 2.41 | 2.12 |
| | 250 | 2.24 | 2.74 | 2.40 | 1.98 |
| | 350 | 2.12 | 2.69 | 2.31 | 1.82 |
| Corning Cam | 65 | 2.31 | 2.80 | 2.49 | 2.05 |
| | 150 | 2.26 | 2.78 | 2.47 | 2.04 |
| | 250 | 2.26 | 2.75 | 2.41 | 2.01 |
| | 350 | 2.31 | 2.79 | 2.48 | 2.12 |
| ITO Cam | 65 | 2.33 | 2.82 | 2.51 | 2.09 |
| | 150 | 2.32 | 2.81 | 2.50 | 2.07 |
| | 250 | 2.37 | 2.79 | 2.49 | 2.15 |
| | 350 | 2.36 | 2.79 | 2.50 | 2.15 |

ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için; “2.37-2.32”, “2.82-2.79”, “2.51-2.49” ve “2.15-2.07” aralığında bulunmuştur. Taşıyıcılar üzerinde sıcaklığın etkisi farklı şekillerde ortaya çıkmıştır. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin bant aralıkları düzgün bir şekilde artan tavlama sıcaklığı ile azalmıştır. Corning ve ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde ise yine tavlama sıcaklığı ile azalıp 350°C’de hafif bir yükselme göstermiş ya da sabit kalmıştır. Diğer yandan, genel olarak bant aralığı değerleri katkısız A solüne ve C solüne kıyasla daha yüksek değerler göstermiştir. İçerisinde A ve D solünün benzer prekürsörleri de olan farklı sollar kullanılarak sol jel yöntemi ile üretilen V₂O₅ filmler ile bir çalışmada benzer sonuçlar rapor edilmiştir. Farklı karbon içeriklerinin olduğu sollerden “inorganik” olarak adlandırılan D solü ve “organik” olarak adlandırılan A solü için direkt yasak bant aralıkları kıyaslandığında inorganik sol ile üretilen filmlerin daha yüksek değerler sergilediği rapor edilmiştir [273]. Genellikle V₂O₅’de iletim bandının vanadyumun 3d bantları ve değerlik bandının da oksijenin 2p bantları ile oluştuğu ve direkt yasak geçişin olduğu fakat stokiyometrik olmayan filmlerde, bir boşluğa (vacancy) bitişik olan vanadyumun boş 3d yörüngelerinin fazlalık elektronların yerleşmesine izin verebildikleri bilinmektedir. Bu durumun da bant aralığı içinde yerleşmiş düzeylerin oluşumuna yol açacağı ve bant aralığını düşüreceği düşünülmektedir [304-344]. Dolayısıyla bahsi geçen çalışmada inorganik olarak adlandırılan yöntemle filmlerin bant aralıklarının daha yüksek bulunması

stokiyometriden daha az saptıklarına yorumlanmıştır. Benzer durum bizim çalışmamızda da görülmüştür. A ve D tabanlı yaptığımız bir çalışmada inorganik tabanlı filmlerin daha yüksek bant aralıklarına sahip oldukları görülmüştür [345].

3.3.4.5 Elipsometri Analizleri

SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin elipsometri ölçümleri, 2-5eV aralığında, 55° geliş açısı ile alınmıştır. Şekil 3.3.4.5.1'de “n”, “k” ve “ε (reel ve imajiner)” değerlerinin dalgaboyu ve enerji ile değişim grafikleri gösterilmiştir. Filmlerin 550nm’de kırma indisi ve sönüm katsayısı değerleri Çizelge 3.3.4.5.1’de verilmiştir. Filmlerin kırma indisi ve sönüm katsayıları incelendiğinde B ve C solünün aksine A solünde olduğu gibi sıcaklıkla farklılaşan eğriler görülmüştür. Mor ötesi bölgede biraz daha benzer değerler sergilense filmlerin değişim eğrileri oldukça karmaşık bulunmuştur.



Şekil 3.3.4.5.1 V₂O₅ Sol D filmlerin elipsometri ölçümleri.

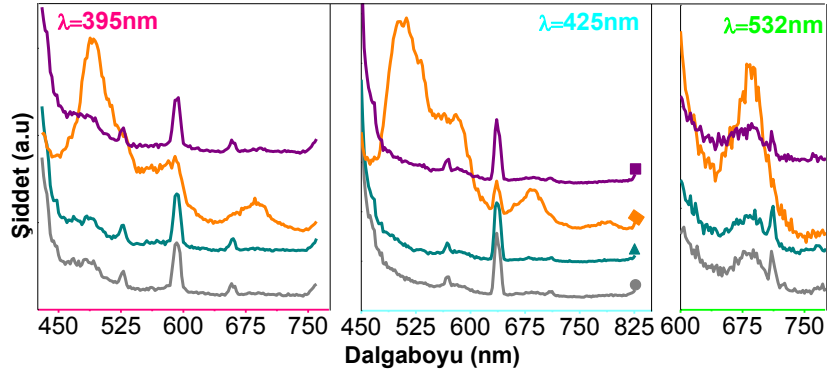
Çizelge 3.3.4.5.1 V₂O₅ Sol D filmlerin 550nm’de n, k ve ε değerleri..

| T(°C) | 65 | 150 | 250 | 350 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|
| n | 2.01 | 2.90 | 1.79 | 1.65 |
| k | -0.50 | -0.53 | -0.32 | -0.39 |
| ε _r | 3.80 | 8.17 | 3.12 | 2.56 |
| ε _i | -2.02 | -3.06 | -1.15 | -1.30 |

150°C'de tavlanan filmler hariç tüm filmlerin mor ötesi bölgeden görünür bölgeye kırma indisi değerlerinde artış olduğu ve 450nm civarında bir tepeden geçerek azalma eğilimi gösterdikleri belirlenmiştir. 150°C'de tavlanan filmler ise daha 450nm civarında bir minimumdan geçip diğer filmlere kıyasla daha ileri dalga boylarında yaklaşık 500nm civarında bir tepeden geçerek azalma sergilemiştir. 550nm'de kırma indisi, sönüm katsayısı ve Dielektrik fonksiyonu değerleri incelendiğinde kurutma sıcaklığından sonra 150°C'de tavlanan filmlerin maksimum değerlere ulaştığı ve bu noktadan sonra tavlama sıcaklığı ile değerlerin giderek azaldığı belirlenmiştir. Spektrumlara bakıldığında benzer olarak dielektrik fonksiyonunun spektrumlarında 2.8-2.4eV civarında güçlü ve 3.8eV civarlarında daha yayvan olmak üzere tepeler belirlenmiştir. Bu yapıların tavlama sıcaklığı ile merkezlerinin oldukça değiştiği ve 150°C'de tavlanan filmlerin 3.0eV yakınlarında bir tepeden daha geçtiği belirlenmiştir. Diğer yandan tüm değerler A ve C sollarına kıyasla daha yüksek mertebelerde bulunmuştur.

3.3.4.6 Fotolüminesans Analizleri

SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin UV-Vis bölgede fotolüminesans ölçümleri; 395nm, 425nm ve 532nm dalga boylarında Şekil 3.3.4.6.1'de verilmiştir. Şekil 3.3.4.6.1'de görüldüğü gibi 395nm (3.14eV) uyarım altında diğer sollar ile üretilen filmlerde ortaya çıkan 450nm civarındaki pik görülmezken bu bölgenin öncesinde diğer tüm filmlerde de ortaya çıkan omuz yine görülmüştür. Spektrumlara genel olarak bakıldığında 250°C'de tavlanan filmlerde çok farklı bir yapı gözlenmiştir. Ardından 467-484nm (2.66-2.56eV) aralığında geniş ve 528nm (2.35eV) civarında net pikler bulunurken, tavlama sıcaklığı 250°C olan filmlerde 490nm (2.53eV) civarında büyük bir pik belirmiştir. 590-592nm (2.10-2.09eV) civarında ise oldukça belirgin pikler ortaya çıkmıştır. Bu bölgeden sonra, 659nm (1.88eV) civarında ve 250°C'de tavlanan filmler için hemen yanında 688nm (1.80eV) civarında pikler belirmiştir. 425nm (2.92eV) uyarıma karşılık, 450nm (2.76eV) civarında omuzu görülen şiddetli bir pik ve 250°C'de tavlanan filmler için 506nm (2.45eV) civarında geniş bir pik bulunmuştur. Bu bölgeden sonra tüm filmler için 568-569nm (2.18eV) bölgelerinde küçük ama belirgin pikler ortaya çıkmıştır. Ardından 635-637nm (1.95eV)'de, tavlama sıcaklığı ile yüksek dalga boylarına kayan şiddetli pikler gözlemlenmiştir.

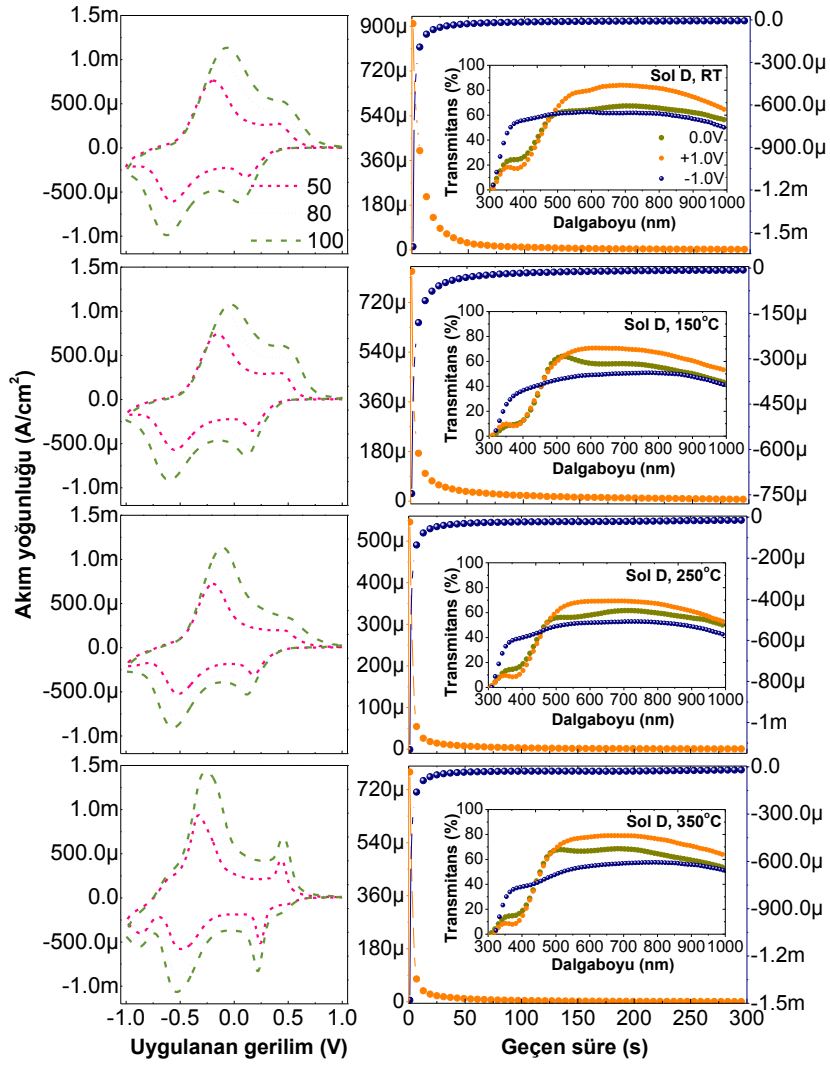


Şekil 3.3.4.6.1 V₂O₅ Sol D filmlerin fotolüminesans ölçümleri.

685nm (1.81eV) civarında ise özellikle 250°C’de tavlanan filmlerde net olarak görülen geniş ve 710nm (1.75eV) civarında oldukça belirsiz küçük pikler bulunmuştur. Son olarak yine sadece 250°C’de tavlanan filmlerde 791nm (1.57eV) civarında bir tepe belirmiştir. 532nm (2.33eV)’de uyarımda ise diğer deneylerde, 600nm yakınlarında görülen pikin omuzu ortaya çıkmıştır. Sonrasında daha önceki iki uyarımda çok net belirmese de ortaya çıkan, 682nm (1.82eV)’deki pikler ve hemen yakınında 710nm (1.75eV) civarında keskin pikler gözlemlenmiştir. Son olarak da 768nm (1.61eV) civarında küçük bir etki belirlenmiştir.

3.3.4.7 Elektrokimyasal Ölçümler

ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin ÇV ve CA eğrileri Şekil 3.3.4.7.1’de ve çevrimsel voltametri eğrilerinden elde edilen yük yoğunlukları, akım yoğunlukları ve pik voltajları da Çizelge 3.3.4.7.1’de verilmiştir. Şekil 3.3.4.7.1’de görüldüğü gibi D solü ile üretilen tüm filmler de, A ve C solü ile benzer şekilde tipik nanokristal yapıdaki V₂O₅ filmlere ait iki anodik ve katodik tepe içeren voltamogramlar sergilemişlerdir. En belirginini 350°C’de tavlanan filmler olmak üzere özellikle katodik pikler A ve C sollarına kıyasla çok daha net kendini göstermiştir. D solü ile üretilen filmler diğer sollere kıyasla daha ince olmalarına rağmen aynı şekilde multielektrokromizm olayı gözlenmiştir. Aynı prekürsörler fakat daha düşük dirençli ITO kaplı cam taşıyıcılar kullanılarak yaptığımız benzer bir çalışmada D solüne benzer sol ile üretilen filmlerde piklerin çok daha belirgin olduğu bununla beraber akım ve yük değerlerinin A solüne benzer sol ile üretilen filmlerden daha düşük olduğu belirlenmiştir [345].



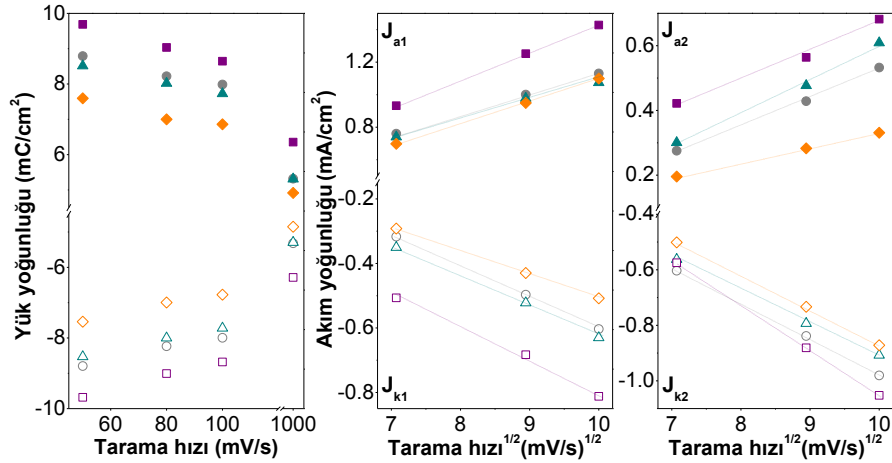
Şekil 3.3.4.7.1 V_2O_5 Sol D filmlerin çevrimsel voltametri ve kronoamperometri eğrileri ile eş zamanlı geçirgenlik ölçümleri.

ITO taşıyıcının iletkenliğinin yük ve akım değerlerini çok etkilediği görülmüştür. Fakat film kalınlığının da daha yüksek olduğu bu nedenle filmlerin daha yoğun ve kristallik derecelerinin daha düşük olduğu düşünülmüştür. D solü ile üretilen filmler üzerinde tavlamanın etkisine bakıldığında, kurutma sıcaklığı sonrasında $150^\circ C$ 'de ikinci anodik pikin daha yükselip belirginleştiği, $250^\circ C$ 'de ise daha pozitif bölgeye kayarken belirginliğinin azaldığı görülmüştür. $350^\circ C$ 'de ise hem katodik hem de anodik pikler çok net bir şekilde ayrılıp belirmiştir. Bununla beraber daha önce A ve C sollarında $350^\circ C$ 'de ortaya çıkmaya başlayan üçüncü bir pikin varlığı burada da kendini göstermiştir. Bu nedenle güvenli voltaj penceresinin biraz daha düşük aralıkta olduğu düşünülmüştür. ÇV deneylerinden, tarama hızına bağlı yük yoğunluğu ve akım yoğunluğu grafikleri Şekil 3.3.4.7.2'de ve benzer şekilde hesaplanan Li difüzyon katsayıları da Çizelge 3.3.4.7.1'de

verilmiştir. Çizelge 3.3.4.7.1 ve Şekil 3.3.4.7.2'den görüldüğü gibi kurutma sıcaklığı sonrası 350°C'e kadar filmlerin yük ve akım değerleri düzgün bir şekilde azalmıştır. 350°C'de ise büyük bir artış göstererek maksimum değerlere ulaşmıştır. Diğer yandan tüm filmlerde akım yoğunlukları artan tarama hızı ile yükselmiştir. Ayrıca tarama hızının karekökü ile akım yoğunlukları lineer sayılabilecek bir ilişki göstermiştir. Ayrıca katodik voltaj pikleri arası mesafeleri sadece kurutulan, 150°C, 250°C ve 350°C'de tavlanan filmler için ortalama olarak sırasıyla; 0.672, 0.709, 0.682 ve 0.728V olarak belirlenmiştir. Bu değerler A ve C sollarına kıyasla daha büyük bulunmuştur. Diğer yandan tüm filmlerde artan tarama hızı ile katodik pikler daha düşük, anodik pikler daha yüksek potansiyellere kayma göstermiştir. Çizelge 3.3.4.7.1'de pik voltajları arasındaki farkların ($V_{a1}-V_{k2}$ ile $V_{a2}-V_{k1}$) farklı tarama hızları altında değişim miktarları, stokiyometriden sapmayı anlamak için incelenmiştir. A solündeki sonuçlara benzer olarak, en az değişim (stokiyometriden en az sapma) 350°C için bulunmuştur. En büyük değişim ise 250°C'de tavlanan filmlerde görülmüştür. Çizelge 3.3.4.7.1'de görüldüğü gibi D solü için tüm filmlerde, giren ve çıkan yük miktarları oranı mükemmel bir şekilde 1 olarak bulunmuştur. Bu simetri katodik ve anodik akım yoğunluklarında da kendini göstermiştir.

Çizelge 3.3.4.7.1 V₂O₅ Sol D filmlerin iyon giriş/çıkışına bağlı parametreleri.

| V ₂ O ₅ Sol D | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------------|-------------------------|----------------|-----------------|--------------------------------|------------------|-----------------|-----------------|------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------|-----------------|--|------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------|
| Sol D | Q (mC/cm ²) | | | V (mV) | | | | | | J (mA/cm ²) | | | D _{Li} 10 ⁻¹³ (cm ² /s) | | | | | | | | |
| | s(mV/s) | Q _a | -Q _k | Q _a :Q _k | -V _{a1} | V _{a2} | V _{k1} | -V _{k2} | V _{a1} -V _{k2} | V _{a2} -V _{k1} | J _{a1} | J _{a2} | -J _{k1} | -J _{k2} | J _{a1} -J _{k2} | J _{a2} -J _{k1} | D _{a1} | D _{a2} | D _{k1} | D _{k2} | |
| 50 | 80 | 100 | 8.80 | 8.79 | 1.00 | 205.6 | 388.7 | 133.6 | 552.8 | 347.2 | 522.3 | 0.76 | 0.28 | 0.32 | 0.60 | 1.36 | 0.04 | 1.72 | 0.32 | 0.42 | 1.22 |
| | | | 8.23 | 8.22 | 1.00 | 121.6 | 424.7 | 89.6 | 584.8 | 463.2 | 514.3 | 1.00 | 0.43 | 0.50 | 0.84 | 1.84 | 0.07 | 1.60 | 0.41 | 0.47 | 0.83 |
| | | | 8.00 | 7.99 | 1.00 | 7.95 | 438.7 | 55.5 | 600.8 | 592.9 | 494.2 | 1.13 | 0.53 | 0.60 | 0.98 | 2.11 | 0.07 | 1.56 | 0.14 | 0.58 | 1.32 |
| 50 | 80 | 100 | 8.53 | 8.51 | 1.00 | 159.6 | 422.7 | 179.6 | 526.8 | 367.2 | 602.3 | 0.74 | 0.30 | 0.35 | 0.56 | 1.30 | 0.05 | 1.60 | 0.41 | 0.47 | 1.06 |
| | | | 8.00 | 8.02 | 1.00 | 87.5 | 442.7 | 151.6 | 560.8 | 473.3 | 594.3 | 0.98 | 0.48 | 0.52 | 0.79 | 1.77 | 0.04 | 1.60 | 0.41 | 0.47 | 1.06 |
| | | | 7.72 | 7.73 | 1.00 | 37.5 | 458.7 | 127.6 | 580.8 | 543.3 | 586.3 | 1.07 | 0.61 | 0.63 | 0.91 | 1.98 | 0.02 | 1.60 | 0.41 | 0.47 | 1.06 |
| 50 | 80 | 100 | 7.54 | 7.59 | 1.01 | 205.6 | 446.7 | 197.6 | 492.8 | 287.2 | 644.3 | 0.70 | 0.20 | 0.29 | 0.50 | 1.20 | 0.09 | 1.60 | 0.41 | 0.32 | 0.93 |
| | | | 7.00 | 7.00 | 1.00 | 143.6 | 476.7 | 149.6 | 530.8 | 387.2 | 626.3 | 0.95 | 0.28 | 0.43 | 0.73 | 1.68 | 0.15 | 1.60 | 0.41 | 0.32 | 0.93 |
| | | | 6.78 | 6.86 | 1.01 | 113.6 | 506.8 | 131.6 | 544.8 | 431.2 | 638.4 | 1.10 | 0.33 | 0.51 | 0.87 | 1.36 | 0.04 | 1.60 | 0.41 | 0.32 | 0.93 |
| 50 | 80 | 100 | 9.68 | 9.69 | 1.00 | 337.7 | 426.7 | 247.6 | 472.7 | 135.0 | 674.3 | 0.93 | 0.42 | 0.51 | 0.58 | 1.84 | 0.07 | 1.60 | 0.41 | 0.32 | 0.93 |
| | | | 8.80 | 8.79 | 1.00 | 299.7 | 442.7 | 233.6 | 496.8 | 197.1 | 676.3 | 1.25 | 0.56 | 0.68 | 0.88 | 2.11 | 0.07 | 1.60 | 0.41 | 0.32 | 0.93 |
| | | | 8.23 | 8.22 | 1.00 | 267.6 | 454.7 | 225.6 | 506.8 | 239.2 | 680.3 | 1.43 | 0.68 | 0.80 | 1.05 | 1.30 | 0.05 | 1.60 | 0.41 | 0.32 | 0.93 |
| 50 | 80 | 100 | 8.23 | 8.22 | 1.00 | 267.6 | 454.7 | 225.6 | 506.8 | 239.2 | 680.3 | 1.43 | 0.68 | 0.80 | 1.05 | 1.30 | 0.05 | 1.60 | 0.41 | 0.32 | 0.93 |



Şekil 3.3.4.7.2 V₂O₅ Sol D filmlerin tarama hızına bağlı yük ve akım yoğunluğu grafikleri.

Filmlerin yaşlandırma deneyleri de Şekil 3.3.4.7.2’de görüldüğü gibi birbirlerine çok benzer hızlarda yaşlanma sergilemiş ve en hızlı degradizasyona uğrayan filmler 150°C’de tavlanan filmler olarak belirlenmiştir. Bunun yanı sıra Li difüzyon katsayıları diğer filmlere göre düşük, 10⁻¹³-10⁻¹⁴cm²/s mertebesinde bulunmuştur. En yüksek değerler 350°C’de tavlanan filmlerde bulunmuştur. Filmlerin kronoamperometri eğrileri ve eş zamanlı optik geçirgenlik ölçümleri, Şekil 3.3.4.7.1’de, kronoamperometri deneylerinden elde edilen renklenme süreleri, bu sürede içeri giren/çıkan yük miktarları ve 550nm’de geçirgenlik değişimleri Çizelge 3.3.4.7.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.3.4.7.2 V₂O₅ Sol D filmlerin elektrokromik parametreleri.

| T(°C) | t(s) | | Q (mC/cm ²) | | 550nm’de (%) T | | | | | 660nm’de (%) | |
|-------|-------------------|-------------------|-------------------------|-----------------|--------------------|-------------------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | t _{sarı} | t _{mavi} | Q _a | -Q _k | T _{yeşil} | T _{mavi} | T _{sarı} | ΔT _a | ΔT _k | ΔT _a | ΔT _k |
| 65 | 52.8 | 34.4 | 9.13 | 6.64 | 63.4 | 61.9 | 77.7 | 14.3 | 1.5 | 17.0 | 5.0 |
| 150 | 42.1 | 40.1 | 5.33 | 5.20 | 61.8 | 47.7 | 68.2 | 6.4 | 14.1 | 12.5 | 8.0 |
| 250 | 25.4 | 30.7 | 5.14 | 6.08 | 56.2 | 51.1 | 67.5 | 11.3 | 5.1 | 8.6 | 8.3 |
| 350 | 21.5 | 25.8 | 3.62 | 7.56 | 66.9 | 52.4 | 76.1 | 9.2 | 14.5 | 10.8 | 12.2 |

Anodik ve katodik renklenme süreleri diğer filmlere kıyasla birbirlerine daha benzer değerlerde bulunmuştur. Diğer yandan en kısa renklenme süreleri difüzyon katsayıları ile tutarlı olacak şekilde, 350°C’de tavlanan filmlerde görülmüştür. A solü ile kıyaslandığında difüzyon katsayılarında olduğu gibi renklenme sürelerinin iyileştiği başka bir deyişle sürelerin kısaldığı belirlenmiştir. 550nm’de filmlerin başlangıçta bulunduğu “yeşilimsi sarı” renge kıyasla anodik renklenme sonucu oluşan “sarı” ve katodik

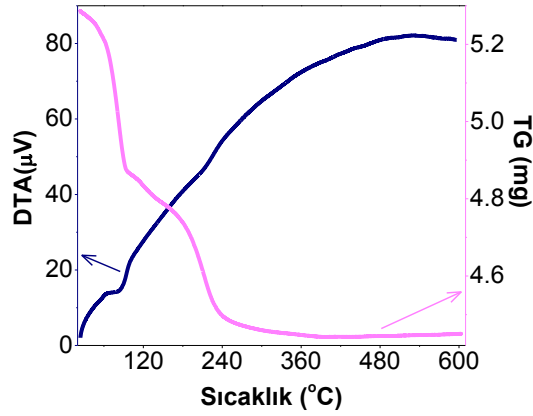
renklenme sonucu oluşan “mavi” durumlarında % optik geçirgenlik farkları A solüne kıyasla daha düşük bulunmuştur. Bunun daha düşük olan film kalınlığından kaynaklandığı düşünülmüştür. Bununla beraber asıl önemli olan etki soğurma kenarlarındaki değişim olarak görülmüştür. A solüne benzer şekilde tüm filmlerde Li interkalasyonu (katodik renklenme) ile mavi duruma geçtiklerinde soğurma kenarı maviye kayma göstermiş, başka bir deyişle bant aralığı genişlemiştir. Ek olarak bu kayma daha düşük dalgalılarına doğru olmuştur. Bu durum D solü ile üretilen filmlerin daha önce optik ölçümlerle belirlendiği gibi daha yüksek bant aralıklarına sahip olduklarını bir kez daha göstermiştir. Daha önce de bahsedildiği gibi bu durum hem bizim çalışmamız da hem de literatür de rapor edilmiştir. Filmlerin üretiminde kullanılan solların karbon içerikleri ile filmlerde oluşabilecek O eksiklikleri gibi kusurlar ve stokiyometriden sapmalar olabileceği düşünülmüştür. Beklenildiği üzere stokiyometriden sapmalar bant aralığında düşüşe ve yük depolama kapasitesinde artışa işaret etmiştir.

3.4 WO₃ Filmlerin Analiz Sonuçları

3.4.1 Sol A

3.4.1.1 TG-DTA Analizleri

TG-DTA ölçümleri 20-610°C aralığında statik hava ortamında, seramik potalar kullanılarak 5°C/dk hızla yapılmıştır Şekil 3.4.1.1.1'de WO₃ Sol A (saf) toz örneklerinden elde edilen TG-DTA eğrisi verilmiştir. TG eğrisinde net bir şekilde en az üç farklı bölge belirlenmiştir. Buna karşılık DTA eğrisinde belirgin bir endotermik pik, belirsiz bir endotermik etki ve ardından geniş bir ekzoterm görülmüştür.



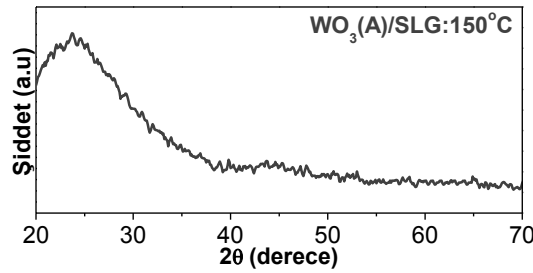
Şekil 3.4.1.1.1 WO₃ Sol A için TG-DTA eğrisi.

TG eğrisindeki ilk bölge 20-93°C aralığında %7.7'lik kütle kaybı ile DTA eğrisinde 76°C'de merkezlenen endotermik bir etkiye karşılık gelmiştir. Bu bölgenin fiziksel olarak soğurulmuş yani zayıf bağlı olan suyun yapıyı terk etmesine karşılık geldiği belirlenmiştir [120, 349]. TG eğrisindeki diğer bölge 93-176.8°C ile 176.8-244°C aralıklarında iki kısma da ayrılabilir gibi sırasıyla %2.5 ve %5.2'lik kütle kayıplarına karşılık gelmiştir. Bu bölgeye karşılık DTA eğrisinde net bir bölge olmasa da, ekzotermik geniş pikin başlangıcı görülmüştür. Bununla beraber 240°C civarlarında belirsiz endotermik bir etki görülmüştür. Bu bölgelerin yapıda bulunan kimyasal suyun ve diğer çözücülerin yapıyı terk etmesini gösterdiği düşünülmüştür [120, 350-353]. Bu kütle değişimleri su içerikleri ile ilgili olup farklı prekürsörlerle yapılan bir çalışmada su miktarı az olduğunda TG eğrisindeki bu adımların net olarak görülmediği rapor edilmiştir [354]. Ardından 244-373°C arası %1'lik küçük bir kütle kaybı ve DTA eğrisinde 345°C civarında belli belirsiz bir ekzotermik etki görülmüştür. Son bölgede ise DTA eğrisindeki büyük bir kısmı görünen

büyük ekzotermik pikin 533°C’de merkezlendiği bölgenin altında, yani 373-610°C arasında kütle kaybı (<%0.1) görülmediği belirlenmiştir. Bu bölgelerde kütle değişimleri yok denecek kadar az olduğundan amorf fazdan kristal faza geçiş başlangıçları olabileceği düşünülmüştür. Bu bölgenin ve sonrasının tungstenin oksijen kazanarak oksidasyon ile kristalleşmesine karşılık geleceği rapor edilmiştir [350, 352, 355]. Bununla beraber bir diğer çalışmada da bu ekzotermik piklerin hidrojen peroksitten kaynaklı perokso grupların dekompozisyonundan kaynaklandığı öne sürülmüş, kristalleşme adımına şüphe ile bakılmıştır [354].

3.4.1.2 XRD, AFM ve Kalınlık Ölçümleri

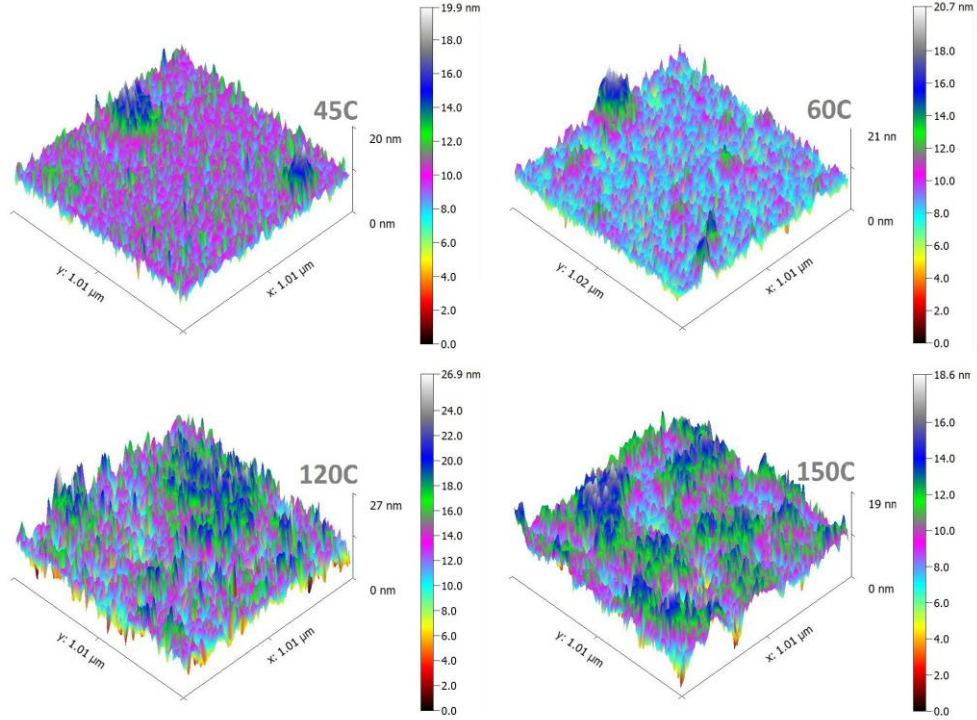
Mekanik profilometre ile film kalınlıkları (nm), artan tavlama sıcaklığı ile düşüş göstererek; Corning, SLG ve ITO taşıyıcılar üzerine sırasıyla, “440-290”, “280-108” ve “523-145” aralığında bulunmuştur. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen ve en yüksek sıcaklıkta tavlanan WO₃ Sol A tabanlı filme ait, 20-70° aralığında XRD analizleri Şekil 3.4.1.2.1’de verilmiştir.



Şekil 3.4.1.2.1 WO₃ Sol A filmlerin XRD analizleri.

Daha önce de bahsedildiği gibi stokiometrik formülü WO₃ gibi basit olsa da yapısı ve faz geçişleri oldukça karmaşık bir malzemedir. Kristal formda, ideal perovskit tipten kabul edilebilir oranda sapmalarla WO₆ oktohedralarının köşe paylaşımlarının oluşturduğu bir yapıdadır. Bu sapmalar W atomlarının O oktohedrasının karşılıklı dönmeleri ve anti-ferroelektrik yer değiştirmelerine karşılık gelmektedir. Perovskit benzeri bir yapı için sapmaların tip ve derecesi sıcaklık ve basınca oldukça bağımlı olarak bulunmuştur. Termal kararlığı sayesinde monoklinik, triklinik, tetragonal, ortorombik, kübik ve hegzagonal olmak üzere birçok yapıda bulunabilmektedir. Oda sıcaklığında (~17°) triklinik yapıda olup, yüksek sıcaklıklarda monoklinik (330°), ortorombik (740°) ve tetragonal yapılara dönüşmektedir [356-359]. A solü ile üretilen ve 150°’de tavlanan

filmler, 25° civarında geniş bir pikle amorf yapı sergilemiştir. 25° civarındaki geniş pikin olduğu bölge gerçekte monoklinik yapıda (002) [360] düzlemine karşılık gelse de yapı amorf olarak tanımlanmıştır [352, 354, 361]. Farklı yöntemler de olsa elde edilen desen amorf bir yapı olduğunu göstermiştir [362-364]. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin AFM görüntüleri Şekil 3.4.1.2.2’de verilmiştir.



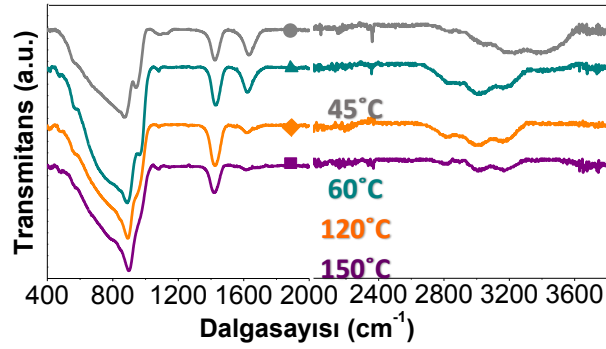
Şekil 3.4.1.2.2 WO₃ Sol A filmlerin AFM görüntüleri.

Yüzey pürüzlülükleri kurutma sıcaklığı ve 60°C’de tavlama için benzer değerler sergilemiştir. Sonrasında 120°C’de maksimum değerlere ulaşarak 150°C’de biraz düşüş göstermiştir.

3.4.1.3 FTIR Analizleri

FTIR spektrumlarından belirlenen pikler karşı geldikleri olası durumlar ile Çizelge 3.4.1.3.1’de ve ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin FTIR ölçümleri Şekil 3.4.1.3.1’de verilmiştir. WO₃ filmler için, “●”: 45°C, “▲”: 60°C, “◆”: 120°C ve “■”150°C’de tavllanmış filmleri temsil etmektedir. FTIR spektrumları incelendiğinde tungsten oksit filmlere ait olduğu bilinen modlar bulunmuştur. İlk olarak, 600cm⁻¹’nin altındaki modlar (415-578cm⁻¹) bölgesinde WO₃’e ait bükülme modları bulunmuştur.

560 cm^{-1} civarındaki modların asimetrik W-O-O titreşimlerine karşılık geldiğini rapor eden çalışmalar bulunmaktadır [379, 380]. Diğer yandan 530 cm^{-1} civarında $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ filmlere ait O örgüsü ile ilişkili güçlü bantlar bulunduğunu gösteren çalışmalar da bulunmaktadır [381, 382]. Bu bölgenin üzerinde 600-800 cm^{-1} aralığında ise W-O-W gerilme modlarına ait titreşimler bulunmuştur. 650 cm^{-1} civarındaki pikler karmaşık bir karaktere sahip olup W-O-W ve simetrik W-O-O titreşimlerine yorumlanmıştır [380, 383]. Bu bölge ardından 836-900 cm^{-1} aralığında tüm filmlerde net olarak beliren ve artan tavlama sıcaklığı ile belirginleşen pikler görülmüştür. Bu bölgenin W-O-W gruplarına ait W_3O_9 ve WO_3 titreşimlerine karşılık geldiği belirlenmiştir. 900 cm^{-1} 'in üzerinde 942-1120 cm^{-1} aralığındaki bölgenin özellikle tüm $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ filmlerde görülen W-O, W=O ve W-OH [384-386] titreşimleri bulunmuştur.



Şekil 3.4.1.3.1 ITO taşıyıcılar üzerine WO_3 Sol A filmlerin FTIR analizleri.

1235-1243 cm^{-1} civarlarında karbon ile ilgili olduğu düşünülen izlere rastlanmıştır. 1416-1482 cm^{-1} aralığında ise OH ve W-O titreşimleri ile OH gerilmelerine ait modlar bulunmuştur. 1608-1631 cm^{-1} aralığında ise H köprülerinin olduğu bölgede suyun varlığını temsil eden OH bükülme bantları görülmüştür. Su ile ilgili olan tüm soğurmaların artan tavlama sıcaklığı ile belirsizleşip hatta bazı filmler için yok olduğu belirlenmiştir. 2000-2370 cm^{-1} civarındaki çok belli olmayan izlerin ise CO, CO_2 ve N-H varlığı ile ilgili olabileceği düşünülmüştür. Son olarak 2800 cm^{-1} üzeri bölgede su içeriğine bağlı olarak OH gruplarının simetrik/asimetrik gerilme ve titreşimlerini içeren tavlama sıcaklığı ile düşen modlar belirlenmiştir.

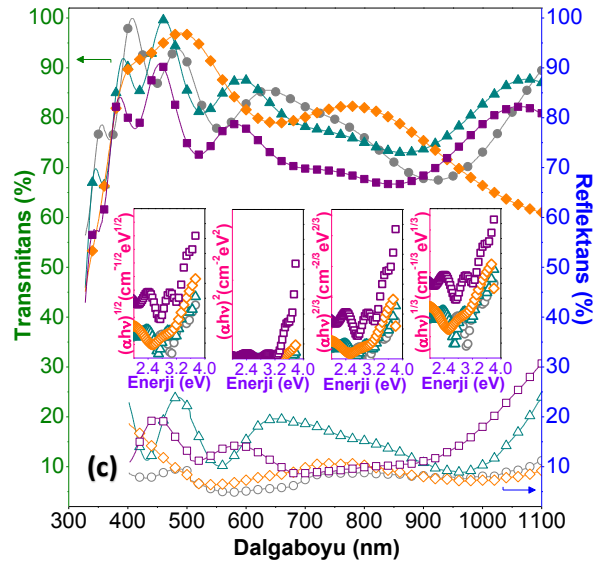
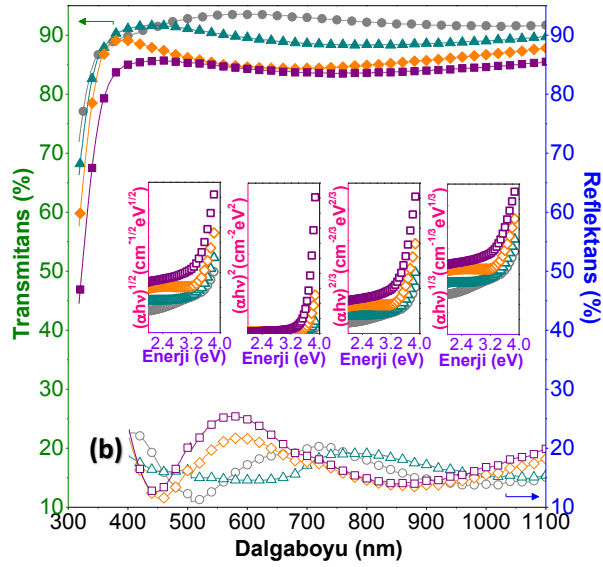
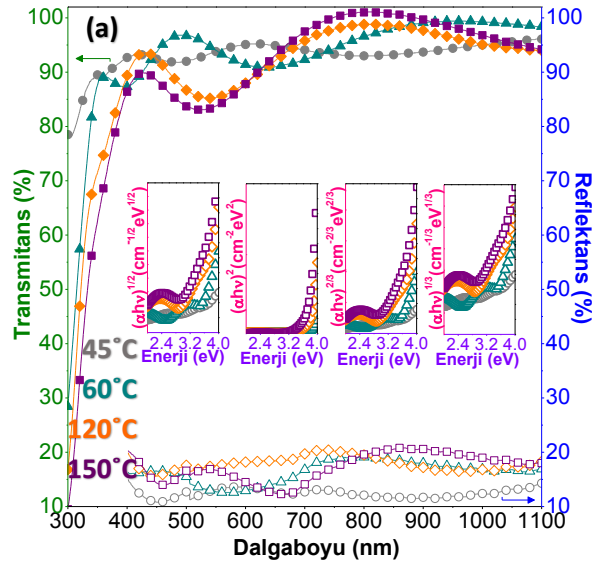
Çizelge 3.4.1.3.1 WO₃ Sol A filmler için FTIR analizlerine karşılık olası durumlar.

| SLG (cm ⁻¹) | Corning (cm ⁻¹) | ITO (cm ⁻¹) | titreşim modu / ilgili bağ |
|-------------------------|-----------------------------|-------------------------|--|
| 424 | - | 415-419 | $\delta(\text{W-O})^{[413-416, 422]}$ |
| 559 | 475-557 | 475-480 557-578 | |
| 633-641 | 600-624 | - | $\nu(\text{W-O-W})^{[418, 422, 368, 114]}$ |
| - | 726-728 | - | $\delta(\text{O-W-O})^{[114, 116, 117, 421, 424]}$ |
| 845-861 | 836-844 | 869-899 | $\text{W-O-O}, \nu(\text{W-O}), \nu(\text{W}_3\text{O}_9)^{[413]}$ |
| 948-966 | 965-983 | 942-962 | $\text{W-O}, \text{W=O}, \text{W-OH}^{[116, 117, 413, 417, 418, 421-424]}$ |
| 1050-1081 | 1118-1120 | 1080-1086 | |
| 1235-1243 | 1235-1242 | - | $\delta(\text{C-N}), \text{C-H}^{[278]}$ |
| 1423-1428 | 1416-1482 | 1421-1428 | $\nu\text{OH}, \delta\text{OH}, \nu\text{W-O}^{[413-420]}$ |
| 1616-1621 | 1608-1621 | 1614-1631 | $\delta(\text{OH-O}), \delta\text{OH}^{[413, 418, 421, 422]}$ |
| 2003 | - | 1992, 2053 | $\text{CO}^{[182]}$ |
| 2169 | 2158-2173 | 2155 | $\nu\text{OH}^{[413]}$ |
| 2366 | 2331-2366 | 2363-2368 | $\delta(\text{N-H})^{[183, 289]}, \text{CO}_2^{[183]}$ |
| 2814 | 2826-2842 | 2809-2828 | $\delta\text{OH}^{[422, 114, 424]}, \nu\text{OH}^{[413]}$ |
| 3040-3067 | 3029-3051 | 3020-3030 | |
| 3201-3242 | 3200-3204 | 3170-3196 | |
| 3451-3495 | 3451 | 3397 | $\delta_{a,s}(\text{OH})^{[413, 421-423]}$ |
| 3746 | 3773 | 3630, 3742 | |

3.4.1.4 UV-Vis Spektrofotometri Analizleri

Filmlerin optik transmittans ve reflektans ölçümleri 300-1100nm aralığında alınmıştır. Geçirgenlik dataları ve film kalınlıkları kullanılarak çizilen Tauc eğrileri Şekil 3.4.1.4.1'de transmittans ve reflektans spektrumları içerisinde gösterilmiştir. A solü kullanılarak üretilen filmler görünür bölgede, %70-90 aralığında geçirgenlik göstermiştir. Farklı taşıyıcılar üzerinde spektrumları sıcaklığa bağlı olarak farklılık sergilemiştir. Özellikle SLG taşıyıcılar üzerinde daha yüksek pürüzlülüğü simgeleyen daha düz bir desen ortaya çıkmıştır. Diğer yandan reflektans spektrumları da tavlama sıcaklığı ile değişim göstermiştir. Corning taşıyıcılar üzerine büyütülen filmler geniş saçaklar ile birlikte görünür bölgede %85'in üzerinde geçirgenlik göstermiştir. Soğurma kenarının ise kurutma sıcaklığı sonrasında artan tavlama sıcaklığı ile belirginleşerek daha yüksek dalgaboylarına kaydığı gözlenmiştir. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde ise geçirgenlik eğrilerinin daha düz karaktere sahip olduğu ve görünür bölgede geçirgenliğin %80'nin üzerinde olup artan tavlama sıcaklığı ile düzgün bir şekilde azalma gösterdiği belirlenmiştir. Soğurma kenarları da artan tavlama sıcaklığı ile benzer şekilde kızıla kayma sergilemiştir. ITO taşıyıcılar için geçirgenlik desenleri oldukça saçaklı olup görünür

bölgede %70-85 arasında değerler ortaya çıkmıştır. Bununla beraber soğurma kenarlarında net bir değişim gözlenememiştir. Filmlerin optik bant aralıkları Tauc eğrilerinden hesaplanmıştır. Bu yöntemle elde edilen optik bant aralıkları Çizelge 3.4.1.4.1'de verilmiştir. Farklı prekürsorler kullanılarak yapılan bir çalışmada 150°'de tavlanan filmlerde indirekt izinli geçiş için bant aralıkları 3.48eV civarında bulunmuştur. Artan tavlama sıcaklığı ile (300, 400°C) bant aralıklarında düşüş rapor edilmiştir [120]. Diğer yandan tavlama sıcaklığının etkisini incelendiğinde genel olarak bant aralıklarında artış ortaya çıkmıştır. Bu duruma benzer bir çalışmada 200, 300 ve 400°C'de tavlanan filmlerde indirekt izinli geçiş için bant aralıkları sırasıyla 3.10, 3.12 ve 3.27eV olarak rapor edilmiştir [364]. A solü ile üretilen filmler için bant aralıklarının kurutma sıcaklığı sonrası artan sıcaklıkla 60 ve 120°C'lerde artış gösterip, 150°C'de tekrar azaldığı gözlenmiştir. Corning taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için; "3.44-2.98", "3.96-3.68", "3.57-3.21" ve "3.17-2.64" aralığında bulunmuştur. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için; "3.20-3.14", "3.78-3.66", "3.36-3.28" ve "2.89-2.80" aralığında bulunmuştur. ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için; "3.36-2.86", "3.66-3.34", "3.46-2.99" ve "3.17-2.63" aralığında bulunmuştur. Bu değerler literatürle uyum içerisinde bulunmuştur. Amorf ve polikristal yapıdaki WO₃ filmler için indirekt bant aralıklarının genel olarak literatürde 3.2-3.6eV ve 2.5-2.8eV aralığında olduğu bilinmektedir [257, 369, 370]. Bunun yanı sıra direkt izinli bant aralıklarının ise her iki durum için de, 3.8-4.1eV civarında olduğu rapor edilmiştir [371].



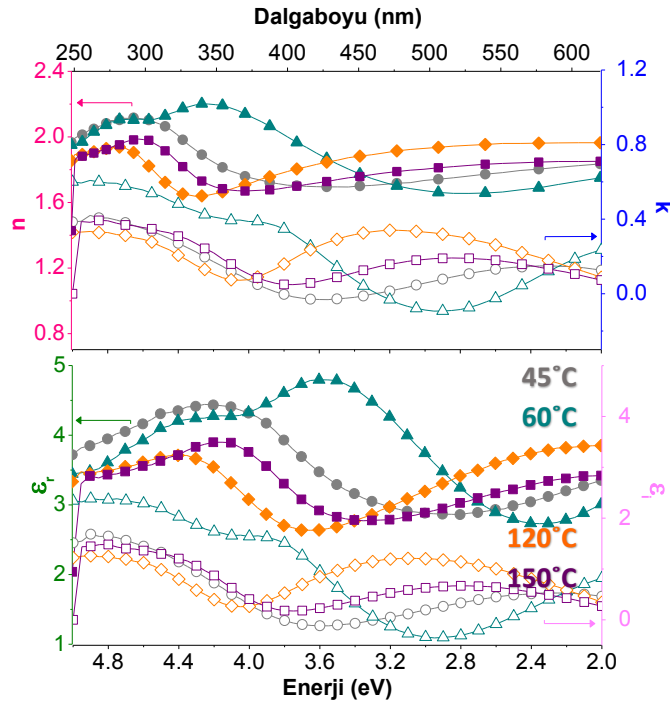
Şekil 3.4.1.4.1 (a) Corning (b) SLG (c) ITO taşıyıcılar üzerine WO₃ A filmlerin transmittans ve reflektans spektrumları içerisinde Tauc eğrileri.

Çizelge 3.4.1.4.1 WO₃ Sol A filmlerin optik bant aralıkları.

| WO ₃ A Film | | E _g (eV) | | | |
|------------------------|-------|---------------------|---------------|--------------|----------------|
| Taşıyıcı | T(°C) | indirekt izinli | direkt izinli | direkt yasak | indirekt yasak |
| Adi Cam (SLG) | 45 | 3.13 | 3.68 | 3.29 | 2.80 |
| | 60 | 3.18 | 3.78 | 3.34 | 2.83 |
| | 120 | 3.20 | 3.72 | 3.36 | 2.89 |
| | 150 | 3.14 | 3.66 | 3.28 | 2.80 |
| Corning Cam | 45 | 2.98 | 3.68 | 3.21 | 2.64 |
| | 60 | 3.38 | 3.94 | 3.55 | 3.12 |
| | 120 | 3.44 | 3.96 | 3.57 | 3.17 |
| | 150 | 3.40 | 3.89 | 3.52 | 3.09 |
| ITO Cam | 45 | 3.18 | 3.51 | 3.27 | 2.93 |
| | 60 | 3.36 | 3.66 | 3.46 | 3.17 |
| | 120 | 2.86 | 3.34 | 2.99 | 2.63 |
| | 150 | 3.31 | 3.66 | 3.38 | 2.95 |

3.4.1.5 Elipsometri Analizleri

SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin elipsometri ölçümleri, 2-5eV aralığında, 55° geliş açısı ile alınmıştır. Şekil 3.4.1.5.1'de "n", "k" ve "ε (reel ve imajiner)" değerlerinin dalgaboyu ve enerji ile değişim grafikleri gösterilmiştir. Filmlerin 550nm'de kırma indisi ve sönüm katsayısı değerleri Çizelge 3.4.1.5.1'de verilmiştir.



Şekil 3.4.1.5.1 WO₃ Sol A filmlerin elipsometri ölçümleri.

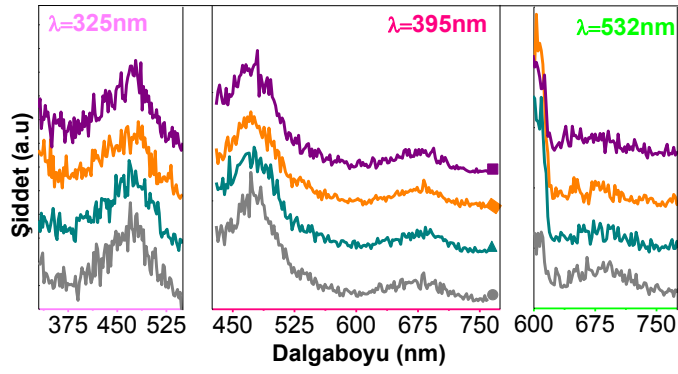
Filmlerin kırma indisi, sönüm katsayıları ve dielektrik fonksiyonları incelendiğinde sıcaklıkla yapının değiştiği, 550nm için kurutma sıcaklığı sonrası bu değerlerin azalıp 120°C’de maksimum değerlere ulaştığı ve 150°C’de tekrar düştüğü görülmüştür. Bununla beraber eğrilerin özellikle 60°C’de tavlanan filmlerde farklılaştığı ve bölgesel olarak değerlerin sıcaklığa bağlı değişimlerinin de farklı olduğu belirlenmiştir. Kırma indisi değerleri 300nm civarında bir tepeden geçerek azalma eğilimi göstermiştir. Bunun yanı sıra 60°C’de tavlanan filmlerde bir tepe daha 350nm civarında belirmiştir. Bu değerler literatürle uyumlu bulunmuştur [389].

Çizelge 3.4.1.5.1 WO₃ Sol A filmlerin 550nm’de n, k ve ε değerleri.

| T(°C) | 45 | 60 | 120 | 150 |
|----------------|------|------|------|-------|
| n | 1.78 | 1.66 | 1.96 | 1.84 |
| k | 0.15 | 0.14 | 0.17 | 0.124 |
| ε _r | 3.15 | 2.75 | 3.82 | 3.36 |
| ε _i | 0.53 | 0.48 | 0.65 | 0.46 |

3.4.1.6 Fotolüminesans Analizleri

SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin UV-Vis bölgede fotolüminesans (emisyon) ölçümleri; 325nm, 425nm ve 532nm dalgaboylarında üç farklı eksitasyon kaynağı kullanılarak sırasıyla “340-550”, “430-730” ve “550-850” (nm) aralığında alınmıştır. Şekil 3.4.1.6.1’de fotolüminesans eğrileri verilmiştir. Şekil 3.4.1.6.1’de görüldüğü gibi 325nm (3.82eV) uyarım altında tüm filmlerde 340nm (3.65eV)’de omuzu görülen bir pik ve ardından 470-477nm (2.64-2.60eV) civarında net bir pik belirlenmiştir. 340nm başlarında omuzu görülen pik önceki çalışmalarda daha düşük dalgaboylarında uyarımlarda ortaya çıkmış olup direkt bant aralığına karşılık geldiği düşünülmüştür [373]. Diğer yandan bu bölgenin, elektron-boşluk radyatif rekombinasyonlarına [374, 375] veya banttan banda geçişlere ve oksijen eksiksizliklerinden kaynaklı kusur düzeylerinin varlığına [376] atfedildiği çalışmalar bulunmuştur. Tam olarak görülen tepe ise, banttan banda geçişlere [373], kusurlardan kaynaklı bant aralığı içindeki yerleşmiş düzeylere [375] ve indirekt bant geçişlerine [377] yorumlanmıştır.



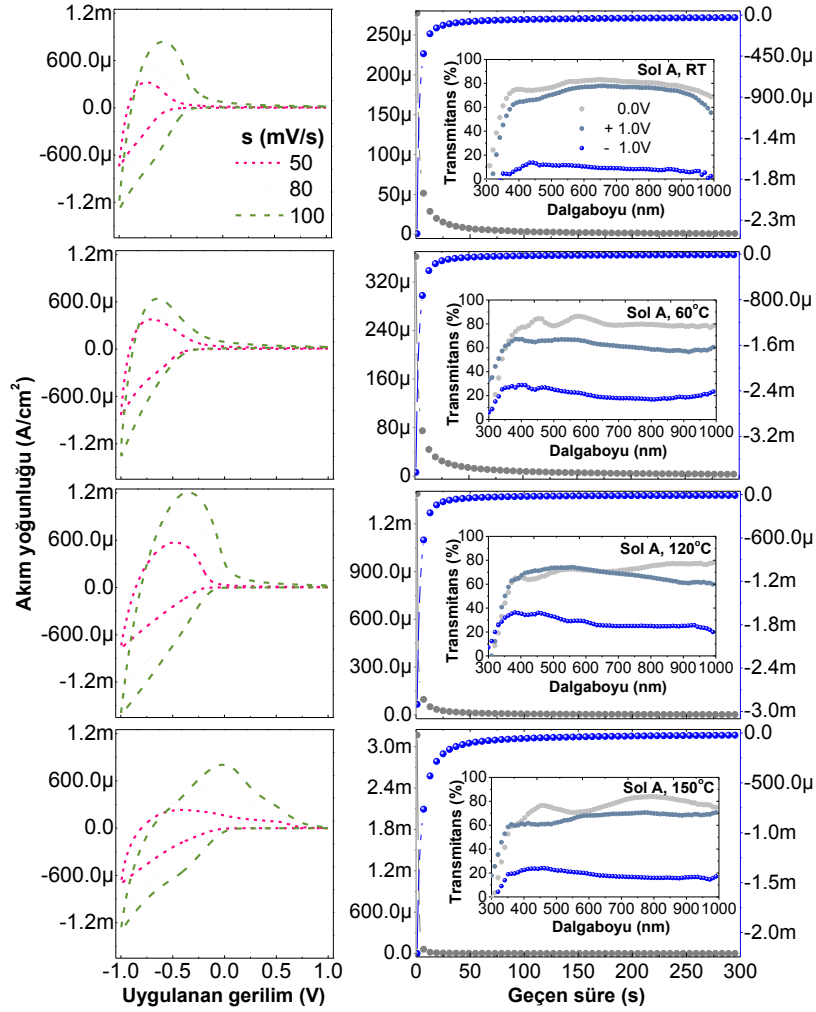
Şekil 3.4.1.6.1 WO₃ Sol A filmlerin fotolüminesans ölçümleri.

395nm (3.14eV) uyarıma karşılık, 325nm uyarımda 470-477nm civarındaki net pike 473-479nm (2.62-2.60eV) aralığında rastlanmıştır. Ek olarak 680nm (1.82eV) civarında geniş bir tepe görülmüştür. Bu bölge farklı bir çalışmada WO₃ için yeni bir pik olarak rapor edilmiştir [378]. 532nm (2.33eV)'de uyarımda ise 395nm uyarımda görülen 680nm civarındaki geniş tepe ve 600nm civarında şiddetli bir pikin omuzuna rastlanmıştır. Bu bölgenin DB'ndaki yüklenmiş boşluklar arası geçişlere karşılık gelebileceğini gösteren çalışmalar bulunmaktadır [373].

3.4.1.7 Elektrokimyasal Ölçümler

ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin ÇV ve CA eğrileri Şekil 3.7.1.7.1'de verilmiştir. Tüm ölçümler, 1M LiClO₄/PC elektrolit içerisinde yapılmıştır. Sayaç elektrot olarak Ag tel ve referans elektrot olarak Ag tel kullanılmıştır. ÇV ölçümleri, ±1.0V aralığında; 50, 80 ve 100mV/s tarama hızlarında gerçekleştirilmiştir. CA ölçümleri ise filmlere, 300 saniye süre ile -1.0V ve +1.0V büyüklüğünde gerilimler uygulanarak elde edilmiştir. Filmlerin katodik elektrokromizm sergileyerek (katodik renklenme voltajı altında), şeffaf halden koyu mavi renge geçtiği gözlenmiştir. Bu ölçümlere bağlı olarak renk değişime uğrayan örneklerin, fiber optik bir sistem yardımı ile eş zamanlı optik geçirgenlik ölçümleri alınmıştır. Tungsten trioksit kristalleri, WO₆ oktohedrasının köşe paylaşım temeline dayanan, perovskit türü atomik konfigürasyonlara sahiptir. Daha önce de bahsedildiği gibi sıcaklığın etkisi altında tetragonal, ortorombik, monoklinik, triklinik ve tekrar monoklinik yapılar dönüşmektedir. Hegzagonal WO₃ fazlarının malzeme boyunca yayılan tek boyutlu tünel yapısına sahip olup elektrokromizm göstermeye uygun olduğu belirlenmiştir. Tungsten bronzları M_xWO₃ olarak tanımlanmaktadır. Stokiyometrik

tungsten oksit için interkalasyon $WO_3+xM^++xe^- \leftrightarrow M_xWO_3$ olarak tanımlanmaktadır. Bunun yanı sıra genellikle stokiometrik olmayan tungsten oksit filmlerde yapı içerisinde hidroksil grupları bulunup, su molekülleri de interkalasyonda etkili olmaktadır. Dolayısı ile interkale olan iyonlar su molekülleri ilişkilendirilebilmektedir. WO_3 için iyon interkalasyonu renklenme, deinterkalasyonu ise şeffaflaşma durumlarına karşılık gelmektedir. Farklı mikroyapılara sahip WO_3 içindeki elektrokromizmi anlamak için çeşitli teorik modeller ortaya atılmıştır. Bunlardan ilki F tipi renk merkezleri modeli [257] olarak ortaya atılmıştır. Sonrasında elektron ve iyonların birlikte girişi ile optik modülasyonun ilişkilendirildiği polaron soğurması modeli [390] ve bantlar arası yük transferi modeli [391] ileri sürülmüştür. Kristal yapıdaki filmlerde yapı tungsten bronzları olarak ele alınarak, serbest elektron etkilerinin merkezinde incelenmiştir [392]. Optik özellikler ise Drude teorisi ve Gerlach teorisi [393] ile şematik olarak açıklanmıştır. Homojen olmayan başka bir deyişle gerçekte var olan W oksit filmler ise etkin ortam teorisi ile modellenebilmektedir [251]. Renklenme modelleri ile ilgili ayrıntılı bilgi EK D-1'de verilmiştir. Bu modellerin dışında W oksit içerisinde, $W_{5d_{t2g}}$ ve O_{2p} yörüngelerinin π -antibağlanma kombinasyonlarının Hubbard ayrılması olarak düşünülmüştür [394-396]. Bu ayrılmanın, yerleşmiş düzeylerdeki elektronların Coulomb itmelerinden ve bu iki bant arası elektronik geçişlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu model deneysel verilerle uyumlu olmadığından çok kabul görmemiştir. İyon interkale olmuş W oksit filmler W^{5+} ve W^{6+} durumlarını birlikte içermektedir. W^{5+} durumlarının varlığı ve H_xWO_3 içerisindeki x ile orantılı olduğu XPS ölçümleri ile doğrulanmıştır. Ayrıca daha açık bir kanıtı EPR ölçümlerinde görülmüştür [397, 398]. Şekil 3.4.1.7.1'de görüldüğü gibi voltaj 0'dan -1V'a doğru ilerlediğinde film içerisinde W^{6+} 'ların W^{5+} türlerine redüksiyonu ile katodik akım artmıştır. Bu sırada filmler başlangıçtaki şeffaf durumlarından, renklenme reaksiyonu göstererek koyu mavi duruma geçmiştir. Benzer şekilde tersi yönde taramada ise Li iyonları ve elektronların yapıyı terk etmesi ile yükseltgenme olayı gerçekleşmiş ve anodik akım artarak anodik bir tepe meydana gelmiştir. Bu bölgede filmin tekrar eski hali olan şeffaf duruma geri döndüğü gözlenmiştir.



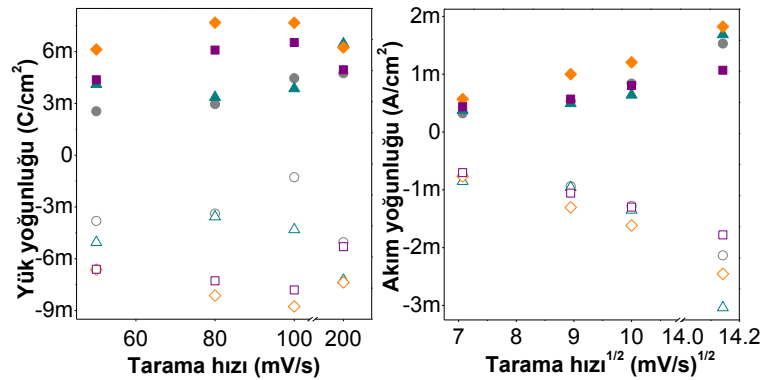
Şekil 3.4.1.7.1 WO₃ Sol A filmlerin çevrimsel voltametri ve kronoamperometri eğrileri ile eş zamanlı geçirgenlik ölçümleri.

Sonuçta elde edilen voltamogramların tipik amorf tungsten oksit filmlere ait voltamogramlara benzediği görülmüştür. Bazı çalışmalarda bu yapıya benzer voltamogramlar nanorod yapı olarak da rapor edilmiştir [137]. A solü ile üretilen filmler kendi içlerinde incelendiğinde, uygulanan tavlama sıcaklığı düşük bir aralıkta da olsa ÇV eğrilerinin oldukça etkilendiği gözlenmiştir. Genel olarak amorf yapıda olan WO₃ filmlerin, 150°C'de tavlama sonrasında amorf yapıdan saptığı belirlenmiştir. Bu voltamogramların daha çok kristalin filmlere ait ÇV eğrilerine benzer hale dönüştüğü düşünülmüştür [138, 399]. Bununla beraber tam olarak kristal filmlerin ortaya çıkmadığı XRD deneyleri ile gösterilmiştir. Dolayısıyla yapı içerisinde bir miktar kristalleşmenin başladığı düşünülmüştür. Kurutma sıcaklığı sonrası 60°C'de voltamogramların biraz daha daraldığı ve tüm filmlerde görülen anodik tepelerin daha negatif voltaj bölgesine kaydığı

görülmüştür. 120°C’de tavlama ise voltamogramların net bir şekilde genişlediği ve anodik piklerin daha pozitif voltaj değerlerine kaydığı belirlenmiştir. 150°C’de ise yapının oldukça değiştiği, voltamogramların daraldığı ve tarama hızına bağlı olarak şekil değiştirdiği gözlenmiştir. Anodik ve katodik pik akımları ile bu piklere karşılık gelen voltaj değerleri ve yük miktarları hesaplanarak bu değerler Çizelge 3.4.1.7.1’de verilmiştir. Şekil 3.4.1.7.2’de tarama hızının karekökünün fonksiyonu olarak akım yoğunluğu grafikleri gösterilmiş ve bu grafiklerden ortalama Li difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Li difüzyon katsayıları ve diğer ÇV deneylerinden elde edilen parametreler, Çizelge 3.4.1.7.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.4.1.7.1 WO₃ Sol A filmlerin iyon giriş/çıkışına bağlı parametreleri.

| T (°C) | s (mV/s) | V(mV) | | J (mA/cm ²) | | Q (mC/cm ²) | | | D _{Li} 10 ⁻¹² (cm ² /s) | |
|--------|----------|-----------------|-----------------|-------------------------|-----------------|-------------------------|-----------------|--------------------------------|--|----------------|
| | | -V _a | -V _k | J _a | -J _k | Q _a | -Q _k | Q _a :Q _k | D _a | D _k |
| 45 | 50 | 70.6 | 1000 | 0.32 | 0.75 | 2.54 | 3.81 | 0.67 | 1.60 | 3.76 |
| | 80 | 698 | | 0.53 | 0.94 | 2.96 | 3.39 | 0.87 | | |
| | 100 | 644 | | 0.84 | 1.28 | 4.46 | 1.28 | 3.48 | | |
| 60 | 50 | 470 | | 0.38 | 0.85 | 4.11 | 5.05 | 0.81 | 1.63 | 5.88 |
| | 80 | 416 | | 0.49 | 0.96 | 3.35 | 3.57 | 0.94 | | |
| | 100 | 346 | | 0.64 | 1.35 | 3.86 | 4.31 | 0.90 | | |
| 120 | 50 | 408 | | 0.57 | 0.77 | 6.12 | 6.63 | 0.92 | 3.02 | 5.39 |
| | 80 | 69.5 | | 1.00 | 1.30 | 7.67 | 8.13 | 0.94 | | |
| | 100 | 13.0 | | 1.21 | 1.62 | 7.67 | 8.76 | 0.88 | | |
| 150 | 50 | 70.6 | | 0.44 | 0.70 | 4.37 | 6.61 | 0.66 | 1.15 | 3.27 |
| | 80 | 698 | | 0.57 | 1.06 | 6.09 | 7.28 | 0.84 | | |
| | 100 | 644 | | 0.80 | 1.30 | 6.53 | 7.81 | 0.84 | | |



Şekil 3.4.1.7.2 WO₃ Sol A filmlerin tarama hızına bağlı yük ve akım yoğunluğu grafikleri.

Çizelge 3.4.1.7.1 ve Şekil 3.4.1.7.2'den görüldüğü gibi anodik ve katodik akım/yük yoğunlukları benzer davranış göstererek tavlama sıcaklığı ile artmış ve 150°C'den sonra tekrar düşüş göstermiştir. Diğer yandan beklenildiği gibi tüm filmlerde akım yoğunlukları tarama hızı ile artış göstermiştir. Anodik pik voltajları artan tarama hızı ile özellikle 150°C'de tavlanan filmlerde büyük oranda daha pozitif değerlere sapma göstermiştir. Benzer durumlar tungsten oksit filmler için yapılan yeni bir çalışmada da görülmüştür [400]. Ayrıca anodik tepelerin kurutma sıcaklığı sonrası 60°C'de anodik piklerin daha negatif voltajlara doğru kaydığı ve bu noktadan sonra artan tavlama sıcaklığı ile tersi yönde bir değişim gösterdiği görülmüştür. Bu durumun, 60°C'de tavlanan filmlerde deinterkalasyon sürecinin daha kolay olduğuna işaret ettiği düşünülmüştür [401]. Giren ve çıkan (katodik ve anodik) yük miktarlarının oranı incelendiğinde ideal değer olan 1'e en yakın 120°C'de ve ardından 60°C'de tavlanan filmlerde ulaşıldığı görülmüştür. Li difüzyon katsayıları ise Randles Sevcik denklemin bu kez Li iyonları için ($0.1 < x < 0.4$) $n=0.4$ kabul edilerek hesaplanmıştır. $n=1$ olarak alınan çalışmalar da literatürde bulunmaktadır [402]. $n=1$ için difüzyon katsayıları 10^{-13} - 10^{-14} mertebesinde, $n=0.4$ için 10^{-12} cm²/s mertebesinde hesaplanmıştır. Her iki durum içinde Li difüzyon katsayıları literatürle uyumlu bulunmuştur [45, 400, 403, 404]. Diğer yandan filmler kendi içlerinde incelendiğinde Li difüzyon katsayıları, akım ve yük yoğunluklarına benzer şekilde 120°C'de maksimum değerlere ulaşmıştır. Filmlerin CA eğrileri ve eş zamanlı optik geçirgenlik ölçümleri, Şekil 3.4.1.7.1'de, CA deneylerinden elde edilen renklenme süreleri, bu sürede içeri giren/çıkan yük miktarları ve 550nm'de geçirgenlik değişimleri Çizelge 3.4.1.7.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.4.1.7.2 WO₃ Sol A filmlerin elektrokromik parametreleri.

| T (°C) | t(s) | | Q (mC/cm ²) | | 550nm'de (%) T | | | | ΔOD | CE (cm ² /C) |
|-----------|----------------|----------------|----------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------------------|
| | t _c | t _b | -Q _c | Q _b | T ₀ | T _c | T _b | ΔT | | |
| 45 | 34.4 | 38.2 | 12.7 | 1.57 | 81.1 | 11.3 | 74.8 | 69.8 [63.5] | 0.86 [0.82] | 67.4 [64.6] |
| 60 | 42.5 | 52.8 | 20.5 | 2.46 | 84.3 | 22.8 | 66.9 | 61.5 [44.1] | 0.57 [0.47] | 27.7 [22.8] |
| 120 | 39.9 | 49.0 | 16.5 | 4.38 | 72.7 | 28.9 | 74.1 | 43.8 [45.2] | 0.40 [0.41] | 24.3 [24.8] |
| 150 | 50.6 | 30.7 | 20.2 | 7.77 | 70.6 | 20.9 | 65.5 | 49.7 [44.6] | 0.53 [0.50] | 26.2 [24.6] |

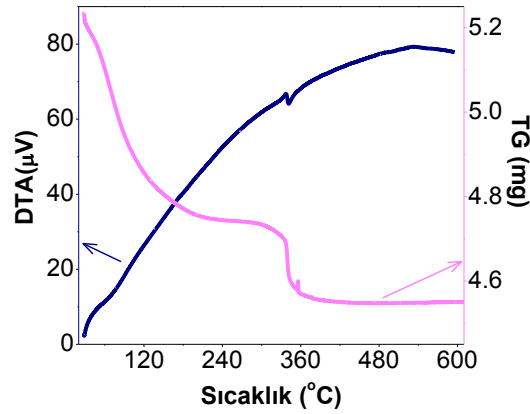
Çizelge 3.4.1.7.2'den görüldüğü gibi renklenme ve şeffaflaşma süreleri, sıcaklığa bağlı olarak dalgalanmalar göstererek yakın değerlerde bulunmuştur. Bu değerler literatüre kıyasla oldukça iyi (kısa) bulunmuştur [123, 405]. Bununla beraber kullanılan şeffaf iletken taşıyıcının renklenme ve şeffaflaşma sürelerinde çok etkili olduğu unutulmamalıdır [362]. Tüm tez kapsamında karşılaştırma açısından aynı öz dirence sahip taşıyıcılar kullanılmıştır. Diğer yandan yaptığımız başka çalışmalarda daha düşük dirençli taşıyıcılar üzerinden daha yüksek akım/yük yoğunluğu değerleri ve daha kısa renklenme/şeffaflaşma süreleri elde edilmiştir [406]. Genel olarak tüm filmlerde büyük oranda renklenme gözlenmiştir. WO₃ filmlerde renklenme teorilerinin filmin kristal ya da amorf yapıda olmasına bağlı olarak değiştiği bilinmektedir. Deneysel çalışmalar genel olarak kristalin filmlerin 0.7eV civarında optik soğurma piklerine sahip olduklarını ve bunun amorf ya da kısmen kristal filmlerde 1.4eV'a kaydığını göstermiştir. Bir diğer gözlem ise amorf filmlerde görünür bölgede optik modülasyonun, kristal filmlerde ise kızıl ötesi bölgede reflektans modülasyonunun baskın olduğudur [251]. Bu nedenle düzensiz ve kristal filmlerde elektrokromizm farklı mekanizmalar ile açıklanmaktadır. Kristal filmlerde daha önce de bahsedildiği gibi Li iyonlarının ana saçılma merkezleri olduğunu kabul eden, serbest elektron temeline dayanan modeldir [393, 407]. Amorflarda ise optik soğurmaların küçük polaron geçişlerinden kaynaklandığına inanılmaktadır [254, 408]. Bu küçük polaronlar W⁶⁺ bölgeleri yakınlarındaki konak örgüye interkale olarak, W⁵⁺ düzeylerini (dolayısı ile yerel distorsiyona uğramış örgüyü) ortaya çıkaran elektronlardan dolayı yaratılmaktadır. W⁵⁺/W^{toplam} oranı XPS ölçümleri ile belirlenmiş ve içeri giren iyon konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak arttığı rapor edilmiştir [251]. Ayrıca W⁵⁺ iyonlarından kaynaklı EPR sinyali ile soğurma katsayısı şiddetleri arasında doğrusal bir orantı da gözlemlenmiştir [409]. Polaron geçişleri komşu W bölgeleri arası hoplama süreci ile "W_i⁺⁵ + W_j⁺⁶ + foton → W_i⁺⁶ + W_j⁺⁵" şeklinde gerçekleşmektedir [408]. Her iki modelde de interkale olan elektronlar, kristalin filmlerde serbest elektronların ve amorf filmlerde ise küçük polaronların oluşumuna neden olarak başka bir deyişle soğurucu türler yaratmaktadır. Böylece optik soğurmanın şiddeti içeri giren veya çıkan yük (ve elektron) konsantrasyonu ile orantılı olmaktadır. Optik soğurma şiddeti ile soğurucu türlerin konsantrasyonu arasında en basit ilişkiyi Beer-Lambert yasası vermektedir [410]. Diğer bölümlerde hesaplandığı gibi benzer

şekilde bu yasaya dayanarak optik yoğunluk ve renklenme etkinlikleri hesaplanarak Çizelge 3.4.1.7.2'de verilmiştir. 550nm'de geçirgenlik değişimleri ve hesaplanan optik yoğunluk ve renklenme etkinlikleri incelendiğinde en yüksek performansın sadece kurutulan filmlerde olduğu görülmüştür. Diğer örnekler ise yakın değerler sergilemiştir. Renklenme etkinlikleri de literatürle uyum içerisinde bulunmuştur [411]. Beklenildiği gibi kristal filmlere kıyasla, amorf filmlerde daha yüksek olduğu rapor edilmiştir [138]. Diğer yandan birçok çalışmada tungsten oksit filmlere Li iyonları yerine H iyonları interkale edilerek elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Bizim de daha önce yaptığımız çalışmada görüldüğü gibi, bu filmlerde H difüzyonu, renklenme etkinliği ve iyon kinetikleri çok daha yüksek olsa da filmlerin daha kısa sürede bozulduğu gözlenmiştir.

3.4.2 Sol B

3.4.2.1 TG-DTA Analizleri

Şekil 3.4.2.1.1'de WO₃ Sol B toz örneklerinden elde edilen TG-DTA eğrisi verilmiştir. TG eğrisi A solüne benzer şekilde en az üç bölge göstermiştir. DTA eğrisinde de benzer etkiler görülmüştür. Fakat ikinci endotermik etki daha net kendini belli etmiştir.



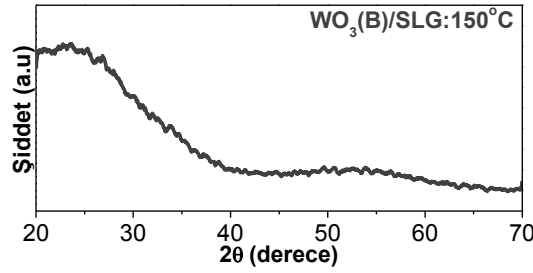
Şekil 3.4.2.1.1 WO₃ Sol B için TG-DTA eğrisi.

TG eğrisindeki ilk bölge 20-152°C aralığında %8.3'lük kütle kaybı ile DTA eğrisinde 64°C'de merkezlenen endotermik bir etkiye karşılık gelmiştir. A solünde olduğu gibi bu bölge de fiziksel olarak soğurulmuş suyun yapıyı terk etmesine karşılık gelmiştir [120, 349]. Bu kayıp A solüne kıyasla biraz daha fazla ve daha erken gerçekleşmiştir. Bunun da katkıda var olan fazladan su nedeni ile olduğu düşünülmüştür. TG eğrisindeki ikinci bölgede ise 152-329°C aralığında %1.8'lik küçük bir kütle kaybı belirlenmiştir. Bu bölgenin, DTA eğrisinde geniş ekzotermik başlarına denk geldiği görülmüştür. Üçüncü bölgede ise 329-414°C civarında keskin bir düşüş ile %3.3'lük kütle kaybı görülmüştür. Bu bölgede DTA eğrisinde küçük ama belirgin, 341°C'de merkezlenmiş bir endotermik pike rastlanmıştır. Bu bölgenin ise yapıda kimyasal olarak var olan güçlü bağlı suyun yapıyı terk etmesine karşılık gelmiştir. Ayrıca Er katkısının kaynağından dolayı endotermik etkinin kendini çok daha net gösterdiği düşünülmüştür. Son bölgede 414-610°C aralığında kütle kaybı (<%0.004) görülmeyip, DTA eğrisinde 490 ve 535°C'de merkezlenen küçük ekzotermik pikler ortaya çıktığı belirlenmiştir. Bu bölge kütle kaybı olmadığından amorf fazdan kristal faza geçişin temsil edildiği yerler olarak düşünülmektedir. Diğer yandan benzer bir çalışmada yakın bölgelerde ardı ardına

bulunan iki ekzotermik, pik için amorf fazdan hegzagonal faza geçiş ve hegzagonal fazdan monoklinik faza geçiş olarak yorumlanmıştır [366].

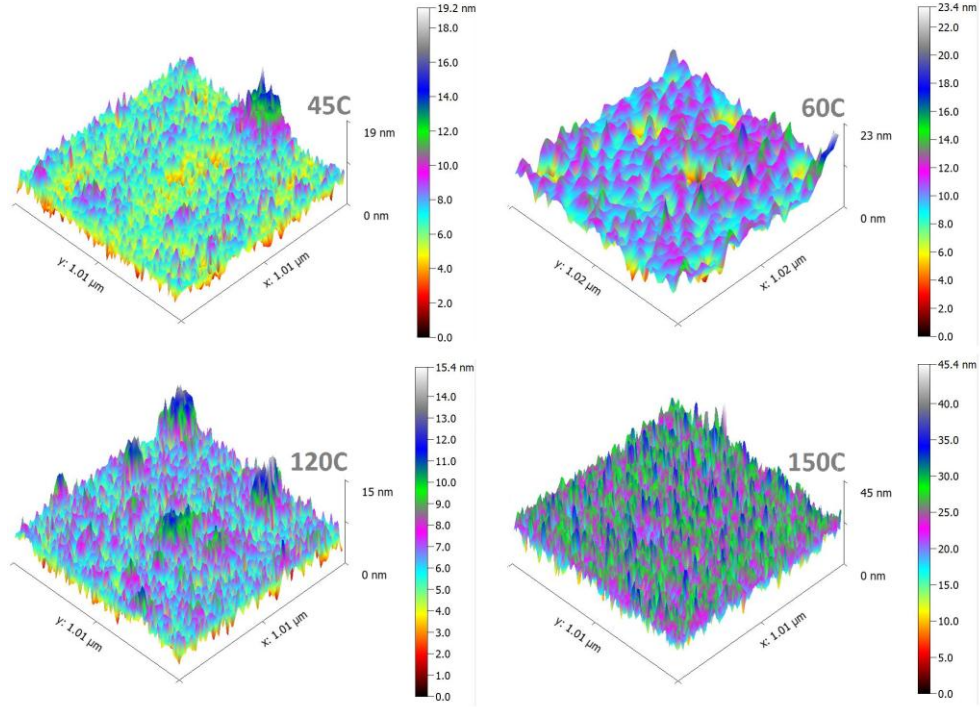
3.4.2.2 XRD, AFM ve Kalınlık Ölçümleri

Mekanik profilometre ile film kalınlıkları (nm), artan tavlama sıcaklığı ile düşüş göstererek; Corning, SLG ve ITO taşıyıcılar üzerine sırasıyla, “418-283”, “307-131” ve “594-181” aralığında bulunmuştur. Diğer sollere benzer şekilde Er katkısının film kalınlıklarını arttırdığı görülmüştür. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen ve en yüksek sıcaklıkta tavlanan WO₃ Sol B tabanlı filme ait, 20-70° aralığında XRD analizleri Şekil 3.4.2.2.1’de verilmiştir. B solü ile üretilen ve 150°’de tavlanan filmler de A solünde olduğu gibi 25° civarında geniş bir tepe ile amorf yapı sergilemiştir. Bununla beraber bu pikin biraz daha yayvanlaştığı görülmüştür.



Şekil 3.4.2.2.1 WO₃ Sol B filmlerin XRD analizleri.

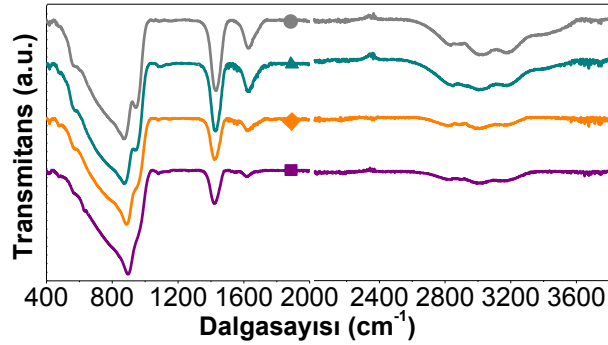
Net olarak yapının değiştiği başka bir deyişle Er katkısına ait bir pik belirlenmemiştir. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin AFM görüntüleri Şekil 3.4.2.2.2’de verilmiştir. Yüzey pürüzlülükleri 150°C’de tavlama sıcaklığı dışında benzer değerler sergilemiştir. 150°C’de tavlama sıcaklığında katkısız sole kıyasla oldukça pürüzlü bir yapı görülmüştür.



Şekil 3.4.2.2.2 WO₃ Sol B filmlerin AFM görüntüleri.

3.4.2.3 FTIR Analizleri

FTIR spektrumlarından belirlenen pikler karşı geldikleri olası durumlar ile Çizelge 3.4.2.3.1'de ve ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin FTIR ölçümleri Şekil 3.4.2.3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.4.2.3.1 ITO taşıyıcılar üzerine WO₃ Sol B filmlerin FTIR analizleri.

FTIR spektrumları incelendiğinde B solü ile üretilen filmlerin de benzer davranış gösterdiği görülmüştür. İlk olarak, 600cm⁻¹'nin altındaki modlar (415-571cm⁻¹) bölgesinde WO₃'e ait bükülme modları bulunmuştur. Bu bölgenin üzerinde 600-800 cm⁻¹ aralığında ise W-O-W gerilme modlarına ait titreşimler bulunmuştur. Bu bölge ardından

840-895 cm^{-1} aralığında tüm filmlerde net olarak beliren ve A solünde olduğu gibi artan tavlama sıcaklığı ile belirginleşen pikler görülmüştür. Bu bölgenin W-O-W gruplarına ait W_3O_9 ve WO_3 titreşimlerine karşılık geldiği belirlenmiştir. 900 cm^{-1} 'in üzerinde 941-1132 cm^{-1} aralığındaki bölgenin özellikle tüm WO_3 H_2O filmlerde görülen W-O, W=O ve W-OH titreşimleri bulunmuştur. Bu bölgenin de beklenildiği gibi artan sıcaklıkla etkisini kaybettiği gözlenmiştir.

Çizelge 3.4.2.3.1 WO_3 Sol B filmler için FTIR analizlerine karşılık olası durumlar.

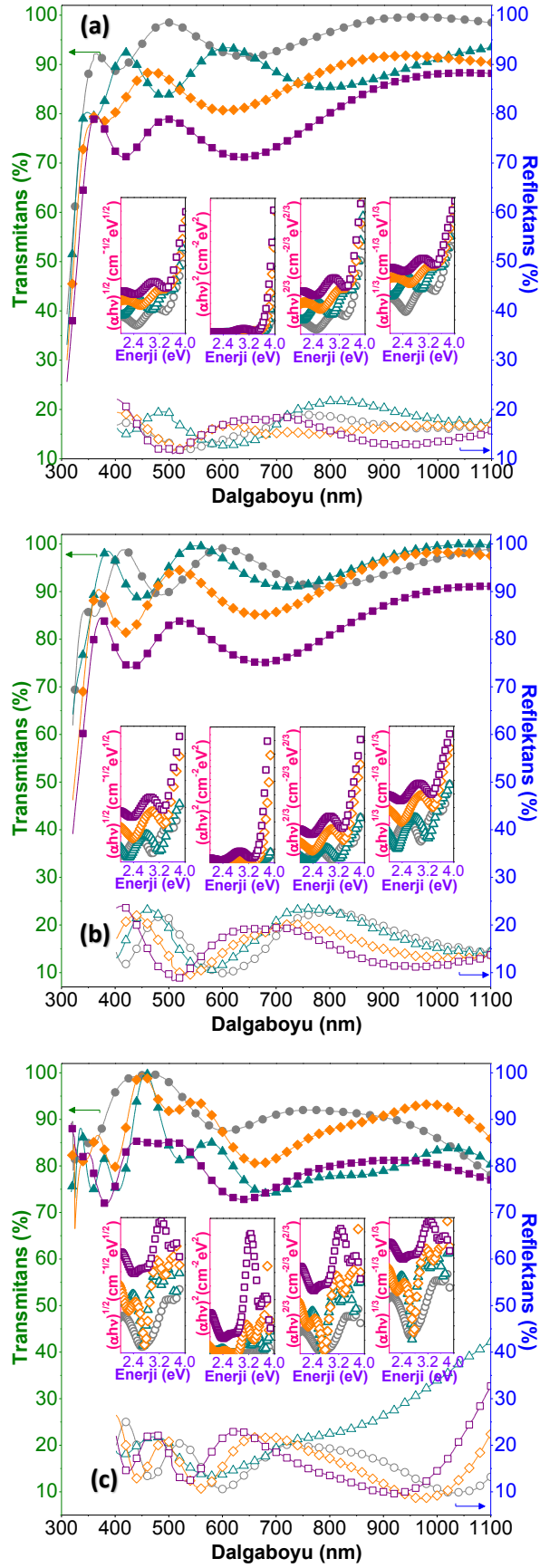
| SLG (cm^{-1}) | Corning (cm^{-1}) | ITO (cm^{-1}) | titreşim modu / ilgili bağ |
|--------------------------|------------------------------|--------------------------|--|
| - | 417 | 415-419 | $\delta(\text{W-O})^{[413-416, 422]}$ |
| - | - | 469-474 | |
| 559-569 | 550-555 | 566-571 | |
| 629-639 | 626-631 | 636 | $\nu(\text{W-O-W})^{[418, 422, 368, 114]}$ |
| - | 726-747 | - | $\delta(\text{O-W-O})^{[114, 116, 117, 421, 424]}$ |
| 840-842 | 854-845 | 870-895 | $\text{W-O-O}, \nu(\text{W-O}), \nu(\text{W}_3\text{O}_9)^{[413]}$ |
| 958-965 | 958-968 | 941 | $\text{W-O}, \text{W=O}, \text{W-OH}^{[116, 117, 413, 417, 418, 421-424]}$ |
| 1092-1098 | - | 1048-1082 | |
| - | 1102-1120 | 1095-1132 | |
| 1235-1246 | 1240 | - | $\delta(\text{C-N}), \text{C-H}^{[278]}$ |
| 1418-1421 | 1418-1427 | 1419-1433 | $\nu\text{OH}, \delta\text{OH}, \nu\text{W-O}^{[413-420]}$ |
| 1616-1618 | 1609-1629 | 1615-1629 | $\delta(\text{OH-O}), \delta\text{OH}^{[413, 418, 421, 422]}$ |
| 2060 | 2059 | 1991, 2019 | $\text{CO}^{[182]}$ |
| 2170 | - | 2163 | $\nu\text{OH}^{[413]}$ |
| 2336, 2363 | 2359-2363 | 2331, 2365 | $\delta(\text{N-H})^{[183, 289]}, \text{CO}_2^{[183]}$ |
| 2832 | 2824-2840 | 2824-2830 | |
| 2886 | - | 2898-2901 | |
| 3057 | 3030-3073 | 3008-3015 | $\delta\text{OH}^{[422, 114, 424]}, \nu\text{OH}^{[413]}$ |
| 3207-3221 | - | 3147-3174 | |
| 3444 | 3437-3471 | 3384 | $\delta_{a,s}(\text{OH})^{[413, 421-423]}$ |
| 3691 | 3675 | 3676 | |
| 3745 | 3743 | 3744 | |

1235-1240 cm^{-1} civarlarında karbon ile ilgili olduğu düşünülen izlere rastlanmıştır. 1418-1433 cm^{-1} aralığında ise OH ve W-O titreşimleri ile OH gerilmelerine ait modlar bulunmuştur. 1609-1629 cm^{-1} aralığında ise H köprülerinin olduğu bölgede suyun varlığını temsil eden OH bükülme bantları görülmüştür. Su ile ilgili olan tüm soğurmaların artan tavlama sıcaklığı ile belirsizleşip hatta bazı filmler için yok olduğu belirlenmiştir. 1991-2170 cm^{-1} civarındaki çok belli olmayan izlerin ise CO, CO_2 ve N-H varlığı ile ilgili olabileceği düşünülmüştür. Son olarak 2800 cm^{-1} üzeri bölgede su içeriğine bağlı olarak

OH gruplarının simetrik/asimetrik gerilme ve titreşimlerini içeren tavlama sıcaklığı ile düşen modlar belirlenmiştir.

3.4.2.4 UV-Vis Spektrofotometri Analizleri

Filmlerin transmitans, reflektans ve Tauc eğrileri Şekil 3.4.2.4.1'de gösterilmiştir. B solü kullanılarak üretilen filmler de görünür bölgede, %70-90 aralığında geçirgenlik göstermiştir. Geçirgenlik spektrumları tüm taşıyıcılarda benzer şekilde girişim desenleri (saçaklanmalar) göstermiştir. Özellikle SLG ve Corning taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin desenleri oldukça benzer bulunmuştur. Diğer yandan reflektans spektrumları da tavlama sıcaklığı ile değişim göstermiştir. Corning taşıyıcılar üzerine büyütülen filmler A solüne benzer şekilde desenler sergilemekle birlikte görünür bölgede %70'in üzerinde geçirgenlik göstermiştir. Bununla beraber tavlama sıcaklığı ile görünür bölgede geçirgenliğin azaldığı görülmüştür. Soğurma kenarı ise çok yakın değerlerde olup, artan sıcaklık ile çok hafif şekilde yüksek dalgaboylarına kaydığı gözlenmiştir. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde de Corning taşıyıcılar üzerindeki filmlere benzer şekilde görünür bölgede geçirgenliğin %70'in üzerinde olup artan tavlama sıcaklığı ile düzgün bir şekilde azalma gösterdiği belirlenmiştir. Soğurma kenarları da artan tavlama sıcaklığı ile benzer şekilde kızıla kayma sergilemiştir. ITO taşıyıcılar için geçirgenlik desenleri girişim saçakları ile farklı desenlere sahip olup görünür bölgede %70 üzeri geçirgenlik göstermiştir. Soğurma kenarları oldukça karmaşık değişimler gösterdiğinden net bir tavrı gözlenememiştir. Filmlerin optik bant aralıkları Tauc eğrilerinden hesaplanmıştır. Bu yöntemle elde edilen optik bant aralıkları Çizelge 3.4.2.4.1'de verilmiştir.



Şekil 3.4.2.4.1 (a) Corning (b) SLG (c) ITO taşıyıcılar üzerine WO₃ B (Er katkılı) transmittans ve reflektans spektrumları içerisinde Tauc eğrileri.

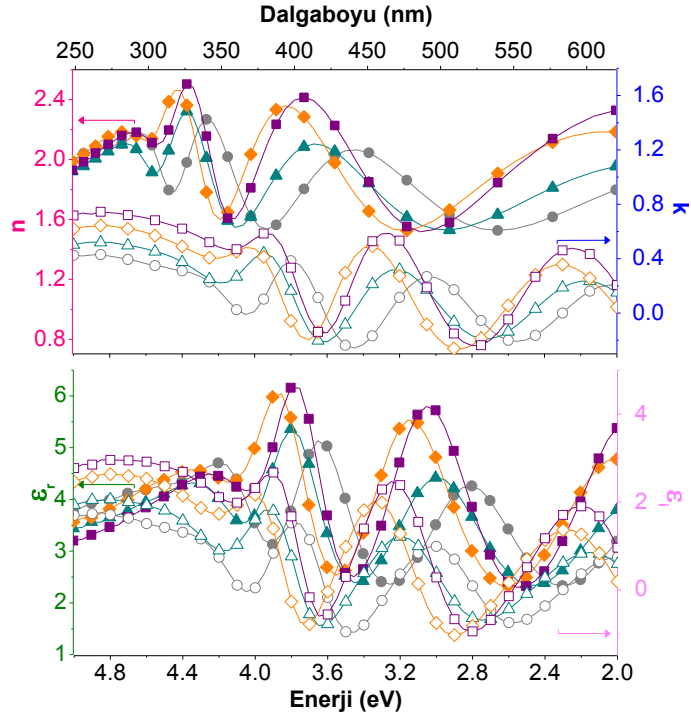
Çizelge 3.4.2.4.1 WO₃ Sol B filmlerin optik bant aralıkları.

| WO ₃ B Film | | E _g (eV) | | | |
|------------------------|-------|---------------------|---------------|--------------|----------------|
| Taşıyıcı | T(°C) | indirekt izinli | direkt izinli | direkt yasak | indirekt yasak |
| Adi Cam (SLG) | 45 | 3.48 | 3.77 | 3.57 | 3.28 |
| | 60 | 3.35 | 3.71 | 3.44 | 3.01 |
| | 120 | 3.27 | 3.68 | 3.38 | 2.87 |
| | 150 | 3.10 | 3.67 | 3.31 | 2.78 |
| Corning Cam | 45 | 3.48 | 3.93 | 3.64 | 3.12 |
| | 60 | 3.46 | 3.94 | 3.62 | 3.23 |
| | 120 | 3.39 | 3.95 | 3.57 | 3.10 |
| | 150 | 3.24 | 3.88 | 3.42 | 2.95 |
| ITO Cam | 45 | 3.27 | 3.68 | 3.41 | 2.85 |
| | 60 | 3.60 | 3.75 | 3.68 | 3.47 |
| | 120 | 3.50 | 3.68 | 3.55 | 3.19 |
| | 150 | 2.48 | 2.88 | 2.58 | 2.13 |

Corning taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için; “3.49-3.24”, “3.95-3.88”, “3.62-3.42” ve “3.23-2.95” aralığında bulunmuştur. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için; “3.48-3.10”, “3.77-3.67”, “3.57-3.23” ve “3.28-2.78” aralığında bulunmuştur. ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için; “3.60-2.48”, “3.75-2.88”, “3.68-2.58” ve “3.47-2.13” aralığında bulunmuştur. Bazı dalgalanmalarla birlikte genel olarak Er katkısının bant aralıklarını daha da genişlettiği belirlenmiştir. Sıcaklığın etkisi incelendiğinde genel olarak artan sıcaklıkla bant aralıklarının düştüğü görülmüştür.

3.4.2.5 Elipsometri Analizleri

SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin elipsometri ölçümleri, 2-5eV aralığında, 55° geliş açısı ile alınmıştır. Şekil 3.4.2.5.1’de “n”, “k” ve “ε (reel ve imajiner)” değerlerinin dalgaboyu ve enerji ile değişim grafikleri gösterilmiştir. Filmlerin 550nm’de kırma indisi ve sönüm katsayısı değerleri Çizelge 3.4.2.5.1’de verilmiştir. Filmlerin kırma indisi, sönüm katsayıları ve dielektrik fonksiyonları incelendiğinde sıcaklıkla yapının değiştiği ve katkısız A solüne kıyasla daha farklı desenler sergilendiği görülmüştür.



Şekil 3.4.2.5.1 WO₃ Sol B filmlerin elipsometri ölçümleri.

Çizelge 3.4.2.5.1 WO₃ Sol B filmlerin 550nm’de n, k ve ε değerleri.

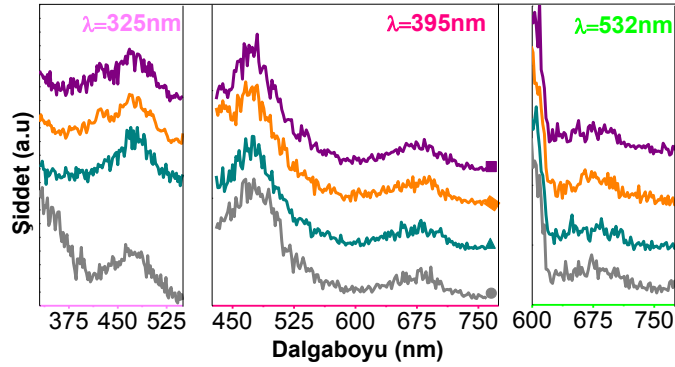
| T(°C) | 45 | 60 | 120 | 150 |
|----------------|-------|------|------|------|
| n | 1.54 | 1.69 | 1.99 | 1.95 |
| k | 0.06 | 0.22 | 0.34 | 0.48 |
| ε _r | 2.36 | 2.80 | 3.83 | 3.56 |
| ε _i | 0.188 | 0.74 | 1.35 | 1.86 |

Benzer desene sahip olmakla beraber sıcaklıkla dalgalanma gösteren eğrilerde, 550nm’de kırma indisi, sönüm katsayıları ve dielektrik fonksiyonları değerlerinin kurutma sıcaklığı sonrası artarak yine 120°C’de maksimum değerlere ulaştığı ve 150°C’de tekrar düştüğü belirlenmiştir. A solü ile kıyaslandığında daha yüksek değerler ortaya çıktığı görülmüştür. Kırma indisi değerleri 250-300nm, 300-350nm ve 400-450nm civarlarında tepelerden geçtiği belirlenmiştir. Bunun yanı sıra sönüm katsayısı ve dielektrik fonksiyonları için de en az üç farklı tepe belirmiştir.

3.4.2.6 Fotolüminesans Analizleri

SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin UV-Vis bölgede fotolüminesans ölçümleri; 325nm, 425nm ve 532nm dalgaboylarında Şekil 3.4.2.6.1’de verilmiştir. Şekil 3.4.2.6.1’de görüldüğü gibi 325nm (3.82eV) uyarım altında Sol A ile üretilen filmlere benzer şekilde tüm filmlerde 340nm (3.65eV)’de omuzu görülen pik ortaya çıkmıştır.

Fakat sadece kurutulan filmlerde çok daha baskın olarak görülmüştür. Sonrasında 394-422nm (3.15-2.94eV) aralığında tavlama sıcaklığı ile kızıla kayan ve A solü ile üretilen filmlerde görülmeyen bir pik ortaya çıkmıştır. Ardından 473-476nm (2.62-2.61eV) civarındaki net pik belirmiştir. 395nm (3.14eV) uyarıma karşılık, 325nm uyarımdaki net pike 470-476nm (2.64-2.61eV) aralığında rastlanmıştır.



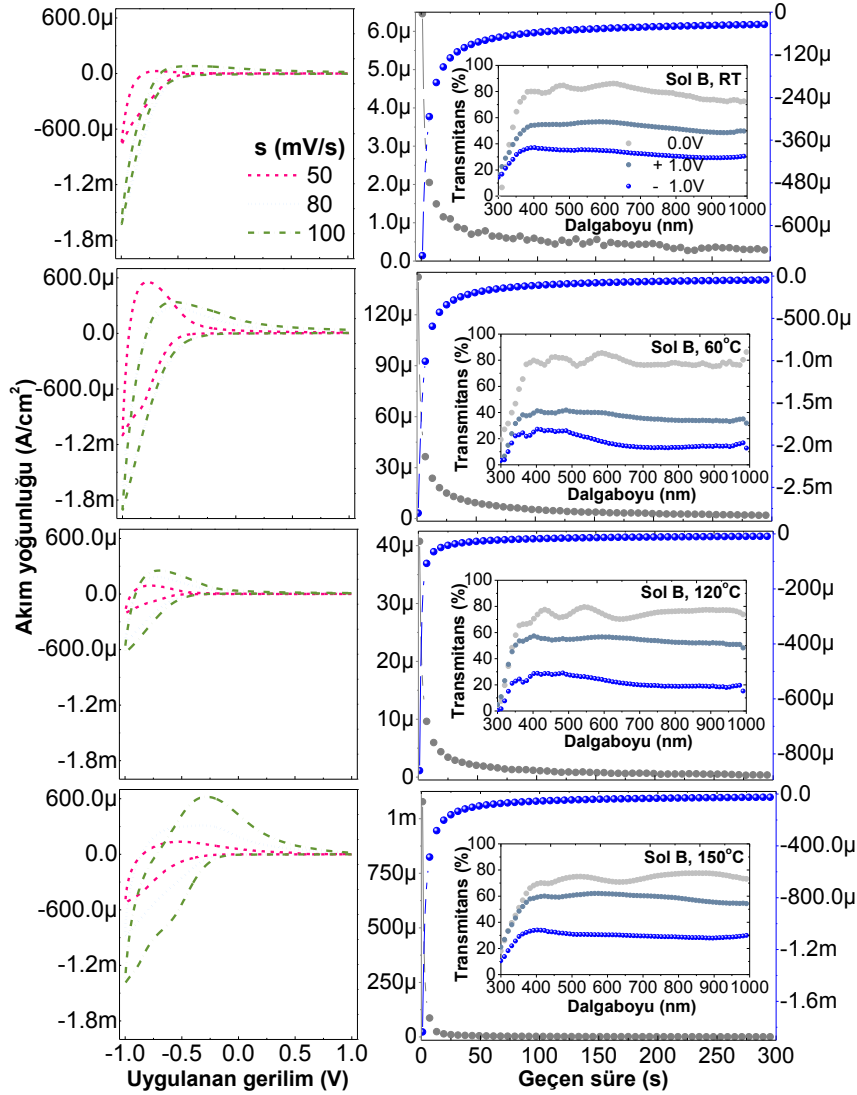
Şekil 3.4.2.6.1 WO₃ Sol B filmlerin fotoluminesans ölçümleri.

A solündekine benzer olarak 680nm (1.82eV) civarında geniş bir tepe görülmüştür. 532nm (2.33eV)'de uyarımda ise 395nm uyarımda görülen 680nm civarındaki geniş tepe ve 600nm civarında şiddetli bir pikin omuzuna rastlanmıştır. B solü ile üretilen filmlerde net olarak Er katkısına ait bir etkiye rastlanmamıştır.

3.4.2.7 Elektrokimyasal Ölçümler

ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin ÇV ve CA eğrileri Şekil 3.4.2.7.1'de verilmiştir. Çevrimsel voltamogramlar Er katkısının ve bununla beraber sıcaklığın yapıyı oldukça değiştirdiğini net bir şekilde göstermiştir. A solüne kıyasla Er katkılı B solü ile üretilen filmlerin voltamogramlarının daraldığı, anodik akımın genel olarak azaldığı görülmüştür. Sadece kurutulan ve 60°C'de tavlanan filmlerde ise belli bir süre sonra katodik akımın yüksek derece de arttığı ve A solüne kıyasla daha yüksek değerlere ulaştığı belirlenmiştir. Sadece kurutulan filmlerde voltamogramların oldukça dar ve kararsız bir yapıya sahip olduğu amorf filmlere ait voltamogramlardan çok kristal filmlere ait zayıf voltamogramlara benzediği görülmüştür. 60°C'de tavlanan filmlerde ise başlangıçta yüksek değerlerde olan anodik akımın zamanla etkin bir düşüş gösterdiği katodik akımın ise her iki film için de kontrolsüz olarak arttığı belirlenmiştir. Bu durum film içerisinde Li

iyonlarının bir miktar tersinmez olarak tuzaklandığını ve anodik akımın düşmesi de bu durumdan dolayı şeffaflaşmanın tam olarak gerçekleşmediğini işaret etmiştir.



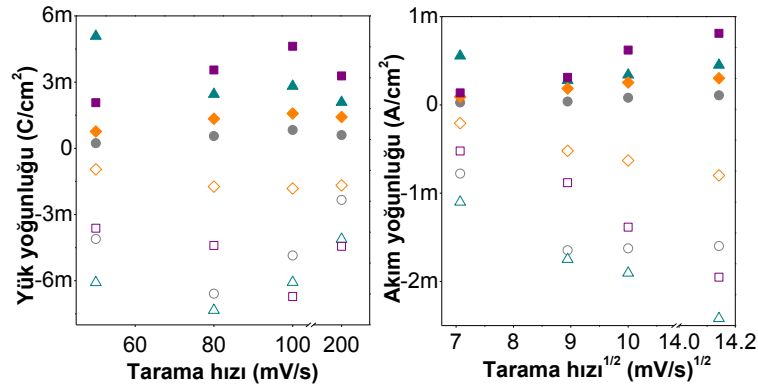
Şekil 3.4.2.7.1 WO₃ Sol B filmlerin çevrimsel voltametri ve kronoamperometri eğrileri ile eş zamanlı geçirgenlik ölçümleri.

Eş zamanlı geçirgenlik deneyleri de bu durumu onaylamıştır. Bu iki sıcaklık için filmlerin bakır hallerine tam olarak geri dönemedikleri görülmüştür. Diğer yandan 120°C'de tavlanan filmlerde yapı amorf WO₃ filmlere ait voltamogramları işaret etse de akım yoğunlukları A solüne kıyasla daha düşük değerler göstermiştir. 150°C'de tavlanan filmlerde ise yapı A solündekine benzer davranış sergilemiş fakat yük ve akım yoğunluklarında bir miktar düşüş gözlenmiştir. 120 ve 150°C'de tavlanan filmlerde akım yoğunluklarının tarama hızı ile düzgün şekilde değiştiği bununla beraber şeffaflaşma durumlarının da daha etkin olarak gerçekleştiği gözlenmiştir. Anodik ve katodik pik akımları ile bu piklere karşılık gelen voltaj değerleri ve yük miktarları hesaplanarak bu

değerler Çizelge 3.4.2.7.1’de verilmiştir. Şekil 3.4.2.7.2’de tarama hızının karekökünün fonksiyonu olarak akım yoğunluğu grafikleri gösterilmiş ve bu grafiklerden ortalama Li difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Li difüzyon katsayıları ve diğer ÇV deneylerinden elde edilen parametreler, Çizelge 3.4.2.7.1’de verilmiştir. Çizelge 3.4.2.7.1 ve Şekil 3.4.2.7.2’den görüldüğü gibi anodik ve katodik akım/yük yoğunlukları farklı davranış göstermiştir.

Çizelge 3.4.2.7.1 WO₃ Sol B filmlerin iyon giriş/çıkışına bağlı parametreleri.

| T (°C) | s (mV/s) | V(mV) | | J (mA/cm ²) | | Q (mC/cm ²) | | | D _{Li} 10 ⁻¹² (cm ² /s) | |
|--------|----------|-----------------|-----------------|-------------------------|-----------------|-------------------------|-----------------|--------------------------------|--|----------------|
| | | -V _a | -V _k | J _a | -J _k | Q _a | -Q _k | Q _a :Q _k | D _a | D _k |
| 45 | 50 | 690 | 1000 | 0.03 | 0.78 | 0.23 | 4.11 | 0.06 | 0.01 | 4.05 |
| | 80 | 426 | | 0.04 | 1.65 | 0.56 | 6.59 | 0.08 | | |
| | 100 | 364 | | 0.08 | 1.62 | 0.83 | 4.86 | 0.17 | | |
| 60 | 50 | 778 | | 0.56 | 1.10 | 5.08 | 6.08 | 0.84 | 0.22 | 7.39 |
| | 80 | 546 | | 0.28 | 1.75 | 2.45 | 7.34 | 0.33 | | |
| | 100 | 550 | | 0.34 | 1.90 | 2.82 | 6.07 | 0.46 | | |
| 120 | 50 | 772 | | 0.09 | 0.21 | 0.76 | 0.95 | 0.80 | 0.10 | 0.66 |
| | 80 | 728 | | 0.19 | 0.52 | 1.34 | 1.73 | 0.77 | | |
| | 100 | 698 | | 0.25 | 0.63 | 1.58 | 1.82 | 0.87 | | |
| 150 | 50 | 516 | | 0.14 | 0.53 | 2.07 | 3.62 | 0.57 | 0.54 | 3.27 |
| | 80 | 322 | | 0.31 | 0.88 | 3.55 | 4.40 | 0.81 | | |
| | 100 | 278 | | 0.62 | 1.38 | 4.62 | 6.72 | 0.69 | | |



Şekil 3.4.2.7.2 WO₃ Sol B filmlerin tarama hızına bağlı yük ve akım yoğunluğu grafikleri.

Sıcaklığa bağlı olarak anodik yük yoğunlukları incelendiğinde kurutma sıcaklığı sonrası 60°C’de tavlanan filmler için yükselmiş, 120°C’de tekrar düşerek, 150°C’de maksimum değerlere ulaşmıştır. Katodik akımlar ise daha önce de bahsedildiği gibi 120°C’e öncesi sıcaklıklarda kontrolsüz artışlar gösterdiğinden kıyaslanmasının doğru olmayacağı

düşünülmüştür. Giren ve çıkan (katodik ve anodik) yük miktarlarının oranı incelendiğinde ideal değer olan 1'e en yakın 120°C'de ve ardından 150°C'de tavlanan filmlerde ulaşıldığı görülmüştür. Li difüzyon katsayıları ise A solüne kıyasla daha düşük olarak belirlenmiştir. Filmlerin CA eğrileri ve eş zamanlı optik geçirgenlik ölçümleri, Şekil 3.4.2.7.1'de, CA deneylerinden elde edilen renklenme süreleri, bu sürede içeri giren/çıkan yük miktarları ve 550nm'de geçirgenlik değişimleri Çizelge 3.4.2.7.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.4.2.7.2 WO₃ Sol B filmlerin elektrokromik parametreleri.

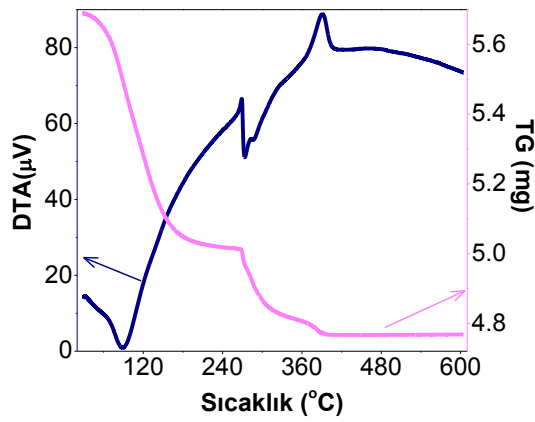
| T (°C) | t(s) | | Q (mC/cm ²) | | 550nm'de (%) T | | | | ΔOD | CE (cm ² /C) |
|------------|----------------|----------------|-------------------------|--------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------------------|
| | t _c | t _b | -Q _c | Q _b | T ₀ | T _c | T _b | ΔT | | |
| 45 | 52.4 | 57.3 | 9.44 | 0.08 | 82.7 | 35.4 | 56.5 | 47.3 [21.1] | 0.04 [0.02] | 39.0 [21.5] |
| 60 | 43.0 | 45.1 | 27.6 | 1 10 ⁻³ | 81.2 | 20.5 | 40.0 | 60.7 [19.5] | 0.02 [0.01] | 21.7 [10.5] |
| 120 | 24.2 | 44.3 | 3.68 | 3 10 ⁻⁴ | 79.5 | 26.0 | 55.9 | 53.5 [29.9] | 0.13 [0.09] | 132 [90.3] |
| 150 | 39.4 | 18.2 | 13.8 | 3.21 | 74.3 | 30.6 | 61.9 | 43.7 [31.3] | 0.03 [0.02] | 27.9 [22.2] |

Çizelge 3.4.2.7.2'den görüldüğü gibi renklenme ve şeffaflaşma süreleri, sıcaklığa bağlı olarak dalgalanmalar göstermiştir. A solü ile kıyaslandığında 120 ve 150°C'de tavlanan filmler için daha iyi değerler bulunmuştur. Sadece kurutulan ve 60°C'de tavlanan filmlerde ise beklenildiği gibi uzun süreler gözlenmiştir. Diğer yandan renklenme etkinliklerinin de dalgalanmalar gösterdiği ve 120 ile 150°C'de tavlanan filmler için artış gösterdiği belirlenmiştir.

3.4.3 Sol C

3.4.3.1 TG-DTA Analizleri

Şekil 3.4.3.1.1'de WO₃ Sol C toz örneklerinden elde edilen TG-DTA eğrisi verilmiştir. C solü A solüne okzalik asit dihidrat katkısı yapılarak elde edilmiştir. Görüldüğü gibi TG ve DTA eğrileri A solüne kıyasla çok daha belirgin değişimler sergilemiştir [367]. TG eğrisindeki ilk bölge, 20-155°C aralığında %10.3'lük kütle kaybı ile DTA eğrisinde 89°C'de merkezlenen derin bir endotermik pike karşılık gelmiştir. Bu bölgenin yapıda fiziksel olarak soğurulmuş suyun buharlaşmasına karşılık geldiği düşünülmüştür.



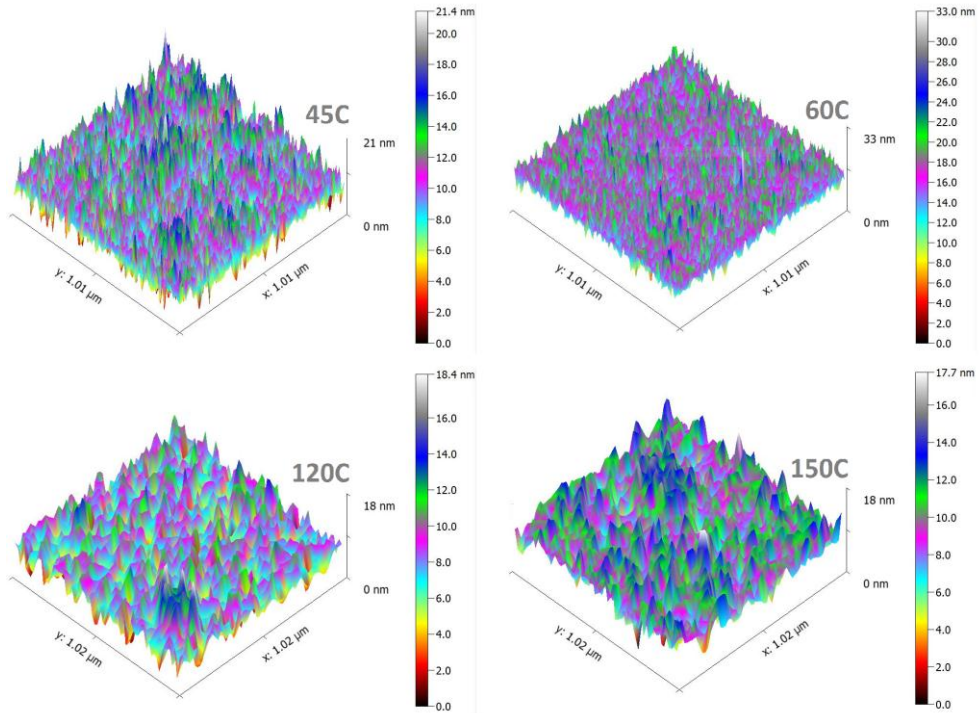
Şekil 3.4.3.1.1 WO₃ Sol C için TG-DTA eğrisi.

TG eğrisindeki ikinci bölgede ise 155-270°C aralığında %1.8'lik küçük bir kütle kaybı bulunmuştur. Bu bölgenin sonlarına doğru, DTA eğrisinde 268°C civarında merkezlenen sivri bir ekzotermik pikin ortaya çıktığı görülmüştür. Diğer solları farklı olarak C solü için ortaya çıkan ekzotermik pikin ve bu bölgenin katkıdan kaynaklı organik türlerin yanmasına karşılık geldiği düşünülmüştür. Üçüncü bölgede ise 270-313°C civarında %3.1'lik kütle kaybı ve buna karşılık DTA eğrisinde daha küçük ama belirgin, 283°C'de merkezlenmiş bir ekzotermik pike daha rastlanmıştır. Bu bölgeden sonra ise 313-396°C aralığında %1.5'lik bir kütle kaybı görülmüştür. Buna karşılık DTA eğrisinde de 389°C civarında merkezlenen sivri bir ekzotermik pik ortaya çıkmıştır. Bu bölgede ise yine benzer şekilde perokso gruplarının dekompozisyonuna ya da amorf-kristal faz geçişine karşılık gelebileceği düşünülmüştür. Son bölgede ise 396-610°C aralığında kütle kaybının (<%0.005) olmadığı ve bu bölgenin DTA eğrisindeki geniş ekzotermik tepenin son

yarısına karşılık geldiği belirlenmiştir. Bu nedenle bu ekzoterm altında yapının faz değiştirdiği düşünülmüştür.

3.4.3.2 AFM ve Kalınlık Ölçümleri

Mekanik profilometre ile film kalınlıkları (nm), artan tavlama sıcaklığı ile düşüş göstererek; Corning, SLG ve ITO taşıyıcılar üzerine sırasıyla, “510-244”, “465-269” ve “580-280” aralığında bulunmuştur. SLG taşıyıcılar zerine büyütülen filmlerin AFM görüntüleri Şekil 3.4.3.2.1’de verilmiştir.

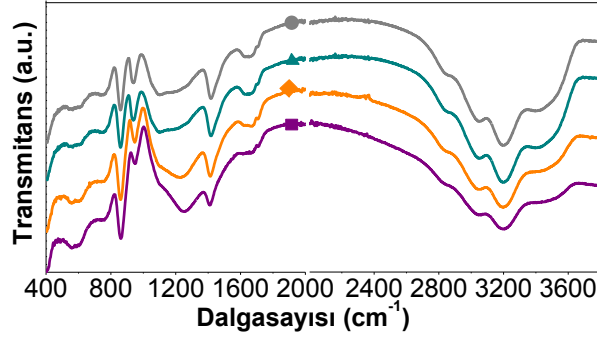


Şekil 3.4.3.2.1 WO₃ Sol C filmlerin AFM görüntüleri.

Yüzey pürüzlülükleri 60°C’de biraz daha yüksek olarak bulunmuştur. Bununla beraber A solüne benzer değerler sergilemiştir. A solüne kıyasla 120 ve 150°C’de tane boyutlarının büyüdüğü ve daha benzer boyutlara ulaştığı başka bir deyişle yapının düzene girdiği düşünülmüştür.

3.4.3.3 FTIR Analizleri

FTIR spektrumlarından belirlenen pikler karşı geldikleri olası durumlar ile Çizelge 3.4.3.3.1'de ve ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin FTIR ölçümleri Şekil 3.4.3.3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.4.3.3.1 ITO taşıyıcılar üzerine WO₃ Sol C filmlerin FTIR analizleri.

FTIR spektrumları incelendiğinde C solü ile üretilen filmlerin de benzer davranış gösterdiği ve bazı piklerin daha belirgin olduğu görülmüştür. İlk olarak, 600cm⁻¹'nin altındaki modlar (403-567cm⁻¹) bölgesinde WO₃'e ait bükülme modları bulunmuştur. Bu bölgenin üzerinde 600-800 cm⁻¹ aralığında ise W-O-W gerilme modlarına ait titreşimler bulunmuştur. Bu bölge ardından 819-869cm⁻¹ aralığında tüm filmlerde net olarak beliren ve A solünde olduğu gibi artan tavlama sıcaklığı ile belirginleşen pikler görülmüştür. Bu bölgenin W-O-W gruplarına ait W₃O₉ ve WO₃ titreşimlerine karşılık geldiği belirlenmiştir. 900cm⁻¹'in üzerinde 917-1150cm⁻¹ aralığındaki bölgenin özellikle tüm WO₃ H₂O filmlerde görülen W-O, W=O ve W-OH titreşimleri bulunmuştur. Bu bölgenin de beklenildiği gibi artan sıcaklıkla etkisini kaybettiği gözlenmiştir. 1204-1265cm⁻¹ civarlarında karbon ile ilgili olduğu düşünülen izlere rastlanmıştır. 1411-1420cm⁻¹ aralığında ise OH ve W-O titreşimleri ile OH gerilmelerine ait modlar bulunmuştur. Farklı olarak 1502-1545cm⁻¹ aralığında COO asimetrik gerilmeleri ve 1709cm⁻¹ civarında C=O gerilmeleri görülmüştür. Bu durumun C içeriğini yükselten okzalik asit katkısından kaynaklı olabileceği düşünülmüştür. 1633-1654cm⁻¹ aralığında ise H köprülerinin olduğu bölgede suyun varlığını temsil eden OH bükülme bantları görülmüştür. Su ile ilgili olan tüm soğurmaların artan tavlama sıcaklığı ile belirsizleşip hatta bazı filmler için yok olduğu belirlenmiştir. 1941-2884cm⁻¹ civarındaki çok belli olmayan izlerin ise CO, CO₂ ve N-H varlığı ile ilgili olabileceği düşünülmüştür. Son olarak 2800cm⁻¹ üzeri bölgede su içeriğine bağlı olarak

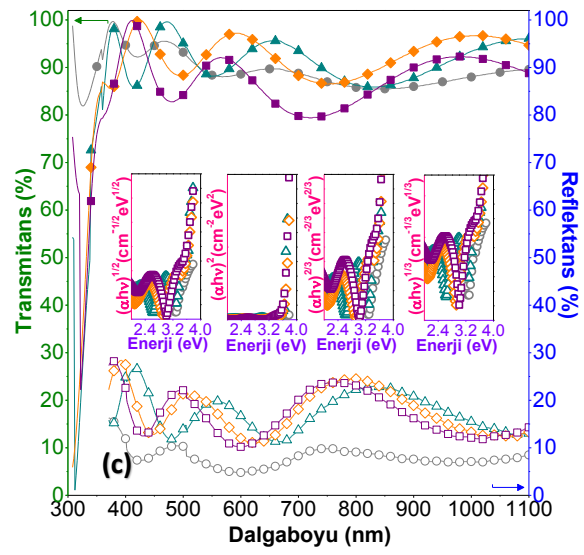
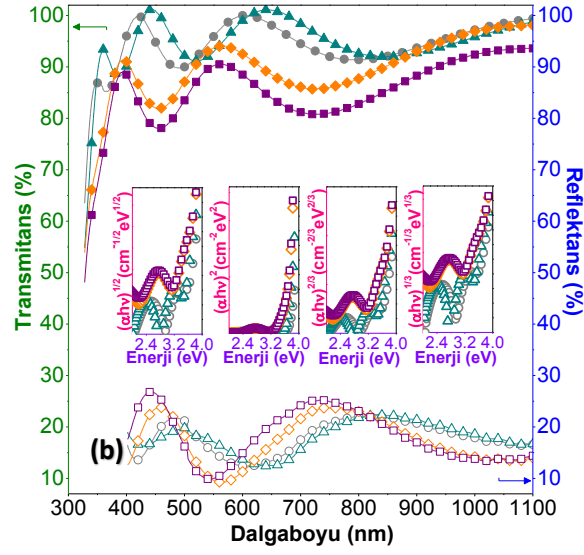
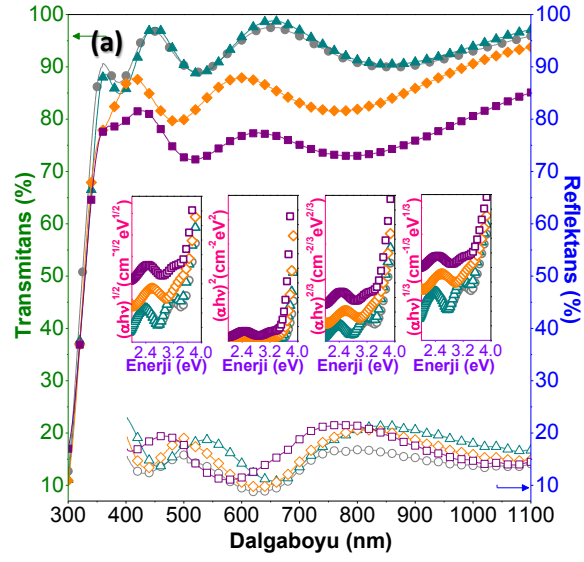
OH gruplarının simetrik/asimetrik gerilme ve titreşimlerini içeren tavlama sıcaklığı ile düşen modlar belirlenmiştir.

Çizelge 3.4.3.3.1 WO₃ Sol C filmler için FTIR analizlerine karşılık olası durumlar.

| SLG (cm ⁻¹) | Corning (cm ⁻¹) | ITO (cm ⁻¹) | titreşim modu / ilgili bağ |
|-------------------------|-----------------------------|-------------------------|---|
| 403-415 | 401-419 | 404 | $\delta(W-O)^{[413-416, 422]}$ |
| 467 | 446-452 | 493 | |
| 558-565 | 556-567 | 550-554 | |
| 611-615 | 603-610 | 666 | $\nu(W-O-W)^{[418, 422, 368, 114]}$ |
| 681 | 702 | - | $\delta(O-W-O)^{[114, 116, 117, 421, 424]}$ |
| 819-869 | 835 | 859-862 | $W-O-O, \nu(W-O), \nu(W_3O_9)^{[413]}$ |
| 917-976 | 967-971 | 942-949 | $W-O, W=O, W-OH^{[116, 117, 413, 417, 418, 421-424]}$ |
| 978-1057 | 1080-1088 | - | |
| 1150 | - | 1102-1107 | |
| 1246 | 1250-1265 | 1204-1251 | $\delta(C-N), C-H^{[278]}$ |
| - | - | 1411-1420 | $\nu OH, \delta OH, \nu W-O^{[413-420]}$ |
| 1506-1542 | 1502, 1545 | - | $\delta_a COO^{[179]}$ |
| 1654 | 1645-1650 | 1633 | $\delta(OH-O), \delta OH^{[413, 418, 421, 422]}$ |
| - | - | 1709 | $\delta C=O^{[170, 180]}$ |
| 1975,2053 | 1941,2022 | 1979 | $CO^{[182]}$ |
| 2146, 2211 | 2153, 2218 | 2146, 2363 | $\nu OH^{[413]}$ |
| 2325,2368 | 2337,2362 | 2844 | $\delta(N-H)^{[183, 289]}, CO_2^{[183]}$ |
| - | - | 3051, 3201 | $\delta OH^{[422, 114, 424]}, \nu OH^{[413]}$ |
| 3648 | 3629 | 3400 | $\delta_{a,s}(OH)^{[413, 421-423]}$ |
| 3737 | 3748 | 3763 | |

3.4.3.4 UV-Vis Spektrofotometri Analizleri

Filmlerin transmittans, reflektans ve Tauc eğrileri Şekil 3.4.3.4.1’de gösterilmiştir. C solü kullanılarak üretilen filmler görünür bölgede, SLG taşıyıcılar üzerine %75-95, Corning taşıyıcılar üzerine %85-95 ve ITO taşıyıcılar üzerine %80-95 aralığında geçirgenlik göstermiştir. Geçirgenlik spektrumları tüm taşıyıcılarda benzer şekilde girişim desenleri (saçaklanmalar) göstermiştir. Diğer yandan reflektans spektrumları da tavlama sıcaklığı ile değişim göstermiştir. Corning taşıyıcılar üzerine büyütülen sadece kurutulan ve 60°C’de tavlanan filmler çok benzer görünmekle birlikte tavlama sıcaklığının artması ile görünür bölgede geçirgenliğin azaldığı görülmüştür.



Şekil 3.4.3.4.1 (a) Corning (b) SLG (c) ITO taşıyıcılar üzerine WO₃ C filmlerin transmittans ve reflektans spektrumları içerisinde Tauc eğrileri.

Soğurma kenarlarının ise çok yakın değerlerde olup, artan sıcaklık ile çok hafif şekilde yüksek dalgaboylarına kaydığı gözlenmiştir. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde de Corning taşıyıcılar üzerindeki filmlere benzer şekilde görünür bölgede geçirgenliğin 60°C’de tavlanan filmler için küçük bir farkla maksimum sergilemekle birlikte, genel olarak artan tavlama sıcaklığı azalma gösterdiği görülmüştür. Soğurma kenarları da artan tavlama sıcaklığı ile daha da net şekilde kızıla kayma sergilemiştir. ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmler için geçirgenlik eğrilerindeki girişim desenlerinin içiçe geçtiği görülmüştür. Diğer yandan sadece kurutulan filmlerde çok net görülemeyen soğurma kenarları diğer sıcaklıklarda oldukça yakın değerler göstermiştir. Filmlerin optik bant aralıkları Tauc eğrilerinden hesaplanmıştır. Bu yöntemle elde edilen optik bant aralıkları Çizelge 3.4.3.4.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.4.3.4.1 WO₃ Sol C filmlerin optik bant aralıkları.

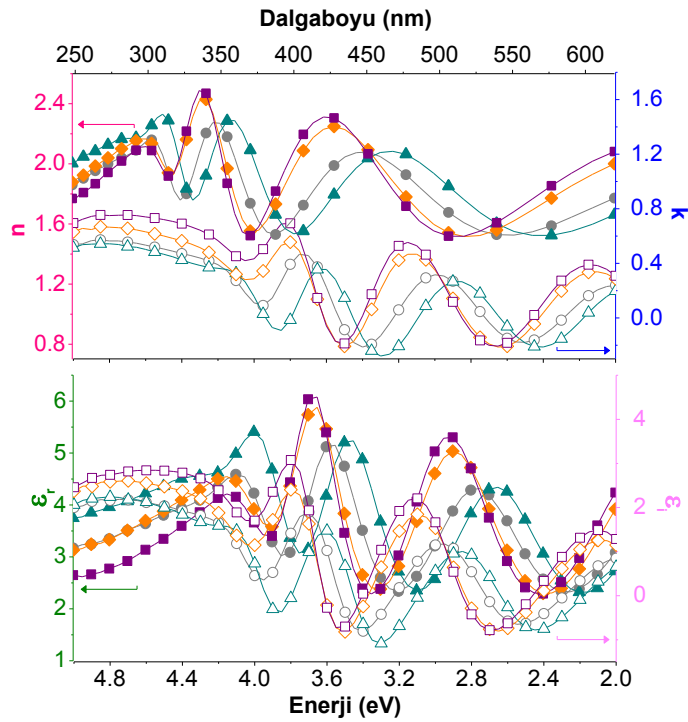
| WO ₃ C Film | | E _g (eV) | | | |
|------------------------|-------|---------------------|---------------|--------------|----------------|
| Taşıyıcı | T(°C) | indirekt izinli | direkt izinli | direkt yasak | indirekt yasak |
| Adi Cam (SLG) | 45 | 3.45 | 3.76 | 3.53 | 3.33 |
| | 60 | 3.38 | 3.69 | 3.45 | 3.28 |
| | 120 | 3.33 | 3.73 | 3.42 | 2.97 |
| | 150 | 3.35 | 3.74 | 3.42 | 3.02 |
| Corning Cam | 45 | 3.33 | 3.76 | 3.44 | 3.19 |
| | 60 | 3.29 | 3.69 | 3.37 | 3.10 |
| | 120 | 3.36 | 3.73 | 3.48 | 3.08 |
| | 150 | 3.22 | 3.70 | 3.36 | 2.97 |
| ITO Cam | 45 | 3.28 | 3.48 | 3.30 | 3.23 |
| | 60 | 3.25 | 3.63 | 3.29 | 3.18 |
| | 120 | 3.39 | 3.66 | 3.48 | 3.26 |
| | 150 | 3.36 | 3.64 | 3.46 | 3.22 |

Corning taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için; “3.36-3.22”, “3.76-3.69”, “3.48-3.36” ve “3.19-2.97” aralığında bulunmuştur. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için; “3.45-3.33”, “3.76-3.69”, “3.53-3.42” ve “3.33-2.97” aralığında bulunmuştur. ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için; “3.39-3.25”, “3.66-3.48”, “3.48-3.29” ve “3.26-3.18” aralığında bulunmuştur. Bu değerler

katkısız A solü ile kıyaslandığında daha büyük bulunmuştur. Literatürde okzalik asit ve hidrojen peroksidin WO₃ filmlerin elektrokromik özellikleri üzerine etkisinin incelendiği bir çalışmada benzer şekilde OAD katkısı ile filmlerin soğurma kenarlarının saf filmlere kıyasla maviye kayma gösterdiği rapor edilmiştir [367]. Ayrıca C solü ile üretilen filmlerin bant aralıkları da bu çalışmadaki değerlere benzer bulunmuştur. Filmler üzerinde sıcaklığın etkisi incelendiğinde dalgalanmalar olduğu ve kurutma sıcaklığı sonrası bant aralıklarının 60°C'de azalarak, 120°C'de tekrar yükselip maksimum değerlere ulaştıkları görülmüştür. Diğer yandan 150°C'de tekrar bant aralıklarında düşüşler olmuştur.

3.4.3.5 Elipsometri Analizleri

SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin elipsometri ölçümleri, 2-5eV aralığında, 55° geliş açısı ile alınmıştır. Şekil 3.4.3.5.1'de "n", "k" ve "ε (reel ve imajiner)" değerlerinin dalgaboyu ve enerji ile değişim grafikleri gösterilmiştir. Filmlerin 550nm'de kırma indisi ve sönüm katsayısı değerleri Çizelge 3.4.3.5.1'de verilmiştir. C solü ile üretilen filmlerin kırma indisi, sönüm katsayıları ve dielektrik fonksiyonları incelendiğinde yapının sıcaklıktan etkilendiği ve katkısız A solüne kıyasla daha farklı desenler sergilendiği görülmüştür.



Şekil 3.4.3.5.1 WO₃ Sol C filmlerin elipsometri ölçümleri.

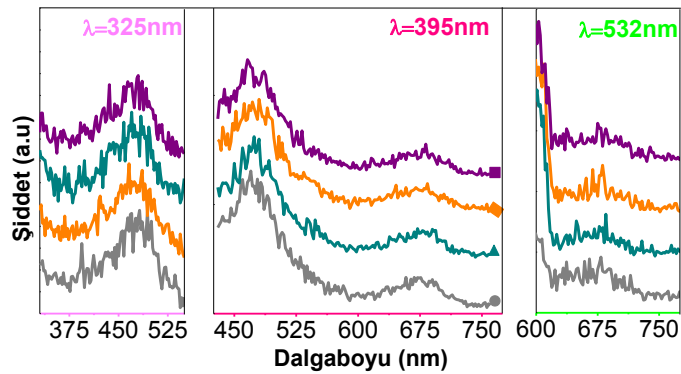
Çizelge 3.4.3.5.1 WO₃ Sol C filmlerin 550nm’de n, k ve ε değerleri.

| T(°C) | 45 | 60 | 120 | 150 |
|----------------|------|-------|------|------|
| n | 1.53 | 1.55 | 1.62 | 1.68 |
| k | 0.05 | -0.10 | 0.26 | 0.33 |
| ε _r | 2.33 | 2.39 | 2.56 | 2.72 |
| ε _i | 0.14 | -0.30 | 0.85 | 1.12 |

B solüne daha yakın desenler görülmüştür. Benzer desene sahip olmakla beraber sıcaklıkla çok hafif dalgalanmalar gösteren eğrilerde, 550nm’de kırma indisi, sönüm katsayıları ve dielektrik fonksiyonları değerlerinin sıcaklıkla doğru orantılı olarak artış gösterdiği belirlenmiştir. A solü ile kıyaslandığında daha düşük değerler ortaya çıktığı görülmüştür. Kırma indisi eğrilerinin B solüne benzer şekilde, 250-300nm, 300-350nm ve 400-450nm civarlarında tepelerden geçtiği belirlenmiştir. Bunun yanı sıra sönüm katsayısı ve dielektrik fonksiyonları için de en az üç farklı tepe belirmiştir.

3.4.3.6 Fotolüminesans Analizleri

SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin UV-Vis bölgede fotolüminesans ölçümleri; 325nm, 425nm ve 532nm dalgaboylarında Şekil 3.4.3.6.1’de verilmiştir. Şekil 3.4.3.6.1’de görüldüğü gibi 325nm (3.82eV) uyarım altında benzer şekilde tüm filmlerde 340nm (3.65eV)’de omuzu görülen pik ortaya çıkmıştır. Ardından 480-482nm (2.58-2.57eV) civarındaki net pikler belirmiştir.

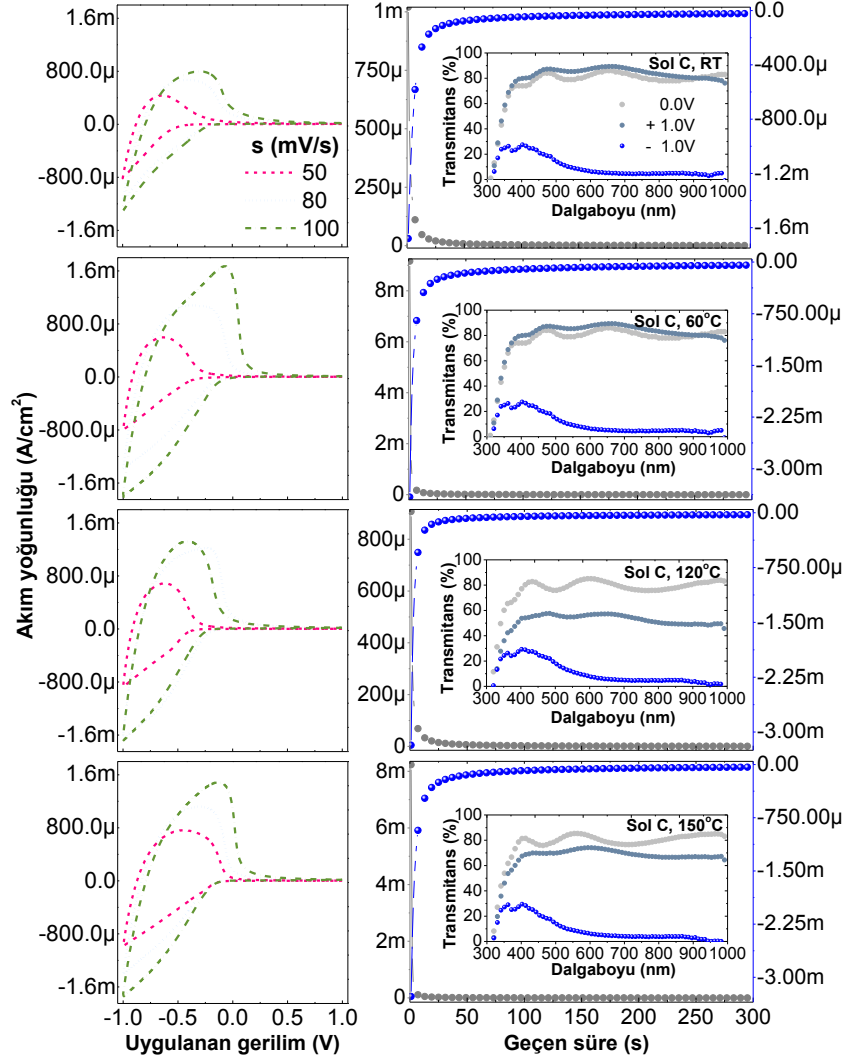


Şekil 3.4.3.6.1 WO₃ Sol C filmlerin fotolüminesans ölçümleri.

395nm (3.14eV) uyarıma karşılık, 325nm uyarımdaki net pike 467-471nm (2.66-2.63eV) aralığında rastlanmıştır. A solündekine benzer olarak 680nm (1.82eV) civarında geniş bir tepe görülmüştür. 532nm (2.33eV)’de uyarımda ise 395nm uyarımda görülen 680nm civarındaki geniş tepe ve 600nm civarında şiddetli bir pikin omuzuna rastlanmıştır.

3.4.3.7 Elektrokimyasal Ölçümler

ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin ÇV ve CA eğrileri Şekil 3.4.3.7.1’de verilmiştir. Çevrimsel voltamogramlar OAD katkısının yapıyı değiştirdiğini işaret etmiştir.



Şekil 3.4.3.7.1 WO₃ Sol C filmlerin çevrimsel voltametri ve kronoamperometri eğrileri ile eş zamanlı geçirgenlik ölçümleri.

Bununla beraber sıcaklığın etkisi de kendini göstermiştir. A solüne kıyasla OAD katkılı C solü ile üretilen filmlerin voltamogramlarının genel olarak genişlediği ve amorf filmlere ait eğrilere benzediği gözlenmiştir. Beklenildiği gibi artan tarama hızı ile tüm filmlerde anodik ve katodik yük yoğunluklarının artış gösterdiği görülmüştür. Filmler kendi içlerinde incelendiğinde kurutma sıcaklığı sonrası voltamogramların sıcaklık arttıkça genişlediği görülmüştür. Bununla beraber 120°C’de tavlanan filmlerde bir miktar tersinmez olarak Li girişi gerçekleştiği hem voltamogramlarda hem de

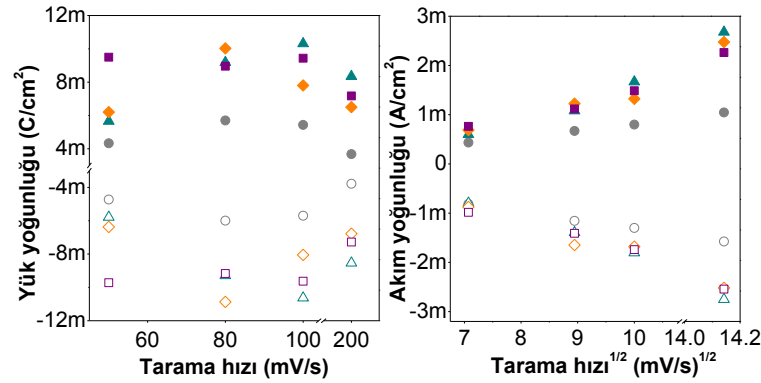
kronoamperometri ölçümleri ile eş zamanlı gerçekleştirilen geçirgenlik ölçümlerde gözlenmiştir. 120°C’de tavlanan filmler hariç tüm filmlerde anodik piklerin artan tarama hızı ile daha pozitif değerlere kaydığı görülmüştür. Ayrıca voltamogramlarda kuyruk kısımlarının A solüne kıyasla daha daraldığı görülmüştür. Bu etkinin filmdeki tersinir elektrokimyasal süreçleri temsil ettiği bilinmektedir. Benzer şekilde OAD katkısının incelendiği bir çalışmada da voltamogramlar aynı davranışı göstermiştir [367, 387]. Anodik ve katodik pik akımları ile bu piklere karşılık gelen voltaj değerleri ve yük miktarları hesaplanarak bu değerler Çizelge 3.4.3.7.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.4.3.7.1 WO₃ Sol C filmlerin iyon giriş/çıkışına bağlı parametreleri.

| T (°C) | s (mV/s) | V(mV) | | J (mA/cm ²) | | Q (mC/cm ²) | | | D _{Li} 10 ⁻¹² (cm ² /s) | |
|-----------|-------------|-----------------|-----------------|-------------------------|-----------------|-------------------------|-----------------|--------------------------------|---|----------------|
| | | -V _a | -V _k | J _a | -J _k | Q _a | -Q _k | Q _a :Q _k | D _a | D _k |
| 45 | 50 | 634 | 1000 | 0.43 | 0.81 | 4.33 | 4.73 | 0.92 | 1.19 | 3.06 |
| | 80 | 404 | | 0.67 | 1.16 | 5.70 | 5.99 | 0.95 | | |
| | 100 | 294 | | 0.80 | 1.30 | 5.43 | 5.70 | 0.95 | | |
| 60 | 50 | 636 | | 0.60 | 0.80 | 5.66 | 5.79 | 0.98 | 5.46 | 6.61 |
| | 80 | 394 | | 1.08 | 1.39 | 9.19 | 9.29 | 0.99 | | |
| | 100 | 67.5 | | 1.67 | 1.81 | 10.3 | 10.6 | 0.97 | | |
| 120 | 50 | 622 | | 0.69 | 0.88 | 6.20 | 6.37 | 0.97 | 4.79 | 6.31 |
| | 80 | 238 | | 1.23 | 1.65 | 10.0 | 10.9 | 0.92 | | |
| | 100 | 406 | | 1.32 | 1.68 | 7.80 | 8.05 | 0.97 | | |
| 150 | 50 | 446 | | 0.76 | 0.98 | 9.50 | 9.72 | 0.98 | 4.54 | 6.18 |
| | 80 | 312 | | 1.12 | 1.41 | 8.96 | 9.17 | 0.98 | | |
| | 100 | 132 | | 1.49 | 1.74 | 9.44 | 9.63 | 0.98 | | |

Şekil 3.4.3.7.2’de tarama hızının karekökünün fonksiyonu olarak akım yoğunluğu grafikleri gösterilmiş ve bu grafiklerden ortalama Li difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Li difüzyon katsayıları ve diğer ÇV deneylerinden elde edilen parametreler, Çizelge 3.4.3.7.1’de verilmiştir. Çizelge 3.4.3.7.1 ve Şekil 3.4.3.7.2’den görüldüğü gibi anodik ve katodik akım/yük yoğunlukları benzer davranış göstermiştir. Daha önce de bahsedildiği gibi A solüne kıyasla her açıdan daha yüksek değerler sergilenmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak incelendiğinde kurutma sıcaklığı sonrası yük ve akım değerleri net bir şekilde artmış 60°C’de maksimum değerlere ulaşarak sonrasında çok az miktarda düşüş göstermiştir. Li difüzyon katsayıları da benzer şekilde değişerek A solüne kıyasla daha yüksek ve 10⁻¹² cm²/s mertebesinde bulunmuştur. Giren ve çıkan (katodik ve anodik) yük miktarlarının

oranı incelendiğinde ideal değer olan 1'e en yakın 60°C'de ve ardından 150°C'de tavlanan filmlerde ulaşıldığı görülmüştür.



Şekil 3.4.3.7.2 WO₃ Sol C filmlerin tarama hızına bağlı yük ve akım yoğunluğu grafikleri.

A solüne kıyasla 1'e oldukça yakın, çok daha ideal değerler elde edilmiştir. Bu durumun, benzer çalışmalarda da olduğu gibi OAD katkısı ile daha gözenekli bir yapı elde edildiğini işaret ettiği düşünülmüştür [367, 387]. Filmlerin CA eğrileri ve eş zamanlı optik geçirgenlik ölçümleri, Şekil 3.4.3.7.1'de, CA deneylerinden elde edilen renklenme süreleri, bu sürede içeri giren/çıkan yük miktarları ve 550nm'de geçirgenlik değişimleri Çizelge 3.4.3.7.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.4.3.7.2 WO₃ Sol C filmlerin elektrokromik parametreleri.

| T (°C) | t(s) | | Q (mC/cm ²) | | 550nm'de (%) T | | | | ΔOD | CE (cm ² /C) |
|-----------|----------------|----------------|----------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------------------|
| | t _c | t _b | Q _c | Q _b | T ₀ | T _c | T _b | ΔT | | |
| 45 | 31.2 | 19.8 | 13.1 | 3.63 | 79.2 | 9.11 | 85.1 | 70.1 [76.0] | 0.94 [0.97] | 71.7 [74.1] |
| 60 | 28.0 | 10.7 | 23.4 | 18.8 | 80.3 | 8.10 | 85.3 | 72.2 [77.2] | 1.00 [1.02] | 42.6 [43.7] |
| 120 | 25.9 | 19.0 | 15.5 | 2.68 | 81.1 | 11.6 | 54.8 | 69.5 [43.2] | 0.84 [0.67] | 54.5 [43.5] |
| 150 | 30.0 | 9.7 | 22.9 | 15.2 | 85.1 | 8.88 | 72.5 | 76.2 [63.6] | 0.98 [0.91] | 42.9 [39.8] |

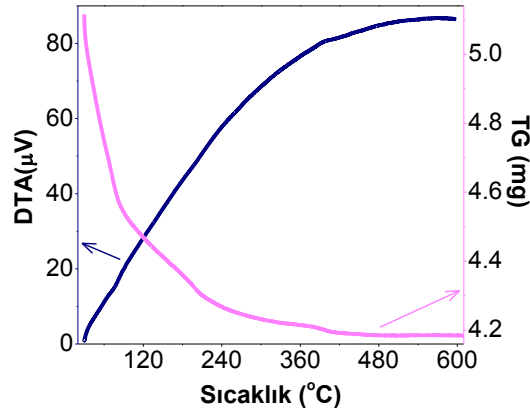
Çizelge 3.4.3.7.2'den görüldüğü gibi renklenme ve şeffaflaşma süreleri, sıcaklığa bağlı olarak dalgalanmalar göstermiştir. Bunun yanı sıra şeffaflaşma süreleri daha kısa bulunmuştur. A solü ile kıyaslandığında çok daha iyi iyon kinetikleri dolayısıyla daha kısa renklenme ve şeffaflaşma süreleri sergilenmiştir. Optik yoğunluk ve renklenme etkinlikleri de A solüne göre her anlamda iyileşme göstermiştir. Filmlerin görsel olarak da daha koyu mavi renklere ulaştığı gözlenmiştir. 550nm'nin ilerisinde optik

modülasyonun çok daha yüksek olduğu Şekil 3.4.3.7.1'deki eş zamanlı geçirgenlik spektrumlarından da görülmüştür.

3.4.4 Sol D

3.4.4.1 TG-DTA Analizleri

Şekil 3.4.4.1.1’de WO₃ Sol D toz örneklerinden elde edilen TG-DTA eğrisi verilmiştir. D solüne ait TG ve DTA eğrisinde diğer sollere kıyasla ayırt edilmesi zor bölgeler ortaya çıkmıştır. Bu durum bu solün üretimi sırasında kullanılan çözücülere ve su içermemesine yorumlanmıştır. TG eğrisindeki ilk bölge, 20-87°C aralığında %11’lik kütle kaybı ile DTA eğrisinde 74°C civarında belirsiz bir endotermik etkiye karşılık gelmiştir.



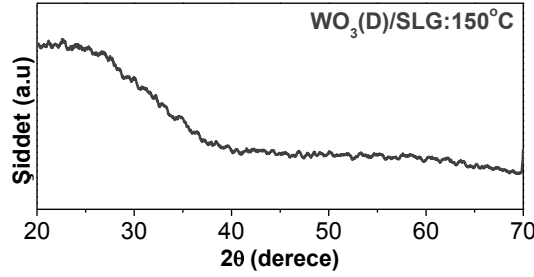
Şekil 3.4.4.1.1 WO₃ Sol D için TG-DTA eğrisi.

Bu bölgenin yapıda kalan çözücülerin buharlaşmasına karşılık geldiği düşünülmüştür. TG eğrisindeki ikinci bölge ise 87-219°C ve 219-378°C iki ayrı kısma ayrılabilceği gibi sırasıyla %5.1 ve %1.8’lik kütle değişimlerine karşılık gelmiştir. İki kısma ayrılabilen bu bölgenin, DTA eğrisinde geniş bir ekzoterm başlangıcına karşılık geldiği pikin görülmüştür. Bu bölgeni, yapıdaki organik türlerin yanmasına karşılık geldiği düşünülmüştür. Üçüncü bölge ise %0.6’lık yok denecek kadar düşük bir kayıp ile DTA eğrisinde görülen ana ekzoterm merkezine karşılık gelmiştir. Bununla beraber DTA eğrisinde bölgenin başlarında kendini gösteren 395°C civarında merkezlenen ekzotermik pike daha rastlanmıştır. Kütle kaybı olmadığından bu ekzoterm altında amorf kristal faz geçişinin başlayabileceği düşünülmüştür.

3.4.4.2 XRD ve Kalınlık Ölçümleri

Mekanik profilometre ile film kalınlıkları (nm), artan tavlama sıcaklığı ile düşüş göstererek; Corning, SLG ve ITO taşıyıcılar üzerine sırasıyla, “134-70”, “167-102” ve “165-

58'' aralığında bulunmuştur. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen ve en yüksek sıcaklıkta tavlanan WO₃ Sol D tabanlı filme ait, 20-70° aralığında XRD analizleri Şekil 3.4.4.2.1'de verilmiştir.

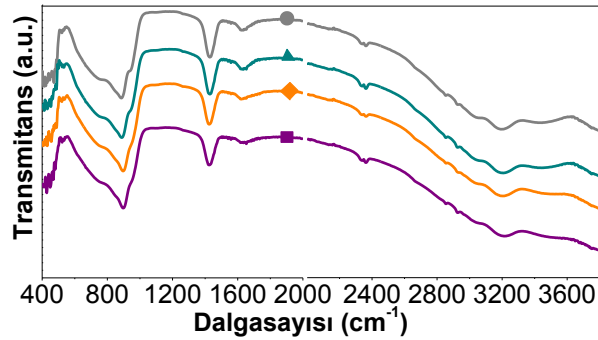


Şekil 3.4.4.2.1 WO₃ Sol D filmlerin XRD analizleri.

Sol D ile üretilen ve 150°'de tavlanan filmler de diğer yöntemlere benzer şekilde 25°'de geniş bir pik ile tamamen amorf yapıda bulunmuştur. Bu sıcaklık, bizim uyguladığımız en yüksek sıcaklık olsa da, benzer prekürsörlerle yapılan çalışmalar da 300°'de bile filmlerin hala amorf yapıda olduklarını göstermiştir [368].

3.4.4.3 FTIR Analizleri

FTIR spektrumlarından belirlenen pikler karşı geldikleri olası durumlar ile Çizelge 3.4.4.3.1'de ve ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin FTIR ölçümleri Şekil 3.4.4.3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.4.4.3.1 ITO taşıyıcılar üzerine WO₃ Sol D filmlerin FTIR analizleri.

FTIR spektrumları incelendiğinde D solü ile üretilen filmlerin de tam olarak aynı olmamakla beraber benzer davranış gösterdiği görülmüştür. İlk olarak, 600cm⁻¹'nin altındaki modlar (403-555cm⁻¹) bölgesinde WO₃'e ait bükülme modları bulunmuştur. Bu bölgenin üzerinde 600-800 cm⁻¹ aralığında ise W-O-W gerilme modlarına ait titreşimler bulunmuştur. Bu bölge ardından 845-897cm⁻¹ aralığında tüm filmlerde net olarak beliren ve A solünde olduğu gibi artan tavlama sıcaklığı ile belirginleşen pikler görülmüştür. Bu

bölgenin W-O-W gruplarına ait W_3O_9 ve WO_3 titreşimlerine karşılık geldiği belirlenmiştir. 900cm^{-1} 'in üzerinde $958\text{-}1120\text{cm}^{-1}$ aralığındaki bölgenin özellikle tüm $WO_3 \cdot H_2O$ filmlerde görülen W-O, W=O ve W-OH titreşimleri bulunmuştur. Bu bölgenin de beklenildiği gibi artan sıcaklıkla etkisini kaybettiği gözlenmiştir.

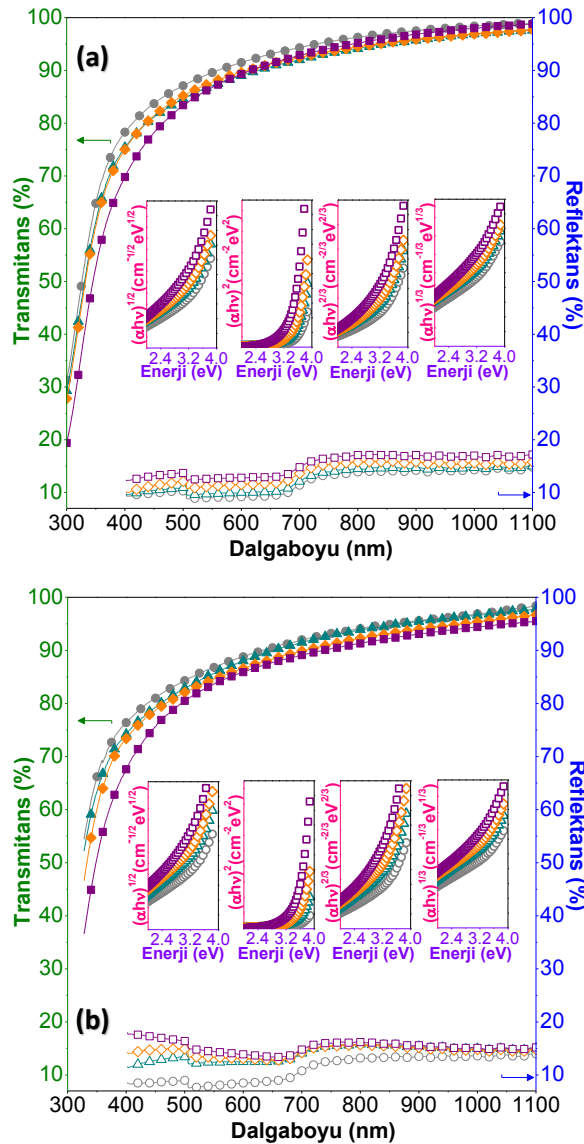
Çizelge 3.4.4.3.1 WO_3 Sol D filmler için FTIR analizlerine karşılık olası durumlar.

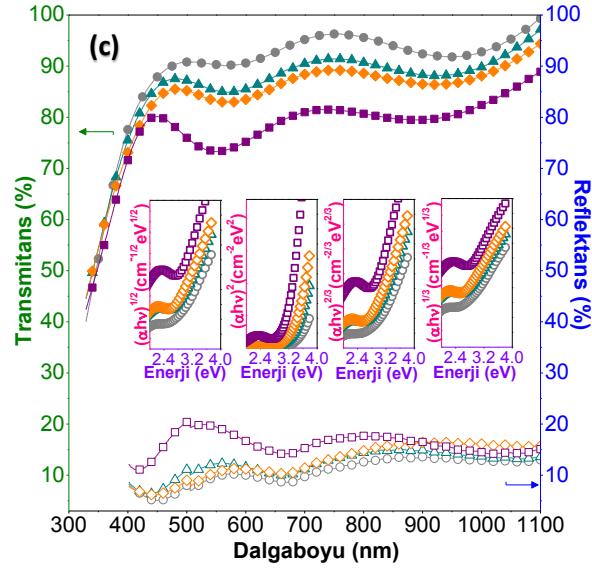
| SLG (cm^{-1}) | Corning (cm^{-1}) | ITO (cm^{-1}) | titreşim modu / ilgili bağ |
|--------------------------|------------------------------|--------------------------|---|
| 403-428 | 417 | 426 | $\delta(W-O)^{[413-416, 422]}$ |
| 445-465 | - | - | |
| 517 | 550-555 | 522-524 | |
| - | 626-631 | - | $\nu(W-O-W)^{[418, 422, 368, 114]}$ |
| 764-890 | 726-747 | 762-767 | $\delta(O-W-O)^{[114, 116, 117, 421, 424]}$ |
| - | 854-845 | 885-897 | W-O-O, $\nu(W-O)$, $\nu(W_3O_9)^{[413]}$ |
| 1029 | 958-968 | 1097 | W-O, W=O, W-OH ^[116, 117, 413, 417, 418, 421- 424] |
| - | 1102-1120 | - | |
| - | 1240 | 1261-1273 | $\delta(C-N)$, C-H ^[278] |
| 1419-1425 | 1418-1427 | 1427-1431 | νOH , δOH , $\nu W-O^{[413-420]}$ |
| - | 1521 | 1558-1562 | $\delta_a COO^{[179]}$ |
| 1622-1631 | 1609-1629 | 1626 | $\delta(OH-O)$, $\delta OH^{[413, 418, 421, 422]}$ |
| - | 2059 | 1998, 2019 | CO ^[182] |
| 2143-2145 | - | 2163 | $\nu OH^{[413]}$ |
| 2336 | 2341-2346 | 2337-2341 | |
| 2363 | 2364-2366 | 2364 | $\delta(N-H)^{[183, 289]}$, CO ₂ ^[183] |
| 2832 | 2852-2856 | 2854 | |
| 2886 | 2926-2933 | 2927 | $\delta OH^{[422, 114, 424]}$, $\nu OH^{[413]}$ |
| 3207-3221 | 3199-3205 | 3199-3212 | |
| 3444 | 3500 | 3430 | $\delta_{a,s}(OH)^{[413, 421-423]}$ |
| 3691, 3745 | 3754 | 3754 | |

$1240\text{-}1273\text{cm}^{-1}$ civarlarında karbon ile ilgili olduğu düşünülen izlere rastlanmıştır. $1418\text{-}1431\text{cm}^{-1}$ aralığında ise OH ve W-O titreşimleri ile OH gerilmelerine ait modlar bulunmuştur. Sol C'de olduğu gibi $1521\text{-}1562\text{cm}^{-1}$ aralığında COO asimetrik gerilmeleri görülmüştür. $1622\text{-}1631\text{cm}^{-1}$ aralığında ise H köprülerinin olduğu bölgede suyun varlığını temsil eden OH bükülme bantları görülmüştür. Su ile ilgili olan tüm soğurmaların artan tavlama sıcaklığı ile belirsizleşip hatta bazı filmler için yok olduğu belirlenmiştir. $1998\text{-}2854\text{cm}^{-1}$ civarındaki çok belli olmayan izlerin ise CO, CO₂ ve N-H varlığı ile ilgili olabileceği düşünülmüştür. Son olarak 2800cm^{-1} üzeri bölgede su içeriğine bağlı olarak OH gruplarının simetrik/asimetrik gerilme ve titreşimlerini içeren tavlama sıcaklığı ile düşen modlar belirlenmiştir.

3.4.4.4 UV-Vis Spektrofotometri Analizleri

Filmlerin transmittans, reflektans ve Tauc eğrileri Şekil 3.4.4.4.1’de gösterilmiştir. D solü kullanılarak üretilen filmler görünür bölgede, SLG taşıyıcılar için %90 ve Corning taşıyıcılar için %85’in üzerinde geçirgenlik sergilemiştir. ITO taşıyıcılarda ise %85-95 aralığında geçirgenlik göstermiştir. Diğer yöntemlerle kıyaslandığında geçirgenlik değerleri daha yüksek bulunmuştur. Geçirgenlik spektrumları tüm taşıyıcılarda benzer şekilde diğer yöntemlerle üretilen filmlerden farklı olarak daha düz desenler göstermiştir. Diğer yandan reflektans spektrumları da tavlama sıcaklığı ile düzgün bir şekilde değişim göstermiştir. Taşıyıcıdan bağımsız olarak tüm filmlerde, (çok yakın değerlerde olmakla beraber) geçirgenliğin tavlama sıcaklığı ile azaldığı ve reflektansın yükseldiği bulunmuştur.





Şekil 3.4.4.4.1 (a) Corning (b) SLG (c) ITO taşıyıcılar üzerine WO₃ D filmlerin transmittans ve reflektans spektrumları içerisinde Tauc eğrileri.

Soğurma kenarlarının ise artan sıcaklık ile yüksek dalgalılarına kaydığı gözlenmiştir. Filmlerin optik bant aralıkları Tauc eğrilerinden hesaplanmıştır. Bu yöntemle elde edilen optik bant aralıkları Çizelge 3.4.4.4.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.4.4.4.1 WO₃ Sol D filmlerin optik bant aralıkları.

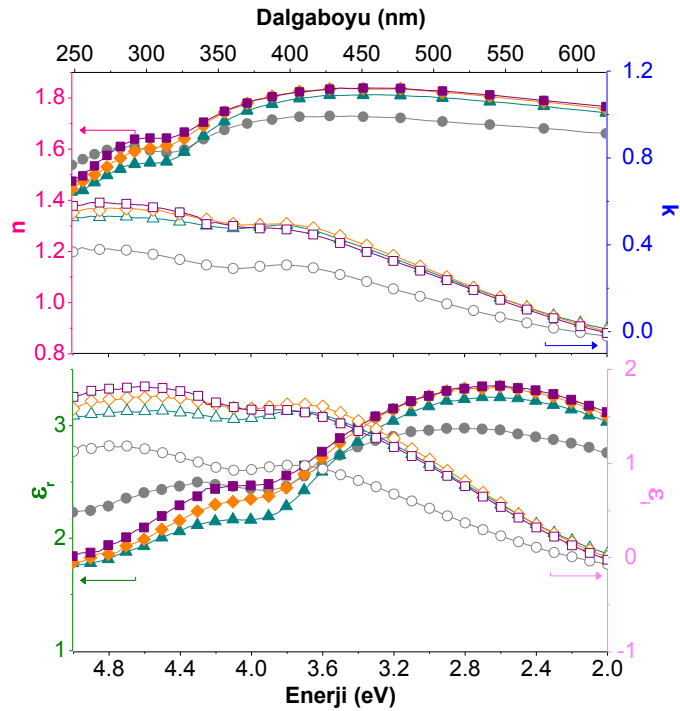
| WO ₃ D Film | | E _g (eV) | | | |
|------------------------|-------|---------------------|---------------|--------------|----------------|
| Taşıyıcı | T(°C) | indirekt izinli | direkt izinli | direkt yasak | indirekt yasak |
| Adi Cam (SLG) | 45 | 2.78 | 3.61 | 3.13 | 2.38 |
| | 60 | 2.77 | 3.59 | 3.10 | 2.34 |
| | 120 | 2.76 | 3.58 | 3.07 | 2.32 |
| | 150 | 2.73 | 3.53 | 3.01 | 2.22 |
| Corning Cam | 45 | 2.83 | 3.64 | 3.08 | 2.37 |
| | 60 | 2.74 | 3.57 | 3.04 | 2.29 |
| | 120 | 2.73 | 3.56 | 3.01 | 2.20 |
| | 150 | 2.70 | 3.55 | 2.98 | 2.19 |
| ITO Cam | 45 | 2.57 | 3.45 | 2.82 | 2.11 |
| | 60 | 2.38 | 3.41 | 2.69 | 1.87 |
| | 120 | 2.36 | 3.41 | 2.66 | 1.81 |
| | 150 | 2.22 | 3.33 | 2.52 | 1.72 |

Corning taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için; “2.83-2.70”, “3.64-3.55”, “3.08-2.98” ve “2.37-2.19”, aralığında bulunmuştur. SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için; “2.78-2.73”, “3.61-3.53”, “3.13-3.01” ve “2.38-2.22”

aralığında bulunmuştur. ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerde optik bant aralıkları (eV) sırasıyla indirekt izinli, direkt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak geçişler için; “2.57-2.22”, “3.45-3.33”, “2.82-2.52” ve “2.11-1.72” aralığında bulunmuştur. Diğer sollarla kıyaslandığında D solü ile üretilen filmlerin bant aralıklarının düştüğü görülmüştür. Literatüre bakıldığında (A ve D solları için) benzer prekürsörler kullanılarak yapılan bir çalışmada da bant aralığı değerleri daha düşük bulunmuştur [372]. D solü ile üretilen filmler kendi içlerinde incelendiğinde sıcaklığa bağlı olarak bant aralıklarında düşüş olduğu belirlenmiştir.

3.4.4.5 Elipsometri Analizleri

SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin elipsometri ölçümleri, 2-5eV aralığında, 55° geliş açısı ile alınmıştır. Şekil 3.4.4.5.1’de “n”, “k” ve “ε (reel ve imajiner)” değerlerinin dalgaboyu ve enerji ile değişim grafikleri gösterilmiştir. Filmlerin 550nm’de kırma indisi ve sönüm katsayısı değerleri Çizelge 3.4.4.5.1’de verilmiştir. D solü ile üretilen filmlerin kırma indisi, sönüm katsayıları ve dielektrik fonksiyonları incelendiğinde yapının sıcaklıktan az da olsa etkilendiği ve diğer sollarla kıyasla daha yakın değerler ve daha düz eğriler sergilendiği görülmüştür.



Şekil 3.4.4.5.1 WO₃ Sol D filmlerin elipsometri ölçümleri.

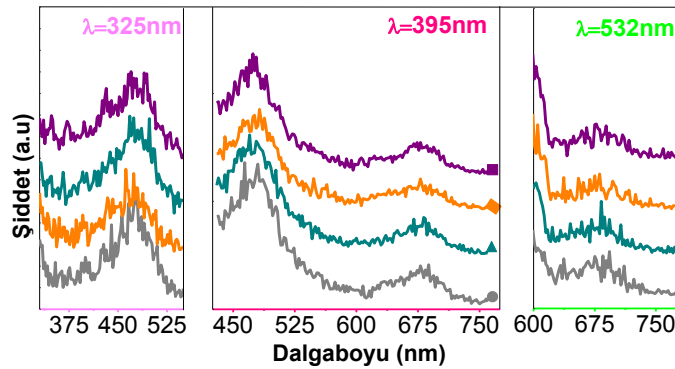
Çizelge 3.4.4.5.1 WO₃ Sol D filmlerin 550nm’de n, k ve ε değerleri.

| T(°C) | 45 | 60 | 120 | 150 |
|----------------|------|------|------|------|
| n | 1.69 | 1.78 | 1.80 | 1.81 |
| k | 0.01 | 0.06 | 0.06 | 0.05 |
| ε _r | 2.86 | 3.17 | 3.23 | 3.26 |
| ε _i | 0.03 | 0.22 | 0.21 | 0.18 |

Aynı desene sahip eğrilerde, 550nm’de kırma indisi, sönüm katsayıları ve dielektrik fonksiyonları değerlerinin sıcaklıkla doğru orantılı olarak artış gösterdiği belirlenmiştir. A ve C solü ile kıyaslandığında daha düşük değerler ortaya çıktığı görülmüştür. Kırma indisi eğrilerinin 300nm ve 400-450nm civarlarında tepelerden geçtiği belirlenmiştir. Bunun yanı sıra sönüm katsayısı ve dielektrik fonksiyonları için de iki farklı bölge belirmiştir.

3.4.4.6 Fotolüminesans Analizleri

SLG taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin UV-Vis bölgede fotolüminesans (emisyon) ölçümleri; 325nm, 425nm ve 532nm dalgaboylarında Şekil 3.4.4.6.1’de verilmiştir.

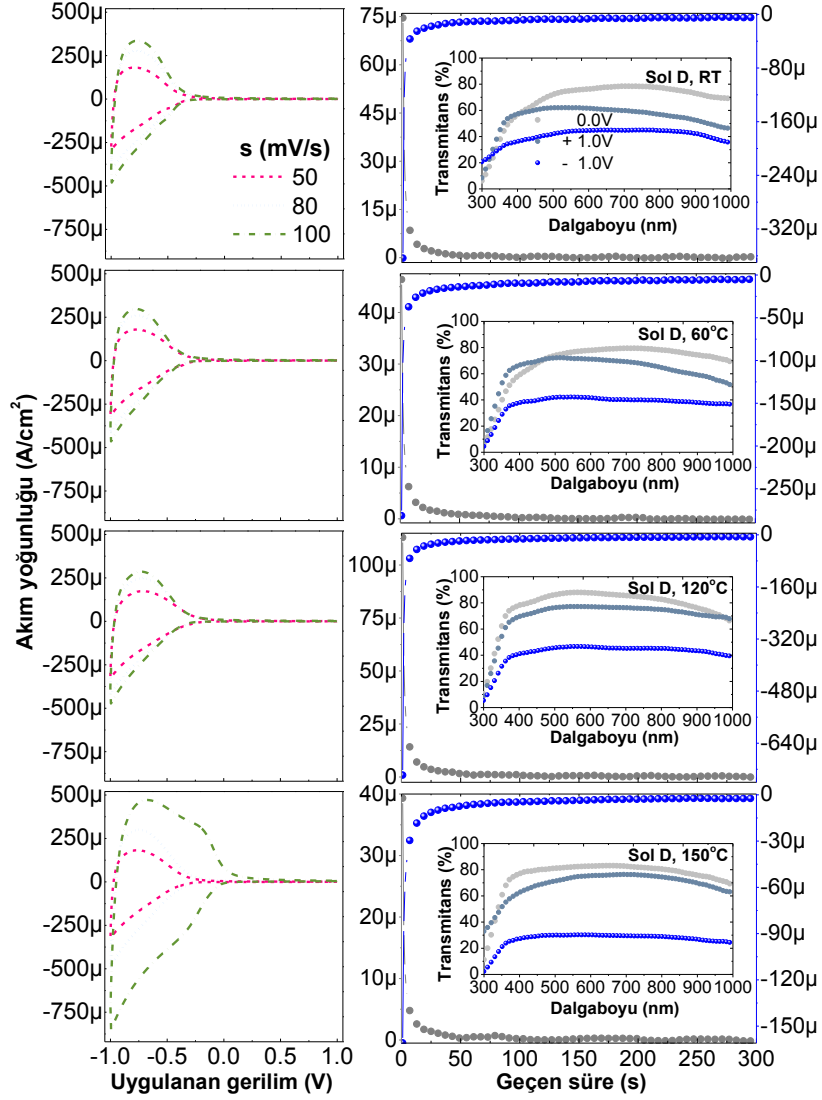


Şekil 3.4.4.6.1 WO₃ Sol D filmlerin fotolüminesans ölçümleri.

Şekil 3.4.4.6.1’de görüldüğü gibi 325nm (3.82eV) uyarım altında benzer şekilde 340nm (3.65eV)’de omuzu görülen pik ortaya çıkmıştır. Fakat sıcaklık ile bu pikin zayıfladığı da gözlenmiştir. Ardından 477-481nm (2.60-2.58eV) civarındaki net pikler belirmiştir. 395nm (3.14eV) uyarıma karşılık, 325nm uyarımdaki net pike 474-480nm (2.62-2.58eV) aralığında rastlanmıştır. Benzer olarak 680nm (1.82eV) civarında geniş bir tepe görülmüştür. 532nm (2.33eV)’de uyarımda ise 395nm uyarımda görülen 680nm civarındaki geniş tepe ve 600nm civarında şiddetli bir pikin omuzuna rastlanmıştır.

3.4.4.7 Elektrokimyasal Ölçümler

ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin ÇV ve CA eğrileri Şekil 3.4.4.7.1’de verilmiştir. D solü ile üretilen filmlerin benzer şekilde amorf WO₃ filmlere ait çevrimsel voltamogramlara sahip olduğunu bunun yanı sıra A solünden daha farklı bir eğri yapıda olduğunu işaret etmiştir.



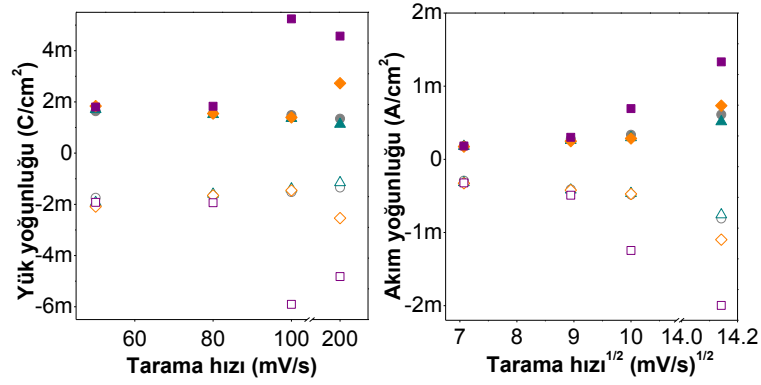
Şekil 3.4.4.7.1 WO₃ Sol D filmlerin çevrimsel voltametri ve kronoamperometri eğrileri ile eş zamanlı geçirgenlik ölçümleri.

Voltamogramların genişlikleri ve akım yoğunlukları A solüne kıyasla daha düşük bulunmuştur. Bu durumun sebeplerinden birinin D solü için ölçülen film kalınlıklarının daha düşük olabileceği düşünülmüştür. Filmler kendi içlerinde incelendiğinde ilk olarak sıcaklığın yapıyı 150°C'e kadar net bir şekilde etkilemediği düşünülmüştür. 150°C'de filmlerin voltamogramlarının genişlediği ve tarama hızının (dolayısı ile çevrim sayısı) artması ile yeni anodik ve katodik tepe benzeri bölgelerin ortaya çıktığı görülmüştür. Bu durumun, tam stokiyometrik olmayan filmlerde W^{5+} ve W^{6+} türlerinin yanı sıra W^{4+} türlerinin de devreye girdiğine işaret ettiği düşünülmüştür. Anodik ve katodik pik akımları ile bu piklere karşılık gelen voltaj değerleri ve yük miktarları hesaplanarak bu değerler Çizelge 3.4.4.7.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.4.4.7.1 WO₃ Sol D filmlerin iyon giriş/çıkışına bağlı parametreleri.

| T (°C) | s (mV/s) | V(mV) | | J (mA/cm ²) | | Q (mC/cm ²) | | | D _{Li} 10 ⁻¹² (cm ² /s) | |
|-----------|-------------|-----------------|-----------------|-------------------------|-----------------|-------------------------|-----------------|--------------------------------|---|----------------|
| | | -V _a | -V _k | J _a | -J _k | Q _a | -Q _k | Q _a :Q _k | D _a | D _k |
| 45 | 50 | 792 | 1000 | 0.18 | 0.29 | 1.64 | 1.74 | 0.94 | 0.54 | 0.90 |
| | 80 | 774 | | 0.28 | 0.41 | 1.56 | 1.67 | 0.93 | | |
| | 100 | 766 | | 0.34 | 0.48 | 1.49 | 1.52 | 0.98 | | |
| 60 | 50 | 766 | | 0.18 | 0.32 | 1.70 | 1.93 | 0.88 | 0.38 | 0.83 |
| | 80 | 772 | | 0.26 | 0.42 | 1.51 | 1.60 | 0.94 | | |
| | 100 | 776 | | 0.30 | 0.46 | 1.36 | 1.39 | 0.98 | | |
| 120 | 50 | 716 | | 0.18 | 0.33 | 1.84 | 2.09 | 0.88 | 0.93 | 1.66 |
| | 80 | 720 | | 0.25 | 0.42 | 1.54 | 1.65 | 0.93 | | |
| | 100 | 726 | | 0.29 | 0.47 | 1.40 | 1.46 | 0.96 | | |
| 150 | 50 | 760 | | 0.18 | 0.32 | 1.80 | 1.92 | 0.94 | 3.21 | 5.74 |
| | 80 | 754 | | 0.30 | 0.49 | 1.83 | 1.94 | 0.94 | | |
| | 100 | 690 | | 0.69 | 1.25 | 5.24 | 5.91 | 0.89 | | |

Şekil 3.4.4.7.2'de tarama hızının karekökünün fonksiyonu olarak akım yoğunluğu grafikleri gösterilmiş ve bu grafiklerden ortalama Li difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Li difüzyon katsayıları ve diğer çevrimsel voltametri deneylerinden elde edilen parametreler, Çizelge 3.4.4.7.1'de verilmiştir.



Şekil 3.4.4.7.2 WO₃ Sol D filmlerin tarama hızına bağlı yük ve akım yoğunluğu grafikleri.

Çizelge 3.4.4.7.1 ve Şekil 3.4.4.7.2'den görüldüğü gibi anodik ve katodik akım/yük yoğunlukları benzer davranış göstermiş ve çok yakın değerler sergilenmiştir. Daha önce de bahsedildiği gibi A solüne kıyasla daha düşük akım ve yük yoğunluğu değerleri bulunmuştur. Sıcaklığa bağlı olarak incelendiğinde genel olarak değerler çok yakın olsa da, 120 ve 150°C'lerde maksimum değerlere ulaşarak sonrasında çok az miktarda düşüş göstermiştir. Li difüzyon katsayıları da benzer şekilde değişerek A solüne kıyasla daha düşük ve 10^{-13} - 10^{-12} cm²/s mertebesinde bulunmuştur. Giren ve çıkan yük miktarlarının oranı incelendiğinde tüm filmlerde A solüne kıyasla 1'e oldukça yakın değerler elde edilmiştir. Filmlerin CA eğrileri ve eş zamanlı optik geçirgenlik ölçümleri, Şekil 3.4.4.7.1'de, kronoamperometri deneylerinden elde edilen renklenme süreleri, bu sürede içeri giren/çıkan yük miktarları ve 550nm'de geçirgenlik değişimleri Çizelge 3.4.4.7.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.4.4.7.2 WO₃ Sol D filmlerin elektrokromik parametreleri.

| T (°C) | t(s) | | Q (mC/cm ²) | | 550nm'de (%) T | | | | ΔOD | CE (cm ² /C) |
|------------|----------------|----------------|----------------------------|------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------------------|
| | t _c | t _b | Q _c | Q _b 10 ⁻³ | T ₀ | T _c | T _b | ΔT | | |
| 45 | 23.6 | 20.9 | 1.3 | 0.3 | 75.1 | 44.0 | 62.0 | 31.1 [18.0] | 0.23 [0.15] | 175 [112] |
| 60 | 23.2 | 20.7 | 1.2 | 0.2 | 76.6 | 42.2 | 71.7 | 34.4 [29.5] | 0.26 [0.23] | 223 [199] |
| 120 | 22.7 | 26.2 | 2.6 | 0.5 | 87.9 | 46.7 | 77.2 | 41.2 [30.5] | 0.27 [0.22] | 106 [84] |
| 150 | 29.7 | 26.4 | 0.9 | 0.2 | 82.2 | 30.2 | 74.2 | 52.0 [44.0] | 0.43 [0.39] | 483 [434] |

Çizelge 3.4.4.7.2'den görüldüğü gibi renklenme ve şeffaflaşma süreleri, sıcaklığa bağlı olarak çok değişmemiş ve birbirlerine yakın değerler göstermiştir. Bunun yanı sıra genel olarak az da olsa şeffaflanma süreleri daha kısa bulunmuştur. A solü ile kıyaslandığında çok daha iyi iyon kinetikleri dolayısıyla daha kısa renklenme ve şeffaflaşma süreleri sergilenmiştir. Görünür bölgede optik modülasyonları ve renklenme etkinlikleri A ve C sollarına kıyasla oldukça düşük olsa da, renklenme/şeffaflaşma süreleri içerisinde aldıkları yük düşük miktardaki yoğunluklarından kaynaklı olarak renklenme etkinlikleri çok daha yüksek bulunmuştur. Bunun yanı sıra filmler kendi içlerinde incelendiğinde artan sıcaklıkla optik modülasyonun ve renklenme etkinliğinin yükseldiği görülmüştür. Bu değerler daha önce benzer prekürsörler kullanılarak yapılan düşük kalınlıktaki filmler için rapor edilen değerden daha iyi bulunmuştur [412].

SONUÇ VE ÖNERİLER

CeO₂ ince filmler seryum-metoksietoksit, bütanol tabanlı (A) ve seryum klorid heptahidrat, etanol ve sitrik asit monohidrat tabanlı (C) iki farklı sol kullanılarak üretilmiş ve her iki sole de Er (Erbiyum nitrat (III) pentahidrat 0.01 M olacak şekilde) katkısı yapılmıştır. Filmler daldırarak kaplama yöntemi ile 100mm/dk sabit daldırma hızında SLG, Corning ve FTO kaplı cam taşıyıcılar üzerine büyütülmüştür. Üretim öncesi sollar üzerinden TG-DTA ölçümleri yapılmış ve filmlerin kristal faz geçiş sıcaklıkları tahmin edilmiştir. Tüm filmler 100°C'de yarım saat kurutulmuş ve hava ortamında 250, 350, 450°C'de 1 saat tavlama yapılmıştır. A, B ve C sollarından üretilen filmlerin XRD desenlerinde CeO₂'e ait pikler belirlenmiştir. XRD desenlerinde Er katkısına ait bir iz bulunamamıştır. XRD sonuçları C solünün A solüne kıyasla daha düşük sıcaklıklarda kristalleşmeye başladığını fakat tam bir faz geçişinin gerçekleşmesi için TG-DTA eğrilerini de onaylar şekilde tavlama sıcaklığının 450°C'den daha büyük olması gerektiğini göstermiştir. Mekanik profilometre ile yapılan kalınlık ölçümleri C solüne ait filmlerin A solüne kıyasla daha kalın olduğunu göstermiştir. Er katkısının A solünde film kalınlığını düşürürken, C solünde yükselttiği belirlenmiştir. AFM ölçümleri A ve B sollarından üretilen filmler üzerinden alınmıştır. Er katkısının A solünün yüzey pürüzlülüğünü düşürdüğü görülmüştür. FTIR ölçümlerinde baskın olarak CeO₂'e ve su moleküllerine ait izler görülmüştür. Su moleküllerinden kaynaklı soğurmaların su içeriği daha yüksek olan filmlerde daha belirgin olduğu ve artan tavlama sıcaklığı ile kaybolduğu ve görülmüştür. Bununla beraber Er katkısına ait bir etki belirlenememiştir. Filmlerin optik transmittans ölçümlerinden bant aralıkları hesaplanmıştır. A solü için bant aralıkları (eV) direkt ve indirekt geçiş için sırasıyla 3.44-3.30 ve 2.73-2.53 aralığında bulunmuştur. A solü için

bant aralıklarının tavlama sıcaklığı ile yükselerek 450°C'de düşmeye başladığı görülmüştür. B solü için bant aralıkları (eV) direkt ve indirekt geçiş için sırasıyla 3.42-3.15 ve 2.64-2.38 aralığında bulunmuştur. Er katkısının A solü için bant aralıklarını düşürdüğü görülmüştür. C solü için bant aralıkları (eV) direkt ve indirekt geçiş için sırasıyla 3.42-3.38 ve 2.70-2.54 aralığında bulunmuştur. Bu değerler A solüne yakın bulunmuştur. Diğer yandan A solünün tersine C solü için bant aralıklarının tavlama sıcaklığı ile düşerek 450°C'de yükselmeye başladığı görülmüştür. D solü için bant aralıkları (eV) direkt ve indirekt geçiş için sırasıyla 3.24-2.98 ve 2.44-1.75 aralığında bulunmuştur. Benzer şekilde C solü için de Er katkısının bant aralıklarını düşürdüğü görülmüştür. Elipsometri ölçümleri A, B ve C sollarından üretilen filmler üzerinden alınabilmektedir. A örneği için kırma indisinin kurutma sıcaklığı sonrası belirgin bir şekilde artıp, artan tavlama sıcaklığı ile hafif bir artış gösterdiği ve genel olarak benzer davranış sergilediği görülmüştür. A solü için kırma indisi değerleri, 550nm'de 1.65-1.73, dielektrik fonksiyonun reel kısmı ise 2.72-2.96 aralığında bulunmuştur. Benzer davranışlar B solü için de görülmüştür. Er katkısının kırma indisini hafif de olsa düşürdüğü 550nm'de 1.67-1.72, dielektrik fonksiyonun reel kısmı ise 2.77-2.92 olduğu belirlenmiştir. C solü için sadece kurutulan filmlerde yapının tam olarak oluşmadığı, tüm değerlerin çok düşük olduğu belirlenmiştir. Artan tavlama sıcaklığı ile değerler belirgin bir şekilde artmış 350 ve 450°C'lerde maksimum değerlere ulaşmıştır. 550nm'de kırma indisi ve dielektrik fonksiyonunun reel kısmı sırasıyla 1.55-2.08 ve 2.39-4.24 aralığında bulunmuştur. Sadece kurutulan filmler hariç C solünün A solüne kıyasla daha yüksek değerler sergilediği görülmüştür. Bu durumun daha kalın ve daha yoğun bir yapıya sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. D solü için ise yüzey pürüzlülüğünün çok yüksek olması nedeni ile güvenilir bir ölçüm alınamamıştır. Fotoluminesans ölçümleri üç farklı uyarım dalgaboyunda alınmıştır. Tüm örneklerde 3.83-3.54eV, 2.99-2.95eV, 2.56-2.51eV, 2.01eV ve 1.82-1.81eV bölgelerinde sinyaller görülmüştür. D solüne ait 450°C'de tavllanmış örnek için 450-550nm bölgesinde büyük bir şiddet değişimi belirlenmiştir. Literatürde pasif sayaç olarak kullanma potansiyeli olduğu bilinen CeO₂ filmlerin çevrimsel voltametri, kronoamperometri ve eş zamanlı optik geçirgenlik deneyleri filmlerin olması gerektiği gibi iyon giriş ve çıkışlarında optik geçirgenliklerini koruduklarını göstermiştir. Bu deneyler yardımı ile filmlere giren/çıkan yük miktarları ve Li difüzyon katsayıları belirlenmiştir. A solü ile üretilen filmlerin

kurutma sıcaklığı sonrasında elektrokimyasal performanslarının yükseldiği ve 350°C'de tavlanan örneklerde maksimum olduğu belirlenmiştir. Anodik/katodik yük değerleri "0.12-1.79/0.15-2.49" (mC/cm²), Li difüzyon katsayıları "0.22-1.81/0.10-9.93" (10⁻¹⁵cm²/s) aralığında bulunmuştur. Er katkısının A solü ile üretilen filmlerin elektrokimyasal performansını düşürdüğü belirlenmiştir. B solü ile üretilen filmlerin kurutma sıcaklığı sonrasında elektrokimyasal performanslarının düzelmeye başladığı ve 450°C'de tavlanan örneklerde maksimum olduğu belirlenmiştir. B solü ile üretilen filmlerin anodik/katodik yük değerleri "0.10-0.73/0.15-2.35" (mC/cm²), Li difüzyon katsayıları "0.05-0.75/0.22-11.2" (10⁻¹⁵cm²/s) aralığında bulunmuştur. Er katkısı genel olarak yapıyı kötü etkilese de katodik difüzyonu yükselttiği görülmüştür. C solü ile üretilen filmlerde sadece kurutulan filmler hariç daha yüksek elektrokimyasal performans belirlenmiştir. Aynı şekilde filmler artan tavlama sıcaklığı ile iyileşerek 350°C'de tavlanan örneklerde maksimum performans belirlenmiştir. Anodik/katodik yük değerleri "0.01-1.93/0.01-3.94" (mC/cm²), Li difüzyon katsayıları "2 10⁻⁵-1.76/4 10⁻⁴-15.9" (10⁻¹⁵cm²/s) aralığında bulunmuştur. Er katkısının C solü ile üretilen filmlerin de elektrokimyasal performansını düşürdüğü belirlenmiştir. D solü ile üretilen filmlerin kurutma sıcaklığı sonrasında yük ve akım değerlerinin yükseldiği ve 450°C'de tavlanan örneklerde maksimum olduğu belirlenmiştir. D solü ile üretilen filmlerin anodik/katodik yük değerleri "0.02-1.28/0.03-2.99" (mC/cm²), Li difüzyon katsayıları "0.01-0.18/0.19-15" (10⁻¹⁵cm²/s) aralığında bulunmuştur. Özellikle sadece kurutulan filmlerin difüzyon katsayılarının çok düşük olduğu ve Er katkısının da yüksek sıcaklıklar için (Er katkısız filmlere kıyasla) difüzyon katsayısını düşürmesi, CeO₂ filmlerin su içeriklerinin yüksek olmasının yapıyı iyi yönde etkilemediğini gösterdiği düşünülmüştür. Bu durum özellikle C solü ile üretilen filmlerin kurutma sıcaklığı sonrası 250°C'de tavlama da çok keskin bir şekilde değişen voltamogramlarla da kendini göstermiştir. TG-DTA ölçümleri de filmler için 200°C sonrası belirgin bir endoterm vermiştir. Diğer yandan literatürde seryum dioksit filmlerin düşük iyon depolama kapasitesinin titanyum gibi daha düşük iyonik yarıçapa sahip metallerle katkılanarak arttırıldığına dair çalışmalar bulunmaktadır (8 koordine Ce⁴⁺ 111pm, 6 koordine Ce⁴⁺ 101pm, 8 koordine Ce³⁺ 128.3pm, 6 koordine Ce³⁺ 115pm--8 koordine Ti⁴⁺ 88pm, 6 koordine Ti⁴⁺ 74.5pm, 4 koordine Ti⁴⁺ 56pm, 6 koordine Ti³⁺ 81pm). Ce'a kıyasla daha düşük iyonik yarıçapa sahip olan Er atomları ile yapılan

katkının (6 koordine Er³⁺ 103pm, 8 koordine Er³⁺ 114.4pm) yapıyı bozmasının bu şekilde açıklanabileceği düşünülmüştür. Daha önce yapılan başka bir çalışmada da fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile Er katkılı olarak üretilen seryum dioksit filmlerin elektrokimyasal performanslarında düşüş olduğu görülmüştür [555].

TiO₂ ince filmler titanyum izopropoksit, izopropanol ve asetik asit tabanlı (A), titanyum izopropoksit, etanol ve hidroklorik asit tabanlı (C) ve titanyum bütoksit, etanol ve asetik asit (D) tabanlı üç farklı sol kullanılarak üretilmiş ve iki sole (A ve D) Er katkısı (Erbiyum nitrat (III) pentahidrat 0.01 M olacak şekilde) yapılmıştır. Filmler daldırarak kaplama yöntemi ile 100mm/dk sabit daldırma hızında SLG, Corning ve ITO kaplı cam taşıyıcılar üzerine büyütülmüştür. Üretim öncesi sollar üzerinden TG-DTA ölçümleri yapılmış ve filmlerin kristal faz geçiş sıcaklıkları tahmin edilmiştir. TG-DTA ölçümlerinden de görüldüğü gibi yapılarda kristalleşme başlangıcının 400°C'den sonra gerçekleşeceği düşünülmüştür. Tüm filmler 65°C'de 15dk kurutulmuş ve hava ortamında 150, 250, 350°C'de yarım saat tavlansmıştır. A ve B sollarından üretilen ve en yüksek sıcaklık olan 350°C'de tavlanan filmlerin XRD desenleri yapıların amorf olduklarını göstermiştir. XRD desenlerine Er katkısının herhangi bir etkisi bulunamamıştır. Mekanik profilometre ile yapılan ölçümler, en kalın filmlerin A solüne ait filmlerin olduğu sonrasında C ve D sollarının takip ettiğini göstermiştir. Er katkılı B ve E solları ile üretilen filmlerin saf filmlere kıyasla biraz daha kalın oldukları görülmüştür. Sonuç olarak Er katkısının A ve D solü ile üretilen filmlerin kalınlıklarını arttırdığı belirlenmiştir. AFM ölçümleri A ve B sollarından üretilen filmler üzerinden alınmıştır. Er katkısının A solü için genel olarak yüzey pürüzlülüğünü ve tane boyutlarını düşürdüğü görülmüştür. FTIR ölçümlerinde baskın olarak TiO₂'e ve su moleküllerine ait izler görülmüştür. Su moleküllerinden kaynaklı soğurmaların su içeriği daha yüksek olan filmlerde daha belirgin olduğu ve artan tavlama sıcaklığı ile kaybolduğu ve görülmüştür. Bununla beraber Er katkısına ait bir etki belirlenememiştir. Filmlerin optik transmitans ölçümlerinden bant aralıkları hesaplanmıştır. A solü için bant aralıkları (eV) direkt ve indirekt geçiş için sırasıyla 3.93-3.64 ve 3.52-2.92 aralığında bulunmuştur. A solü için bant aralıklarının tavlama sıcaklığı ile düştüğü görülmüştür. B solü için bant aralıkları (eV) direkt ve indirekt geçiş için sırasıyla 4.01-3.56 ve 3.72-2.80 aralığında bulunmuştur. Er katkısının A solü için bant aralıklarını yükselttiği görülmüştür. B solünde tavlama sıcaklığı ile bant aralıklarının

değişimi dalgalanmalar göstermiştir. C solü için bant aralıkları (eV) direkt ve indirekt geçiş için sırasıyla 3.94-3.72 ve 3.66-3.34 aralığında bulunmuştur. Bu değerler A solüne yakın ve biraz daha yüksek bulunmuştur. C solü için de bant aralıklarının tavlama sıcaklığı ile düştüğü görülmüştür. D solü için bant aralıkları (eV) direkt ve indirekt geçiş için sırasıyla 3.94-3.50 ve 3.51-2.99 aralığında bulunmuştur. Bu değerlerde A ve C solü ile üretilen filmlere yakın ve daha düşük bulunmuştur. Bazı dalgalanmalar göstermekle beraber bant aralıklarının sıcaklıkla düştüğü düşünülmüştür. D solü için bant aralıkları (eV) direkt ve indirekt geçiş için sırasıyla 3.95-3.53 ve 3.52-2.87 aralığında bulunmuştur. Sıcaklıkla bant aralıklarının genel olarak düştüğü düşünülmüştür. Diğer yandan D solü için Er katkısının bant aralıklarını hafif miktarda yükselttiği görülmüştür. Elipsometri ölçümleri A, B, C, D ve E sollarından üretilen filmler üzerinden alınmıştır. A örneği için kırma indisi ve sönüm katsayısının sıcaklıkla küçük değişimler gösterdiği bununla beraber genel olarak benzer değerler sergilediği görülmüştür. A solü için kırma indisi değerleri, 550nm'de 1.81-1.88, dielektrik fonksiyonun reel kısmı ise 3.17-3.45 aralığında bulunmuştur. Er katkısının tavlama sıcaklığına duyarlılığı arttırdığı, 350°C'de tavlanan filmlerin farklı bir desene sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca A solü için Er katkısının kırma indisini hafif de olsa yükselttiği 550nm'de 1.83-2.04, dielektrik fonksiyonun reel kısmı ise 3.35-4.12 olduğu belirlenmiştir. C solü sıcaklığa bağlı olarak desenlerin oldukça değiştiği A solüne kıyasla farklı bir desen sergilediği de görülmüştür. Bununla beraber artan tavlama sıcaklığı ile düzgün olarak artarak 550nm'de kırma indisi ve dielektrik fonksiyonunun reel kısmı sırasıyla 2.08-2.40 ve 4.34-5.74 aralığında bulunmuştur. C solünün A solüne kıyasla daha yüksek değerler sergilediği görülmüştür. Bu durumun daha yoğun ve sıkı bir yapıya sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. D solü ise A solüne benzer şekilde sıcaklıktan çok etkilenmeyip yakın değerler sergilemiştir. 550nm'de kırma indisi ve dielektrik fonksiyonunun reel kısmı sırasıyla 1.69-1.72 ve 2.83-2.90 aralığında bulunmuştur. Er katkılı E solünde ise sıcaklığa duyarlılık gösterdiği ve genel olarak artan tavlama sıcaklığı ile yükselecek şekilde, 550nm'de kırma indisi ve dielektrik fonksiyonunun reel kısmı sırasıyla 1.71-1.98 ve 2.89-3.85 olarak bulunmuştur. Dolayısıyla Er katkısının yine kırma indisi değerlerini yükselttiği belirlenmiştir. Fotoluminesans ölçümleri üç farklı uyarım dalgaboyunda alınmıştır. Tüm örneklerde 3.20-3.18eV, 2.58-2.56eV, 2.10-2.09eV ve 1.88-1.87eV bölgelerinde pikler görülmüştür.

E solüne ait 350°C’de tavllanmış örnek için 450-550nm bölgesinde büyük bir şiddet değişimi belirlenmiştir. Elektrokromik aygıtlarda katodik renklenmiş tabaka olarak kullanma potansiyeli olduğu bilinen TiO₂ filmlerin çevrimsel voltametri, kronoamperometri ve eş zamanlı optik geçirgenlik deneyleri filmlerin olması gerektiği gibi iyon girişi ile grimsi mavi bir renk aldıkları ve iyon çıkışlarında tekrar ilk hallerine geri döndükleri yani renksiz (şeffaf) olduklarını göstermiştir. Bu deneyler yardımı ile filmlere giren/çıkan yük miktarları, Li difüzyon katsayıları, renklenme ve şeffaflaşma süreleri ile renklenme etkinlikleri belirlenmiştir. A solü ile üretilen filmlerin kurutma sıcaklığı sonrasında 150°C tavlama voltamogramlarının genişlediği katodik akımların arttığı fakat şeffaflaşmanın tam olarak gerçekleşmediği başka bir deyişle bir miktar yükün tuzaklandığı düşünülmüştür. 250 ve 350°C’lerde ise giderek katodik akımın azalması ve voltamogramların daralmasına rağmen performanslarının yükseldiği şeffaflaşmanın daha iyi olduğu belirlenmiştir. Anodik/katodik yük değerleri “1.15-2.86/2.91-8.89” (mC/cm²), Li difüzyon katsayıları “0.69-6.07/3.86-13.0” (10⁻¹³cm²/s) aralığında bulunmuştur. Er katkısının A solü ile üretilen filmlerin voltamogramlarını değiştirdiği, anodik/katodik akım ve Li difüzyon katsayılarını düşürdüğü görülse de şeffaflaşma durumu için pozitif bir etki yarattığı düşünülmüştür. B solü ile üretilen filmlerin anodik/katodik yük değerleri “0.59-1.50/1.67-5.45” (mC/cm²), Li difüzyon katsayıları “0.07-0.19/0.83-2.64” (10⁻¹³cm²/s) aralığında bulunmuştur. Diğer yandan benzer prekürsörlerle yapılan başka bir çalışmada Ti konsantrasyonu daha düşük olduğu durumlarda ve daha kalın filmler için daha yüksek Er katkı konsantrasyonunun yapının elektrokimyasal özelliklerinin iyileştiği de görülmüştür. Er iyonlarının (6 koordine Er³⁺ 103pm, 8 koordine Er³⁺ 114.4pm) Ti’a (8 koordine Ti⁴⁺ 88pm, 6 koordine Ti⁴⁺ 74.5pm, 4 koordine Ti⁴⁺ 56pm, 6 koordine Ti³⁺ 81pm) kıyasla yüksek olan iyonik yarıçapları sayesinde uygun yapısal düzen sağlandığında elektrokimyasal performansın artabileceği düşünülmüştür.

Diğer yandan C solü ile üretilen filmlerin akım değerlerinin A solüne benzer fakat biraz daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Kurutma sıcaklığı sonrası voltamogramların genişlediği 150°C’de maksimum değerlere ulaşarak artan sıcaklıkla daraldığı 250 ve 350°C’lerde benzer olduğu görülmüştür. Anodik/katodik yük değerleri “1.73-4.21/3.14-7.84” (mC/cm²), Li difüzyon katsayıları “1.92-14.0/8.27-22.0” (10⁻¹³cm²/s) aralığında

bulunmuştur. Bu değerler incelendiğinde yük ve Li difüzyon katsayılarının A solüne kıyasla yükseldiği görülmüştür. Bu durumun C solünden üretilen filmler A solüne kıyasla daha ince olsa da daha yoğun bir yapıya sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Şeffaflaşma durumları Er katkılı B solündeki kadar iyi performans sergilememiştir. A ve B solüne kıyasla daha ince olduğu belirlenen D solü ile üretilen filmlerin daha düşük akım değerleri sergiledikleri görülmüştür. Kurutma sıcaklığı sonrasında voltamogramlar genişleyerek, yük ve akım değerlerinin yükseldiği ve 250°C'de tavlanan örneklerde maksimum olduğu belirlenmiştir. Bununla beraber 350°C'de voltamogramlar yeniden daralmış ve performans düşmüştür. D solü ile üretilen filmlerin anodik/katodik yük değerleri "0.30-1.55/3.14-8.45" (mC/cm²), Li difüzyon katsayıları "0.09-0.13/0.46-1.52" (10⁻¹³cm²/s) aralığında bulunmuştur. Diğer yandan filmlerin renklenme durumunda optik geçirgenliklerinin diğer sollere kıyasla daha az değiştiği bu durumun düşük film kalınlığından kaynaklanabileceği düşünülmüştür. D solüne Er katkısı filmlerin elektrokromik performansını düşürmüştür. E solü ile üretilen filmlerin daha dar voltamogramlara sahip olduğu ve D solüne benzer şekilde renklenmenin şiddetli olmadığı görülmüştür. E solü ile üretilen filmlerin anodik/katodik yük değerleri "0.13-0.48/0.30-1.11" (mC/cm²), Li difüzyon katsayıları "0.05-0.10/0.25-0.91" (10⁻¹³cm²/s) aralığında bulunmuştur. E solü ile üretilen filmler için yapının artan ısı işlem sıcaklığı ile iyileşme gösterdiği de görülmüştür. Genel olarak incelendiğinde tüm filmlerin şeffaflaşma süreleri, renklenme sürelerine kıyasla daha düşük bulunmuştur. En yüksek transmitans değişimi 350°C'de tavlama sıcaklığı haricinde, Er katkılı B solü ile üretilen filmlerde görülmüştür. Renklenme etkinlikleri ise çok daha az miktarda transmitans değişimi gösterse de bu esnada giren yük miktarının düşük olmasından dolayı D ve E solü ile üretilen filmler için bulunmuştur. Literatürde anataz filmler üzerinde yapılan lithasyon/delithasyon çalışmalarında etkin difüzyon mesafeleri (100), (101) ve (001) yüzeylerine dik olacak şekilde 1.89, 2.05 ve 2.38Å bulunmuştur. XRD desenleri A ve B solü ile üretilen filmlerin amorf yapıda olduklarını bununla beraber yapı içerisinde (101) yönelimine ait izler olduğuna işaret ettiği düşünülmüştür. Bu durumun A ve B solünde C solü tabanlı filmlere kıyasla daha düşük Li difüzyon kapasitesine neden olmuş olabileceği düşünülmüştür. Bu durumun tam olarak açıklanabilmesi için C solüne ait filmlerin XRD ölçümlerinin yapılması gerekmektedir.

V_2O_5 ince filmler vanadyum oksitriizopropoksit, izopropanol ve asetik asit tabanlı (A), vanadyum oksitriizopropoksit, izopropanol, asetik asit ve trietilamin tabanlı (C) ve vanadyum pentoksit, hidrojen peroksit ve su tabanlı (D) üç farklı sol kullanılarak üretilmiş ve A solüne (B) Er katkısı (Erbiyum nitrat (III) pentahidrat 0.01 M olacak şekilde) yapılabilmektedir. Filmler daldırarak kaplama yöntemi ile 100mm/dk sabit daldırma hızında SLG, Corning ve ITO kaplı cam taşıyıcılar üzerine büyütülmüştür. Üretim öncesi sollar üzerinden TG-DTA ölçümleri yapılmış ve filmlerin kristal faz geçiş sıcaklıkları tahmin edilmiştir. TG-DTA ölçümlerinden kristalleşme başlangıcının $295^{\circ}C$ 'den sonra gerçekleşeceği düşünülmüştür. Tüm filmler $65^{\circ}C$ 'de 15dk kurutulmuş ve hava ortamında 150, 250, $350^{\circ}C$ 'de yarım saat tavlansmıştır. A ve B sollarından üretilen ve en yüksek sıcaklık olan $350^{\circ}C$ 'de tavlanan filmlerin XRD desenleri yapıların kristalleşmeye başladığını göstermiştir. XRD desenlerinde Er katkısının TG-DTA sonuçlarını destekler şekilde yapının kristalleşmesini geciktirdiği bu nedenle $350^{\circ}C$ 'de tavlanan filmlerde, katkısız filmlerde daha yüksek derecede kristalleşme olduğu düşünülmüştür. Mekanik profilometre ile yapılan ölçümler, saf filmler arasında en kalın filmlerin A solüne ait filmlerin olduğu sonrasında C ve D sollarının takip ettiğini göstermiştir. Er katkısının ise film kalınlığını daha da yükselttiği görülmüştür. AFM ölçümleri A ve B sollarından üretilen filmler üzerinden alınmıştır. A solü ile üretilen filmlerin sıcaklığın etkisi ile tane boyutlarının arttığı kurutma sıcaklığı sonrası yüzey pürüzlülüğünün $150^{\circ}C$ 'de artıp $250^{\circ}C$ 'de tekrar azaldığı ardından $350^{\circ}C$ 'de yapının kristalleşmesi ile tamamen değiştiği görülmüştür. Er katkılı B solü için ise yüzey pürüzlülüğünün kurutma sıcaklığı ve $150^{\circ}C$ 'de benzer değerler alıp, $250^{\circ}C$ 'e kadar arttığı ve $350^{\circ}C$ 'de tekrar azaldığı görülmüştür. Bununla beraber Er katkısının A solü için genel olarak yüzey pürüzlülüğünü ve tane boyutlarını düşürdüğü düşünülmüştür. Daha amorf bir yapıya sahip olan B solü ile üretilen filmler için AFM sonuçlarının tutarlı olduğu düşünülmüştür. FTIR ölçümlerinde baskın olarak V_2O_5 'e ve su moleküllerine ait izler görülmüştür. Su moleküllerinden kaynaklı soğurmaların su içeriği daha yüksek olan filmlerde daha belirgin olduğu ve artan tavlama sıcaklığı ile kaybolduğu ve görülmüştür. Bununla beraber Er katkısına ait bir etki belirlenememiştir. Filmlerin optik transmitans ölçümlerinden bant aralıkları hesaplanmıştır. A solü için bant aralıkları (eV) direkt ve indirekt geçiş için sırasıyla 2.78-2.72 (direkt yasak: 2.42-2.10) ve 2.29-2.00 aralığında bulunmuştur. A solü için bant

aralıklarının tavlama sıcaklığı ile dalgalanmalar göstererek benzer değerler sergilemiş fakat 350°C'de tavlama sıcaklığı sonrasında hafif bir şekilde düşmüştür. B solü için bant aralıkları (eV) direkt ve indirekt geçiş için sırasıyla 2.99-2.64 (direkt yasak: 2.49-2.18) ve 2.26-1.98 aralığında bulunmuştur. B solünde tavlama sıcaklığı ile bant aralıkları genel olarak yükselmiştir. Er katkısının A solüne kıyasla bant aralıklarını genel olarak düşürdüğü bunun yanı sıra 250 ve 350°C'de tavlama sıcaklıklarında, taşıyıcıya dolayısıyla kalınlığa bağlı olarak farklı etkiler ortaya çıkardığı da görülmüştür. C solü için bant aralıkları (eV) direkt ve indirekt geçiş için sırasıyla 2.77-2.66 (direkt yasak: 2.48-2.18) ve 2.37-2.04 aralığında bulunmuştur. Bu değerler A solüne yakın ve biraz daha yüksek bulunmuştur. C solü için de bant aralıklarının tavlama sıcaklığı ile davranışı A solüne benzer davranış göstererek 350°C'de hafif bir düşüş sergilemiştir. D solü için bant aralıkları (eV) direkt ve indirekt geçiş için sırasıyla 2.82-2.69 (direkt yasak: 2.51-2.31) ve 2.37-2.12 aralığında bulunmuştur. Bu değerlerde A ve C solü ile üretilen filmlere yakın ve daha yüksek bulunmuştur. Bununla beraber bant aralıklarının sıcaklıkla düzgün bir şekilde düştüğü görülmüştür. Bu durumun filmlerin stokiyometrisi ile ilişkili olduğu düşünülmüştür. Elipsometri ölçümleri A, B, C ve D sollerinden üretilen filmler üzerinden alınmıştır. A örneği için kırma indisi ve sönüm katsayısının sıcaklıkla değişimler gösterdiği görülmüştür. A solü için kırma indisi değerleri, 550nm'de 1.73-2.30, dielektrik fonksiyonun reel kısmı ise 2.95-5.07 aralığında bulunmuştur. Er katkısının 350°C'de tavlanan filmlerin hariç kırma indisi ve dielektrik fonksiyonunun sıcaklığına duyarlılığı yok ettiği belirlenmiştir. Er katkısının A solü için kırma indisini (350°C'de tavlanan filmlerin hariç) hafif de olsa yükselttiği görülmüştür. B solü için kırma indisi değerleri 550nm'de 1.87-1.96, dielektrik fonksiyonun reel kısmı ise 3.50-3.81 olarak belirlenmiştir. C solü sıcaklığa bağlı olarak desenlerin A solüne kıyasla daha birbirine benzer hale geldiği sıcaklığın etkisinin azaldığı ve genel olarak bir düşüş olduğu görülmüştür. Bununla beraber 350°C'de maksimum değerler sergileyerek, 550nm'de kırma indisi ve dielektrik fonksiyonunun reel kısmı sırasıyla 1.57-1.71 ve 2.45-2.80 aralığında bulunmuştur. D solü ise A solüne benzer şekilde sıcaklıktan çok etkilenip farklı desenler sergilemiştir. 550nm'de kırma indisi ve dielektrik fonksiyonunun reel kısmı sırasıyla 1.65-2.90 ve 2.56-8.17 aralığında bulunmuştur. Genel davranış A solüne benzer fakat biraz daha yüksek değerler sergiler şekilde görülmüştür. Fotoluminesans ölçümleri üç farklı uyarım

dalgaboyunda alınmıştır. Tüm örneklerde 2.56-2.52eV, 2.34-2.33eV, 2.10-2.09eV, 1.87eV ve 1.80eV bölgelerinde pikler görülmüştür. D solüne ait 250°C'de tavllanmış örnek için 525nm bölgesinde bir şiddet değişimi belirlenmiştir. Literatürde, inorganik malzemeler içerisinde tek multielektrokromizm özelliği gösteren malzeme olarak bilinen V₂O₅, hem renklenen tabaka olarak hem de pasif sayaç elektrot olarak elektrokromik aygıtlarda kullanıma potansiyeline sahiptir. Üretilen tüm filmlerin çevrimsel voltametri, kronoamperometri ve eş zamanlı optik geçirgenlik deneyleri sonu multielektrokromizm gösterdiği yani yeşil filmlerin anodik renklenme ile sarı, katodik renklenme ile mavi oldukları belirlenmiştir. Bu deneyler yardımı ile filmlere giren/çıkan yük miktarları, Li difüzyon katsayıları, renklenme ve şeffaflaşma süreleri ile transmitans değişimleri belirlenmiştir. A solü ile üretilen filmlerin 350°C tavlama sıcaklığına kadar tipik amorf filmlere ait voltamogramları sergilediği, 350°C tavlama XRD deneylerinden de görüldüğü gibi yapının değişerek kristalleşmenin başladığı onaylanmıştır. Kurutma sıcaklığı sonrası voltamogramlar genişleyerek, yük ve akım değerleri 150°C'de tavlama için maksimum değerlere ulaşmıştır. Bu sıcaklık sonrasında performans düşmeye başlayarak 350°C'de tavlama için minimum değerler elde edilmiştir. Bu sonuç AFM ölçümleri ile birleştirildiğinde 150°C'de maksimum yüzey pürüzlülüğüne sahip filmlerin beklenildiği gibi en yüksek elektrokimyasal performansı sergilediği görülmüştür. Anodik/katodik yük değerleri "10.6-20.8/10.7-20.5" (mC/cm²), Li difüzyon katsayıları $a_1:a_2/k_1:k_2$ olmak üzere, "0.61-7.61:2.03-3.75/0.79-3.72:2.43-4.71" (10⁻¹³cm²/s) aralığında bulunmuştur. B solü ile üretilen filmlerin voltamogramlarının benzer şekilde amorf filmleri işaret ettiği ve yapının 350°C'de tavlama dahi tam olarak değişmediği görülmüştür. Kurutma sıcaklığı sonrası yapının artan sıcaklıkla iyileştiği 250°C'de maksimum değerlere ulaşarak 350°C'de tekrar düşüş gösterdiği belirlenmiştir. Bu sonuç XRD desenlerinde kendini gösteren kristalleşme durumunun başlaması hem de AFM deneylerinde 250°C'de maksimum olan yüzey pürüzlülüğü ile uyumlu bulunmuştur. Er katkısının A solü ile üretilen filmlerin elektrokimyasal performanslarını yükselttiği belirlenmiştir. B solü ile üretilen filmlerin anodik/katodik yük değerleri "16.8-23.3/16.8-23.1" (mC/cm²), Li difüzyon katsayıları $a_1:a_2/k_1:k_2$ olmak üzere, "6.02-9.16:1.25-2.34/0.83-1.45:3.70-6.89" (10⁻¹³cm²/s) aralığında bulunmuştur. C solü ile üretilen filmlerin de A solüne benzer davranış gösterdiği 350°C'de tavlama kadar tipik amorf

filmlere ait voltamogramları sergilediği görülmüştür. Farklı olarak en iyi performans sadece kurutulan filmlerde görülmüş, artan tavlama sıcaklığı ile yük ve akım değerleri düşüş göstermiştir. Diğer yandan C solü ile üretilen filmler daha düşük kalınlıklarına rağmen A solüne kıyasla daha yüksek yük değerleri sergilemiştir. C solü ile üretilen filmlerin anodik/katodik yük değerleri “13.6-21.8/16.1-23.0” (mC/cm²), Li difüzyon katsayıları $a_1:a_2/k_1:k_2$ olmak üzere, “1.78-6.87:2.79-3.35/2.09-2.45:3.38-6.50” (10⁻¹³cm²/s) aralığında bulunmuştur. Bu pozitif etkinin beklenildiği gibi artan C oranı ile stokiyometrinin bozulmasından kaynaklanabileceği düşünülmüştür. D solü ile üretilen filmlerin de amorf filmlere ait voltamogramları sergilediği yapının 350°C’de değişmeye başladığı fakat TG-DTA ölçümlerinden tahmin edildiği gibi kristalleşmenin gerçekleşmediği görülmüştür. Genel olarak A solüne kıyasla daha düşük yük ve akım değerleri sergiledikleri bu durumun hem C içeriğinden kaynaklı stokiyometri farkından hem de D solündeki kalınlık farkından kaynaklandığı düşünülmüştür. D solü ile üretilen filmler kendi içlerinde incelendiğinde kurutma sıcaklığı sonrasında voltamogramlar 250°C’e kadar benzer değerlerde kalıp 250°C’de daralmış ve sonrasında tekrar genişleyerek 350°C’de maksimum performans sergilemiştir. Anodik/katodik yük değerleri “6.78-9.68/6.86-9.69” (mC/cm²), Li difüzyon katsayıları $a_1:a_2/k_1:k_2$ olmak üzere, “1.56-2.69:0.14-0.58/0.32-0.83:0.93-1.32” (10⁻¹³cm²/s) aralığında bulunmuştur. Genel olarak tüm filmlerde katodik renklenme süreleri daha düşük bulunmuştur. Ek olarak Er katkısının iyon kinetiklerini iyileştirerek hem anodik hem de katodik renklenme sürelerini kısalttığı görülmüştür. Çeşitli uzunluklardaki vanadyum oksijen bağları ile vanadyum pentoksitin tabakalı yapısı kısa ve orta uzunluktaki bağlar için kovalent, uzun vanadil bağlar için iyonik bağların oluşumunu işaret etmektedir. Uzun vanadil bağların c eksenine yöneliminde olduğu ve Er katkısı ile bu bağların etkilenebileceği düşünülmektedir. XRD desenlerinde de görüldüğü gibi katkılı filmlerde 001 bazal düzlemleri arası mesafenin hafif de olsa arttığı görülmüştür. Bu durumun, hem katkının kaynağında bulunan su miktarına hem de V iyonlarına kıyasla (6 koordine V³⁺ 78pm, 8 koordine V⁴⁺ 86pm, 6 koordine V⁴⁺ 72pm, 6 koordine V⁵⁺ 68pm, 4 koordine V⁵⁺ 49.5pm) daha geniş iyonik çapa sahip olan Er³⁺ (6 koordine Er³⁺ 103pm, 8 koordine Er³⁺ 114.4pm) türlerinin yapıya girişi ile ilgili olabileceği düşünülmüştür. Ek olarak daha önce benzer

prekürsörlerle yapılan, daha kalın ve yüksek Er katkısı kullanılarak üretilen filmlerde de elektrokimyasal özelliklerin belirgin bir şekilde arttığı gözlenmiştir.

WO₃ ince filmler tungsten, hidrojen peroksit, asetik asit, etanol, su tabanlı (A), tungsten, hidrojen peroksit, asetik asit, etanol, su ve okzalik asit tabanlı (C) tungsten hegzaklorid ve etanol tabanlı (D) üç farklı sol kullanılarak üretilmiştir. A solüne Er katkısı (Erbiyum nitrat (III) pentahidrat 0.01 M olacak şekilde) yapılmıştır. Filmler daldırarak kaplama yöntemi ile 100mm/dk sabit daldırma hızında SLG, Corning ve ITO kaplı cam taşıyıcılar üzerine büyütülmüştür. Üretim öncesi sollar üzerinden TG-DTA ölçümleri yapılmış ve filmlerin kristal faz geçiş sıcaklıkları tahmin edilmiştir. TG-DTA ölçümlerinden kristalleşme başlangıcının 345°C'den sonra gerçekleşeceği düşünülmüştür. Tüm filmler 45°C'de 15dk kurutulmuş ve hava ortamında 60, 120, 150°C'de yarım saat tavlanaştırılmıştır. A, B ve D sollarından üretilen ve en yüksek sıcaklık olan 150°C'de tavlanaştırılan filmlerin XRD desenleri yapıların istenildiği gibi tamamen amorf olduğunu göstermiştir. XRD desenlerinde Er katkısına ait bir iz görülmemiştir. Mekanik profilometre ile yapılan ölçümler, saf filmler arasında en kalın filmlerin C solüne ait filmlerin olduğu sonrasında A ve D sollarının takip ettiğini göstermiştir. Er katkısının ise A solünün film kalınlığını daha da yükselttiği görülmüştür. AFM ölçümleri A, B ve C sollarından üretilen filmler üzerinden alınmıştır. A solü ile üretilen filmlerin yüzey pürüzlülüğünün çok yakın değerlerde fakat 120°C'de maksimum olduğu görülmüştür. B solünde ise yüzey pürüzlülüğünün daha yüksek olduğu sıcaklıkla dalgalanmalar göstererek 150°C'de maksimum değerlere ulaştığı belirlenmiştir. C solünde ise yüzey pürüzlülüğünün A solüne kıyasla daha yüksek olduğu 60°C'de maksimum olup diğer sıcaklıklarda benzer değerler gösterdiği görülmüştür. FTIR ölçümlerinde baskın olarak WO₃'e ve su moleküllerine ait izler görülmüştür. Su moleküllerinden kaynaklı soğurmaların su içeriği daha yüksek olan filmlerde daha belirgin olduğu ve artan tavlama sıcaklığı ile kaybolduğu ve görülmüştür. Bununla beraber Er katkısına ait bir etki belirlenememiştir. Filmlerin optik transmitans ölçümlerinden bant aralıkları hesaplanmıştır. A solü için bant aralıkları (eV) direkt ve indirekt geçiş için sırasıyla 3.96-3.34 (direkt yasak: 3.57-2.99) ve 3.44-2.86 aralığında bulunmuştur. A solü için bant aralıklarının tavlama sıcaklığı ile dalgalanmalar göstererek kurutma sıcaklığı sonrasında yükselerek, 150°C'de tavlama sıcaklığı sonrasında hafif bir şekilde düşmüştür. B solü için bant aralıkları (eV) direkt ve indirekt

geçiş için sırasıyla 3.95-2.88 (direkt yasak: 3.68-2.58) ve 3.60-2.48 aralığında bulunmuştur. B solünde tavlama sıcaklığı ile bant aralıkları genel olarak yükselmiştir. B solü ile üretilen filmler kendi içlerinde incelendiğinde sıcaklık artışı ile genel olarak bant aralıklarında düşüş gözlenmiştir. C solü için bant aralıkları (eV) direkt ve indirekt geçiş için sırasıyla 3.76-3.48 (direkt yasak: 3.53-3.29) ve 3.45-3.22 aralığında bulunmuştur. Bu değerler A solüne kıyasla biraz daha düşük bulunmuştur. Diğer yandan taşıyıcıya göre de değiştiği görülmüştür. C solü için de bant aralıkları tavlama sıcaklığı ile dalgalanmalar göstererek yakın değerler sergilemiştir. D solü için bant aralıkları (eV) direkt ve indirekt geçiş için sırasıyla 3.64-3.33 (direkt yasak: 3.13-2.52) ve 2.83-2.22 aralığında bulunmuştur. Bu değerlerde A ve C solü ile üretilen filmlere göre ve daha düşük bulunmuştur. D solü ile üretilen filmlerde bant aralıklarının artan sıcaklıkla düzgün bir şekilde düştüğü görülmüştür. Elipsometri ölçümleri A, B, C ve D sollarından üretilen filmler üzerinden alınmıştır. A, B ve C solları ile üretilen filmlerde sıcaklığa bağlı saçılmalar görülürken, D solü ile üretilen filmlerde benzer desenler elde edilmiştir. A solü için kırma indisi değerleri 550nm'de 1.66-1.96, dielektrik fonksiyonun reel kısmı ise 2.75-3.82 aralığında bulunmuştur. Kalınlığın arttığı B solü için saçılmalar da artarak 550nm'de, kırma indisi değerleri 1.54-1.99, dielektrik fonksiyonun reel kısmı ise 2.36-3.83 olarak belirlenmiştir. Benzer kalınlıkta olan C solü için ise sıcaklığa bağlı olarak desenlerin B solüne benzer şekilde saçılmalar gösterdiği görülmüştür. 550nm'de kırma indisi ve dielektrik fonksiyonunun reel kısmı sırasıyla 1.53-1.68 ve 2.33-2.72 aralığında bulunmuştur. D solü ise benzer desenler sergileyip, tavlama sıcaklığı ile yükselen değerler vermiştir. 550nm'de kırma indisi ve dielektrik fonksiyonunun reel kısmı sırasıyla 1.69-1.81 ve 2.86-3.26 aralığında bulunmuştur. Fotoluminesans ölçümleri üç farklı uyarım dalgaboyunda alınmıştır. Tüm örneklerde 2.62-2.60eV ve 1.82eV bölgelerinde sinyaller görülmüştür. Literatürde, inorganik malzemeler içerisinde üzerine renklenme modellerinin üretildiği katodik olarak renklenen WO_3 , elektrokromik aygıtlarda renklenen tabaka olarak kullanılmaktadır. Üretilen tüm filmlerin çevrimsel voltametri, kronoamperometri ve eş zamanlı optik geçirgenlik deneyleri katodik olarak renklendiği gösterdiği yani şeffaf filmlerin katodik renklenme ile koyu mavi oldukları belirlenmiştir. Bu deneyler yardımı ile filmlere giren/çıkan yük miktarları, Li difüzyon katsayıları, renklenme ve şeffaflaşma süreleri, transmitans değişimleri ve renklenme etkinlikleri

hesaplanmıştır. A solü ile üretilen filmlerin tipik amorf filmlere ait voltamogramları sergilediği, 150°C tavlama da bile XRD deneylerinden de görüldüğü gibi yapının değişmediği amorf olarak kaldığı doğrulanmıştır. Kurutma sıcaklığı ve 60°C'de voltamogramlarda küçük bir değişim olurken 120°C'de tavlama için maksimum değerler ortaya çıkmış ve sonrasında 150°C'de voltamogramlar biraz değişerek performans azalmıştır. Bu sonuç AFM ölçümleri ile birleştirildiğinde 120°C'de maksimum yüzey pürüzlülüğüne sahip filmlerin beklenildiği gibi en yüksek elektrokimyasal performansı sergilediği görülmüştür. B solü için anodik/katodik yük değerleri "2.54-7.67/1.28-8.76" (mC/cm²), Li difüzyon katsayıları, "1.15-3.02/3.27-5.88" (10⁻¹²cm²/s) aralığında bulunmuştur. B solü ile üretilen filmlerin voltamogramlarının farklı desenler sergilemiş Er katkısının yapıyı oldukça değiştirdiği voltamogramların daraldığı, özellikle düşük sıcaklıklarda üretilen filmlerde beklenenin aksine artan tarama hızı ile voltamogramların daraldığı görülmüştür. Tersinmez iyon girişini işaret eden bu olay, eş zamanlı geçirgen ölçümlerinde de tam şeffaflaşmanın gerçekleşmemesi ile kendini göstermiştir. Er katkısı ile artan çevrim sayısı sonrası kontrolsüz bir şekilde katodik akımların artması da, ilk iyon girişinden belli bir süre sonra yapının açılarak Li girişinin çok daha fazla olduğunu göstermektedir. B solü ile üretilen filmlerde anodik/katodik yük değerleri "0.23-5.08/0.95-6.59" (mC/cm²), Li difüzyon katsayıları, "0.01-0.54/0.66-7.39" (10⁻¹²cm²/s) aralığında bulunmuştur. Sonuç olarak Er katkısı katodik akımları arttırsa da tuzaklanma sorunu nedeniyle genel olarak kötü bir etki ortaya çıkarmıştır. C solüne bakıldığında tipik amorf filmlere ait voltamogramların ortaya çıktığı görülmüştür. A solüne yapılan okzalik asit katkısının yapıyı iyi yönde etkilediği yük ve akım değerlerini arttırdığı, renklenme derecesini yükselttiği ve şeffaflaşmayı iyileştirdiği görülmüştür. Kurutma sıcaklığı sonrası filmlerin voltamogramlarının genişlediği farklı tarama hızlarında dalgalanmalar gösterdiği belirlenmiştir. Ek olarak yapının belirli bir miktar çevrimlerden voltamogramların daha da genişlediği görülmüştür. Bu genişleme durumu özellikle 60°C'de göze çarparken, eş zamanlı geçirgenlik ölçümleri de bu filmlerin tersinirliğinin çok iyi olduğunu göstermiştir. Bu durumun yüzeyinde oluşan etki sonucu yapının belli bir sayıda çevrim sonrasında açıldığını düşünülmüştür. C solü için anodik/katodik yük değerleri "4.33-10.3/4.73-10.9" (mC/cm²), Li difüzyon katsayıları, "1.19-5.46/3.06-6.61" (10⁻¹²cm²/s) aralığında bulunmuştur. Ek olarak AFM ölçümleri de 60°C'de üretilen

filmlerin yüzey pürüzlülüğünün daha yüksek olduğunu göstermiştir. D solü ile üretilen filmlerin de XRD deneylerini onaylar şekilde tipik amorf filmlere ait voltamogramlar sergilediği bununla beraber diğer sollere (A, C) kıyasla daha düşük akım ve yük yoğunluklarına sahip oldukları görülmüştür. Ayrıca renklenme durumunda optik geçirgenlik değişimleri diğer filmlere kıyasla daha düşük bulunmuştur. Bu durumun düşük film kalınlığından ve W konsantrasyonundan kaynaklanabileceği düşünülmüştür. D solü ile üretilen filmler için tavlama sıcaklığının yapıyı iyi yönde etkilediği özellikle 150°C'de üretilen filmlerin voltamogramlarının giderek genişlediği görülmüştür. D solü için anodik/katodik yük değerleri "1.36-5.24/1.39-5.91" (mC/cm²), Li difüzyon katsayıları, "0.38-3.21/0.83-5.74" (10⁻¹²cm²/s) aralığında bulunmuştur. En yüksek performansın 150°C'de üretilen filmlerinde olduğu renklenme şiddetinin de şeffaflaşma durumunun da iyileştiği belirlenmiştir. Genel olarak tüm filmler incelendiğinde C solü hariç renklenme ve şeffaflaşma sürelerinin benzer değerlerde olduğu Er katkısının iyon kinetiklerini iyileştirdiği düşünülmüştür. Geçirgenlik değişimleri en yüksek C solü ile üretilen filmlerde en düşük ise D solü ile üretilen filmlerde bulunmuştur. Düşük iyon giriş çıkış miktarı sebebiyle renklenme etkinlikleri D solü ile üretilen filmlerde maksimum değerlere ulaşmıştır.

Bu tez kapsamında bir elektrokromik aygıtın en önemli iki fonksiyonel tabakası incelenmiştir. Optik olarak pasif iyon depolayıcı tabakası olarak CeO₂ filmler, renklenen tabaka olarak TiO₂, V₂O₅ ve WO₃ filmler farklı soller kullanılarak başarılı bir şekilde üretilmiştir. Bu yapılara tavlama sıcaklığının, çözelti farkının ve Er katkısının etkileri incelenmiştir.

Optik ve elektrokimyasal deneylerde Er katkısının etkisi çok belirgin bir şekilde ortaya çıkmıştır. Bu deneyler yarımı ile Er katkısının hangi koşullar altında eldeki yapıları iyileştirdiğine dair sonuçlar elde edilmiştir.

FTIR ve XRD deneylerinde doğrudan erbiyuma ait sinyaller alınamamıştır. Fotolüminesans ölçümlerinde genel olarak zayıf sinyaller elde edilmiştir. Bununla beraber Er katkılı örnekler için IR bölgesinde fotolüminesans analizlerinde net bir sinyal bulunamamıştır (Bu nedenle sonuçlar verilmemiştir).

Erbiyuma ait sinyallerin elde edilememesinin iki sebebi olduğu düşünölmektedir. Bunlardan biri kalınlık diğeri de konsantrasyon düşöklüğüdür. Fakat tez kapsamı dışında yapılan deneylerde uygun konsantrasyon miktarı 0.01M olarak belirlenmiştir. Katkı kaynağı olarak erbiyum nitrat pentahidrat kullanıldığında 0.01M konsantrasyonunun üzerinde genel olarak solların üretiminin başarısız olabildiğı, filmlerin düzgün olarak üretilemediğı çok daha yüksek tavlama sıcaklıklarının gerektiğı ve film yüzeyinde istenmeyen etkiler gibi türlü sorunların ortaya çıktığı görölmüştür.

Bu nedenle önerilecek olan film kalınlığının arttırılarak fotolüminesans ölçümlerinin tekrarlanmasıdır.

Ayrıca tez kapsamında kullanılan taşıyıcılar açısından tavlama sıcaklıkları 300-400°C civarında sınırlanmıştır. Bir diğeri öneri silikon ve kuartz benzeri yüksek sıcaklıklara dayanıklı taşıyıcılar kullanılarak Er sinyallerinin yeniden incelenmesidir.

KAYNAKLAR

- [1] Palmqvist, A.E.C., Wirde, M., Gelius, U. ve Muhammed, M., (1999). "Surfaces of Doped Nanophase Cerium Oxide Catalysts", *NanoStructured Materials*, 11:995-1007.
- [2] Yongheng, Z., Yuhua, Q. ve Xiaoting, Z., (2007). "Preparation, Characterization and Catalytic Activity Studies of CeO₂-K Diesel Soot Oxidation Catalysts Loaded on Porous Al₂O₃ Substrate Using Water-immiscible Solvent", *Catalysis Communications*, 8:1675-1680.
- [3] Adrián, M.T.S., Rita, R.N.M. ve Rosa, M.Q.F., (2004). "Catalysts Based in Cerium Oxide For Wet Oxidation of Acrylic Acid in the Prevention of Environmental Risks", *Applied Catalysis B: Environmental*, 47:269-279.
- [4] Masakuni, O., (1998). "Role of Cerium-Zirconium Mixed Oxides as Catalysts For Car Pollution: A short review", *Journal of Alloys and Compounds*, 275:886-890.
- [5] Nikolaou, K., (1999). "Emissions reduction of high and low polluting new technology vehicles equipped with a CeO catalytic system", *The Science of the Total Environment*, 235:71-76.
- [6] Damyanova, S., (2002). "Characterization of ceria coated alumina carrier", *Appl. Catalysis A: General*, 234:271-282.
- [7] Yin, Y., Li, S., Xia, C. ve Meng, G., (2007). "Electrochemical performance of IT-SOFCs with a double-layer anode", *Journal of Power Sources*, 167:90-93.
- [8] Meng, G., Song, H., Dong, Q. ve Peng D., (2004). "Application of novel aerosol-assisted chemical vapor deposition techniques for SOFC thin films", *Solid State Ionics*, 175:29-34.
- [9] Jasinski, P., Suzuki, T. ve Anderson, H.U., (2003). "Nanocrystalline undoped ceria oxygen sensor", *Sensors and Actuators B*, 95:73-77.
- [10] Barreca, D., Gasparotto, A., Maccato, C., Maragno, C., Tondello, E., Comini, E. ve Sberveglieri, G., (2007). "Columnar CeO₂ nanostructures for sensor Application", *Nanotechnology*, 18:125-502.
- [11] Yashima, M., (2006). "Crystal structure and the structural disorder of ceria from 40 to 1497 C", *Solid State Ionics*, 177:211-215.

- [12] Hamagami, J., Inada, Y., Umegaki, T. ve Yamashita, K., (1998). "High temperature pH sensing and O² conduction properties of electrophoretically fabricated ceria composites", *Solid State Ionics*, 113: 235-239.
- [13] Fu, X.Q., Wang, C., Yu, H.C., Wang, Y.G. ve Wang, T.H., (2007). "Fast humidity sensors based on CeO₂ nanowires", *Nanotechnology*, 18:1455.
- [14] Arshak, K. ve Korostynskat, O., (2004). "γ-Radiation sensing properties of cerium oxide based thick film structures", *Sensors and Actuators A*, 115:196-201.
- [15] Robert, S., Harrie, J.S. ve James, R.V., (1999). "Pitting of a glass-ceramic during polishing with cerium oxide", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 249:123-130.
- [16] Liu, X., Chen, S. ve Wang, X., (2007). "Synthesis and photoluminescence of CeO₂:Eu³⁺ phosphor powders", *Journal of Luminescence*, 3:207.
- [17] Bertaux, S., Reynders, P. ve Heintz, J.M., (2005). "Sintering and color properties of nanocrystalline CeO₂ films", *Thin Solid Films*, 473:80-88.
- [18] Morimoto, T., Tomonaga, H. ve Mitani, A., (1999). "Ultraviolet ray absorbing coatings on glass for automobiles", *Thin Solid Films*, 351:61-65.
- [19] Yabe, S. ve Sato, T., (2003). "Cerium oxide for sunscreen cosmetics", *Journal of Solid State Chemistry*, 171:7-11.
- [20] Zhai, Y., Zhang, S. ve Pang, H., (2007). "Preparation, characterization and photocatalytic activity of CeO₂ nanocrystalline using ammonium bicarbonate as precipitant", *Materials Letters*, 61:1863-1866.
- [21] Hasannejad, H., Shahrabi, T. ve Jafarian, M., (2012). "Synthesis and properties of high corrosion resistant Ni–cerium oxide nanocomposite coating", *Materials and Corrosion*, 63:9999.
- [22] Muhamed, A.P. ve Shibli, S.M.A., (2007). "Reinforcing aluminium with cerium oxide: A new and effective technique to prevent corrosion in marine environments", *Electrochemistry Communications*, 9:443-448.
- [23] Lin, K.S. ve Chowdhury, S., (2010). "Synthesis, Characterization and Application of 1-D Cerium Oxide Nanomaterials: A Review", *Int. J. Mol. Sci.*, 11:3226-3251.
- [24] Kharton, V.V., Yaremchenko, A.A., Viskup, A.P., Figueiredo, F.M., Shaulo, A.L., Kovalevsky, A.V., Naumovich, E.N. ve Marques, F.M.B., (2002). "p-Type Electronic Conduction in CeO₂ and LaGaO₃-Based Solid Electrolytes", *Ionics*, 8:215-222.
- [25] Xiwang, Q., Lin, Y.S., Holt, C.T. ve Swartz, S.L., (2003). "Electric conductivity and oxygen permeability of modified cerium oxides", *Journal of Materials Science*, 38:1073-1079.
- [26] Anil, G.K., Mhaisagar, Y.S., Mahajan, A.M., (2013). "Synthesis of Cerium Dioxide High-k Thin Films as a Gate Dielectric in MOS Capacitor", *Journal of Nano and Electronic Physics*, 5:3002.
- [27] Shubhakar, K., Pey, K.L., Kushvaha, S.S., Bosman, M., OShea, S.J., Raghavan, N., Kouda, M., Kakushima, K., Wang, Z.R., Yu, H.Y. ve Iwai, H., (2011). "Nanoscale Electrical and Physical Study of Polycrystalline High-κ Dielectrics and Proposed

- Reliability Enhancement Techniques”, IRPS IEEE International, 10-14 April 2011, Monterey.
- [28] Wiktorczyk, T. ve Oles, M., (2007). “Design, fabrication, optical characterization of cerium oxide-magnesium fluoride double layer antireflection coatings on monocrystalline silicon substrates”, *Optical Materials*, 29:1768-1773.
- [29] Lee, I., Lim, D.G., Lee, S.H. ve Yi J., (2001), “The effects of a double layer anti-reflection coating for a buried contact solar cell application”, *Surface and Coatings Technology*, 137:86-91.
- [30] Monica, L.C. ve Frederik, C.K., (2006). “Hybrid solar cells based on MEH PPV and thin film semiconductor oxides (TiO₂, Nb₂O₅, ZnO, CeO₂ and CeO₂-TiO₂) Performance improvement during long-time irradiation”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90:2076-2086.
- [31] Nakazawa, T., Inoue, T., Satoh, M. ve Yamamoto, Y., (1995). “Electrical Characteristics of Metal/Cerium Dioxide/Silicon Structures”, *Jpn. J. Appl. Phys*, 34:548-553.
- [32] Zarraga, C.J., Nix, R.M. ve Weiss, H., (2004). “A novel approach to the epitaxial growth of CeO₂ films on Si(111)”, *Surface Science Letters*, 563:51-255.
- [33] Oh, C.S., Kim, C.I. ve Kwon, K.H., (2001), “Etch characteristics of CeO₂ thin films as a buffer layer for the application of ferroelectric random access memory”, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 19: 1068-1071.
- [34] Kang, J., Liu, X., Lian, G., Zhang, Z., Xiong, G., Guan, X., Han, R. ve Wang, Y., (2001), “Crystal-orientation controlled epitaxial CeO₂ dielectric thin films on Si(100) substrates using pulsed laser deposition”, *Microelectronic Engineering*, 56:191-194.
- [35] Augieri, A., Celentano, G., Gambardella, U., Halbritter, J. ve Petrisor, T., (2007). “Angular properties of pure and Ca-substituted YBa₂Cu₃O_{7-d} superconducting thin films grown on SrTiO₃ and CeO₂ buffered Al₂O₃ substrates”, *Supercond. Sci. Technol.*, 20:381.
- [36] Graboy, I.E., Markov, N.V., Maleev, V.V., Kaul, A.R., Polyakov, S.N., Svetchnikov, V.L., Zandbergen, H.W. ve Dahmen, K.H., (1997). “An improvement of surface smoothness and lattice match of CeO₂ buffer layers on R-sapphire processed by MOCVD”, *Journal of Alloys and Compounds*, 251:318-321.
- [37] Varsano, F., Decker, F. ve Masetti, E., (1999) “Optically Passive Cerium Containing Counter-Electrodes for Electrochromic Devices”, *Ionics* 5:80-85.
- [38] Bhosale, A.K., Tarwal, N.L., Shinde, P.S., Kadam, P.M., Patil, R.S., Barman, S.R. ve Patil, P.S., (2009). “Effective utilization of spray pyrolyzed CeO₂ as optically passive counter electrode for enhancing optical modulation of WO₃”, *Solid State Ionics*, 180:1324-1331.
- [39] Verma, A., Bakhshi, A.K. ve Agnihotry, S.A., (2006). “Effect of different precursor sols on the properties of CeO₂-TiO₂ films for electrochromic window applications”, *Electrochimica Acta*, 51:4639-4648.

- [40] Armstrong, W.G. ve Madson, W.H., (1947). "Economical Use of Titanium Dioxide in Enamels", *Industrial and Engineering Chemistry*, 39:8.
- [41] Auffan, M., Pedeutour, M., Rose, J., Masion, A., Ziarelli, F., Borschneck, D., Chaneac, C., Botta, C., Chaurand, P., Labille, J. ve Bottero, J. Y., (2010). "Structural Degradation At The Surface of a TiO₂-Based Nanomaterial Used in Cosmetics", *Environmental Science & Technology*, 44:7.
- [42] Jaroenworarluck, A., Sunsaneeyametha, W., Kosachan, N. ve Stevens, R., (2006). "Characteristics of silica-coated TiO₂ and its UV absorption for sunscreen cosmetic applications", *Surface and Interface Analysis*, 38:473-477.
- [43] Ferin, J. ve Oberdörster, G., (1985). "Biological Effects and Toxicity Assessment of Titanium Dioxides: Anatase and Rutile", *American Industrial Hygiene Association Journal*, 46:69-72.
- [44] Wold, A., (1993). "Photocatalytic Properties of TiO₂", *Chem. Mater*, 5:280-283.
- [45] Nam, H.J., Amemiya, T., Murabayashi, M. ve Itoh, K., (2004). "Photocatalytic Activity of Sol-Gel TiO₂ Thin Films on Various Kinds of Glass Substrates: The Effects of Na⁺ and Primary Particle Size", *J. Phys. Chem. B*, 108:8254-8259.
- [46] Chen, H., Nanayakkara, C.E. ve Grassian, V.H., (2012). "Titanium Dioxide Photocatalysis in Atmospheric Chemistry", *Chem. Rev.*, 112:5919-5948.
- [47] Watanabe, T., Fukayama, S. ve Miyauchi, M., (2000). "Photocatalytic Activity and Photo-Induced Wettability Conversion of TiO₂ Thin Film Prepared by Sol-Gel Process on a Soda-Lime Glass", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 19:71-76.
- [48] Bradley, J.D.B., Evans, C.C., Parsy, F., Phillips, K.C., Senaratne, R., Marti, E. ve Mazur, E., "Low-loss TiO₂ planar waveguides for nanophotonic applications", 23rd Annual Meeting of the IEEE Photonics Society, 07-11 November 2010, Denver.
- [49] Bradley, J.D.B., Evans, C.C., Choy, J.T., Reshef, O., Deotare, P.B., Parsy, F., Phillips, K.C., Lončar, M. ve Mazur, E., (2012). "Submicrometer-wide amorphous and polycrystalline anatase TiO₂ waveguides for microphotonic devices", *Optics Express*, 20:23821.
- [50] Yang, M.C., Lee, Y.Y., Xuc, B., Powers, K., Meng, Y.S. ve Yang, M.C., (2012). "TiO₂ flakes as anode materials for Li-ion-batteries", *Journal of Power Sources*, 207:166-172.
- [51] Ryu, W.H., Nam, D.H., Ko, Y.S., Kim, R.H. ve Kwon, H.S., (2012). "Electrochemical performance of a smooth and highly ordered TiO₂ nanotube electrode for Li-ion batteries", *Electrochimica Acta*, 61:19-24.
- [52] Ohzuku, T., Takehara, Z., Yoshizawa, S., (1979). "Nonaqueous lithium/titanium dioxide cell", *Electrochim Acta*, 24: 219-222.
- [53] Lin, S.Y., Chen, Y.C., Wang, C.M. ve Liu, C.C. (2008). "Effect of heat treatment on electrochromic properties of TiO₂ thin films", *Solid State Electrochem*, 12:1481-1486.

- [54] Wang, C.M. ve Lin, S.Y., (2006). "Electrochromic properties of sputtered TiO₂ thin films", *J Solid State Electrochem*, 10:255-259.
- [55] Songara, S., Patra, M.K., Manoth, M., Saini, L., Gupta, V., Gowd, G.S., Vadera, S.R. ve Kumar, N., (2010). "Synthesis and studies on photochromic properties of vanadium doped TiO₂, Nanoparticles", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 209:68-73.
- [56] Su, C., Hong, B.Y. ve Tseng, C.M., (2004). "Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide", *Catalysis Today*, 96:119-126.
- [57] Bak, T., Nowotny, M.K., Sheppard, L.R. ve Nowotny, J., (2008). "Mobility of Electronic Charge Carriers in Titanium Dioxide", *J. Phys. Chem. C*, 112:12981-12987.
- [58] Bak, T., ve Nowotny, M.K., (2006). "Defect Disorder of Titanium Dioxide", *J. Phys. Chem. B*, 110:21560-21567.
- [59] Bak, T., Nowotny, M.K., Sheppard, L.R. ve Nowotny, J., (2008). "Effect of Prolonged Oxidation on Semiconducting Properties of Titanium Dioxide", *J. Phys. Chem. C*, 112:13248-13257.
- [60] Richards, B.S., (2004). "Comparison of TiO₂ and Other Dielectric Coatings for Buried contact Solar Cells: a Review", *Progress in Photovoltaics: Research and Applications Prog. Photovolt: Res. Appl*, 12:253-281.
- [61] Liu, G., Yang, H.G., Pan, J., Yang, Y.Q., Lu, G.Q. ve Cheng, H.M., (2014). "Titanium Dioxide Crystals with Tailored Facets", *Chem. Rev.*, 114:9559-9612.
- [62] Adachi, M., Murata, Y., Takao, J., Jiu, J., Sakamoto, M. ve Wang, F., (2004). "Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with a Titania Thin-Film Electrode Composed of a Network Structure of Single-Crystal-like TiO₂ Nanowires Made by the "Oriented Attachment Mechanism"", *J. Am. Chem. Soc.*, 126:14943-14949.
- [63] Bai, Y., Seró, I.M., Angelis, F.D., Bisquert, J. ve Wang, P., (2014). "Titanium Dioxide Nanomaterials for Photovoltaic Applications", *Chem. Rev.*, 114:10095-10130.
- [64] Wodka, D., Bielanska, E., Socha, R.P., Wodka, M.E., Gurgul, J., Nowak, P., Warszynski, P. ve Kumakiri, I., (2010). "Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Modified by Silver Nanoparticles", *ACS Appl Mater Interfaces*, 2:1945-1953.
- [65] Gaur, A.M., Joshi, R. ve Kumar, M., (2011). "Deposition of Doped TiO₂ Thin Film by Sol Gel Technique and its Characterization: A Review, Proceedings of the World Congress on Engineering, 2011
- [66] Dorian A.H.H. ve Charles C.S., (2011). "Review of the anatase to rutile phase transformation", *J Mater Sci*, 46:855-874.
- [67] Wang, X.J., Li, H.D., Fei, Y.J., Wang, X., Xiong, Y.Y., Nie, Y.X. ve Feng, K.A., (2001). "XRD and Raman study of vanadium oxide thin films deposited on fused silica substrates by RF magnetron sputtering", *Applied Surface Science*, 177:8-14.

- [68] AKL, Alaa A., (2006). "Effect of solution molarity on the characteristics of vanadium pentoxide thin film", *Applied Surface Science*, 252:8745-8750.
- [69] Patil, C.E., Tarwal, N.L., Shinde, P.S., Deshmukh, H.P. ve Patil, P.S, (2009). "Synthesis of electrochromic vanadium oxide by pulsed spray pyrolysis technique and its properties", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42:025404
- [70] Beke, S., (2011). "A review of the growth of V₂O₅ films from 1885 to 2010", *Thin Solid Films*, 519:1761-1771.
- [71] Bahgat, A.A., (2005). "Electrical and optical properties of highly oriented nanocrystalline vanadium pentoxide", *Thin Solid Films*, 489: 68-73.
- [71] Zhu, X.L., Sun, J.X., Peng, H.J., Meng, Z.G., Wong, M. ve Kwok, H.S. (2005). "Vanadium pentoxide modified polycrystalline silicon anod for active-matrix organic light-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.*, 87:153508
- [73] Ramana, C.V., Smith, R.J., Hussain, O.M., Chusuei, C.C. ve Julien, C., (2005). "Correlation between Growth Conditions, Microstructure and Optical Properties in Pulsed-Laser-Deposited V₂O₅ Thin Films", *Chem. Mater.*, 17:1213.
- [74] Dultsev, F.N., Vasilieva, L.L., Maroshina, S.M., Pokrovsky, L.D., (2006). "Structural and optical properties of vanadium pentoxide sol-gel films", *Thin Solid Films* 510:255-259.
- [75] Micocci, G., Serra, A., Tepore, A., Capone, S., Rella, R., ve Siciliano, P., (1997). "Properties of vanadium oxide thin films for ethanol sensor" *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 15:34-38.
- [76] Grigorieva, A.V., Badalyan, S.M., Goodilin, E.A., Rummyantseva, M.N., Gaskov, A.M., Birkner, A. ve Tretyakov, Y.D., (2010). "Synthesis, structure, and sensor properties of vanadium pentoxide nanorods" *European Journal of Inorganic Chemistry*, 33:5247-5253.
- [77] Glezer, V. ve Lev, O., (1993). "Sol-gel vanadium pentoxide glucose biosensor", *Journal of the American Chemical Society*, 115:2533-2534.
- [78] Raj, A.D., Pazhanivel, T., Kumar, P.S., Mangalaraj, D., Nataraj, D. ve Ponpandian, N., (2010). "Self assembled V₂O₅ nanorods for gas sensors", *Current Applied Physics*, 10:531-537.
- [79] Chen, C.L., Dong, C.L., Ho, Y.K., Chang, C.C., Wei, D.H., Chan, T.C., ve Wu, M.K., (2013). "Electronic and atomic structures of gasochromic V₂O₅ films", *Europhysics Letters*, 101:17006.
- [80] Nishio, S. ve Kakihana, M., (2002). "Evidence for Visible Light Photochromism of V₂O₅", *Chem. Mater.*, 14:3730-3733.
- [81] Lee, K., Wang, Y. ve Cao, G., (2005). "Dependence of Electrochemical Properties of Vanadium Oxide Films on Their Nano and Microstructures", *J. Phys. Chem. B*, 109:16700-16704.
- [82] El Mandouh, Z.S. ve Selim, M.S., (2000). "Physical properties of vanadium pentoxide sol gel films", *Thin Solid Films*, 371:259-263.

- [83] Livage, J., Guzman, G., Beteille, F., ve Davidson, P. (1997). "Optical Properties of Sol-Gel Derived Vanadium Oxide Films", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 8:857-865.
- [84] Haber, J., Witko, M. ve Tokarz, R., (1997). "Vanadium pentoxide I. Structures and properties", *Applied Catalysis A: General*, 157:3-22.
- [85] Wang, Y., Su, Q., Chen, C.H., Yu, M.L., Han, G.J., Wang, G.Q. ve Liu, X.Q., (2010). "Low temperature growth of vanadium pentoxide nanomaterials by chemical vapour deposition using VO(acac)₂ as precursor", *J. Phys. D: Appl. Phys*, 43:185102.
- [86] Dvorak, O., Diers, J. ve De Armond, M.K., (1992). "Photovoltaic Effect on Vanadium Pentoxide Gels Prepared by the Sol-Gel Method", *Chem. Mater.*, 4:1077-1082.
- [87] Al-Assiria, M.S., El-Desokya, M.M., Alyamanic, A., Al-Hajrya, A., Al-Mogeetha, A., Bahgat, A.A., (2010). "Spectroscopic study of nanocrystalline V₂O₅ nH₂O films doped with Li ions", *Optics & Laser Technology*, 42:994-1003.
- [88] Pina, N., Willinger, M., Weiss, K., Urban, J. ve Schlögl, R., (2003). "Local structure of nanoscopic materials: V₂O₅ nanorods and nanowires" *Nano Letters*, 3:1131-1134.
- [89] Hadjean, R.B., Smirnov, M.B., Smirnov, K.S., Kazimirov, V.Y., Amores, J.M.G., Amador, U., Arroyo-de Dompablo, M.E., ve Ramos J.P.P., (2012). "Lattice Dynamics of β -V₂O₅: Raman Spectroscopic Insight into the Atomistic Structure of a High-Pressure Vanadium Pentoxide Polymorph", *Inorg. Chem.*, 51:3194-320118.
- [90] Wang, Y. ve Cao, G., (2006). "Synthesis and Enhanced Intercalation Properties of Nanostructured Vanadium Oxides", *Chem. Mater.*, 18:2787-2804.
- [91] Pedrosa, A.M.G., da Silva, J.E.C., Pimentel, P.M., Melo, D.M.A. ve Silva, F.R.G., (2004). "Synthesis and optical investigation of systems involving mixed Ce and Er oxides", *Journal of Alloys and Compounds*, 374:223-225.
- [92] Mohan, V.M., Hu, B., Qiu, W., ve Chen, W., (2009). "Synthesis, structural, and electrochemical performance of V₂O₅ nanotubes as cathode material for lithium battery", *Journal of Applied Electrochemistry*, 39:2001-2006.
- [93] Uchida, N. ve Kittaka, S., (1994). "Interlayer Water Molecules in Vanadium Pentoxide Hydrate, V₂O₅nH₂O, 5. Dynamic Motion Analyzed by Impedance Measurements", *J. Phys. Chem.*, 98:2129-2133.
- [94] Wang, Y., Takahashi, K., Shang, H. ve Cao, G., (2005). "Synthesis and Electrochemical Properties of Vanadium Pentoxide Nanotube Arrays", *The Journal of Physical Chemistry B*, 109:3085-3088.
- [95] Chae, O.B., Kim, J., Park, I., Jeong, H., Ku, J.H., Ryu, J.H. ve Oh, S.M., (2014). "Reversible lithium storage at highly populated vacant sites in an amorphous vanadium pentoxide electrode", *Chemistry of Materials*, 26:5874-5881.
- [96] Su, D. ve Wang, G., (2013). "Single Crystalline Bilayered V₂O₅ Nanobelts for High Capacity Sodium-Ion Batteries", *ACS nano*, 7:11218-11226.

- [97] Scarminio, J., Catarini, P.R., Urbano, A., Gelamo, R.V., Rouxinol, F.P. ve Moraes, M.A., (2008). "Li diffusion and electrochromism in amorphous and crystalline vanadium oxide thin film electrodes", *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 19:788-794.
- [98] Benmoussa, M., Outzourhit, A., Bennouna, A. ve Ameziane, E.L., (2002). "Electrochromism in sputtered V₂O₅ thin films: structural and optical studies", *Thin Solid Films*, 405:11-16.
- [99] Wang, Z., Chen, J. ve Hu, X., (2000). "Electrochromic properties of aqueous sol-gel derived vanadium oxide films with different thickness", *Thin Solid Films*, 375:238-241.
- [100] Liu, P., Lee, S.H., Tracy, C.E., Turner, J.A., Pitts, J.R. ve Deb, S.K., (2003). "Electrochromic and chemochromic performance of mesoporous thin-film vanadium oxide", *Solid State Ionics*, 165:223-228.
- [101] Marcellis, A.D., Mantenuto, G.F.P., Giancaterini, L. ve Cantalini, C., (2013). "WO₃ Hydrogen Resistive Gas Sensor and Its Wide-Range Current-Mode Electronic Read-Out Circuit", *IEEE Sensors Journal*, 13:7.
- [102] Afzal, A., Cioffi, N., Sabbatini, L. ve Torsi, L., (2012). "NO_x sensors based on semiconducting metal oxide nanostructures: Progress and perspectives", *Sens. Actuators B, Chem.*, 171: 25-42.
- [103] Nguyen, T., Park, S., Kim, J.B., Kim, T.K. ve Seong, G.H., (2011). "Polycrystalline tungsten oxide nanofibers for gas-sensing applications", *Sens. Actuators B, Chem.*, 160:549-554.
- [104] Rout, C.S., Hegde, M. ve Rao, C.N.R., (2008). "H₂S sensors based on tungsten oxide nanostructures", *Sens. Actuators B, Chem.* 128:488-493.
- [105] Cantalini, C., Wlodarski, W., Li, Y., Santucci, S., Comini, E.G. ve Sberveglieri, G., (2000). "Investigation on the O₃ sensitivity properties of WO₃ thin films prepared by sol-gel, thermal evaporation and R.F. sputtering techniques", *Sens. Actuators B, Chem.*, 64:182-188.
- [106] L. You, X. He, Wang, D., P. Sun, Y.F. Sun, X.S. Liang, Y. Du, G.Y. Lu, (2012). "Ultrasensitive and low operating temperature NO₂ gas sensor using nanosheets assembled hierarchical WO₃ hollow microspheres", *Sens. Actuators B, Chem.*, 173, 426-432.
- [107] Aroutiounian, V., (2007). "Metal oxide hydrogen, oxygen, and carbon monoxide sensors for hydrogen setups and cells", *Int. J. Hydrogen Energy*, 32:1145-1158.
- [108] Hübert, T., Boon-Brett, L., Black, G. ve Banach, U., (2011). "Hydrogen sensors-A review", *Sens. Actuators B, Chem.*, 157:329-352.
- [109] Santato, C., Ulmann, M. ve Augustynski, J., (2001). "Photoelectrochemical Properties of Nanostructured Tungsten Trioxide Films", *J. Phys. Chem. B*, 105:936-940.
- [110] Hodes, G., Cahen, D. ve Manassen, J., (1976). "Tungsten trioxide as a photoanode for a photoelectrochemical cell (PEC)", *J. Nature*, 26:312-313.

- [111] Butler, M.A., Nasby, R.D. ve Quinn, R.K., (1976). "Tungsten trioxide as an electrode for photoelectrolysis of water", *Solid State Commun.*, 19:1011.
- [112] Butler, M.A., (1977). "Photoelectrolysis and physical properties of the semiconducting electrode WO_2 ", *J. Appl. Phys.*, 48:1914.
- [113] Grätzel, M., (2000). "Perspectives for dye-sensitized nanocrystalline solar cells", *Progress in photovoltaics: research and applications*, 8:171-185.
- [114] Sadek, A.Z., Zheng, H., Breedon, M., Bansal, V., Bhargava, S.K., Latham, K., Zhu, J., Yu, L., Hu, Z. ve Wojtek, P.G.S., (2009). "High-Temperature Anodized WO_3 Nanoplatelet Films for Photosensitive Devices", *Langmuir*, 25:9545-9551.
- [115] Gratzel, M., (2001). "Photoelectrochemical cells", *Nature*, 414:338.
- [116] Santato, C., Odziemkowski, M., Ulmann, M. ve Augustynski, (2001). "Crystallographically oriented mesoporous WO_3 films: synthesis, characterization, and applications", *J. J. Am. Chem. Soc.*, 123:10639.
- [117] Szilagyi, I.M., Madarasz, J., Pokol, G., Kiraly, P., Tarkanyi, G., Saukko, S., Mizsei, J., Toth, A.L., Szabo, A. ve Josepovits, K. V., (2008). "Stability and Controlled Composition of Hexagonal WO_3 ", *Chem. Mater*, 20:4116-4125.
- [118] Kim, T., Burrows, A., Kiely, C.J. ve Wachs, I.E., (2007). "Molecular/Electronic Structure - Surface Acidity Relationships of Model Supported Tungsten Oxide Catalysts", *J.Catal*, 246:370-381.
- [119] Schumann, S. Campo, R.D. Illy, B. Cruickshank, A.C. McLachlan, M.A. Ryan, M.P. Riley, D.J. McComb, D.W. ve Jones, T.S., (2011). "Inverted organic photovoltaic devices with high efficiency and stability based on metal oxide charge extraction layers", *J. Mater. Chem*, 21:2381-2386.
- [120] Lee, J.S., Jang, I.H. ve Park, N.G., (2012). "Effects of Oxidation State and Crystallinity of Tungsten Oxide Interlayer on Photovoltaic Property in Bulk Hetero-Junction Solar Cell", *J. Phys. Chem. C*, 116:13480-13487.
- [121] Tao, C., Ruan, S., Xie, G., Kong, X., Shen, L., Meng, F., Liu, C., Zhang, X., Dong, W., Chen, W., (2009). "Role of tungsten oxide in inverted polymer solar cells", *Appl. Phys. Lett.*, 94:043311.
- [122] Janssen, A.G.F., Riedl, T., Hamwi, S., Johannes, H.H. ve Kowalsky, W., (2007). "Highly efficient organic tandem solar cells using an improved connecting architecture", *Appl. Phys. Lett.*, 91:073519.
- [123] Granqvist, C.G., (2000). "Electrochromic tungsten oxide films Review of progress 1993-1998", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 60:201-262.
- [124] Green, M., (1999). " WO_3 -Based Electrochromic Windows Problems and Status", *Ionics* 5:161.
- [125] Bechinger, C., Oefinger, G., Herminghaus S. ve Leidere, P., (1993). "On the fundamental role of oxygen for the photochromic effect of WO_3 ", *J. Appl. Phys.* 74:4527.

- [126] Shapovalov, V.I., Lapshin, A.E., Komlev, A.E. ve Komlev, A.A., (2012). "Crystallization and thermochromism in tungsten oxide films annealed in vacuum", *Technical Physics Letters*, 38:555-558.
- [127] Balaji, S., Djaoued, Y., Albert, A.S., Ferguson, R.Z. ve Brüning, R., (2009). "Hexagonal Tungsten Oxide Based Electrochromic Devices: Spectroscopic Evidence for the Li Ion Occupancy of Four-Coordinated Square Windows", *Chem. Mater*, 21:1381-1389.
- [128] Franke, E.B., Trimble, C.L., Schubert, M. ve Woollam, J.A., (2000). "All solid state electrochromic reflectance device for emittance modulation in the far-infrared spectral region", *Applied Physics Letters* 77:930-932.
- [129] Bessiere, A., (2002). "Flexible electrochromic reflectance device based on tungsten oxide for infrared emissivity control", *J. Appl. Phys.*, 91:1589.
- [130] Liang, L., Zhang, J., Zhou, Y., Xie, J., Zhang, X., Guan, M., Pan, B. ve Xie, Y., (2013). "High-performance flexible electrochromic device based on facile semiconductor-to-metal transition realized by $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ultrathin nanosheets", *Scientific Reports*, 3:1936.
- [131] Zheng, H., (2011). "Nanostructured tungsten oxide - properties, synthesis and applications", *Adv. Funct. Mater.*, 21:2175-2196.
- [132] Xie, Z., (2012). "Fast fabrication of $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ thin film with improved electrochromic properties", *J. Mater. Chem.*, 22:19904-19910.
- [133] Wei, X.L. ve Shen, P.K., (2006). "Electrochromics of single crystalline $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nanorods", *Electrochem. Commun.*, 8:293-298.
- [134] Costa, C., Pinheiro, C., Henriques, I., Laia, C.A.T., (2012). "Inkjet printing of sol-gel synthesized hydrated tungsten oxide nanoparticles for flexible electrochromic devices", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4:1330-1340.
- [135] Özkan, E., Lee, S.H., Liu, P., Tracy, C.E., Tepehan, F.Z., Pitts, J.R. ve Deb, S.K., (2002). "Electrochromic and optical properties of mesoporous tungsten oxide films", *Solid State Ionics*, 149:139-146.
- [136] Özkan, E., Lee, S.H., Tracy, C.E., Pitts, J.R. ve Deb, S.K., (2003). "Comparison of electrochromic amorphous and crystalline tungsten oxide films", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 79:439-448.
- [137] Wang, J., Khoo, E., Lee, P.S. ve Ma, J., (2008). "Synthesis, Assembly, and Electrochromic Properties of Uniform Crystalline WO_3 Nanorods", *J. Phys. Chem. C*, 112:14306-14312.
- [138] Lee, S.H., Deshpande, R., Parilla, P.A., Jones, K.M., To, B., Mahan, A.H. ve Dillon, A.C., (2006). "Crystalline WO_3 Nanoparticles for Highly Improved Electrochromic Applications", *Adv. Mater.* 18:763-766.
- [139] Deepa, M., Srivastava, A.K., Sood, K.N. ve Agnihotry, S.A., (2006). "Nanostructured mesoporous tungsten oxide films with fast kinetics for electrochromic smart windows", *Nanotechnology*, 17:2625.

- [140] Chai, G., Dong, G., Qiu, J., Zhang, Q. ve Yang, Z., (2013). "Phase Transformation and Intense 2.7 μm Emission from Er^{3+} Doped YF_3/YOF Submicron-crystals", *Scientific Reports*, 3:1598.
- [141] Hoven, G.N., (1996). Erbium-doped photonic material, PhD thesis, Utrecht University, Utrecht.
- [142] Que, W., Zhou, Y., Kam, C.H., Lam, Y.L., Chan, Y.C., Gan, L.H. ve Deen, G.R., (2001). "Fluorescence characteristics from microemulsion technique derived erbium (III) oxide nanocrystals", *Materials Research Bulletin*, 36:889-895.
- [143] Myslinski, P., Szubert, C., Bruce, A.J., DiGiovanni, D.J. ve Palsdottir, B., (1999). "Performance of High-Concentration Erbium-Doped Fiber Amplifiers", *IEEE Photonics Technology Letters*, 11:8.
- [144] Tanabe, S., (1999). "Spectroscopic studies on multiphoton processes in erbium doped fluoride and oxide glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 256:282-287.
- [145] Ainslie, B.J., (1991). "A Review of the Fabrication and Properties of Erbium-Doped Fibers for Optical Amplifiers", *Journal of Lightwave Technology*, 9:2.
- [146] West, A.R., (1991). *Basic Solid State Chemistry*, Wiley, First Edition, New York.
- [147] Miniscalco, W.J., (1991). "Erbium-Doped Glasses for Fiber Amplifiers at 1500 nm", *Journal of Lightwave Technology*, 9:2.
- [148] Fick, J., Knystautasa, E.J., Villeneuve, A., Schiettekatte, F., Roorda, S. ve Richardson, K.A., (2000). "High photoluminescence in erbium-doped chalcogenide thin films", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 272:200-208.
- [149] Jiang, C., Zeng, Q., (2004). "Optimization of erbium doped waveguide amplifier", *Optics & Laser Technology* 36:167-171.
- [150] Verma, A., Bakhshi, A.K. ve Agnihotry, S.A., (2006). "Effect of citric acid on properties of CeO_2 films for electrochromic Windows", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90:1640-1655.
- [151] Pedrosa, A.M.G., (2004). "Synthesis and optical investigation of systems involving mixed Ce and Er oxides", *Journal of Alloys and Compounds*, 374:223-225.
- [152] Chandar, N.K. ve Jayavel, R., (2013). "C14TAB-assisted CeO_2 mesocrystals: self-assembly mechanism and its characterization", *Appl Nanosci* 3:263–269.
- [153] Tok, A.I.Y., Boey, F.Y.C., Dong, Z. ve Sun, X.L., (2007). "Hydrothermal synthesis of CeO_2 nanoparticles", *Journal of Materials Processing Technology*, 190:217-222.
- [154] Ketzial, J.J. ve Nesara, A.S., (2011). "Synthesis of CeO_2 nanoparticles by chemical precipitation and the effect of a surfactant on the distribution of particle sizes", *Journal of Ceramic Processing Research*, 12:74-79.
- [155] Skofica, I.K., Sturmb, S., Cehb, M. ve Bukoveca, N., (2002). " CeO_2 thin films obtained by sol-gel deposition and annealed in air or argon", *Thin Solid Films*, 422:170-175.

- [156] Duverger, A.R., Salvador, A.R.R., Sinchez, M.P.H., Snchez, M.F.G. ve Gattorno, G.R., (1997). "CeO₂ thin films by flash evaporation", *Solid State Ionics*, 96:89-93.
- [157] Cui, Q., Dong, X., Wang, J. ve Li, Mei., (2008). "Direct fabrication of cerium oxide hollow nanofibers by electrospinning", *Journal of Rare*, 26:664-669.
- [158] Zhitomirsky, I. ve Petric, A., (1999). "Electrolytic and electrophoretic deposition of CeO films", *Materials Letters*, 40:263-268.
- [159] Zhang, J., Ju, X., Wu, Z.Y., Liu, T., Hu, T.D. ve Xie, Y.N., (2001). "Structural Characteristics of Cerium Oxide Nanocrystals Prepared by the Microemulsion Method", *Chem. Mater.*, 13:4192-4197.
- [160] Zhang, D., Fu, H., Shi, L., Fang, J., Li, Q. ve Yu, W., (2006). "A simple method to synthesize CeO₂ nanorods", *Materials Letters*, 1006:132.
- [161] Yoo, J.H., Nam, S.W., Kang, S.K., Jeong, Y.H., Ko, D.H., Ku, J.H. ve Lee, H.J., (2001). "A study on the microstructure and electrical properties of CeO₂ thin films for gate dielectric applications", *Microelectronic Engineering*, 56:187-190.
- [162] Wua, G.S., Xie, T., Yuan, X.Y., Cheng, B.C. ve Zhang, L.D., (2004). "An improved sol-gel template synthetic route to large-scale CeO₂ nanowires", *Materials Research Bulletin*, 39:1023-1028.
- [163] Barreca, D., Bruno, Gasparotto, G. A., Losurdo, M. ve Tondello, E., (2003). "Nanostructure and optical properties of CeO₂ thin films obtained by plasma-enhanced chemical vapor deposition", *Materials Science and Engineering C*, 23:1013-1016.
- [164] Zhang, C.Q., Yu, Z.H., Li, G., Ye, Q.M. ve Lin, J.H., (2009). "Synthesis of quantum-size cerium oxide nanocrystallites by a novel homogeneous precipitation method", *Journal of Alloys and Compounds*, 477:81-84.
- [165] Yoshino, T. ve Masuda, H., (2003). "Characterization of nanostructured thin films of electrodeposited Ce-Co mixed oxides for EC devices", *Solid State Ionics*, 165:123-129.
- [166] Murali, K.R., (2008). "Characteristics of sol-gel dip coated Ceria films", *J Mater Sci: Mater Electron*, 19:369-371.
- [167] Ansari, A.A., Kaushik, A., Solanki, P.R. ve Malhotra, B.D., (2008). "Sol-gel derived nanoporous cerium oxide film for application to cholesterol biosensor", *Electrochemistry Communications*, 10:1246-1249.
- [168] Siokou, A., Ntais, S., Dracopoulos, V., Papaefthimiou, S., Leftheriotis, G. ve Yianoulis, P., (2006). "Substrate related structural, electronic and electrochemical properties of evaporated CeO_x ion storage layers", *Thin Solid Films*, 514:87-96.
- [169] Balakrishnan, G., Raghavan, C.M., Ghosh, C., Divakar, R., Mohandas, E., Song, J.I., Bae, S.I. ve Kim T.G., (2013). "X-ray diffraction, Raman and photoluminescence studies of nanocrystalline cerium oxide thin films", *Ceramics International*, 39:8327-8333.

- [170] Girija, D., Naik, H.S., Sudhamani, C.N., ve Kumar, B.V., (2011). "Cerium oxide nanoparticles - a green, reusable, and highly efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of Polyhydroquinolines under solvent-free conditions", Archives of Applied Science Research, 3:373.
- [171] Anil, G.K. ve Ashok, M.,M., (2013). "Sol-gel deposited ceria thin films as gate dielectric for CMOS technology", Bull. Mater. Sci., 36:259.
- [172] Ksapabutr, B., (2006). "Sol-gel derived porous ceria powders using cerium glycolate complex as precursor", Materials Chemistry and Physics, 99:318.
- [173] Wang, G., Mu, Q., Chen, T. ve Wang, Y., (2010). "Synthesis, characterization and photoluminescence of CeO₂ nanoparticles by a facile method at room temperature" Journal of Alloys and Compounds, 493:202-207.
- [174] Santos, M.L.D., Lima, R.C., Riccardi, C.S., Tranquilin, R.L., Bueno, P.R., Varela, J.A., Longo, E. ve Santos, M.L.D., (2008). "Preparation and characterization of ceria nanospheres by microwave-hydrothermal method", Materials Letters, 62:4509-4511.
- [175] Xu, J., Li, G., ve Li, L., (2008). "CeO₂ Nanocrystals: Seed-mediated Synthesis and Size Control", Materials Research Bulletin, 43:990-995.
- [176] Mazaheri, M., Tabrizi, S.A.H., Aminzare, M. ve Sadrnezhad, S.K., (2009). "Synthesis of CeO₂ Nanocrystalline Powder by Precipitation Method", Proceedings of ECERS Conference, 655:1.
- [177] Kumar, S., Kim, G.W., Koo, B.H., Sharma, S.K., Knobel, M. ve Lee, C.G., (2011). "Structural and magnetic study of a dilute magnetic semiconductor: Fe doped CeO₂ nanoparticles", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 11:555-559.
- [178] Dhal, R.S., (2010). "Synthesis and Characterization of Sm³⁺ Doped CeO₂ Nanoparticles", Master of Science thesis, Academic Autonomy National Institute of Technology, Calicut.
- [179] Siriwardane, I.W., (2012)., Adsorption of citric acid on cerium oxide nanoparticles (nanoceria): effects of pH, surface charge and aggregation, Master of Science thesis, University of Iowa, Iowa.
- [180] Kundu, S., Sutradhar, N., Subramanian, R.T.B., Panda, A.B. ve Jayachandran, M., (2012). "Fabrication of catalytically active nanocrystalline samarium (Sm)-doped cerium oxide (CeO₂) thin films using electron beam evaporation", J Nanopart Res, 14:1040.
- [181] Köck, E.M., Kogler, M., Bielz, T., Klötzer, B. ve Penner, S., (2013). "In Situ FT-IR Spectroscopic Study of CO₂ and CO Adsorption on Y₂O₃, ZrO₂, and Ytria-Stabilized ZrO₂", J Phys Chem C Nanomater Interfaces, 117:17666-17673.
- [182] Boccuzzi, F., Coluccia, S., Martra G. ve Ravasio, N., (1999). "Cu/SiO₂ and Cu/SiO₂TiO₂ Catalysts I. TEM, DR UV-Vis-NIR, and FTIR Characterisation", Journal of Catalysis, 184:316-326.
- [183] Zeinhom M.E.B., (2013). "Adsorption of CO and NO on Ceria- and Pt-Supported TiO₂: In Situ FTIR Study", Modern Research in Catalysis, 2:136.

- [184] Pappoe, N.A., Rodriguez, J., Senanayanke, S.D., Xu, W., Liu, Z., Mudiyansele, K., Yao, S. ve Peck, A.J., (2013). "The study of the carbon monoxide oxidation reaction using copper-titania catalysts", Office of Educational Programs, Compilation of Internship Reports, 154:1.
- [185] Passeri, S., (2009). Study of the reaction mechanism in the alkylation of activated aromatic substrates with heterogeneous acid and basic catalysts, Master of Science thesis, Facolta Di Chimica Industriale Dipartimento Di Chimica Industriale E Dei Materiali Tesi Di Dottorato Di Ricerca, Bologna.
- [186] Özer N., (2001). "Optical properties and electrochromic characterization of sol gel deposited ceria films", Solar Energy Materials & Solar Cells, 68:391-400.
- [187] Debnath, S., Islam, M.R. ve Khan, M.S.R., (2007). "Optical properties of CeO₂ thin films", Indian Academy of Sciences, Bull. Mater. Sci, 30:315-319.
- [189] Hartridge, A., Krishna, M.G. ve Bhattacharya, A.K., (1999). "A study of nanocrystalline CeO₂:PrOx optoionic thin films: temperature and oxygen vacancy dependence", Materials Science and Engineering B, 57:173-178.
- [190] Channei, D., Nakaruk, A., Phanichphant, S., Koshy, P. ve Sorrell, C.C., (2012). "Cerium dioxide thin films using spin coating", Journal of Chemistry, 2:131.
- [191] Patsalas, P., Logothetidis, S., Sygellou, L. ve Kennou, S., (2003). "Structure-dependent electronic properties of nanocrystalline cerium oxide films", Physical Review B, 68:035104.
- [192] Chen, M.Y., Zu, X.T., Xiang, X. ve Zhang, H.L., (2007). "Effects of ion irradiation and annealing on optical and structural properties of CeO₂ films on sapphire", Physica B: Condensed Matter, 7:1.
- [193] Porqueras, I., (2003). "Characteristics of e-beam deposited electrochromic CeO₂ thin films", Solid State Ionics, 165:131-137.
- [194] Chiu, F.C. ve Lai, C.M., (2010). "Optical and electrical characterizations of cerium oxide thin films", J. Phys. D: Appl. Phys., 43:075104.
- [195] Elidrissi, B., Addou, M., Regragui, M., Monty, C., Bougrine, A. ve Kachouane, A., (2000). "Structural and optical properties of CeO₂ thin films prepared by spray pyrolysis", Thin Solid Films, 379:23-27.
- [196] Singh, P., Srivatsa, K.M.K. ve Das, S., (2015). "Effect of substrate temperature on nanocrystalline CeO₂ thin films deposited on Si substrate by RF magnetron sputtering", Adv. Mat. Lett., 5:1.
- [197] Verma, A., Karar, N., Bakhshi, A.K., Chander, H., Shivaprasad S.M. ve Agnihotry, S.A., (2007). "Structural, morphological and photoluminescence characteristics of sol-gel derived nano phase CeO₂ films deposited using citric acid", Journal of Nanoparticle Research, 9:317-322.
- [198] Yu, S.H., Cölfen, H. ve Fischer, A., (2004). "High quality CeO₂ nanocrystals stabilized by a double hydrophilic block copolymer", Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 243:49-52.

- [199] Sathyamurthy, S., Leonard, K.J., Dabestani R.T. ve Paranthaman, M.P., (2005). "Reverse micellar synthesis of cerium oxide Nanoparticles", *Nanotechnology*, 16:1960-1964.
- [200] Maensiri, S., Masingbon, C., Lokul, P., Jareonbon, W., Promarak, V., Anderson, P.L. ve Seraphin, S., (2007). "Egg White Synthesis and Photoluminescence of Platelike Clusters of CeO₂ Nanoparticles", *Crystal Growth & Design*, 7:950-955.
- [201] Orel, Z.C. ve Orel, B., (1996). "Structural and electrochemical properties of CeO₂ and mixed CeO₂/SnO₂ coatings", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 40:205-219.
- [202] Orel, Z.C. ve Orel, B., (1995). "Ion storage properties of CeO₂ and mixed CeO₂ - SnO₂ coatings", *J. Mater. Sci.*, 30:2284.
- [203] Avellaneda, C.O., Berton, M.A.C. ve Bulhoes, L.O.S., (2008). "Optical and electrochemical properties of CeO₂ thin film prepared by an alkoxide route", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92:240-244.
- [204] Wolcyrz M., ve Kepinski, L., (1992). "Rietveld refinement of the structure of CeOCl formed in Pd/CeO₂ catalyst: Notes on the existence of a stabilized tetragonal phase of La₂O₃ in La-Pd-O system", *J. Solid State Chem.*, 99:409.
- [205] Miritello, M., Savio, R.L., Piro, A.M., Franzo, G., Priolo, F., Iacona, F. ve Bongiorno, C., (2006). "Optical and structural properties of Er₂O₃ films grown by magnetron sputtering", *Journal of Applied Physics*, 100:013502.
- [206] Saiki, A. ve Kyokaishi, Y., (1985). "JCPDS, International Center for Diffraction Files", *J. Ceram. Assoc. Jpn.*, 93:649.
- [207] Zamiri, R., Kaushal, A., Rebelo, A. ve Ferreira, J.M.F., (2014). "Er doped ZnO nanoplates: Synthesis, optical and dielectric properties", *Ceramics International*, 40:1635-1639.
- [208] Kumar, E., Selvarajan, P. ve Muthu, D., (2013). "Synthesis and Characterization of CeO₂ Nanocrystals by Solvothermal Route", *Materials Research.*, 16:269-276.
- [209] Petrova, N.L., Todorovska, R.V. ve Todorovsky, D.S., (2006). "Spray-pyrolysis deposition of CeO₂ thin films using citric or tartaric complexes as starting materials", *Solid State Ionics*, 177:613.
- [210] Gökdemir, F.P., Saatci, A.E., Özdemir, O., Keskin, B. ve Kutlu, K., (2015). "Structural, optical and electrochromic properties of cerium dioxide thin films prepared by sol-gel dip coating method", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 38: 300-305.
- [211] Gökdemir, F.P., Saatci, A.E., Özdemir, O. ve Kutlu, K., (2014). "Structural, Optical and Electrochromic Properties of Cerium Dioxide Thin Films Prepared By Sol Gel Dip Coating Method", 4th International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress & Exhibition, 24-27 April 2014, Muğla.
- [212] Chen, H.I. ve Chang, H.Y., (2004). "Homogeneous precipitation of cerium dioxide nanoparticles in alcohol/water mixed solvents", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 242:61-69.

- [213] Sayilkan, F., Asilturk, M., Sayilkan, H., Onal, Y., Akarsu, M. ve Arpac, E., (2005). "Characterization of TiO₂ Synthesized in Alcohol by a Sol-Gel Process: The Effects of Annealing Temperature and Acid Catalyst", TUBITAK Turk J Chem 29:697-706.
- [214] Muniz, E.C., Góes, M.S., Silva, J.J., Varela, J.A., Joanni, E., Parra, R. ve Bueno, P.R., (2011). "Synthesis and characterization of mesoporous TiO₂ nanostructured films prepared by a modified sol-gel method for application in dye solar cells", Ceramics International, 37:1017-1024.
- [215] Yu, J., Zhao, X. ve Zhao, Q., (2000). "Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO thin films prepared by sol-gel method", Thin Solid Films, 379:714.
- [216] Hsiang, H.I. ve Lin, S.C., (2004). "Effects of aging on the phase transformation and sintering properties of TiO₂ gels", Materials Science and Engineering A, 380:67-72.
- [217] Ge, L., Xu, M., Fang, H. ve Sun, M., (2006). "Preparation of TiO₂ thin films from autoclaved sol containing needle-like anatase crystals", Applied Surface Science, 253:720-725.
- [218] Sonawane, R.S., Hegde, S.G. ve Dongare, M.K., (2002). "Preparation of titanium(IV) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip coating", Materials Chemistry and Physics, 77:744-750.
- [219] Sreemany, M. ve Sen, S., (2004). "A simple spectrophotometric method for determination of the optical constants and band gap energy of multiple layer TiO₂ thin films", Materials Chemistry and Physics, 83:169-177.
- [220] Alam, M.J. ve Cameron, D.C., (2002). "Preparation and Characterization of TiO₂ Thin Films by Sol-Gel Method", Journal of Sol-Gel Science and Technology, 25:137-145.
- [221] Gelover, S., Mondragón, P. ve Jiménez, A., (2004). "Titanium dioxide sol-gel deposited over glass and its application as a photocatalyst for water decontamination", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 165:241-246.
- [222] Parra, R., Góes, M.S., Castro, M.S., Longo, E., Bueno, P.R. ve Varela, J.A., (2008). "Reaction Pathway to the Synthesis of Anatase via the Chemical Modification of Titanium Isopropoxide with Acetic Acid", Chem. Mater., 20:143-150.
- [223] Paez, L.R. ve Matoušek, J., (2003). "Preparation of TiO₂ Sol-Gel Layers on Glass", Ceramics Silikáty, 47:28-31.
- [224] Ahn, Y.U., Kim, E.J., Kim, H.T. ve Hahn, S.H., (2003). "Variation of structural and optical properties of sol-gel TiO₂ thin films with catalyst concentration and calcination temperature", Materials Letters, 57:4660-4666.
- [225] Suciú, R.C., Indrea, E., Silipas, T.D., Dreve, S., Rosu, M.C, Popescu, V., Popescu, G. ve Nascu, H.I., (2009). "TiO₂ thin films prepared by sol - gel method", Journal of Physics: Conference Series, 182:012080.

- [226] Mechiakh, R., Sedrine, N.B., Naceur, J.B. ve Chtourou, R., (2011). "Elaboration and characterization of nanocrystalline TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip-coating", *Surface & Coatings Technology*, 206:243-249.
- [227] Rahman, M., Yu, G., Soga, T., Jimbo, T., Ebisu, H. ve Umeno, M., (2000). "Refractive index and degree of inhomogeneity of nanocrystalline TiO₂ thin films: Effects of substrate and annealing temperature", *J. Appl. Phys*, 88:8.
- [228] Tang, H., Prasad, K., Sanjinès, R., Schmid P.E. ve Lévy F., (1994). "Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films", *Journal of Applied Physics*, 75:2042.
- [229] Senain, I., Nayan, N. ve Saim, H., (2010). "Structural and Electrical Properties of TiO₂ Thin Film Derived from Sol-gel Method using Titanium (IV) Butoxide", *International Journal of Integrated Engineering*, 3:1-35.
- [230] Kim, D.J., Hahn, S.H., Oh, S.H. ve Kim, E.J., (2002). "Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating", *Materials Letters*, 57:355-360.
- [231] Gonzalez, A.E.J. ve Santiago, S.G., (2007). "Structural and optoelectronic characterization of TiO₂ films prepared using the sol-gel technique", *Semicond. Sci. Technol.*, 22:709-716.
- [232] Sathyamorthy, R., Sudhagar, P., Chandramohan S. ve Vijayakumar, K.P., (2007). "Photoelectrical properties of crystalline titanium dioxide thin films after thermo-annealing", *Cryst. Res. Technol.*, 42:498-503.
- [233] Wang, Z. ve Hu, X., (1999). "Fabrication and electrochromic properties of spin-coated TiO₂ thin films from peroxo-polytitanic acid", *Thin Solid Films*, 352:62-65.
- [234] Djaoued, Y., Badilescu, S., Ashrit, P.V., Bersani, D., Lottici, P.P. ve Bruning, R., (2002). "Low Temperature Sol-Gel Preparation of Nanocrystalline TiO₂ Thin Films", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 24:247-254.
- [235] Luca, V., Djajanti, S. ve Howe, R.F., (1998). "Structural and Electronic Properties of Sol-Gel Titanium Oxides Studied by X-ray Absorption Spectroscopy", *J. Phys. Chem. B*, 102:10650-10657.
- [236] Yu, J.G., Yu, H.G., Cheng, B., Zhao, X.J., Yu, J.C. ve Ho, W.K., (2003). "The Effect of Calcination Temperature on the Surface Microstructure and Photocatalytic Activity of TiO₂ Thin Films Prepared by Liquid Phase Deposition", *J. Phys. Chem. B*, 107:13871-13879.
- [237] Ivanova, T., Harizanova, A., Koutzarova, T., Krins, N. ve Vertruyen, B., (2009). "Electrochromic TiO₂, ZrO₂ and TiO₂-ZrO₂ thin films by dip-coating method", *Materials Science and Engineering B*, 165:212-216.
- [238] Li, Y. ve Demopoulos, G.P., (2008). "Precipitation of nanosized titanium dioxide from aqueous titanium (IV) chloride solutions by neutralization with MgO", *Hydrometallurgy* 90:26-33.

- [239] Mechiakh, R., Sedrine, N.B. ve Chtourou, R., (2011). "Sol gel synthesis, characterization and optical properties of mercury-doped TiO₂ thin films deposited on ITO glass substrates", *Applied Surface Science*, 257:9103-9109.
- [240] Arier, Ü.Ö.A. ve Tepehan, F.Z., (2011). "Influence of heat treatment on the particle size of nanobrookite TiO₂ thin films produced by sol gel method", *Surface & Coatings Technology*, 206:37-42.
- [241] Macek, M. ve Orel, B., (1997). "Electrochemical and Structural Characterisation of Dip-Coated Fe/Ti Oxide Films Prepared by the Sol-Gel Route", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 8:771-779.
- [242] Castellano, F.N., Stipkala, J.N., Friedman, L.A. ve Meyer, G.J., (1994). "Spectroscopic and Excited-State Properties of Titanium Dioxide Gels", *Chem. Mater.*, 6:2123-2129.
- [243] Jagdale, T.C., Takale, S.P., Sonawane, R.S., Joshi, M., Patil, S.I., Kale, B.B. ve Ogale, S.B., (2008). "N-Doped TiO₂ Nanoparticle Based Visible Light Photocatalyst by Modified Peroxide Sol-Gel Method", *J. Phys. Chem. C.*, 112:37.
- [244] Kecskés, T., Raskó, J. ve Kiss, J., (2004). "FTIR and mass spectrometric studies on the interaction of formaldehyde with TiO₂ supported Pt and Au catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 273:55-62.
- [245] Wang, Z., Helmersson, U. ve Kall, P.Q., (2002). "Optical properties of anatase TiO₂ thin films prepared by aqueous sol-gel process at low temperature", *Thin Solid Films*, 405:50.
- [246] Hemissi, M., Adnani, A.H. ve Plenet, J.C., (2009). "Titanium oxide thin layers deposited by dip-coating method: Their optical and structural Properties", *Current Applied Physics*, 9:717.
- [247] Kumar, P.M., Badrinarayanan, S. ve Sastry, M., (2000). "Nanocrystalline TiO₂ studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states", *Thin Solid Films*, 358:122-130.
- [248] Sikhwivhilu, L.M., Mpelane, S., Mwakikunga, B.W. ve Ray, S.S., (2012). "Photoluminescence and Hydrogen Gas-Sensing Properties of Titanium Dioxide Nanostructures Synthesized by Hydrothermal Treatments", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4:1656-1665.
- [249] Cong, Y., Zhang, J., Chen, F. ve Anpo, M., (2007). "Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO₂ nanophotocatalyst with high visible light activity", *The Journal of Physical Chemistry C*, 111:6976-6982.
- [250] Serpone, N., (2006). "Is the Band Gap of Pristine TiO₂ Narrowed by Anion- and Cation-Doping of Titanium Dioxide in Second-Generation Photocatalysts?", *J. Phys. Chem. B.*, 110:24287.
- [251] Granqvist, C.G., (1995). *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier, First Edition, Amsterdam.
- [252] Lyon L.A. ve Hupp, J.T., (1995). "Energetics of Semiconductor Electrode Solution Interfaces: EQCM Evidence for Charge-Compensating Cation Adsorption and

- Intercalation during Accumulation Layer Formation in the Titanium Dioxide/Acetonitrile System”, *J. Phys. Chem.*, 99:15718.
- [253] Enright, B., Redmond, G., ve Fitzmaurice, D., (1994). “Spectroscopic determination of flatband potentials for polycrystalline TiO₂ electrodes in mixed solvent systems”, *J. Phys. Chem.*, 98:6195.
- [254] Schirmer, O.F., Wittwer, V., Baur, G. ve Brant, G., (1977). “Dependence of WO₃ Electrochromic Absorption on Crystallinity”, *J. Electrochem. Soc.*, 124:749.
- [255] Henry, M., Sanchez, C., Rikha, C.R., ve Livage, J. (1985). “Small polarons in V₂O₅ single crystal doped with WO₃”. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 18:6589.
- [256] Nassau K., (1980). “The Causes of Color”, *Scientific American*, 243:106-123.
- [257] Deb S.K., (1973). “Optical and Photoelectric Properties and Colour Centres in Thin Films of Tungsten Oxide”, *Phil Mag*, 17:801.
- [258] Hashimoto S. ve Matsuoka H., (1991). “Electrochromic Materials and Applications”, *J. Appl. Phys.*, 69:933.
- [259] Cao, F., Oskam, G. ve Searson, P.C., (1995). “Electrical and Optical Properties of Porous Nanocrystalline TiO₂ Films”, *J. Phys. Chem.*, 99:11974.
- [260] Kang, T.S., Chae, W.S. ve Kim, K.J., (2001). “Time-Dependent Mass Changes of Nanocrystalline TiO₂ Thin Film Electrodes under Negative Bias in Propylene Carbonate”, *Journal of The Electrochemical Society*, 148:67-71.
- [261] Kavan, L., (2014). “Lithium insertion into TiO₂ (anatase): electrochemistry, Raman spectroscopy, and isotope labeling”, *J Solid State Electrochem*, 18:2297-2306.
- [262] Traversa, E., Vona, M.L.D., Licocchia, M.S., Sacerdoti, M., Carotta, M.C., Crema, L. ve Martinelli, G., (2001). “Sol-Gel Processed TiO₂-Based NanoSized Powders for Use in Thick-Film Gas Sensors for Atmospheric Pollutant Monitoring”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 22:167-179.
- [263] Livage J., (1999). “Optical and electrical properties of vanadium oxides synthesized from alkoxides”, *Coord. Chem. Rev.*, 190:391-403.
- [264] Bahgat, A.A., Hajry, A.A. ve Desoky, M.M.E., (2006). “Giant extrinsic negative thermal expansion in vanadium pentoxide nanocrystalline films”, *Phys. Stat. Sol.*, 8:1999-2006.
- [265] Avansi Jr, W., Ribeiro, C., Leite, E.R. ve Mastelaro, V.R., (2009). “Vanadium pentoxide nanostructures: an effective control of morphology and crystal structure in hydrothermal conditions”, *Crystal Growth and Design*, 9:3626-3631.
- [266] Xiong, C., Aliev, A.E., Gnade, B. ve Balkus, K.J., (2008). “Fabrication of Silver Vanadium Oxide and V₂O₅ Nanowires for Electrochromics”, *ACS Nano*, 2:293-301.
- [267] Hajzeri, M., Vuk, A.S., Perse, L.S., Colovic, M., Herbig, B., Posset, U., Krzmann, M. ve Orel, B., (2012). “Sol-gel vanadium oxide thin films for a flexible

- electronically conductive polymeric substrate”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 99:62
- [268] Raj, A.D., Pazhanivel, T., Kumar, P.S., Mangalaraj, D., Nataraj, D. ve Ponpandian, N., (2010). “Self assembled V₂O₅ nanorods for gas sensors”, *Current Applied Physics*, 10:531-537.
- [269] Cheng, S., Hwang, H.D. ve Maciel, G.E., (1998). “Synthesis and pillaring of a layered vanadium oxide from V₂O₅ at ambient temperature”, *Journal of Molecular Structure*, 470:135.
- [270] Qiu, G., Dharmarathna, S., Genuino, H., Zhang, Y., Huang, H. ve Suib, S.L., (2011). “Facile Microwave-Refluxing Synthesis and Catalytic Properties of Vanadium Pentoxide Nanomaterials”, *ACS Catal*, 1:1702-1709.
- [271] Murphy, C.B. ve West, R.R., (1959). “Differential Thermal Analysis of Vanadium Pentoxide and Silica”, *Ind. Eng. Chem.*, 51:952-952.
- [272] Özer, N., (1997). “Electrochemical properties of sol-gel deposited vanadium pentoxide films”, *Thin Solid Films*, 305:80-87.
- [273] Sahana, M.B., Sudakar, C., Thapa, C., Lawes, G., Naik, V.M., Baird, R.J., Auner, G.W., Naik, R. ve Padmanabhan, K.R., (2007). “Electrochemical properties of V₂O₅ thin films deposited by spin coating”, *Mater. Sci. Eng. B Solid State Mater. Adv. Techn*, 143:42-50.
- [274] Livage, J., (1991). “Vanadium Pentoxide Gels”, *Chem. Mater*, 3:578-593.
- [275] Zhou, C., Mai, L., Liu, Y., Qi, Y., Dai, Y. ve Chen, W., (2007). “Synthesis and Field Emission Property of V₂O₅nH₂O Nanotube Arrays”, *J. Phys. Chem. C*, 111:8202-8205.
- [276] Livage, J., Guzman, G., Beteille, F. ve Davidson, P., (1997). “Optical Properties of Sol-Gel Derived Vanadium Oxide Films”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 8:857-865.
- [277] Passerini, S., Chang, D., Chu, X., Le, D.B. ve Smyrl, W., (1995). “Spin-Coated V₂O₅ Xerogel Thin Films 1. Microstructure and Morphology”, *Chem. Mater*, 7:780-785.
- [278] Guerra, E.M., Cestarolli, D.T. ve Oliveira, H.P., (2010). “Effect of mesoporosity of vanadium oxide prepared by sol–gel process as cathodic material evaluated by cyclability during Li⁺ insertion/deinsertion” *J Sol-Gel Sci Technol*, 54:93-99.
- [279] Akl, A.A., (2006). “Effect of solution molarity on the characteristics of vanadium pentoxide thin film”, *Applied Surface Science*, 252:8745-8750.
- [280] Kaid, M.A., (2006). “Characterization of Electrochromic Vanadium Pentoxide Thin Films Prepared By Spray Pyrolysis”, *Egypt. J. Solids*,. 29:2.
- [281] Iida, Y., Kaneko, Y. ve Kanno, Y., (2008). “Fabrication of pulsed-laser deposited V₂O₅ thin films for electrochromic devices”, *Journal of materials processing technology*, 197:261-267.

- [282] Mohan, V.M., Hu, B., Qiu, W. ve Chen, W., (2009). "Synthesis, structural and electrochemical performance of V₂O₅ nanotubes as cathode material for lithium battery", *Journal of applied electrochemistry*, 39:2001-2006.
- [283] Bahgat, A.A., Ibrahim, F.A. ve Desoky, M.M.E., (2005). "Electrical and optical properties of highly oriented nanocrystalline vanadium pentoxide", *Thin Solid Films*, 489:68-73.
- [284] Surca, A. ve Orel, B., (1999). "IR spectroscopy of crystalline V₂O₅ films in different stages of lithiation", *Electrochimica Acta*, 44:3051-3057.
- [285] Barbosa, G.N., Graeff, C.F. O. ve Oliveira, H.P., (2005). "Thermal annealing effects on vanadium pentoxide xerogel films", *Eclética Química*, 30:7-15.
- [286] Lee, S.H., Cheong, H.M., Seong, M.J., Liu, P., Tracy, C.E., Mascarenhas, A. ve Deb, S.K. (2002). "Microstructure study of amorphous vanadium oxide thin films using raman spectroscopy", *Journal of applied physics*, 92:1893-1897.
- [287] Saravanakumar, B., Purushothaman, K.K. ve Muralidharan, G., (2012). "Interconnected V₂O₅ nanoporous network for high-performance supercapacitors" *ACS applied materials & interfaces*, 4:4484-4490.
- [288] Hardcastle, F.D. ve Wachs, I.E., (1991). "Determination of vanadium-oxygen bond distances and bond orders by Raman spectroscopy", *The Journal of Physical Chemistry*, 95:5031-5041.
- [289] Clauws, P., Broeckx, J. ve Vennik, J., (1985). "Lattice Vibrations of V₂O₅ Calculation of Normal Vibrations in a Urey-Bradley Force Field" , *Phys. Status Solidi*, 131:459.
- [290] Gies, A., Pecquenard, B., Benayad, A., Martinez, H., Gonbeau, D., Fuess, H. ve Levasseur, A., (2005). "Effect of total gas and oxygen partial pressure during deposition on the properties of sputtered V₂O₅ thin films", *Solid State Ionics*, 176:1627-1634.
- [291] Huguenin, F., Giz, M.J., Ticianelli, E.A. ve Torresi, R.M., (2001). "Structure and properties of a nanocomposite formed by vanadium pentoxide containing poly(N-propane sulfonic acid aniline", *Journal of Power Sources* 103:113-119.
- [292] Yang, Y., Zhu, Q., Jin, A. ve Chen, W., (2008). "High capacity and contrast of electrochromic tungsten-doped vanadium oxide films", *Solid State Ionics* 179:1250-1255.
- [293] Krishnakuma, S., Menon, C.S., (1996). "Optical and electrical properties of vanadium pentoxide thin films", *Phys. Stat. Sol.*, 153:439.
- [294] Jin, A., Chen, W., Zhu, Q., Yang, Y., Volkov, V.L. ve Zakharova, G.S. (2008). "Electrical and electrochemical characterization of poly (ethylene oxide)/ V₂O₅ xerogel electrochromic films", *Solid State Ionics*, 179:1256-1262.
- [295] Iida, Y. ve Kanno, Y., (2009). "Doping effect of M (M = Nb, Ce, Nd, Dy, Sm, Ag, and/or Na) on the growth of pulsed-laser deposited V₂O₅ thin films", *Journal of Material Processing Technology*, 209:2321-2427.

- [296] Kenny, N., Kannewurf, C.R., Whitmore, D.H., (1966). "Optical absorption coefficients of V_2O_5 single crystals", *J. Phys. Chem. Solids*, 27:1237.
- [297] Clauws, P. ve Vennik, J., (1974). "Optical Absorption of Defects in V_2O_5 Single Crystals: As-Grown and Reduced V_2O_5 ", *Phys. Status Solidi B*, 66:553.
- [298] Cogan, S.F., Nguyen, N.M., Perrotti, S.J., Rauh, R.D., Optical properties of electrochromic vanadium pentoxide, (1989). *J. Appl. Phys.*, 66, 1333.
- [299] Benmoussa, M., Outzourhit, A., Jourdani, R., Bennouna, A. ve Ameziane, E.L., (2003). "Structural, optical and electrochromic properties of sol-gel V_2O_5 thin films", *Active and Passive Elec. Comp*, 26:245-256.
- [300] Ramana, C.V., Smith, R.J., Hussain, O.M., Chusuei, C.C. ve Julien, C.M., (2005). "Correlation between Growth Conditions, Microstructure and Optical Properties in Pulsed-Laser-Deposited V_2O_5 Thin Films", *Chem. Mater.*, 17:1213-1219.
- [301] Kazakova, E.L., Pergament, A.L. ve Stefanovich, G.B., (2002). "Modification of the Electrical and Optical Properties of Hydrated Vanadium Pentoxide as a Result of Proton Electromigration", *Technical Physics Letters*,. 28:854.
- [302] Shimizu, Y., Nagase, K., Miura, N. ve Yamazoe, N., (1992). "Electrochromic properties of spin-coated V_2O_5 thin films", *Solid State Ion.*, 53:490.
- [303] Barreca, D., Armelao, L., Caccavale, F., Noto, V.D., Gregori, A., Rizzi, G.A. ve Tondello, E., (2000). "Highly Oriented V_2O_5 Nanocrystalline Thin Films by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition", *Chem. Mater*, 12:98-103.
- [304] Ramana, C.V., Hussain, O.M., Uthanna, S. ve Naidu, S., (1998). "Influence of oxygen partial pressure on the optical properties of electron beam evaporated vanadium pentoxide thin films", *Opt. Mater*, 10:101.
- [305] Kennedy, T.N., Hakim, R. ve Mackenzie, J.D., (1967). "Preparation and Properties of Crystalline and Amorphous V_2O_5 ", *Mater. Res. Bull.*, 2:193.
- [306] Kim, H., Lee, H.B.R. ve Maeng, W.J., (2009). "Applications of atomic layer deposition to nanofabrication and emerging nanodevices", *Thin Solid Films*, 517:2563.
- [307] Losurdo, M., Barreca, D., Bruno, G. ve Tondello, E., (2001). "Spectroscopic ellipsometry investigation of V_2O_5 nanocrystalline thin films", *Thin Solid Films*, 384:58.
- [308] Parker, J.C., Lam, D.J., Xu, Y.N. ve Ching, W.Y., (1990). "Optical properties of vanadium pentoxide determined from ellipsometry and band-structure calculations", *Phys. Rev. B*, 42:5289.
- [309] Lamsal, C. ve Ravindra, N.M., (2013). "Optical properties of vanadium oxides an analysis", *Journal of Materials Science*, 48:6341-6351.
- [310] Kang, M., Kim, S.W., Hwang, Y., Um. Y. ve Ryu, J.W., (2013). "Temperature dependence of the interband transition in a V_2O_5 film", *AIP Advances*, 3:052129.

- [311] Manil, K., Kima S.W., ve Ryub, J.W., (2014). "Visible Emission Properties of V₂O₅ Nanorods Prepared by Different Growth Methods", *Applied Science and Convergence Technology*, 23:289-295.
- [312] Bin, Y., Lei, L., You, Y., Xu, X., Zheng, Z., Shen, Z., Ma, J., Tong, L. ve Yu, T., (2009). "Single-Crystalline V₂O₅ Ultralong Nanoribbon Waveguides", *Adv. Mater*, 21:2436-2440.
- [313] González, Y.A., Cervantes, E., Aquino, L., Lozada, R., Jiménez, S., Rubio, E., Agustín, R. C., Reyes, E., Zelaya, O., Tomas, S.A., Rodriguez, F. ve Palomino, M., (2014). "Photoluminescence in Er-doped V₂O₅ and Er-doped CdV₂O₆", *Journal of Luminescence* 155:119-124.
- [314] Hu Y., Li, Z., Zhang, Z. ve Meng, D., (2009). "Effect of magnetic field on the visible light emission of V₂O₅ nanorods", *Applied Physics Letters*, 94:103-107.
- [315] Murphy, D.W., Christian, P.A., DiSalvo, F.J. ve Waszczak, J.V., (1979). "Lithium incorporation by vanadium pentoxide", *Inorg. Chem.*, 18:2800.
- [316] West, K., Zachau-Christiansen, B., Ostergard M.J.L. ve Jacobsen, T., (1987). "Vanadium oxides as electrode materials for rechargeable lithium cells", *J. Power Sources* 20:165.
- [317] Talledo, A. ve Granqvist, C.G., (1995). "Electrochromic vanadium–pentoxide–based films: Structural, electrochemical, and optical properties", *Journal of Applied Physics* 77:4655-4666.
- [318] Fujita, Y., Miyazaki, K. ve Tatsuyama, C., (1985). "On the electrochromism of evaporated V₂O₅ Films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 24:1082.
- [319] Talledo, A., Andersson, A.M. ve Granqvist, C.G., (1991). "Structure and Optical Absorption of Li_yV₂O₅ Thin Films", *J. Appl. Phys.* 69:3261.
- [320] Badot, J.C. ve Baffier, N., (1991). "RF-microwave dielectric relaxations and frequency-dependent conductivity in β-Na_{0.33}V₂O₅ bronze obtained by the sol-gel process", *J. Solid State Chem.* 93:53.
- [321] Nabavi, M., Sanchez, C. ve Livage, J., (1991). "Sol-Gel Synthesis of Vanadium Oxide from Alkoxides", *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, 28:1173.
- [322] Delmas, C., Cognacauradou, H., Cocciantelli, J.M., Menetrier, M. ve Doumerc, J.P., (1994). "The Li_xV₂O₅ system an overview of the structure modifications induced by the lithium intercalation", *Solid State Ionics*, 69:257-264.
- [323] Gökdemir, F.P., Yüzbaşıoğlu, E., Saatci, A.E., Özdemir, O. ve Kutlu, K., (2014). "Effect of Erbium Doping on Sol-Gel Synthesized Vanadium Pentoxide and Titanium Dioxide Thin Films", *Key Engineering Materials*, 605:400-403.
- [324] Gökdemir, F.P., Saatci, A.E., Özdemir, O. ve Kutlu, K., (2014). "Structural Modification of Sol-Gel Synthesized V₂O₅ and TiO₂ Thin Films with/without Erbium Doping", *Advances in Materials Science and Engineering*, 1:795384.

- [325] Wang, Y. ve Cao, G., (2006). "Li⁺ intercalation electrochemical/electrochromic properties of vanadium pentoxide films by sol electrophoretic deposition", *Electrochimica Acta*, 51:4865-4872.
- [326] Levi, M.D., Lu, Z., Gofer, Y., Cohen, Y., Cohen, Y., Aurbach, D. ve Serosé, J., (1999). "Simultaneous in-situ conductivity and cyclic voltammetry characterization of Li-ion intercalation into thin V₂O₅ films", *J. Electroanal. Chem.*, 479:12.
- [327] Scarminio, J., Talledo, A., Anderson, A.A., Passerini, S. ve Decker, F., (1993). "Stress and electrochromism induced by Li insertion in crystalline and amorphous V₂O₅ thin film electrodes", *Electrochim. Acta*, 38:1637.
- [328] Coustier, F. ve Smyrl, W.H., (1997). "Dip-coated silver-doped V₂O₅ xerogels as host materials for lithium intercalation", *Solid State Ionics*, 100:247.
- [329] Vivier, V., Farcy, J. ve Pereira-Ramos, J.P., (1998). "Electrochemical lithium insertion in sol-gel crystalline vanadium pentoxide thin films", *Electrochim. Acta*, 44:831.
- [330] Watanabe, T., Ikeda, Y., Ono, T., Hibino, M., Hosoda, M., Sakai, K. ve Kudo, T., (2002). "Characterization of vanadium oxide sol as a starting material for high rate intercalation cathodes", *Solid State Ionics*, 151:313.
- [331] Wang, Y., Takahashi, K., Lee, K.H. ve Cao, G.Z., (2006). "Nanostructured Vanadium Oxide Electrodes for Enhanced Lithium-Ion Intercalation", *Adv. Funct. Mater.*, 16:1133.
- [332] Tilley, R.J.D., (1987). *Defect Crystal Chemistry and its Applications*, Blackie Glasgow, First Edition, London.
- [333] Vernardou, D., (2013). "State of the art of chemically grown vanadium pentoxide nanostructures with enhanced electrochemical properties", *Adv. Mat. Lett.*, 4:798-810.
- [334] Potiron, E., Salle A.L.G.L., Verbaere, A., Piffard, Y. ve Guyomard, D., (1999). "Electrochemically synthesized vanadium oxides as lithium insertion hosts", *Adv. Mat.*, 11:217-220.
- [335] Green, M. ve Pita, K., (1997). "Lithium vanadium bronze thin films for electrochromic applications", *J. Appl. Phys.*, 81:3592.
- [336] Talledo, A., Stjerna, B. ve Granqvist, C.G., (1994). "Optical properties of lithium-intercalated V₂O₅-based films treated in CF₄ gas", *Appl. Phys. Lett.*, 65:2774.
- [337] Hamberg, I. ve Granqvist, C.G., (1986). "Evaporated Sn-doped In₂O₃ films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows", *J. Appl. Phys.*, 60:123.
- [338] Wu, G., Du, K., Xia, C., Kun, X., Shen, J., Zhou, B. ve Wang, J., (2005). "Optical absorption edge evolution of vanadium pentoxide films during lithium intercalation", *Thin Solid Films* 485:284-289.
- [339] Aita, C.R., Liu, Y.L., Kao, M.L. ve Hansen, S.D., (1986). "Optical Behavior of Sputter-Deposited Vanadium Pentoxide", *J. Appl. Phys.*, 62:749.

- [340] Benmoussa, M., Ibnouelghazi, E., Bennouna, A. ve Ameziane, E.L., (1995). "Structural, electrical and optical properties of sputtered vanadium pentoxide thin films", *Thin Solid Films*, 265:22.
- [341] Aita, C.R. ve Kao, M.L., (1987). "Low Temperature Oxidation of Nonstoichiometric Sputter deposited vanadium pentoxide", *J. Vac. Sci. Technol A*, 5:2714.
- [342] Granqvist, C.G., (1994). "Electrochromic oxides: A unified view", *Solid State Ionics*, 71:678.
- [343] Pecquenard, B., Gourier D. ve Caurant, D., (1996). "Electron nuclear double resonance of polarons in α - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ", *J. Phys. Chem*, 100:9152.
- [344] Ramana, C.V., Hussain, O.M., Srinivasulu-Naidu, B. ve Reddy, P.J., (1997). "Spectroscopic characterization of electron-beam evaporated V_2O_5 thin films", *Thin Solid Films*, 305:219.
- [345] Gökdemir, F.P., Özdemir, O. ve Kutlu, K., (2014). "Comparison of Structural and Electrochemical Properties of V_2O_5 Thin Films Prepared by Organic/Inorganic Precursors", *Electrochimica Acta*, 121:240-244.
- [346] Gökdemir, F.P., Menda, U.D., Kavak, P., Saatci, A.E., Özdemir, O. ve Kutlu, K., (2012). "Influence of water expulsion on structural properties of $\text{V}_2\text{O}_5\text{nH}_2\text{O}$ sol-gel films", *AIP Proceedings*, 1476:279.
- [347] Saatci, A.E., Gökdemir, F.P., Menda, U.D., Kavak, P. ve Özdemir, O., (2012). "Ionic conduction in different hydrated V_2O_5 film", *AIP Proceedings*, 1476:289.
- [348] Özdemir, O., Gökdemir, F.P., Menda, U.D., Kavak, P., Saatci, A.E. ve Kutlu, K., (2012). "Nanocrystal $\text{V}_2\text{O}_5\text{nH}_2\text{O}$ sol-gel films made by dip coating", *AIP Proceedings*, 1476:233.
- [349] Huo, L., Zhao, H., Mauvy, F., Fourcade, S., Labrugere, C. Ve Pouchard, M.G., (2004). "Synthesis and mixed conductivity of ammonium tungsten bronze with tunneling structures", *Solid State Sciences*, 7:679-688.
- [350] Kim, C.Y., Cho, S.G., Park, S., Lim, T.Y. ve Choi, D.K., (2007). "Electrochemical and Optical Properties of WO_3 Prepared by Sol-Gel Coating", *Materials Science Forum*, 544:1081-1084.
- [351] Szilágyi, I.M., Madarász, J., Pokol, G., Király, P., Tárkányi, G., Saukko, S., Mizsei, J., Tóth, A.L., Szabó, A. ve Varga-Josepovits, K., (2008). "Stability and Controlled Composition of Hexagonal WO_3 ", *Chem. Mater*, 20:4116-4125.
- [352] Kim, C.Y., Cho, S.G., Park, S. ve Choi, D.K., (2009). "Tungsten oxide film synthesis by spray pyrolysis of peroxotungstic acid and its electrochromic characterization", *Journal of Ceramic Processing Research*, 6: 851-854.
- [353] Takeuchi, M., Shimizu, Y., Yamagawa, H. ve Anpo, N.T., (2011). "Preparation of the visible light responsive N_3 doped WO_3 photocatalyst by a thermal decomposition of ammonium paratungstate", *M. Appl. Catal. B*, 110:1-5.
- [354] Muresan, L., Popovici, E.J., Tomsa, A.R., Silaghi-Dumitrescu, L., Barbu-Tudoran, L. ve Indrea E., (2008). "Preparation by dip coating method and characterisation

- of WO₃ thin films”, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 9:2261-2264.
- [355] Cheng, W., Baudrin, E., Dunn B. ve Zink, J.I., (2001). “Synthesis and electrochromic properties of mesoporous tungsten oxide”, *J. Mater. Chem.*, 11:1.
- [356] Sahle, W., ve Nygren, M., (1983). “Electrical conductivity and high resolution electron microscopy studies of WO_{3-x} crystals with 0≤x≤ 0.28”, *Journal of Solid State Chemistry*, 48:154-160.
- [357] Berak, J.M. ve Sienko, M.J., (1970). “Effect of oxygen-deficiency on electrical transport properties of tungsten trioxide crystals”, *Journal of Solid State Chemistry*, 2:109-133.
- [358] Salje, E. ve Viswanathan, K. (1975). “Physical properties and phase transitions in WO₃. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction*”, *Theoretical and General Crystallography*, 31:356-359.
- [359] Lassner, E. ve Wolf-Dieter, S., (1999). “Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds”, Kluwer Academic: New York.
- [360] Vemuri, R.S., Bharathi, K.K., Gullapalli, S.K. ve Ramana, C.V., (2010). “Effect of structure and size on the electrical properties of nanocrystalline WO₃ films”, *ACS applied materials & interfaces*, 2:2623-2628.
- [361] Yang, B., Zhang, Y., Drabarek, E., Barnes, P.R. ve Luca, V., (2007). “Enhanced photoelectrochemical activity of sol-gel tungsten trioxide films through textural control”, *Chemistry of Materials*, 19:5664-5672.
- [362] Lu, Y.M., ve Hu, C.P., (2008). “The colored and bleached properties of tungsten oxide electrochromic films with different substrate conductivities”, *Journal of Alloys and Compounds*, 449:389-392.
- [363] Kawasaki, H., Matsunaga, T., Guan, W., Ohshima, T., Yagtu, Y., ve Suda, Y., (2009). “Preparation of WO₃ Thin Films for Electrochromic Display by Plasma Process”, *J. Plasma Fusion Res. Series*, 8:857-1193.
- [364] Feng, Z., Hai-Qian, W., Song, W., Jing-Yang, W., Zhi-Cheng, Z. ve Ye, J. (2014). “Structures and optical properties of tungsten oxide thin films deposited by magnetron sputtering of WO₃ bulk: Effects of annealing temperatures”, *Chinese Physics B*, 23:098105.
- [365] Lee, J.S., Jang, I.H. ve Park, N.G., (2012). “Effects of oxidation state and crystallinity of tungsten oxide interlayer on photovoltaic property in bulk hetero-junction solar cell”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116:13480-13487.
- [366] Nanba, T., Nishiyama, Y., ve Yasui, I., (1991). “Structural study of amorphous WO₃ thin films prepared by the ion exchange method”, *Journal of materials research*, 6:1324-1333.

- [367] Soliman, H.M.A., Kashyout, A.B., El Nouby, M.S. ve Abosehly, A.M., (2012). "Effect of hydrogen peroxide and oxalic acid on electrochromic nanostructured tungsten oxide thin films", *Int. J. Electrochem. Sci*, 7:258-271.
- [368] Nishide, T. ve Mizukami, F., (1995). "Crystal structures and optical properties of tungsten oxide films prepared by a complexing-agent-assisted sol-gel process", *Thin Solid Films*, 259:212-217.
- [369] Nakamura, A., ve Yamada, S., (1981). "Fundamental absorption edge of evaporated amorphous WO₃ films", *Applied physics*, 24:55-59.
- [370] González-Borrero, P.P., Sato, F., Medina, A.N., Baesso, M.L., Bento, A.C., Baldissera, G. ve Silva, A. F. (2010). "Optical band-gap determination of nanostructured WO₃ film", *Applied Physics Letters*, 96:061909.
- [371] Kleperis, J., Zubkans, J., ve Lusiš, A.R., (1997). "Nature of fundamental absorption edge of WO₃", In *International Conference on Advanced Optical Materials and Devices*, 1:186-191.
- [372] Gurcuoglu, O., Evecan, D. ve Zayim, E.O., (2015). "Synthesis and characterization of tungsten oxide films by electrodeposition with various precursors and electrochromic device application", *Journal of Solid State Electrochemistry*, 19:403-413.
- [373] Johansson, M., Zietz, B., Niklasson, G. ve Österlund, L., (2014). "Optical properties of nanocrystalline WO₃ and WO_{3-x} thin films prepared by DC magnetron sputtering", *Journal of Applied Physics*, 115:213510.
- [374] Lu, X., Liu, X., Zhang, W., Wang, C. ve Wei, Y., (2006). "Large-scale synthesis of tungsten oxide nanofibers by electrospinning", *Journal of colloid and interface science*, 298:996-999.
- [375] Lee, K., Seo, W.S. ve Park, J.T., (2003). "Synthesis and optical properties of colloidal tungsten oxide nanorods", *Journal of the American Chemical Society*, 125:3408-3409.
- [376] Feng, M., Pan, A.L., Zhang, H.R., Li, Z.A., Liu, F., Liu, H.W. ve Gao, H.J., (2005). "Strong photoluminescence of nanostructured crystalline tungsten oxide thin films", *Applied Physics Letters*, 86:141901.
- [377] Luo, J.Y., Zhao, F.L., Gong, L., Chen, H.J., Zhou, J., Li, Z.L. ve Xu, N.S., (2007). "Ultraviolet-visible emission from three-dimensional WO_{3-x} nanowire networks", *Applied Physics Letters*, 91:093124.
- [378] Li, X., Zhang, J., Wang, R., Huang, H., Xie, C., Li, Z. ve Niu, C., (2015). "In-situ Synthesis of Carbon Nanotube Hybrids with Alternate MoC and MoS₂ to Enhance the Electrochemical Activities of MoS₂", *Nano letters*, 168:175.
- [379] Dengel, A.C., Griffith, W.P., Powell, R.D. ve Skapski, A.C., (1987). "Studies on transition-metal peroxo complexes. Part 7. Molybdenum (VI) and tungsten (VI) carboxylato peroxo complexes, and the X-ray crystal structure of K₂[MoO(O₂)₂(glyc)]·2H₂O", *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 5:991-995.

- [380] Campbell, N.J., Dengel, A.C., Edwards, C.J. ve Griffith, W.P., (1989). "Studies on transition metal peroxo complexes. Part 8. The nature of peroxomolybdates and peroxotungstates in aqueous solution", *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 6:1203-1208.
- [381] Wright, C.J., (1977). "Inelastic neutron scattering spectra of the hydrogen tungsten bronze $\text{H}_0.4\text{WO}_3$ ", *Journal of Solid State Chemistry*, 20:89-92.
- [382] Daniel, M.F., Desbat, B., Lassegues, J.C. ve Garie, R., (1988). "Infrared and Raman spectroscopies of rf sputtered tungsten oxide films", *Journal of solid state chemistry*, 73:127-139.
- [383] Pecquenard, B., Castro-Garcia, S., Livage, J., Zavalij, P.Y., Whittingham, M.S. ve Thouvenot, R., (1998). "Structure of Hydrated Tungsten Peroxides $[\text{WO}_2(\text{O}_2)\text{H}_2\text{O}]_n\text{H}_2\text{O}$ ", *Chemistry of materials*, 10:1882-1888.
- [384] Pfeifer, J., Guifang, C., Tekula-Buxbaum, P., Kiss, B.A., Farkas-Jahnke, M. ve Vadasdi, K., (1995). "A reinvestigation of the preparation of tungsten oxide hydrate $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ ", *Journal of Solid State Chemistry*, 119:90-97.
- [385] Nonaka, K., Takase, A. ve Miyakawa, K., (1993). "Raman spectra of sol-gel-derived tungsten oxides", *Journal of materials science letters*, 12:274-277.
- [386] Ramana, C.V., Utsunomiya, S., Ewing, R.C., Julien, C.M. ve Becker, U., (2006). "Structural stability and phase transitions in WO_3 thin films", *The Journal of Physical Chemistry B*, 110:10430-10435.
- [387] Deepa, M., Sharma, R., Basu, A. ve Agnihotry, S.A., (2005). "Effect of oxalic acid dihydrate on optical and electrochemical properties of sol-gel derived amorphous electrochromic WO_3 films", *Electrochimica acta*, 50:3545-3555.
- [388] Soliman, H.M.A., Kashyout, A.B., El Nouby, M.S. ve Abosehly, A.M., (2012). "Effect of hydrogen peroxide and oxalic acid on electrochromic nanostructured tungsten oxide thin films", *Int. J. Electrochem. Sci*, 7:258-271.
- [389] Von, R.K., Rubin, M. ve Wen, S.J. (1997). "Optical indices of electrochromic tungsten oxide", *Thin Solid Films*, 306:10-16.
- [390] Faughnan, B.W., Crandall, R.S. ve Heyman, P.M., (1975). "Electrochromism in WO_3 amorphous films", *Rca Review*, 36:177-197.
- [391] Lulis, A.R., Klavins, J.K. ve Mikolaitis, V.A., (1974). "Physics and chemistry of glass-forming systems", *Phys. Rev. B* 44:1.
- [392] Schirmer, O.F., Wittwer, V., Baur, G. ve Brandt, G., (1977). "Dependence of WO_3 electrochromic absorption on crystallinity", *Journal of the electrochemical society*, 124:749-753.
- [393] Gerlach, E., (1986). "Carrier scattering and transport in semiconductors treated by the energy-loss method", *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 19:4585.
- [394] Donnadiou, A., Regragui, M., Abdellaoui, A. ve Davazoglou, D., (1990). "Optical and electrical properties of colored and transparent states of polycrystalline electrochromic WO_3 thin films prepared by CVD", *International Society for Optics and Photonics*, 1:197-206.

- [395] Davazoglou, D. ve Donnadieu, A., (1988). "Electrochromism in polycrystalline WO₃ thin films prepared by chemical vapour deposition at high temperature", *Thin Solid Films*, 164:369-374.
- [396] Mott, N.F., (1972). "The metal-insulator transition in extrinsic semiconductors", *Advances in Physics*, 21:785-823.
- [397] Kleperis, J.J., Cikmach, P.D. ve Lusic, A.R., (1984). "Colour centres in amorphous tungsten trioxide thin films", *Physica status solidi (a)*, 83:291-297.
- [398] Gabrusenoks, J.V., Cikmach, P.D., Lusic, A.R., Kleperis, J.J. ve Ramans, G.M., (1984). "Electrochromic colour centres in amorphous tungsten trioxide thin films", *Solid State Ionics*, 14:25-30.
- [399] Deb, S.K., (2008). "Opportunities and challenges in science and technology of WO₃ for electrochromic and related applications", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92:245-258.
- [400] Meenakshi, M., Gowthami, V., Perumal, P., Sivakumar, R. ve Sanjeeviraja, C., (2015). "Influence of Dopant Concentration on the Electrochromic Properties of Tungsten Oxide Thin Films", *Electrochimica Acta*, 174:302-314.
- [401] Yang, L., Ge, D., Zhao, J., Ding, Y., Kong, X. ve Li, Y., (2012). "Improved electrochromic performance of ordered macroporous tungsten oxide films for IR electrochromic device", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 100:251-257.
- [402] Jiao, Z., Sun, X.W., Wang, J., Ke, L. ve Demir, H.V., (2010). "Hydrothermally grown nanostructured WO₃ films and their electrochromic characteristics", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43:285501.
- [403] Granqvist, C.G., (2000). "Electrochromic tungsten oxide films: review of progress 1993–1998", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 60:201-262.
- [404] Kim, J.J., Tryk, D.A., Amemiya, T., Hashimoto, K. ve Fujishima, A., (1997). "Color impedance and electrochemical impedance studies of WO₃ thin films: H⁺ and Li⁺ transport", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 435:31-38.
- [405] Huynh, W.U., Dittmer, J.J. ve Alivisatos, A.P., (2002). "Hybrid nanorod-polymer solar cells", *Science*, 295:2425-2427.
- [406] Gökdemir, F.P., Saatci, A.E., Özdemir, O., Kutlu, K. ve Keskin, B., (2014). "Structural, Optical and Electrochemical Investigation of Electrochromic Tungsten Oxide Thin Films", *17th Solid State Protonic Conductors*, 16-19 September 2014, Seoul.
- [407] Svensson, J.S.E.M. ve Granqvist, C.G., (1984). "Modulated transmittance and reflectance in crystalline electrochromic WO₃ films: Theoretical limits", *Applied Physics Letters*, 45:828-830.
- [408] Elliot, S.R., (1990). "Physics of the Amorphous Materials", *Longman Scient. and Techn.*, 1:318.
- [409] Gabrusenoks, J.V., Cikmach, P.D., Lusic, A.R., Kleperis, J.J. ve Ramans, G.M., (1984). "Electrochromic colour centres in amorphous tungsten trioxide thin films", *Solid State Ionics*, 14:25-30.

- [410] Atkins, P.W., (1994). Physical Chemistry, Oxford University Press, First Edition, Oxford.
- [411] Scarminio, J., Urbano, A. ve Gardes, B., (1999). "The Beer-Lambert law for electrochromic tungsten oxide thin films", Materials chemistry and physics, 61:143-146.
- [412] Bertus, L.M., Faure, C., Danine, A., Labrugère, C., Campet, G., Rougier, A. ve Duta, A., (2013). "Synthesis and characterization of WO₃ thin films by surfactant assisted spray pyrolysis for electrochromic applications", Materials Chemistry and Physics, 140:49-59.
- [413] Cui, H.N., (2005). Preparation and characterization of optical multilayered coatings for smart windows applications, PhD thesis, Universidade do Minho, Braga.
- [414] Pfeifer, J., Guifang, C., Tekula-Buxbaum, P., Kiss, B.A., Farkas-Jahnke, M. ve Vadasdi, K., (1995). "A reinvestigation of the preparation of tungsten oxide hydrate WO₃·1/3H₂O", Journal of Solid State Chemistry, 119:90-97.
- [415] Dimitriev, Y., Iordanova, R., Mancheva, M. ve Klissurski, D., (2005). "Preparation of Nanocrystalline WO₃ and MoO₃ by Different Sol Gel Methods", Solid State Ionics, 13:185-189.
- [416] Chemseddine, A., Babonneau, F. ve Livage, J., (1987). "Anisotropic WO₃·nH₂O layers deposited from gels", Journal of non-crystalline solids, 91:271-278.
- [417] Solarska, R., Alexander, B. D. ve Augustynski, J., (2004). "Electrochromic and structural characteristics of mesoporous WO₃ films prepared by a sol-gel method", Journal of Solid State Electrochemistry, 8:748-756.
- [418] Díaz-Reyes, J., Dorantes-García, V., Pérez-Benítez, A. ve Balderas-López, J.A., (2008). "Obtaining of films of tungsten trioxide (WO₃) by resistive heating of a tungsten filament", Superficies Vacio, 21:12-17.
- [419] Rougier, A., Portemer, F., Quédé, A. ve El Marssi, M., (1999). "Characterization of pulsed laser deposited WO₃ thin films for electrochromic devices", Applied Surface Science, 153:1-9.
- [420] Atanassov, G., Thielsch, R. ve Popov, D., (1993). "Optical properties of TiO₂, Y₂O₃ and CeO₂ thin films deposited by electron beam evaporation", Thin Solid Films, 223:288-292.
- [421] Trasferetti, B.C., Rouxinol, F.P., Gelamo, R.V., Bica de Moraes, M.A., Davanzo, C.U. ve de Faria, D.L., (2004). "Berreman effect in amorphous and crystalline WO₃ thin films", The Journal of Physical Chemistry B, 108:12333-12338.
- [422] Pecquenard, B., Castro-Garcia, S., Livage, J., Zavalij, P.Y., Whittingham, M. S. ve Thouvenot, R. (1998). "Structure of Hydrated Tungsten Peroxides [WO₂(O₂)H₂O]nH₂O", Chemistry of materials, 10:1882-1888.
- [423] Vasilopoulou, M., Kostis, I., Vourdas, N., Papadimitropoulos, G., Douvas, A., Boukos, N. ve Davazoglou, D., (2014). "Influence of the Oxygen Substoichiometry and of the Hydrogen Incorporation on the Electronic Band

- Structure of Amorphous Tungsten Oxide Films”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118:12632-12641.
- [424] Breedon, M., Spizzirri, P., Taylor, M., du Plessis, J., McCulloch, D., Zhu, J. ve Kalantar-zadeh, K., (2009). “Synthesis of nanostructured tungsten oxide thin films: A simple, controllable, inexpensive, aqueous sol– gel method”, *Crystal Growth & Design*, 10:430-439.
- [425] Patnaik, P., (2008). *Handbook of Inorganic Chemicals, Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, McGraw-Hill, First Edition, New York .
- [426] Hwang, J.H. ve Mason, T.O., (1998). “Defect chemistry and transport properties of nanocrystalline cerium oxide”, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 207:21-38.
- [427] Zinkevich, M., Djurovic, D. ve Aldinger, F., (2006). “Thermodynamic modelling of the cerium–oxygen system”, *Solid State Ionics*, 177:989-1001.
- [428] Chisolm, E.D., (2014). “A multiphase equation of state for cerium (IV) oxide”, *Journal of Physics: Conference Series*, 500:1.
- [429] Gao, P., Kang, Z., Fu, W., Wang, W., Bai, X. ve Wang, E., (2010). “Electrically driven redox process in cerium oxides”, *Journal of the American Chemical Society*, 132:4197-4201.
- [430] Mehrotra, S., (2006). “High pressure phase transition and band structures of different phases in CeO_2 ”, *Solid State Communications*, 140:313-317.
- [431] Gschneidner, Jr.K.A., Bünzli, J.C.G. ve Pecharsky, V.K., (2008). *Handbook on the physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier, First Edition, Amsterdam.
- [432] Okamoto, H., (2011). “O-Ti (Oxygen-Titanium)”, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 32:473-474.
- [433] Roux, H. ve Glasser, L., (1997). “Transferable potentials for the Ti–O system”, *J. Mater. Chem*, 7:843-851.
- [434] Thaidun, M., Rao, B.V., Reddy, L.R.M. ve VenkataChalapathi, G., (2013). “Structural, Dielectric and Optical properties of Sputtered TiO_2 nanofilms”, *IOSR-JAP*, 2278:49-53.
- [435] Diebold, U., (2003). “The surface science of titanium dioxide”, *Surface Science Reports*, 48:53-229.
- [436] Le Page, Y. ve Strobel, P. (1982) “Structural chemistry of magnéli phases $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($4 \leq n \leq 9$). I. Cell and structure comparisons”, *Journal of Solid State Chemistry*, 43:314-319.
- [437] Dewhurst, J.K. ve Lowther, J.E., (1996). “High-pressure structural phases of titanium dioxide”, *Physical Review B*, 54:3673.
- [438] Liang, Y., Zhang, B. ve Zhao, J., (2008). “Mechanical properties and structural identifications of cubic TiO_2 ”, *Physical Review B*, 77:094126.

- [439] Mo, S.D. ve Ching, W.Y., (1995). "Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite", *Physical Review B*, 51:13023.
- [440] Weckhuysen, B.M. ve Keller, D.E., (2003). "Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis", *Catalysis Today*, 78:25-46.
- [441] Moskalyk, R.R. ve Alfantazi, A.M., (2003). "Processing of vanadium: a review", *Minerals Engineering*, 16:793-805.
- [442] Surnev, S., Ramsey, M.G. ve Netzer, F.P., (2003). "Vanadium oxide surface studies", *Progress in surface science*, 73:117-165.
- [443] Wriedt, H.A., (1989). "The O V (oxygen-vanadium) system", *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 10:271-277.
- [444] Hepler, L.G., Hill, J.O. ve Worsley, I.G., (1971). "Thermochemistry and oxidation potentials of vanadium, niobium, and tantalum", *Chemical Reviews*, 71:127-137.
- [445] Balog, P., Orosel, D., Cancarevic, Z., Schön, C. ve Jansen, M., (2007). "V₂O₅ phase diagram revisited at high pressures and high temperatures", *Journal of Alloys and Compounds*, 429:87-98.
- [446] Chakrabarti, A., Hermann, K., Druzinic, R., Witko, M., Wagner, F. ve Petersen, M., (1999). "Geometric and electronic structure of vanadium pentoxide: A density functional bulk and surface study", *Physical Review B*, 59:10583.
- [447] Bullett, D.W., (1980). "The energy band structure of V₂O₅: a simpler theoretical approach", *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, 13:595.
- [448] Eyert, V. ve Höck, K.H., (1998). "Electronic structure of V₂O₅: Role of octahedral deformations", *Physical Review B*, 57:12727.
- [449] Lambrecht, W., Djafari, B., Lannoo, M. ve Vennik, J., (1980). "The energy band structure of V₂O₅. I. Theoretical approach and band calculations", *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 13:2485.
- [450] De Wijs, G.A., De Boer, P.K., De Groot, R.A. ve Kresse, G., (1999). "Anomalous behavior of the semiconducting gap in WO₃ from first-principles calculations", *Phys. Rev. B*, 59:2684-2693.
- [451] Wriedt, H.A., (1989). "The O W (oxygen-tungsten) system", *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 10:368-384.
- [452] Ingham, B., Hendy, S.C., Chong, S.V. ve Tallon, J.L., (2005). "Density-functional studies of tungsten trioxide, tungsten bronzes, and related systems", *Physical Review B*, 72:075109.
- [453] Carpenter, M.A., Mathur, S. ve Kolmakov, A., (2013). "Metal Oxide Nanomaterials for Chemical Sensors", Springer Science & Business Media, First Edition, Cologne.
- [454] Woodruff, D., (2005). "The chemical physics of oxide surfaces", *J. Phys. Chem. B*, 109:8.

- [455] Khyzhun, O.Y., (2000). "XPS, XES and XAS studies of the electronic structure of tungsten oxides", *Journal of Alloys and Compounds*, 305:1-6.
- [456] Spedding, F.H., Daane, A.H. ve Herrmann, K.W., (1956). "The crystal structures and lattice parameters of high-purity scandium, yttrium and the rare earth metals", *Acta Crystallographica*, 9:559-563.
- [457] Guo, Q., Zhao, Y., Jiang, C., Mao, W.L., Wang, Z., Zhang, J. ve Wang, Y., (2007). "Pressure-Induced Cubic to Monoclinic Phase Transformation in Erbium Sesquioxide Er_2O_3 ", *Inorganic Chemistry*, 46:15.
- [458] Azad, F. ve Maqsood, A., (2014). "Fabrication, structural characterization, dielectric and electrical parameters of the synthesized nano-crystalline erbium oxide", *Electronic Materials Letters*, 10:557-563.
- [459] Adachi, G.Y. ve Imanaka, N., (1998). "The binary rare earth oxides", *Chemical reviews*, 98:1479-1514.
- [460] Al-Kuhaili, M.F. ve Durrani, S.M.A., (2007). "Optical properties of erbium oxide thin films deposited by electron beam evaporation", *Thin Solid Films*, 515:2885-2890.
- [461] Brinker, C.J. ve Hurd, A.J., (1994). "Fundamentals of sol-gel dip-coating", *Journal de Physique III*, 4:1231-1242.
- [462] Brinker, C.J. ve Scherer, G.W., (2013). *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, First Edition, New York.
- [463] Hatakeyama, T. ve Quinn, F.X., (1999). *Application of thermal analysis*, John Wiley & Sons., First Edition, New York.
- [464] Menczel, J.D. ve Prime, R.B., (2014). *Thermal analysis of polymers fundamentals and applications*, John Wiley & Sons., First Edition, New York.
- [465] Steckelmacher, W., (1995). *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, First Edition, New York.
- [466] Singh, J., (2006). *Optical Properties of Condensed Matter and Applications*, John Wiley & Sons., First Edition, New York.
- [467] Simmons, J.H. ve Potter, K.S., (2000), *Optical Material*, Academic Press, First Edition, New York.
- [468] Cody, G.D. ve Pankove, J. (1984). "Hydrogenated amorphous silicon". *Semiconductors and Semimetals*, 21:11.
- [469] Fox, M., (2001). "Optical Properties of Solids", Oxford University Press, First Edition, Oxford.
- [470] Wood, D.L. ve Tauc, J.S., (1972). "Weak absorption tails in amorphous semiconductors", *Physical Review B*, 5:3144.
- [471] Cody, G.D., Tiedje, T., Abeles, B., Brooks, B. ve Goldstein, Y., (1981). "Disorder and the optical-absorption edge of hydrogenated amorphous silicon", *Physical Review Letters*, 47:1480.

- [472] Tomlin, S.G., (1968). "Optical reflection and transmission formulae for thin films", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1:1667.
- [473] Heavens, O.S., (1991). *Optical properties of thin solid films*, Courier Corporation, First Edition, Chicago.
- [474] Pascu, R. ve Dinescu, M., (2012). "Spectroscopic ellipsometry", *Romanian Reports in Physics*, 64:135-142.
- [475] Drude, P., (1889). "Ueber Oberflächenschichten. I. Theil", *Annalen der Physik*, 272:532-560.
- [476] Drude, P., (1889). "Ueber Oberflächenschichten. II. Theil", *Annalen der Physik*, 272:865-897.
- [477] Fujiwara, H., (2007). *Spectroscopic ellipsometry: principles and applications*, John Wiley & Sons, First Edition, New York.
- [478] Gfroerer, T.H., (2000). "Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces", John Wiley & Sons, First Edition, Chichester.
- [479] Shinde, K.N., Dhoble, S.J., Swart, H.C. ve Park, K., (2012). *Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting*, Springer Science & Business Media, First Edition, Berlin.
- [480] Bamfield, P. ve Hutchings, M.G., (2010). *Chromic phenomena: technological applications of colour chemistry*, Royal Society of Chemistry, First Edition, New York.
- [481] Huang, L.M., Hu, C.W., Liu, H.C., Hsu, C.Y., Chen, C.H. ve Ho, K.C., (2012). "Photovoltaic electrochromic device for solar cell module and self-powered smart glass applications", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 99:154-159.
- [482] Ahn, K.S., Yoo, S.J., Kang, M.S., Lee, J.W. ve Sung, Y.E., (2007). "Tandem dye-sensitized solar cell-powered electrochromic devices for the photovoltaic-powered smart window", *Journal of Power Sources*, 168:533-536.
- [483] Chang, I.F., Gilbert, B.L. ve Sun, T.I., (1975). "Electrochromic systems for display applications", *Journal of The Electrochemical Society*, 122:955-962.
- [484] Sunseri, C., Di Quarto, F. ve Di Paola, A., (1980). "Kinetics of coloration of anodic electrochromic films of $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ", *Journal of Applied Electrochemistry*, 10:669-675.
- [485] Mott, N.F., (1972). "The metal-insulator transition in extrinsic semiconductors", *Advances in Physics*, 21:785-823.
- [486] Dexter, D.L., Seitz, F. ve Turnbull, D., (1958). "Solid State Physics", New York: Academic, 361:1.
- [487] Smakula, A., (1930). "Über erregung und entfärbung lichtelektrisch leitender alkalihalogenide", *Zeitschrift für Physik*, 59:603-614.
- [488] Morita, H., (1985). "Coloration and decoloration in atmospheric-evaporated tungsten-oxide films (AETOF) utilizing lithium ions", *Japanese Journal of Applied Physics*, 24:750.

- [489] Sun, S.S. ve Holloway, P.H., (1984). "Modification of the electrochromic response of WO₃ thin films by oxygen backfilling", *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2:336-340.
- [490] Yoshimura, T., Watanabe, M., Koike, Y., Kiyota, K. ve Tanaka, M., (1982). "Enhancement in oscillator strength of color centers in electrochromic thin films deposited from WO₂ powder", *Journal of Applied Physics*, 53:7314-7320.
- [491] Austin, I.G. ve Mott, N.F., (1969). "Polarons in crystalline and non-crystalline materials", *Advances in Physics*, 18:41-102.
- [492] Mott, N.F., (1990). *Metal-Insulator Transitions*, Taylor and Francis, Second edition, London.
- [493] Emin, D., (1992). "Low-temperature ac conductivity of adiabatic small-polaronic hopping in disordered systems", *Physical Review B*, 46:9419.
- [494] Appel, J., (1968). "Polarons in Solid State Physics", edited by F. Seitz, D. Tumbull and H. Ehrenreich, Academic, New York, 21:193-391.
- [495] Holstein, T., (1959). "Studies of polaron motion Part 1: The molecular-crystal model", *Ann. Phys.*, New York, 8:343-389.
- [496] Shluger, A.L. ve Stoneham, A.M., (1993). "Small polarons in real crystals concepts and problems", *Phys. Condo Mauer*, 1:3049-3086.
- [497] Emin, D., (1982). "Small polarons", *Phys. Today*, 6:34-40.
- [498] Grosse, P., (1969). "Semiconductors and semimetals", *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 63:217-219.
- [499] Bogomolov, V.N., Kudinov, E.K., Mirlin, D.N. ve Firsov, Y.A., (1968). "Influence of a magnetic field on the thermal conductivity of a ferroelectric at low temperatures", *Sov. Phys. Solid State*, 9:1630-1638.
- [500] Schirmer, O.F. ve Salje, E., (1980). "The W⁵⁺ polaron in crystalline low temperature WO₃ ESR and optical absorption", *Solid State Communications*, 33:333-336.
- [501] Bartram, R.H., (1986). "Symmetry of point imperfections in solids", *Computers & Mathematics with Applications*, 12:185-196.
- [502] Kudinov, E.K., Mirlin, D.N. ve Firsov, Y.A., (1969). "Frequency dependence of polaron absorption in TiO₂ conducting crystals", *Fiz. Tverd. Tela*, 11:2789-2801.
- [503] Bursian, E.V., Girshberg, Y.G. ve Starov, E.N., (1971). "Small polarons in conducting barium titanate crystals", *Physica status solidi (b)*, 46:529-533.
- [504] Kamo, M., Yurimoto, H. ve Sato, Y., (1988). "Epitaxial growth of diamond on diamond substrate by plasma assisted CVD", *Applied Surface Science*, 33:553-560.
- [505] Benin, D.K. ve Svens, J.S.E.M., (1990). "Large-area Chromogenics: Materials and Devices for Transmittance Control", *SPIE Opt. Engr. Press*, Bellingham, 4:215-229.

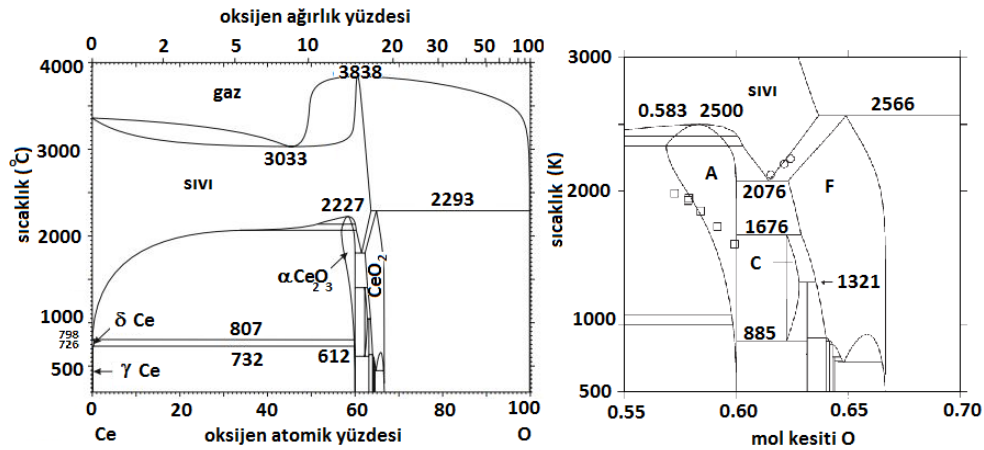
- [506] Gehlig, R. ve Salje, E., (1983). "Dielectric properties and polaronic conductivity of WO_3 and $\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_3$ ", Philosophical Magazine Part B, 47:229-245.
- [507] Allen, G.C. ve Hush, N.S., (1967). "Inorganic Chemistry", Interscience, 8:357-389.
- [508] Hush, N.S., (1967). "Inorganic Chemistry", Journal of New York, 8:391-444.
- [509] Bryksin, V.V. (1982). "Optical Intradband Absorption In Disordered-Systems During Strong Electron-Phonon Interaction", Fizika Tverdogo Tela, 24:1110-1117.
- [510] Goldner, R.B., Benera, G., Amtz, F.O., Haas, T.E., Morel, B. ve Wong, K.K., (1990). "Electrochromic Materials", The Electrochem. Soc., Pennington, Proc. 90:14-22.
- [511] Kaneko, H., Nishimoto, S., Miyake, K., ve Suedomi, N., (1986). "Physical and electrochemichromic properties of rf sputtered tungsten oxide films", Journal of applied physics, 59:2526-2534.
- [512] Yoshida, S., (1978). "Efficiency of Drude mirror-type selective transparent filters for solar thermal conversion", Applied optics, 17:145-150.
- [513] Wooten, F., (1972). Optical Properties of Solids, Academic Press, First Edition, New York.
- [514] Owen, J.F., Teegarden, K.J. ve Shanks, H.R. (1978)., "Optical properties of the sodium-tungsten bronzes and tungsten trioxide", Physical Review B, 18:3827.
- [515] Goldner, R.B., Mendelsohn, D.H., Alexander, J., Henderson, W.R., Fitzpatrick, D., Haas, T.E. ve Rose, T.L., (1983). "High near-infrared reflectivity modulation with polycrystalline electrochromic WO_3 films", Applied Physics Letters, 43:1093-1095.
- [516] Goldner, R.B., Chapman, R.L., Foley, G., Goidner, E.L., Haas, T., Norton, P., Seward, G. ve Wong, K.K. (1985). "Fundamentals of Electrochromism in Metal Oxide Bronzes", Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Engr., 562:32.
- [517] Nag, B.R., (1980). Electron Transport in Compound Semiconductors, Springer, First Edition, Berlin.
- [518] Chattopadhyay, D., ve Queisser, H.J., (1981). "Electron scattering by ionized impurities in semiconductors", Reviews of Modern Physics, 53:745.
- [519] Calkin, M.G. ve Nicholson, P.J., (1967). "Electrodynamics of a semiclassical free-electron gas", Reviews of Modern Physics, 39:361.
- [520] Mahan, G., (1981). Many Particle Physics, Plenum, First Edition, New York.
- [521] Hood, P.J., ve DeNatale, J.F., (1991). "Millimeter-wave dielectric properties of epitaxial vanadium dioxide thin films", Journal of applied physics, 70:376-381.
- [522] Singwi, K.S., Tosi, M.P., Land, R.H. ve Sjölander, A., (1968). "Mermin dielectric function versus local field corrections on proton stopping in degenerate plasmas", Phys. Rev, 176:589-599.

- [523] Davazoglou, D., ve Donnadiou, A., (1992). "Study of optical dispersion parameters of WO₃ polycrystalline thin films", Journal of applied physics, 72:1502-1511.
- [524] Davazoglou, D., ve Donnadiou, A., (1987). "Structure and optical properties of WO₃ thin films prepared by chemical vapour deposition", Thin Solid Films, 147:131-142.
- [525] Pigeat, P., Pacia, N. ve Weber, B., (1991). "Calcul des indices de réfraction complexe de l'oxyde inhomogène WO₃ tétragonal par spectrométrie d'émission IR", Thin solid films, 201:217-230.
- [526] Goldner, R.B., Brofos, A., Foley, G., Goldner, E.L., Haas, T.E., Henderson, W. ve Wong, K.K., (1984). "Optical frequencies free electron scattering studies on electrochromic materials for variable reflectivity Windows", Proc. In 28th Annual Technical Symposium, 1:54-58.
- [527] Ishikawa, K., Ogata, T. ve Nagai, K. (1989). "Fractal in discontinuous deformation of alloys in liquid helium", Journal of materials science letters, 8:1326-1327.
- [528] Demiryont H. and S.C. Schulz, (1989). "Stoichiometry Considerations On Optical And Electrochromic Properties Of Sputtered Tungsten Oxide Films" Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Engr., 1149:28-39.
- [529] Dickens, P.G., Quilliam, R.M.P. ve Whittingham, M. S. (1968). "The reflectance spectra of the tungsten bronzes", Materials Research Bulletin, 3:941-949.
- [530] Niklasson, G.A., (1991). "Optical properties of inhomogeneous two-component materials", Materials Science for Solar Energy Conversion Systems, 7:43.
- [531] Aspnes, D.E., (1982). "Optical properties of thin films", Thin solid films, 89:249.
- [532] Bergman, D. J. (1982). "Rigorous bounds for the complex dielectric constant of a two-component composite", Annals of Physics, 138:78-114.
- [533] Milton, G.W., (1981). "Bounds on the complex permittivity of a two-component composite material", J. Appl. Phys. 52, 5286-5293.
- [534] Felderhof, B.U., (1982). "Bounds for the effective dielectric constant of a suspension of spherically symmetric particles", J. Phys. C, 5:3943-3951.
- [535] Lado, F. ve S. Torquato, (1986). "Effective properties of two-phase disordered composite Media. I. Simplification of bounds on the conductivity and bulk modulus of dispersions of impenetrable spheres", Phys. Rev. B, 33:3370-3378.
- [536] Ohtani, B., Zhang, S.W., Nishimoto, S.I. ve Kagiya, T., (1992). "Catalytic and photocatalytic decomposition of ozone at room temperature over titanium (IV) oxide" Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 88:1049-1053.
- [537] Niklasson, G.A. ve Granqvist, C.G., (1984). "Optical properties and solar selectivity of coevaporated Co-Al₂O₃ composite films" Appl. Phys., 1:3382.
- [538] Elliott, R.J., Krumhansl, J.A., ve Leath, P.L., (1974). "The theory and properties of randomly disordered crystals and related physical systems", Reviews of modern physics, 46:465.

- [539] Stroud, D., ve Pan, F.P. (1978). "Self-consistent approach to electromagnetic wave propagation in composite media: Application to model granular metals", *Physical review B*, 17:1602.
- [540] Kerker, M., (1969). *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*, Academic Press, First Edition, New York.
- [541] Van, H.C., (1981). *Light Scattering by Small Particles*, Dover, First Edition, New York.
- [542] Ong, S., Zhao, X. ve Eisenthal, K.B., (1992). "Polarization of water molecules at a charged interface: second harmonic studies of the silica/water interface", *Chemical Physics Letters*, 191:327-335.
- [543] Monk, P.M.S. ve Rosseinsky, D., (2007). *Electrochromism and Electrochromic Devices*, Cambridge University Press, First Edition, Cambridge.
- [544] Monk, P.M.S. ve Mortimer R.J., (1995). *Electrochromism: Fundamentals and Applications*, First Edition, New York.
- [545] Gosser, D.K., (1993). "Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms", Wiley-Blackwell, First Edition, New York.
- [546] Granqvist, C.G., (2006). "Electrochromic materials", *Nature Materials*, 5:89-90.
- [547] Pehlivan E., (2007), Saf ve katkılı Nb₂O₅ ince filmlerin optik, yapısal, elektriksel ve elektrokromik özellikleri, Doktora tezi, İ.T.Ü., İstanbul.
- [548] Smith, B.C., (1996). *Fundamentals of fourier transform infrared spectroscopy*, CRC Press, First Edition, Florida.
- [549] Stuart, B.H., (2004). *Infrared Spectroscopy-Fundamentals and Applications*, Analytical Techniques in the Sciences, First Edition, New York.
- [550] Theophanides, T., (1984). *Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Industrial Chemical and Biochemical Applications*, McGraw-Hill, First Edition, New York.
- [551] Fahrenfort, J., (1961). "Attenuated total reflection. A new principle for the production of useful infrared reflection spectra of organic compounds", *Spectrochim. Acta*, 17:698-709.
- [552] Cullity, B.D. ve Stock, S.R., (2001). *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Third Edition, Massachusetts.
- [553] Lang, K.M., Hite, D.A., Simmonds, R.W., McDermott, R., Pappas, D.P. ve Martinis, J.M., (2004). "Conducting atomic force microscopy for nanoscale tunnel barrier characterization", *Review of Scientific Instruments*, 75:2726.
- [554] Giessibl, F.J., (2003). "Advances in atomic force microscopy", *Rev. Mod. Phys.*, 75:949.
- [555] Tatar, B., Gökdemir, F.P., Pehlivan, E., Ürgen, M., (2013). "The influence of Er³⁺doping on the structural and optical properties of CeO₂ thin films grown by PED", *Applied Surface Science*, 285:409-416.

A-1 Ce ve CeO₂

Bir nadir toprak elementi ve f blok geçiş metali olan seryumun, dört kararlı izotopu bulunmaktadır. Şekil A.1.1'da Ce-O sistemi faz diyagramında görüldüğü gibi dört allotropik modifikasyonu bulunmaktadır [425]. Nadir toprak elementlerinde 4f, 5d ve 6s yörüngelerinin enerjilerinin çok yakın olduğu bilinmekte olup iki 6s, bir 5d ve bir 4f elektronlarına sahip Ce'un, oksidasyon düzeyleri +3 ve +4 olmaktadır. Ce³⁺ bileşiklerinin bazı örnekleri, Ce₂O₃, Ce(OH)₃, Ce₂(SO₄)₃, Ce₂S₃, Ce(NO₃)₃ ve Ce₂(CO₃)₃'dir. Benzer olarak Ce⁺⁴ için, CeO₂, Ce(SO₄)₂, CeCl₄ ve CeF₄ ve Ce⁺² için CeH₂, CeS ve CeI₂ bileşikleri görülmektedir. Ce tabanlı oksitler 1930'lu yıllarda İsviçreli iki teknisyen tarafından keşfedilmiş ve Avrupa'da lenslerin cilalanmasında kullanılmış, özellikle ikinci dünya savaşı sırasında optik endüstrisinde popüler hale gelmiştir [426].

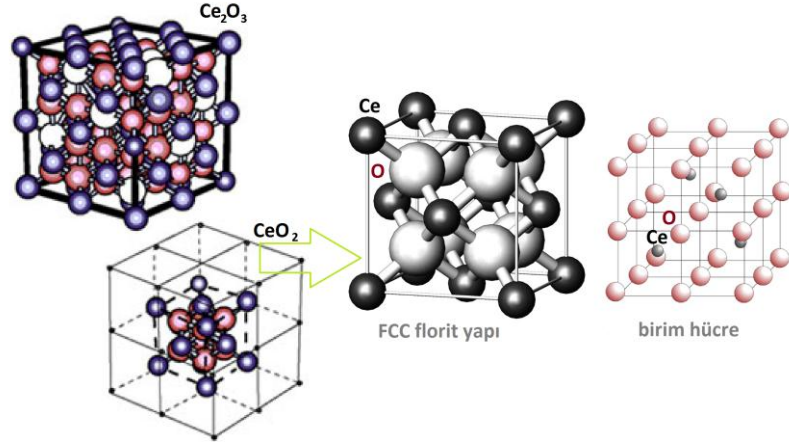


Şekil A.1.1 Ce-O sistemi için faz diyagramı.

CeO₂, lantanitler serisinin ikinci üyesi olup, serideki en reaktif ikinci element olan Ce'un en kararlı oksididir. Elementel kompozisyonu, Ce, %81.41 ve O, %18.59, molar kütlesi 172.115g/mol'dür. Yoğunluğu katı ve florit faz için sırasıyla 7.65 ve 7.23g/cm³'tür. Ayrıca

erime noktası 2100°C, oluşma ısısı 246kcal/mol, öz ısısı 460J·K/kg, elektriksel iletkenliği $1.2 \sim 2 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ve termal iletkenliği 12W/mK'dir. Diğer lantanitler gibi elektropozitif olan CeO₂, üç en zayıf bağlı 4f elektronlarından kaynaklanan düşük iyonizasyon potansiyeli nedeni ile Ce(III) oksidasyon düzeyine sahip olduğu bilinmektedir. Ce(IV) [Xe]4f⁰, Ce(III) [Xe]4f¹ ile kıyaslandığında boş 4f⁰ düzeyinden dolayı Ce'un en kararlı oksidasyon düzeyidir. Ce₂O₃, hegzagonal (A tipi) ve kübik (C tipi) olmak üzere iki farklı yapıda, CeO₂ ise Fm3m uzay grubunda olup FCC florit (CaF₂) yapıda bulunmaktadır. Sarı beyaz renkte olan CeO₂ genellikle, stokiometrik olmayan bir şekilde Ce(III) oksit ve Ce(IV) oksidin karışımı halinde, kübik florit yapıda bulunmaktadır [427]. CeO₂ ve Ce₂O₃, Ce'un stokiometrik oksitleridir. Stokiometrik olmayan oksitleri için faz diyagramı karışık görünse de CeO₂ için yapılan çalışmalar üç farklı faz göstermektedir. Bunlar; normal şartlar altında kübik florit faz, yüksek basınç katı faz (oda sıcaklığında katı-katı faz geçişleri 31GPa'da olmakta ve %7-8 hacim düşüşü sergilemektedir) ve 1atm ve 2750K'de kübik florit fazın erimesi ile ortaya çıkan sıvı faz olarak sıralanabilmektedir. Ce'un bazı oksitleri için kristal yapı, uzay grubu/proto-tip ve örgü parametreleri (nm), stokiometrik durumlar için x=0 olmak üzere sırasıyla; Ce₂O_{3-x}(A): P32/m1/A-La₂O₃, a=0.3891/ c=0.6059; Ce₃O_{5±x}(C): Ia3/Mn₂O₃, a=1.111; Ce₇O₁₂: R3/UY₆O₁₂, a=0.6785, α=99.42°; Ce₁₉O₃₄: triklinik, a=0.6627/ b=1.1478/ c=1.0123, α=100.9°/ β=90.0°/ γ=95.5°; Ce₁₁O₂₀: P1/Tb₁₁O₂₀, a=0.6757/ b=1.0260/ c=0.6732, α=90.04°/ β=99.80°/ γ=96.22° ve CeO_{2-x}(F): Fm3m/CaF₂, a=5.4112 olarak rapor edilmiştir [427, 428]. CeO₂, kimyasal kararlılığı ve 0.541nm örgü parametresine sahip olup, Si (0.543nm) ile uygunluğu açısından en önemli oksitlerdendir. Stokiometrik CeO₂, Ce(IV)-O yük transferlerinden dolayı soluk sarı renkte iken stokiometrik olmayan türler daha koyu görülmektedir. CeO₂, CeO_{2-x}'e indirgenildiğinde kusurlar O boşlukları ve Ce³⁺ katyonları şeklinde kendini göstermektedir. Şekil A.1.2'de verilen stokiometrik CeO₂'in FCC florit yapısında her bir birim hücrede 4 Ce, 8 O atomu bulunmaktadır. Ce⁴⁺lar CCP formunda, bir tetrahedronun merkezinde gibi O atomlarının dört tarafını çevrelemektedir. CeO₂'in birim hücresi "küp içinde küp" yapısında görünmektedir. O_p yörüngesi, Ce tarafından sağlanan iki fazladan elektrona sahiptir. Bir O atomu örgüdeki konumundan ayrıldığında bu elektronlar, Ce⁴⁺ iyonlarını Ce³⁺'a dönüştürerek, olası en düşük boş düzeyi doldururlar ki bu da en yakın Ce_f yörüngesi olmaktadır. Boşluklar düzeltildiğinde bu elektronlar boşlukların

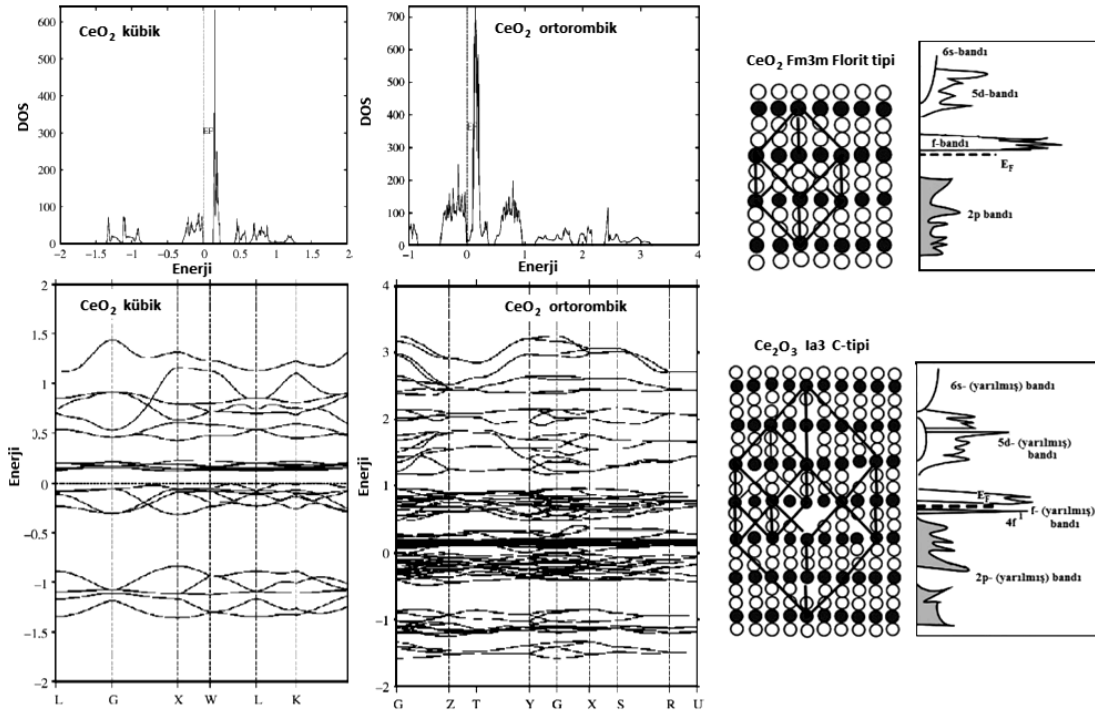
çevresindeki Ce atomlarında yerleşmiş durumda olmaktadır. Buna karşılık tekrar yeniden yerleşerek Ce bölgelerinden O atomlarına transfer olmaktadır [429].



Şekil A.1.2 CeO₂'in kristal yapısı.

Lantanit dioksitler kübik florit yapıları ile optik bileşen malzemeleri ve lazer konak hücreleri olarak ilginç serilerdir. CeO₂ üç farklı fazda bulunabilmektedir. Yukarıda anlatılan CaF₂ tipi yapıda, birim hücrede dört Ce ve sekiz O atomunun bulunduğu Şekil A.1.2'deki gibi her bir Ce atomunun sekiz O ile çevrelediği (2.34Å) yapıda bulunmaktadır. Ce⁴⁺ iyonları arası FCC yapıda en yakın mesafe 3.83Å olup bu değer iyonik yarıçapların toplamı olan (8 Ce⁴⁺ için) 1.94Å'den daha büyüktür. CeO₂ için basınç altında davranışının incelenmesi, lantanit dioksitlerin yüksek basınçlarda davranış sistematiği ile ilişkili olduğundan ilgi çekmektedir. Florit tipi CeO₂'in yüksek basınçlarda ortorombik PbCl₂ tipi (Pnma62) yapıya dönüştüğü rapor edilmiştir. Kübik ve ortorombik CeO₂ için Brillouin bölgesinde yüksek simetri doğrultularında elektron dispersiyon eğrileri ve karşılık gelen DOS Şekil A.1.3'te gösterilmiştir. Kübik CeO₂ için en altta yatan bantların O_{2s} ve Ce_{3p} durumlarından kaynaklandığı ve Fermi enerjisinin hemen altındaki bantların da baskın olarak Ce_{4s} durumlarından ortaya çıktığı görülmektedir. Ce'un bazı 4f durumları Fermi enerjisini geçmektedir. Fermi seviyesinin üzerindeki IB, temel olarak Ce_{4f} durumları ile hibritleşme gösterebilen Ce_{5d} durumlarından kaynaklanmaktadır. Ortorombik CeO₂ için DOS diyagramı bazı bantların yarılması durumu haricinde çok farklılık göstermemektedir. En alttaki bantlar O_{2s} ve Ce_{3p} durumlarından ortaya çıkmakta olup benzer şekilde Ce_{4f} bantları yarılmalara gösterip Fermi seviyesini geçmektedirler. Bazıları iletim bandındaki yüksek enerji durumları ile birleşmektedirler. Kübik yapı için kısmi DOS diyagramında, düşük enerji bölgesindeki küçük pikler O_{2s} ve Ce_{3p}

durumlarından kaynaklanırken, yüksek enerji bölgesindeki pikler Ce_{4s} yörüngelerinden kaynaklanmaktadır. Fermi enerjisi yakınındaki güçlü pik, Ce_{4f} durumlarından ortaya çıkmaktadır. Fermi enerjisi üzerinde iletim bandındaki pikler temel olarak, Ce_{4f} düzeyleri ile hibritleşebilen, Ce_{5d} durumlarından kaynaklanmaktadır. Yüksek enerji bölgesindeki küçük pik ise O_{2p} durumları ile Ce_{5d} ve boş Ce_{4f} durumlarından kaynaklanmaktadır. Ortorombik yapı için de bantların ayrılması hariç durum aynıdır. Bununla beraber IB genişliğinin artan basınçla büyüdüğü belirlenmiştir. Bu da yüksek enerji bölgesindeki geniş piklerden açıkça görülmektedir [430]. Bunun yanı sıra lantanit elementler genelde 3 değerlik düzeyine sahip olup, R_2O_3 şeklinde oksitlere sahiptirler. Ce, Pr ve Tb elementlerinin özel elektron konfigürasyonlarından dolayı, Ce^{4+} , Pr^{4+} , Tb^{4+} düzeyleri ortaya çıktığı bilinmektedir. CeO_2 ve Ce_2O_3 'ün elektronik yapıları hesaplandığında, CeO_2 içerisinde Ce^{4+} iyonunun, Xe çekirdeğinin elektron konfigürasyonuna sahip olduğu ve boş $4f^1$ düzeyinin, Fermi düzeyinin 1.5eV üzerinde bulunduğu belirlenmiştir. Böylece seryum oksidin geniş bant aralığına sahip bir oksit olduğu ve Ce_{4f} elektronları ile O_{2p} elektronları arasında güçlü bir p-f hibritleşmesi olduğu bulunmuştur. Diğer yandan Ce^{3+} iyonunun 4f yörüngesinde yerleşmiş $4f^1$ elektronuna sahip olduğu bilinmektedir. Bunun bir sonucu olarak Ce_2O_3 'ün birim hücre boyutu, florit fazdaki boyutunun iki katı kadar büyük olup $Fm\bar{3}m$ simetrisi $Ia\bar{3}$ 'e dönüşmektedir. Bu nedenle CeO_2 'ün bant genişliği daralarak Fermi düzeyi modifiye olmaktadır. Hesaplamalar sonucunda, (Ce^{3+} 'un) $4f^1$ enerji düzeyinin Fermi enerjisinin birkaç eV altında olduğu ve $4f^1$ elektronunun f-p hibritleşme bandının içinde yerleşmek yerine Ce^{3+} katyonunun yakınında yerleştiği belirlenmiştir. Şekil A.1.3'te CeO_2 ve Ce_2O_3 için elektronik durumların yoğunluğu gösterilmiştir. Seryum oksit gibi lantanit yüksek oksitlerin özellikleri Fermi enerjileri ile 4f düzeyleri arasındaki ilişkiye bağlı olabilmektedir. 4f düzeyi Fermi enerjisine yakın olduğunda katyonlar orta düzey değerlik haline gelmektedir. Hibritleşme, başlangıçta yerleşmiş olan 4f düzeylerini 5d IB elektronları ile karıştıracaktır. Bu nedenle 4f düzeyleri daha dar genişliğe ve dağılıma sahip olacaktır. Fermi enerjisi düzeyinde kısmen dolu olan bu dar bantlar diğer IB elektronları için çukur gibi davranacak ve sonucunda kristal kendi enerjisini minimize edecektir. Başlangıçta yerleşmiş 4f düzeyleri, tam sayılı elektronlar ile ve dar bant durumunda ise her bir katyon için tam sayılı olmayan elektronlar ile dolmuş olacaktır.



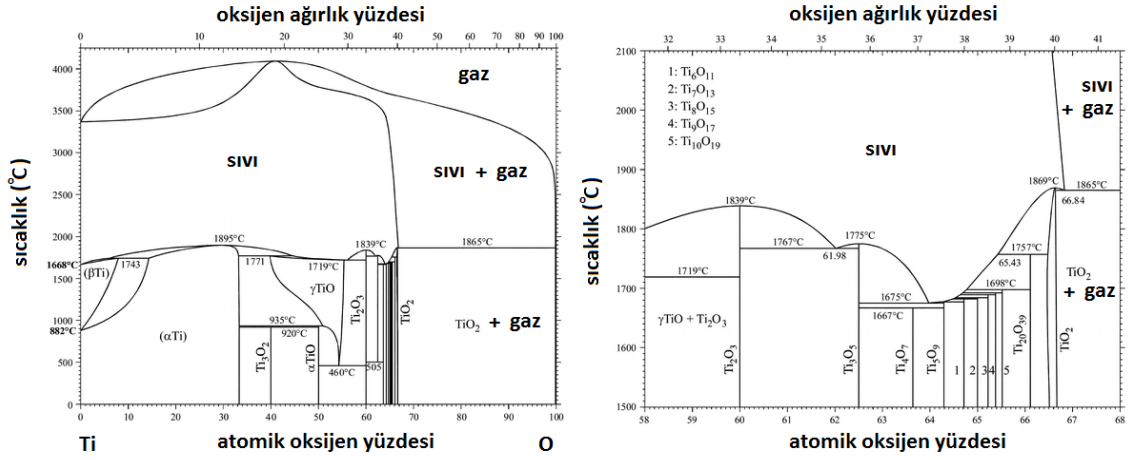
Şekil A.1.3 CeO₂ için durum yoğunlukları.

Lantanit yüksek oksitlerde bir O boşluğuna yakın durumda bulunan katyonların 3+ değerliğine sahip olduklarını söylemek zordur. Dar 4f bandındaki elektronlar, O boşluğu miktarına ve yapının birim hücre boyutuna bağlı olan elektronik bant yapısı tarafından bastırılmaktadırlar. Stokiyometrik olmayan yüksek lantanit oksitlerin gizemli karakteristikleri 4f bant yapıları ile ilişkilidir [431].

A-2 Ti ve TiO₂

Bir geçiş metali olup dördüncü grupta yer alan, titanyum elementinin, sembolü "Ti", atom numarası 22, atomik ağırlığı, 47.867g/mol'dür. Elektronik konfigürasyonu, "[Ar]3d²4s²", değerlik düzeyleri; +2, +3, +4, atomik yarıçapı 1.47Å, iyonik yarıçapı; Ti³⁺ için 0.67Å ve Ti⁴⁺ için 0.61Å'dür. Metal alaşımları, yüksek gerilme kuvveti, düşük ağırlık ve aşırı yüksek sıcaklıklara dayanabilme özelliğine sahip olduğundan hava taşıtları ve füzelerde kullanılmaktadır. Ayrıca deniz tuzunun neden olduğu korozyona karşı dayanıklı olması gemilerde kullanılmasını sağlamaktadır. Akkor lambalardaki, artık oksijen ve nitrojenin yok edilmesi için kullanılmaktadır. Parlak, oksijensizken dövülgen, düşük yoğunluklu ve güçlü bir metaldir. Şekil A.2.1'de faz diyagramı verilen Ti'un, α ve β modifikasyonları olmak üzere iki allotropik modifikasyonu bulunmaktadır [432]. α formu, sıkı paketli hegzagonal kristal yapıda, 882°C'e kadar dayanıklı olup 20°C'de

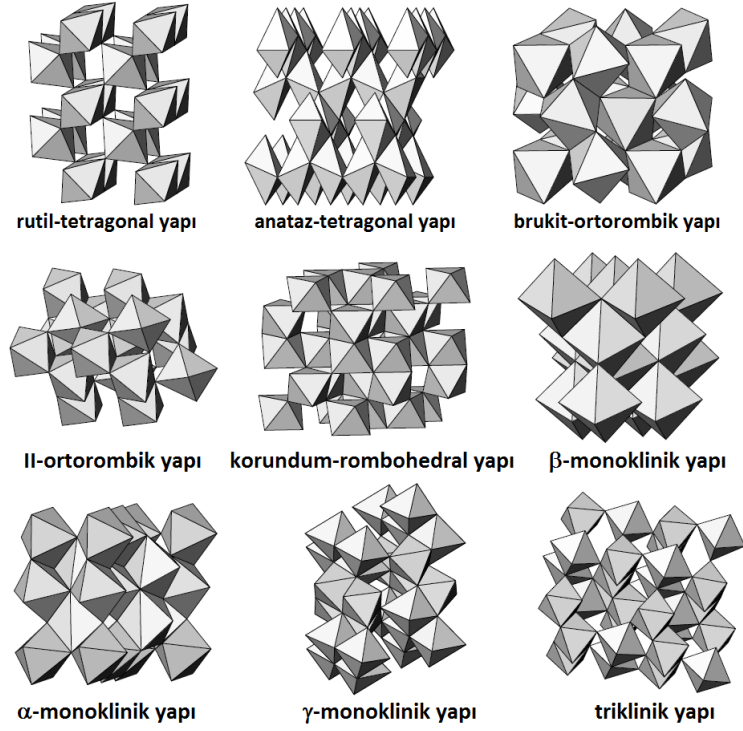
yoğunluğu 4.54g/cm^3 'dir. 882°C 'de BCC, β yapıya yavaş bir şekilde dönmektedir. 900°C 'de tahmini yoğunluğu, 4.40g/cm^3 'dir. Dördü de iyi tanımlanmış, farklı oksit formlarına dönüştüğü bilinmektedir.



Şekil A.2.1 Ti-O sistemi için faz diyagramı.

Bunlar; zayıf monoksit, dititanyumtrioksit, amfoterik dioksit ve asidik trioksittir. Ti-O sisteminin kristalleri, polarizasyon olasılıkları ve elektronik etkileşimleri ile iyonik yapıları ile modellenebilmektedir. TiO 'den ayrı olarak benzeri oksitleri de, Ti; Ti_2O_3 içerisinde Ti^{3+} ve TiO_2 içerisinde Ti^{4+} oksidasyon durumlarında bulunurken, Ti_3O_5 gibi ara oksitlerde Ti^{3+} ve Ti^{4+} oksidasyon durumları karışım şeklinde bulunabilmektedir. Kristal yapılar, az ya da çok düzenli TiO_6 oktahedralarının köşe, kenar veya yüz paylaştıkları varyasyonlar sergileyerek çeşitli yapılarda karşımıza çıkmaktadır. Katyon-katyon etkileşmelerinin gücü kısa mesafelerde d elektron dalga fonksiyonlarının çakışması ile desteklenmektedir. Dış d elektronunun olmadığı Ti^{4+} durumunda (bir yalıtkan olarak rutil) " $\text{Ti}^{4+}-\text{Ti}^{4+}$ " etkileşimlerinin küçük olması beklenmektedir. Ti^{3+} , $3d^1$ elektronlu yörünge yapısı ve bozulmuş katyon doldurulmuş yüzey paylaşımli oktahedranın korondum tipi yapılarda güçlü kısa erimli " $\text{Ti}^{3+}-\text{Ti}^{3+}$ " etkileşimleri beklenmektedir. Şekil A.2.2'de farklı kristal yapılarında TiO_6 'larının varyasyonları verilmiştir. Rutil, O oktahedrasında merkezlenmiş katyonları içeren tetragonal bir örgüye sahiptir. Bu yapı, TiO_6 oktahedralarının [001] eksenine doğrultusunda ortak bir kenar ve komşu oktahedraların köşelerinin paylaşıldığı katyon-anyon-katyon düzenindedir. Rutil bir yalıtkan olmasına rağmen az miktarda Ti^{3+} eklenmesi ile elektriksel iletkenliği, katyon-katyon veya Ti^{3+} -anyon- Ti^{4+} etkileşimleri ile indüklenmektedir. Ti^{4+} oksidasyon durumu:

(rutil ve diğer) Rutil için iyonlar arası mesafeler Ti-O; 1.959Å, Ti-Ti; 2.96 ve 3.57Å'dür. Anataz ise düzensiz bir O oktohedrası ile uzatılmış bir tetragonal birim hücreye sahiptir. Fakat Ti-O mesafeleri rutildekine yakın ve neredeyse birbirine eşittir (~1.917Å). Brukit ise daha karmaşık bir ortorombik yapıda olmasına rağmen Ti-O mesafeleri diğer polimorflara benzerdir. Yüksek basınç fazı "TiO₂-II", iki kenarın paylaşıldığı oktohedrası ve bu kenarların kısalttığı O-O mesafeleri ile kolumbit (α -PbO₂) yapıya sahiptir. Ti³⁺ oksidasyon durumu: (korundum tipi yapı Ti₂O₃) Ti₂O₃, eşsiz üç katlı bir eksen boyunca bozulmuş katyon oktohedrası çiftlerinin yüzeylerinin paylaşıldığı, kısa katyon-katyon mesafeleri ile sonuçlanan, rombohedral korundum bir yapıya sahiptir. Oktohedra ayrıca üç diğer oktohedra ile ortak kenarlarını paylaşmaktadır. Böylece kısa katyon-katyon mesafeleri ayrıca tek eksene dik olarak da ortaya çıkmaktadır. Karışım Ti³⁺, Ti⁴⁺ oksidasyon durumları (Ti₃O₅, (β , α , γ), Magneli fazları) Ti₃O₅ yaklaşık 450K'de yüksek sıcaklık α ve düşük sıcaklık β arası ve 236K'de yüksek sıcaklık γ ve düşük sıcaklık δ arasında hızlı faz geçişleri içeren tetramorfik bir oksittir. Düşük β fazında, düşük sıcaklık modifikasyonu ile TiO₆ oktohedralarının kenar ve köşelerinin birleşmesi ile oluşan (beş, altı veya yedi paylaşılmış kenarla) sonlu üçboyutlu bir ağ olarak tanımlanabilecek, monoklinik bir yapıya sahiptir. Ti-Ti atomlar arası mesafeleri 3.8Å'dan daha kısa değildir. Kenarların paylaşıldığı oktohedrada Ti-Ti mesafeleri (a)3.17-3.07Å, (b)2.82 ve 2.77Å (c)2.61Å olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır. Yüksek α fazı, monoklinik olarak deforme olmuş psödöbrukit tipi yapıya sahiptir. Düşük fazdan farklı olarak, yüksek sıcaklık fazı katyon-katyon etkileşimleri olmaksızın, komşularla altı kenar paylaşımı ile oluşmaktadır. γ fazı (bir Magneli fazı üyesi olup $3 \leq n \leq 9$) biri makaslama düzlemleri arası biri üzerinde olmak üzere her biri oktohedral O koordinasyonuna sahip iki bağımsız Ti atomu konumları içermektedir. Bu iki tip oktohedra, birinde köşelerin paylaşıldığı diğerinde kenar ve yüzeylerin paylaşıldığı iki farklı sonlu zincir oluşturmaktadır. Bu zincirler V₂O₅'deki iki modifikasyona benzemektedir. Makaslama düzlemi konumunda Ti³⁺ ve Ti⁴⁺ konsantrasyonlarında kısmi ayırım bulunmaktadır. En kısa Ti-Ti mesafesi 2.81Å olup bazı Ti³⁺-Ti³⁺ katyon-katyon bağlanma etkileşimlerinin olasılığını desteklemektedir. Karışım Ti³⁺, Ti⁴⁺ oksidasyon durumları, oda sıcaklığı Magneli fazları tiriklinik yapıya sahiptir. Kompleks ama düzenli oktohedral düzenlenmeler çeşitli yapıları oluşturmaktadır [433].

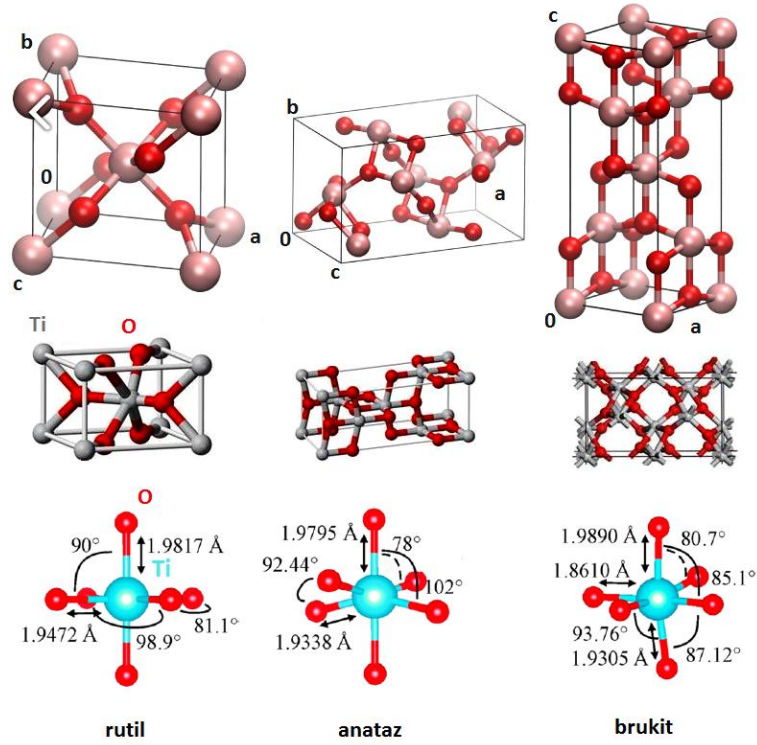


Şekil A.2.2 Çeşitli titanyum oksit kristal yapılarında TiO₆ oktohedraları.

“Titanya” olarak da bilinen TiO₂, Ti’un doğal oluşum oksididir. TiO₂ beyaz ve parlak olup, yüksek kırma indisine sahiptir. Beyaz pigment ve opaklama ajanı olarak kullanılmaktadır. TiO₂ doğal olarak, anataz, rutil ve brukit olmak üzere üç farklı kristal formda (son çalışmalar “B” olarak isimlendirilen monoklinik yapıda yeni bir formunu da ortaya çıkarmıştır) bulunmaktadır. En yaygın görülen formu rutil olup, oktahedral yapıda, kırmızımsı kahve, kırmızı, soluk sarı, soluk mavi, nadir olarak çimen yeşili, Nb-Ta içerisinde yüksek ise siyah halde bulunmaktadır. Siyah, kırmızımsı veya sarımsı kahverengi, koyu mavi, gri görünümde olabilen anataz ve koyu kırmızı, kırmızımsı kahverengi, sarımsı kahverengi, kahverengi, siyah olarak bulunabilen brukit formları, her bir Ti atomunu çevreleyen O atomlarının oluşturduğu oldukça bozulmuş bir oktohedraya sahiptir. Bu tarz bozulmuş oktohedral yapılarda iki O atomu diğer dört O atomuna kıyasla Ti’ya daha yakın bulunmaktadır. Termodinamik olarak anataz rutil faz değişimi çok önemli görülmektedir. Tüm sıcaklıklarda rutil formun oluşum serbest enerjisi her zaman anataz formunkine göre daha düşüktür. Bu nedenle anataz’ın rutil formdan daha kararlı olduğu bilinmektedir. TiO₂’in anataz-rutil faz değişimi çok araştırılan bir konu olup anataz fazın yüksek serbest enerjisi sonucu daha kararlı olduğu ve tüm sıcaklık-basınç değerlerinde rutil’e kıyasla metastabil olduğundan anataz-rutil hacim değişiminin her zaman negatif

olduğu belirlenmiştir. Anataz formda kırılan iki Ti-O bağı, rutil oktohedrasının yeniden düzenlenmesine yol açarak rutil fazda daha düşük hacime neden olmaktadır. Bu bağların kırılması, örgü aksaklıkları ile yaratılmakta olup, asitlik (pH), konsantrasyon, sıcaklık ve katkılama gibi birçok yoldan değişimler ile kontrol edilebilmektedir. TiO₂'in yoğunluğu; 3.830g/cm³ (anataz), 4.170g/cm³ (brukit), 4.240g/cm³ (rutil), Mohs sertliği 5.8g/cm³ (anataz ve brukit) ve 6.2g/cm³ (rutil); kırma indisi 2.488 (anataz), 2.583 (brukit) ve 2.609 (rutil); erime noktası 1843°C'dir. Elektron mobilitesi; 11cm²/Vs (rutil), 10cm²/Vs (anataz)'dir. Dielektrik sabiti, anataz formda 35 [434], rutil için optik eksene paralel durumda 170, optik eksene dik durumda 86, c eksenine boyunca 100 ve c eksenine dik durumda 160 olarak rapor edilmiştir [435]. Titanyum oksit, Ti'un en düşük oksidi iken, daha yüksek oksitleri, Ti_nO_{2n-1} olarak tanımlı, Magneli fazlarını da içeren (4≤n≤9) bir ailede bulunmaktadır [433]. Elementel kompozisyonu, Ti %59.95 ve O %40.05 olan TiO₂ en yüksek oksidi olup, kendisi rutil (tetragonal), anataz (tetragonal), brukit (ortorombik/rombohedral) ve birçok yüksek basınç fazlarını içeren polimorflara sahiptir [436]. Kristal büyütme teknikleri genellikle rutil fazı ortaya çıkardığından ve belki de rutil faz en basit ve iyi bilinen olduğundan, rutil bu fazlar arasında en çok araştırılmış faz olsa da yüksek basınç uygulaması altında diğer fazların daha önemli olduğuna inanılmaktadır. Şekil A.2.3'te görüldüğü gibi basit bir TiO₂ yapısal biriminde genellikle her bir Ti atomu 6 yakın O atomu ile oktohedral şekilde çevrelenmektedir. Rutilde daha belirgin bir oktohedral koordinasyon varken, anataz bunu izlemektedir. Brukit için birim hücrede Ti atomu sayısı artmaktadır. Rutili takip eden diğer bir yapı da kolumbit olarak bilinmektedir. Ti atomları 6 O atomu ile çevrili fakat bu sefer oldukça bozulmuş bir oktohedral koordinasyon görülmektedir. Diğer yapı olan baddeleyitde Ti'un koordinasyonu altıya yükselmektedir. Böylece her bir Ti daha fazla komşu O atomuna sahip olmaktadır. Bu yapı, tam olarak aydınlatılmamış olsa da, Ti atomlarının 8 O atomu ile koordine olduğu, oldukça deforme olmuş bir florit yapı gibi düşünülmektedir. Daha yüksek sayıda O koordinasyonunun olduğu fazlar TiO₂'in daha sert yüksek basınç fazları olarak tanımlanmaktadır [437]. Yüksek basınç teknikleri ile TiO₂'in bazı fazları araştırılmış, 33-100GPa'da rutil fazın yaklaşık %20 hacim kaybederek, 75GPa'dan sonra kolumbit fazı da içerdiği, büyük bir düşüşten sonra tamamen kolumbit faza geçtiği ve florit yapıda olduğu belirlenmiştir. Yapılan bazı çalışmalarda ise yüksek basınç faz

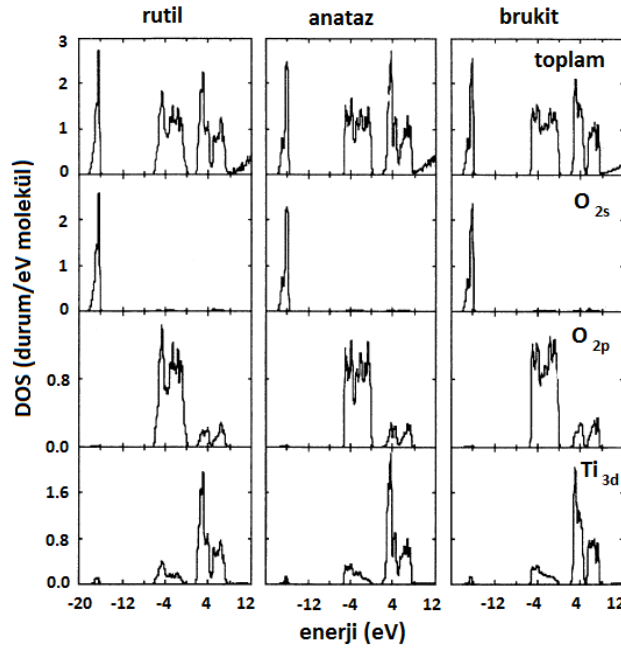
geçişinin rutil, kolumbit, bedeleit şeklinde basınç artışıyla izlendiğini göstermiştir [439]. Rutil fazın tersine, anataz fazla ilgili birkaç teorik çalışma bulunsa da anataz ve brukit teknolojik uygulama alanlarından dolayı daha büyük ilgi çekmektedir. Hem rutil hem de anataz faz, fotoelektrokimyasal uygulamalarda çalışılmakta fakat anataz faz daha aktif olarak araştırılmış bulunmaktadır. Fermi seviyesinin anataz fazda rutil fazdan 0.1eV daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Anataz fazın yüksek dönüşüm verimine sahip fotokimyasal güneş pillerinde injeksiyon sürecinde, anahtar bir rol oynadığı bilinmektedir. Ayrıca anataz filmlerin, elektrik ve optik özelliklerinin rutil filmlerden daha farklı olduğu rapor edilmiştir. En açık fark, anataz filmlerin daha geniş optik soğurma aralığına ve daha düşük elektron etkin kütlelerine dolayısıyla yük taşıyıcıları için daha yüksek mobilitelere sahip olmasıdır. TiO_2 için O_{2p} ve Ti_{3d} yörüngeleri arası hibridizasyon çok kuvvetli olup, TiO_2 'nin elektriksel özellikleri bu yörüngelere bağlıdır. Ayrıca bu yörüngeler arasındaki etkileşme bant aralığını da güçlü bir şekilde etkilemektedir. TiO_2 'nin temel fazları için birim hücre yapıları Şekil A.2.3'te verilmiştir. Ti-O bağ uzunluğu (Å), O-Ti-O bağ açısı (°), hacim (Å³) sırasıyla rutil; 1.95-1.98, 81.2-90.0, 31.2, anataz; 1.94-1.97, 77.7-92.6, 34.1 ve brukit; 1.87~2.04, 77.0~105.0, 32.2 şeklindedir. Ti'un bazı oksitleri için kristal yapı, uzay grubu, Z=birim hücredeki TiO_2 sayısı ve örgü parametreleri (nm) olmak üzere sırasıyla; rutil, $P4_2/mmm$, Z=2, a=0.459/c=0.296; anataz, $I4_1/amd$, Z=4, a=0.379/c=0.951; brukit, $Pbca$, Z=8, a=0.554/b=0.919/c=0.514; kolombit, $P4/mnm$, Z=4, a=0.455/b=0.546/c=0.492; badeleyit, $P2_1/c$, Z=4, a=0.464/b=0.476/c=0.481, $\beta=99.2^\circ$ ve florit, $Fm3m$, Z=4 şeklindedir [438]. Rutil ve anataz her ikisi de tetragonal olup birim hücrelerinde sırasıyla, 6 ve 12 atom barındırmaktadır. Her iki yapıda da, her bir Ti atomu, 6 O atomu ile ve her bir O atomu da 3 Ti atomu ile koordine durumdadır. Her bir durum için TiO_6 oktahedronu, iki Ti-O bağının diğer dördünden biraz daha büyük olması ve bazı O-Ti-O bağ açılarının 90 dereceden sapması ile hafifçe bozulmuş durumdadır. Bu bozulma anataz fazda rutile kıyasla daha fazladır. Sırasıyla rutil ve anataz faz için 2 ve 4 kenar paylaşmaktadır. Brukit yapı daha karmaşık olup, ortorombik hücresinde sekiz birim içermektedir. Atomlar arası uzaklıklar ve O-Ti-O bağ açıları rutil ve anataza benzer durumdadır. En belirgin fark, 1.87' den 2.04Å'e değişen 6 farklı Ti-O bağları içermesi buna bağlı olarak da 77'den 105'e 12 farklı O-Ti-O bağ açısına sahip olmasıdır.



Şekil A.2.3 TiO₂'in kristal yapısı.

Bunun aksine rutil ve anataz için sadece iki tür Ti-O bağları ve O-Ti-O bağ açıları bulunmaktadır. Şekil A.2.4'de rutil, anataz ve brukit faz için hesaplanmış kısmi ve toplam DOS verilmiştir. Rutil için hesaplanan bant aralığı 1.78eV olup deneysel değer 3.0eV'dan oldukça düşüktür bu yalıtkanlar ve yarıiletkenler için LDA hesaplamalarında beklenen bir durumdur. X alfa grup hesaplamaları daha geniş 3.89eV değerinde bir sonuç vermektedir. O_{2p} yörüngelerinden oluşmuş (deneysel) olan üst değerlik bandı, 6.22eV (5.4eV), alt O_{2s} bandı ise 1.94eV (1.9eV) genişliğe sahiptir. O_{2s} değerlik düzeyleri ile minimum IB arasındaki enerji ayrımı 17.89 eV (16-18eV)'dur. En düşük IB Ti_{3d} bantlarının setini içerip 5.9eV genişliğe sahiptir. Bu iki set, atomik kaynaklarına t_{2g} ve e_g hibritleşmiş düzeylerinden sahip olmaktadır. Ayrıca değerlik bandında iki büyük hat arasında 1.9eV'luk bir ayırım olduğu rapor edilmiştir. Rutil için görülen, bu çiftli pik yapısı, bağlanmamış ve bağlanmış O_{2p} durumlarından kaynaklanmaktadır. Benzer bir yapı ayrıca iletim bandında da görülebilmektedir. Bu iki ayırımın genişlikleri 2.6 ve 3.3eV kadar olup, Ti_{3d} bant durumlarının kristal alan ayrılmasına atfedilmektedir. Kısmi durum yoğunlukları hem iletim bandında hem de değerlik bandında O_{2p} ve Ti_{3d} arasında azımsanamayacak bir hibritleşme olduğunu ve bunun da rutil için Ti ve O atomları arasındaki güçlü etkileşimlere işaret ettiğini göstermektedir. Bu ayrıca, bant aralığı boyunca uyarılmaların

hem O_{2p} hem de Ti_{3d} durumlarını içerdği anlamına gelmektedir. Rutilin tersine, anataz için hesaplanan minimum bant aralığı 2.04eV (indirekt)'dur. İletim bandının altı Γ 'da ve değerlik bandının üstü M' 'dedir. Bununla beraber Γ 'da enerji 0.18eV olup değerlik bandının üstünden düşüktür böylece anataz form hala direkt bant aralıklı yalıtkan olarak görülebilir. Anataz için rapor edilen bant aralığı 3.2eV olup rutil'e göre 0.2eV geniş olup yapılan hesaplamalarla da (0.26eV) uyum içindedir. Ayrıca hesaplamalar değerlik bandı genişliğinin anatazda (5.17eV) rutilden 1eV daha az olduğunu göstermiştir. 1.76eV genişliğindeki düşük O_{2s} bandı rutilinkinden daha dar olup IB minimumunun 17.88eV altında yatmaktadır. Değerlik bandının genel hatları anataz ve rutil için oldukça benzerdir. Rutilde durum yoğunlukları kıyaslandığında tek fark çift pik özelliğinin daha az ayrık olmasıdır. Hesaplamalar brukit için, rutil ve anatazdan daha geniş olarak, Γ 'da 2.20eV'da bir direkt bant aralığına sahip olduğunu göstermektedir. Üst değerlik bandı anataza yakın şekilde 5.31eV genişliğe sahiptir. Alt O_{2s} bantlarının genişliği de anataza benzer olup 1.85eV'dur [439].

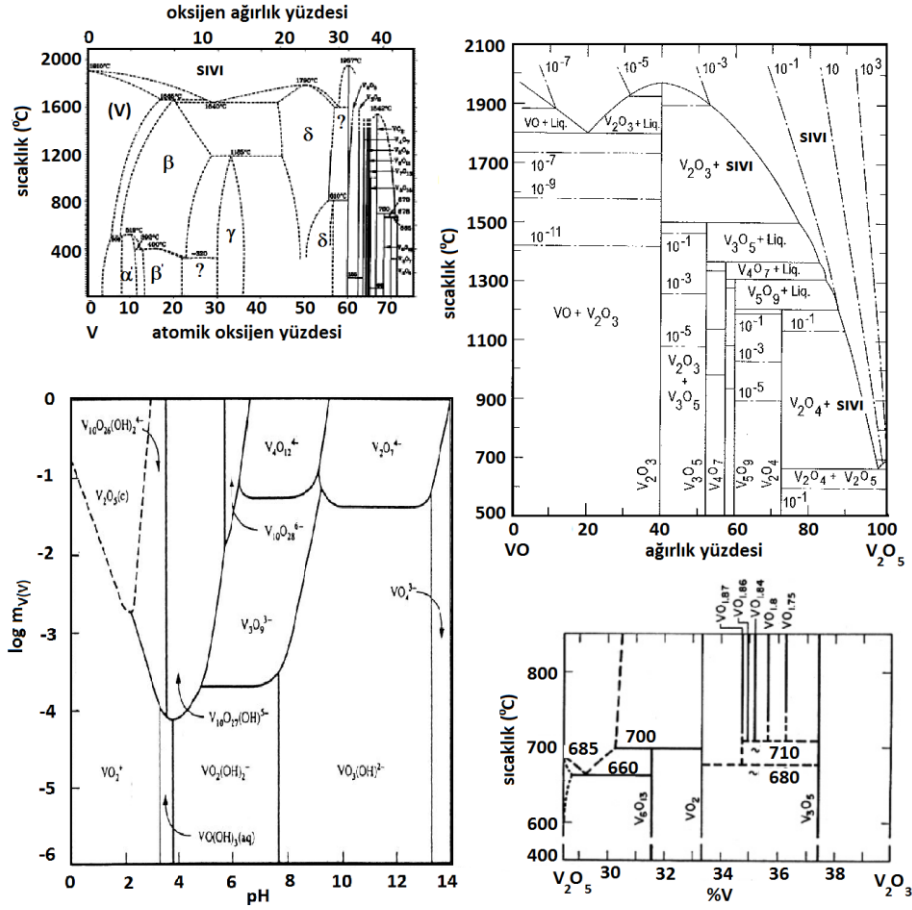


Şekil A.2.4 TiO_2 için hesaplanmış DOS.

A-3 V ve V_2O_5

Bir geçiş metali olan vanadyumun sembolü "V"; atom numarası 23; atomik ağırlığı 50.942g/mol'dür. Beşinci grupta yer alan V'un, elektronik konfigurasyonu; "[Ar]3d³4s²"; değerlik düzeyleri +2, +3, +4, +5; atomik yarıçapı 1.34 Å; iyonik yarıçapı (Å) V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} ve V^{5+} için sırasıyla; 0.79, 0.64, 0.58 ve 0.54'dir. Beyaz parlak, yumuşak ve dövülgen bir

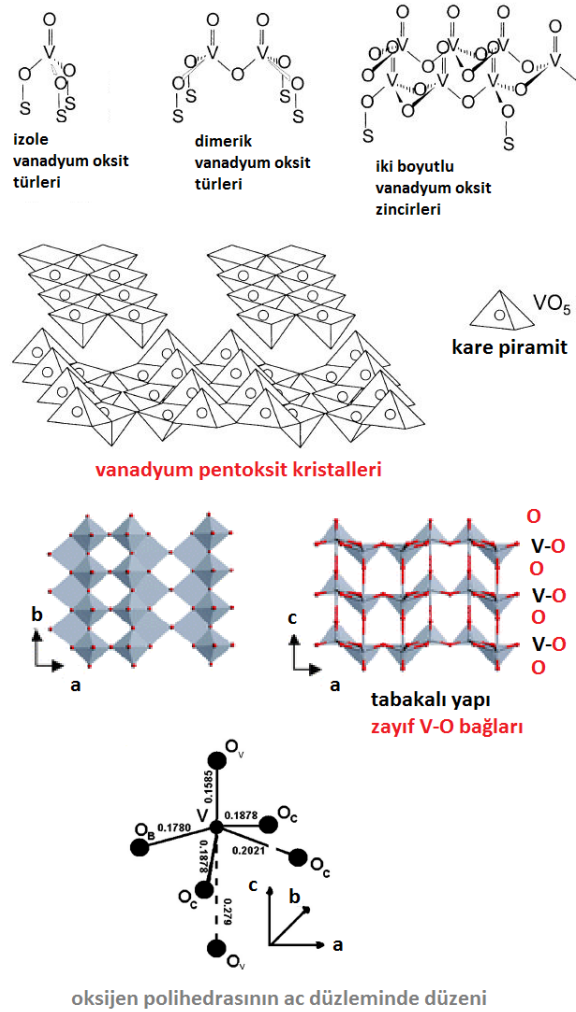
metal olan V; dört ana oksidasyon düzeyine sahiptir. V'un, V⁵⁺ (d⁰) tetrahedral (VO₄), pentahedral (VO₅) ve oktohedral (VO₆) koordinasyon durumları var olabilirken, çoklu oksijen anyonların oluşumuna da eğilim göstermektedir. V⁴⁺ (d¹) de kararlı ve çoğunlukla izole katyon olarak, kare piramidal veya psödo-oktohedral koordinasyon durumlarında çoğunlukla bulunmaktadır. V³⁺(d²) ve V²⁺(d³) gibi diğer oksidasyon düzeyleri daha az kararlı olup yalnızca redüksiyon durumlarında ortaya çıkmaktadır. Sulu çözeltilerde V'un en önemli oksidasyon durumları, V⁵⁺ ve V⁴⁺ olup diğer özel durumlar da çözeltinin pH'ına ve vanadyum oksit konsantrasyonuna bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Pourbaix diyagramı olarak da bilinen, vanadyum oksit türlerinin kararlı olduğu bölgeleri gösteren grafik, Şekil A.3.1'de V⁵⁺ için verilmiştir. V⁵⁺, çok karmaşık bir şekilde 12 farklı tür vererek hidrolize olmaktadır (polimerik olduğu gibi monomerik türler de içeren). V⁴⁺, en kararlı oksimetale iyonlarından VO²⁺ vanadil iyonu gibi kısmen kararlıdır. Suda tetragonal bipiramidal (VO(H₂O)₅²⁺) formda ortaya çıkmaktadır. Diğer V⁴⁺ türleri, seyreltik çözeltilerde bile (10⁻³M) dimerik türler vererek, hidrolize olmaktadır. V²⁺ ve V³⁺ kararsız olup sırasıyla, su ve hava ile oksitlenmektedir. V³⁺ iyonları, asidik çözeltiler içerisinde hegz-aquo türler olarak bulunurken, V²⁺ türleri az bilinmektedir. V-O sistemi için faz diyagramı Şekil A.3.1'de verilmiştir. V'un temel oksitleri; VO, V₂O₃, VO₂ ve V₂O₅'dir. Bu oksitlerde V'un formal oksidasyon durumu +5'ten +2'e düşmektedir. Bununla beraber V'un, V⁵⁺ ile V⁴⁺ içeren V₆O₁₃ ve V⁴⁺ ile V³⁺ içeren V₂O₃ (V₈O₁₂, V₇O₁₂, V₆O₁₁...) karışım değerlik oksitleri de bulunmaktadır. Bu tür karışım değerlik oksitler, asıl oksitlere O boşluk kusurlarını katarak oluşturulabilmektedir. O boşluklarının sayısı kritik bir değeri aştığında, boşluklar birbirleri ile bağlantılı olmaya eğilim göstererek, kristalografik makas düzlemlerini oluşturmaktadır. Bu boşluklar, bir örgü düzlemi boyunca ilişki kurarak, V-O koordinasyon birimlerinin yeniden düzenlenmesi sonucu elimine olmaktadır. Tüm bu olaylar stokiometrilere, Magneli ve Wadsley fazları olarak bilinen sırasıyla V_nO_{2n-1} ve V_{2n}O_{5n-2} olarak formülize olan oksitleri oluşturmaktadır [440-443]. Koyu mavi, VO₂, V₂O₅'in hafif redüksiyonu ile oluşup, birlikte bağ yapmış V atomlarının varlığı ile rutil benzeri bir yapıya sahip olmaktadır.



Şekil A.3.1 V-O sistemi için faz diyagramı.

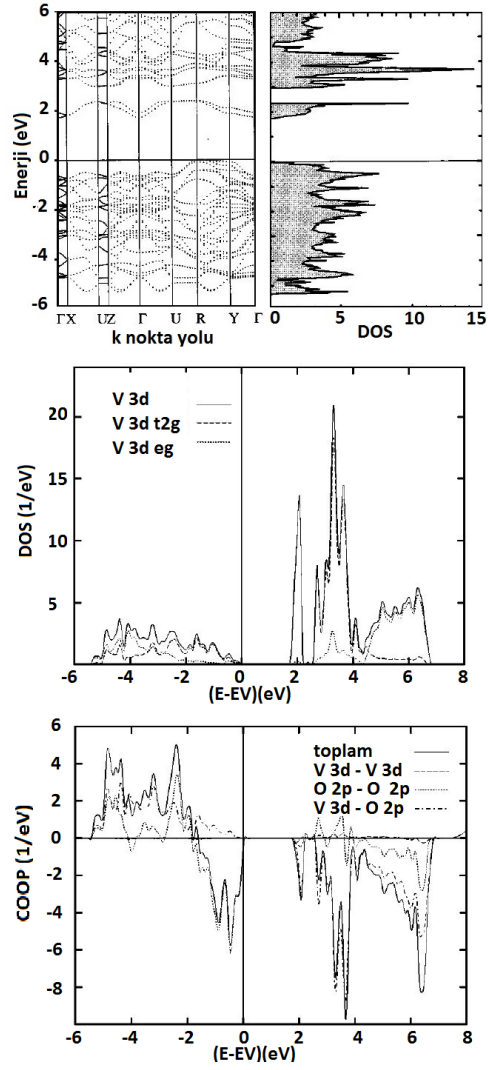
V=O bağlarından biri, VO_6 birimindeki diğerlerinden daha kısadır. Bu oksit, oksitleyici olmayan asitlerde çözünerek, su içerisinde $VO(H_2O)_5^{2+}$ olarak tetragonal bipiramit formunda, mavi VO^{2+} oluşturan, amfoterik bir oksittir. Amfoterik bir oksit olan VO_2 asidik ve bazik çözeltilerde eş miktarda çözünmektedir. Alkali ortamlarda, sarıdan kahverengi $V_4O_9^{2-}$ veya yüksek pH'da VO_4^{4-} 'e dönüşmektedir. Monoklinik yapıda geçiş sıcaklığı $67^\circ C$, erime sıcaklığı ise $1967^\circ C$ 'dir. Siyah (yeşil-siyah) V_2O_3 korundum bir yapıya sahiptir. Bu yapı V_2O_5 'in H veya CO ile redüksiyonuyla (yapıyı değiştirmeden, O eksikliği içeren) oluşmaktadır. Bu da asitlerde çözünerek, oldukça redükleyici olan mavi ya da yeşil V^{3+} çözeltilerini vermektedir. Bu çözeltilere hidroksil iyonlarının eklenmesi, havada kolayca oksitlenebilen, sulu oksitleri vermektedir. Monoklinik yapıda geçiş sıcaklığı $105^\circ C$, erime sıcaklığı ise $1970^\circ C$ 'dir. Gri renkli, VO veya V_2O_2 bazı metalik davranışlar göstermektedir. Bu oksit, kusurlu kaya tuzu yapısında, non-stokiyometriye yatkın olup, havaya duyarlı viyolete V^{2+} çözeltilerini vererek mineral asitlerinde çözülebilmektedir. V^{2+} 'nin hava ile oksidasyonu karmaşık olup, VO^{2+} 'a direk oksidasyonu ve VOV^{4+} benzeri türlerin

doğrultusunda gelişmektedir. Geçiş sıcaklığı -147°C 'dir. Tetragonal yapıdaki V_5O_9 için geçiş sıcaklığı -138°C , monoklinik V_6O_{13} geçiş sıcaklığı -123°C , erime sıcaklığı ise 700°C 'dir. V_3O_7 monoklinik yapıda kristallenmektedir. $\Delta H_f^{\circ}/\Delta G_f^{\circ}$, ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) değerleri sırasıyla VO için $-103.2/-96.9$; V_2O_3 için $-291.3/-272.3$; VO_2 için $-170.6/-157.6$; V_6O_{13} için $-1065/-982$; V_2O_5 için $-370.6/-339.4$ ve $\text{V}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ için $-441/-396$ şeklinde rapor edilmiştir [444]. Vanadyum(V)oksit; vanadik asit anhidrid; vanadik anhidrid veya vanadik asit olarak da isimlendirilen vanadyum pentoksit, turuncu-kırmızı renkte, asidik bir oksit olarak bilinen zehirli bir malzemedir. Geçiş sıcaklığı 375°C , erime sıcaklığı ise 685°C 'dir. Kristal yapısı, uzay grubu, örgü parametreleri (nm) ve birim hücredeki V_2O_5 sayısı (Z), α faz için ortorombik, Pmmn, $a=1.1512/b=0.3564/c=0.4368$, $Z=2$; β faz için monoklinik, P21/m, $a=0.711/b=0.357/c=0.629$, $Z=2$ veya ortorombik, P121/m1, $a=0.700/b=0.629/c=0.358$ $Z=2$ ve δ faz için C12/c1, $a=1.197/b=0.470/c=0.533$, $Z=4$ veya C2/c, $a=1.196/b=0.470/c=0.532$, $Z=4$ şeklindedir [445]. V_2O_5 'in yapısı, Şekil A.3.2'deki gibi VO_5 'in kare piramitlerinin zigzag şeritlerinin oluşturduğu bir yapıya benzetilmektedir. Her V atomu, en yakın beş komşu O atomu ile VO_5 piramitlerini oluşturarak, b-doğrultusunda çiftli zincirler olarak yapılanmaktadır. Bu zincirler kendi kenarları ile bağlanarak c-yönünde istiflenmiş tabakaların oluşmasına neden olmaktadır. Bunun bir sonucu olarak, vanadyum oksit birimleri, üç bağımsız V-O bağ uzunlukları ile tanımlanmış, bir oktohedral olarak koordine olmuş VO_6 'ler içermektedir. V iyonları, 1.59\AA uzunluğunda güçlü bir $\text{V}=\text{O}_{(1)}$ bağı içermektedir. Zıt yöndeki, $\text{V}-\text{O}_{(3)}$ bağının uzunluğu ise daha büyüktür (2.79\AA). Bazal düzlemdeki O'lerden gelen dört $\text{V}-\text{O}_{(2)}$ bağı 1.88\AA uzunluğa sahiptir. V_2O_5 , sadece suda hafifçe çözünebilmekte ve kolloidal karakterde soluk sarı bir çözelti oluşturmaktadır. Ayrıca VO_4^{3-} vanadat iyonlarını vererek NaOH içerisinde renksiz bir çözelti oluşturarak çözünmektedir. Asidifikasyon üzerinden, hidro-oksi anyonların ve çoklu-anyonların (Şekil A.3.2) oluşumunu içeren bir seri karmaşık reaksiyon ortaya çıkmaktadır. Çok güçlü asit çözeltilerinde, dioksovanadyum veya pervanadil iyonları (VO_2^+) oluşmaktadır. Vanadyum oksitlerin moleküler yapısı incelendiğinde, Şekil A.3.2'deki gibi izole V iyonları, dimerik veya polimerik türler, V iyonlarının oluşturduğu zincirlerden oluşan iki boyutlu tabakalı oksitler, kristal veya kristal olmayan V_2O_5 gibi üç boyutlu oksitler ve yukarıda anlatılan yapılarla destekli veya desteksiz karışım metal oksit fazları ortaya çıkabilmektedir.



Şekil A.3.2 V₂O₅ için kristal yapı ve bağ yapısı.

V₂O₅ için yapılan hesaplamalar, Γ 'da 2.3eV civarında bir direkt ve bununla beraber R'den Γ geçişine karşılık gelen 1.9eV civarında indirekt bant aralığına sahip olduğunu göstermiştir (Şekil A.3.3). Literatürde, Fermi düzeyinin 2eV kadar üzerinde ve üst IB'nın 0.5eV altında, iki dar yarıлма tartışılmıştır. Bu bantlar, yerleşmiş bant durumları ve büyük etkin elektron kütleleri ile ilişkilendirilebilecek, küçük dispersiyon genişlikleri ile karakterize edilmektedir. Yerleşmiş bant durumları, baskın V_{3dxy} (t_{2g} simetrisi) karakterinin küçük O_{2px,y}'in karışmasıyla tanımlanmaktadır. IB'ındaki bu yarılmaların varlığı, yerleşmiş elektron durumlarına olası uyarılmaların varlığında ipucu vermektedir. V₂O₅ için hesaplanmış DB genişliği 5.5±0.5eV olup deneylerle örtüşmektedir [446, 447]. Şekil A.3.3'e göre V₂O₅ bir yarıiletkenle yarı-metal arasındaki sınırdadır.



Şekil A.3.3 V₂O₅ sistemi için hesaplanmış DOS.

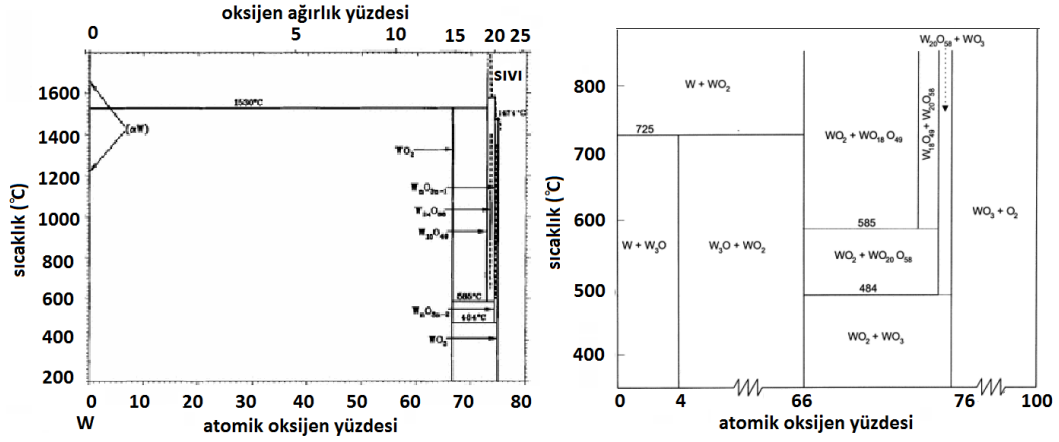
V₂O₅'in kristal yapısı, elektronik yapısında belirgin değişimlere neden olabilecek, iki farklı atomik yer değiştirme ile tanımlanabilmektedir. Birincisi; İdeal kristal yapı göz önüne alınarak, V ve vanadil oksijen atomlarının dikey yer değiştirmesi, $V_{dxz/dyz}$ ve $O_{v2px/2py}$ yörüngeleri arasındaki üst üste binme durumu dolayısıyla ilgili bağlanma/anti bağlanma yarılması, artırmaktadır. Bunun sonucu olarak, anti bağlanma $V_{dxz/dyz}$ türevleri durumlar enerji olarak yükselip, bant aralığını da artmaktadır. Baskın $O_{v2px/2py}$ bağlanma durumları, aksine sabitleştirilmiş olup toplam enerjiyi düşürmektedir. Bu etki $V_{3d}-O_{2p}$ hibritleşmesi ile açıklanabilmektedir. İkincisi; V ve O atomu zincirlerinin yanıl yer değiştirmesinden kaynaklanan distorsiyon, IB'ındaki V_{3dxy} türemiş yarılmanın genişliğinde çok büyük bir artışa ve dolu ve boş durumların ayırımına neden olmaktadır. Hem dikey hem de yanıl yer değiştirmeler hesaba katıldığında, oktohedranın temel deformasyonlarına neden

olurken, bant aralığına katkı yaparak V_2O_5 'in yarıiletken taban durumunu oluşturmaktadır. Bu durum TiO_2 için farklıdır, Ti_{3d} ve O_{2p} durumları arası enerji ayırımının başlangıçtakinden geniş olması böylece tam bir ayırım için yeterli alan bırakılması bağlanma ve anti-bağlanma durumlarını ek stabilize edici mekanizmalara gerek duyulmadan sağlamaktadır [448, 449].

A-4 W ve WO_3

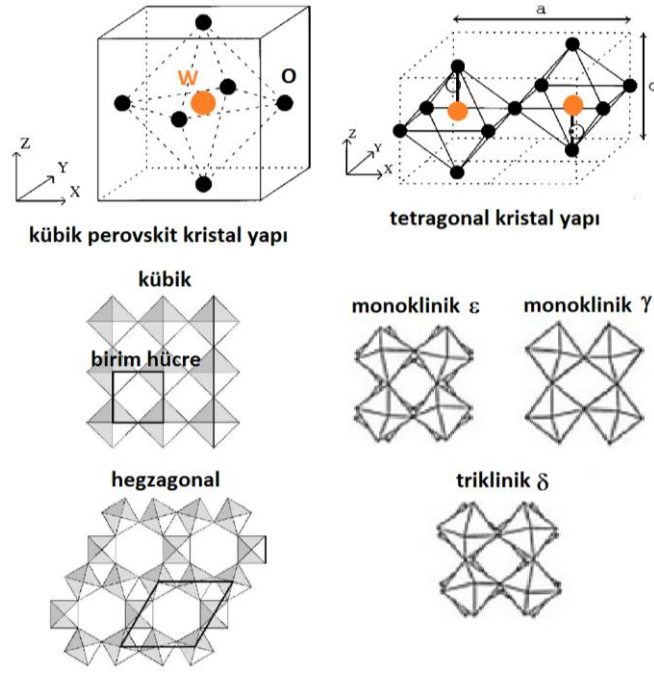
Bir geçiş metali olan tungstenin sembolü "W", atomik numarası 74, atomik ağırlığı 183.85g/mol'dür. Dördüncü grup B elementi olup, konfigürasyonu "[Xe]4f¹⁴5d⁴6s²", değerlik düzeyleri, 0, +2, +3, +4, +5, +6; atomik yarıçapı (Å), 1.39, iyonik yarıçapı (Å); W^{4+} ve W^{5+} için sırasıyla, 0.66 ve 0.62, W^{6+} için 0.42'dir. Grimsi-beyaz, BCC kristalin yapısında olan W metali doğada serbest halde bulunmayıp, tungstik asit, tungsten trioksit, tungsten karbit gibi formlarda bulunmaktadır. W, +2 ile +6 arasında sürekli değişen oksitlenme durumlarına sahiptir. WO_3 en çok bulunan oksit türü olup elementel kompozisyonu: W %79.30, O %20.70; molekül ağırlığı 231.84g/mol'dür. W-O sistemi W_3O , WO_2 ve WO_3 olmak üzere üç faz içermektedir. Bunlardan en yüksek ve ilgi çekici olanı WO_3 olup, sıcaklık değişimleriyle en az beş modifikasyona sahiptir. Bozulmuş WO_6 oktohedrası, bulunan WO_3 fazların temelini oluşturmaktadır. WO_2 rutil tipi monoklinik (MoO_2 gibi) yapı sergilemektedir. WO_3 ve WO_2 arasındaki bölge, ($x=2.65-2.75$, $x=2.88-2.92$) türdeş WO_x serisi içermektedir [450]. Yapılan çalışmalarda elde edilen fazlar; W_3O , W_4O_3 , WO , W_2O_3 , W_5O_9 , WO_2 , W_2O_5 , W_3O_8 , $W_{18}O_{49}$, W_4O_{11} , W_5O_{14} , $W_{20}O_{58}$ ve WO_3 'tir. Fakat bunlardan sadece birkaçı kararlı olup yeterli gerçeklik ile konfirme edilebilmiştir. W-O sisteminin sahip olduğu kararlı oksitler, WO_3 , $WO_{2.9}$, $WO_{2.72}$, WO_2 olup bunlar bazen α - WO_3 (sarı), β - WO_3 (mavi-viyolet), γ - WO_3 (kırmızı-viyolet), δ - WO_3 (kahverengi) olarak tanımlanmaktadır. Bu oksitlerin bazıları stokiyometrik değildir. Örneğin β - WO_3 için bileşim $WO_{2.88}$ ile $WO_{2.935}$ ve $WO_{2.87}$ ile $WO_{2.9}$ arasında değişmektedir. γ - WO_3 için, $WO_{2.654}$ ile $WO_{2.765}$, $WO_{2.64}$ ile $WO_{2.71}$ ve $WO_{2.7}$ ile $WO_{2.73}$ arasında olup Şekil A.4.1'de W-O sistemi için faz diyagramı verilmiştir [451]. En düşük W_3O oksit kübik bir yapıya sahip olup β -W tiptedir. W_3O bileşiği 725°C üzerine çıktığında W ve WO_2 'e dekompoze olmaktadır. WO_3 , psödökübik bozulmuş ReO_3 yapıda en kararlıdır. Bununla beraber, metastabil hegzagonal, tetragonal ve piroklor yapılarda da oluşabilmektedir. Tüm yapılar için tek değerlikli veya çift değerlikli katyonların, yapılar içerisindeki tali-boşluklar

içerisine interkalasyonu mümkün olup, tungsten bronzları adı verilen yapılar oluşmaktadır [452]. WO_3 'ün elektronik yapısı, aşırı basitleştirilmiş kübik perovskit tipi yapı olarak alınarak çalışılmıştır.



Şekil A.4.1 W-O sistemi için faz diyagramı.

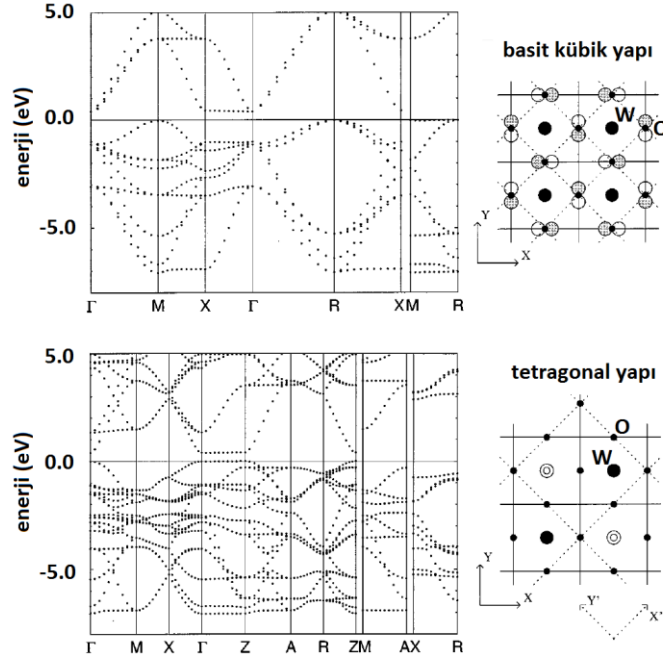
Şekil A.4.2'de görüldüğü gibi bu yapı, bozulmuş şekli ve göreceli oryantasyonları ihmal edilirse, basit karakteristiklere sahip olup, W atomlarını çevreleyen köşeleri paylaşan O oktahedrası olarak tanımlanabilmektedir. Başka bir deyişle, tüm tungsten oksitler, WO_6 oktahedron birim hücrelerini temel almaktadır. Bu birim hücre, 1 W ve 6 O atomu, W hücrenin ortasında, 6 O ise hücrenin köşelerinde bulunacak şekilde oluşmaktadır. W atomu ile O atomu arasındaki ortalama uzaklık 1.90\AA civarında olup, farklı oksit tiplerinde farklılık gösterebilmektedir. Eğer tüm oktahedron hücreler ortaklaşa kullandıkları köşe O'leri ile temasta ve üç boyutlu bir ağ oluşturuyor ise, WO_3 bileşeni oluşmakta fakat bu hücreler farklı yönlerde birbirlerine bağlanmış ise, belli bir deseni olmayan farklı kristal fazları barındıran amorf fazda bir WO_3 ortaya çıkmaktadır. Amorf yapıda kümelenmeler rastgele olduğundan film içerisinde boşluklar bulunup bu boşluklar havadan sağlanan su molekülleriyle dolabilmektedir. Literatürde sıcaklığın fonksiyonu olarak beş farklı fazdan bahsedilmektedir. Yaklaşık -140°C 'den -50°C 'e bir monoklinik düşük sıcaklık fazı, -50°C 'den 17°C 'e triklinik ve oda sıcaklığından 330°C 'e kadar kararlı kalabilen monoklinik fazın ortaya çıkmakta olduğu rapor edilmiştir.



Şekil A.4.2 WO_3 için kristal yapı.

Bu sıcaklıkların üzerinde $740^\circ C$ 'e kadar WO_3 , ortorombik karakterde olup bu sıcaklığın üzerinde, tetragonal faza geçiş yaptığı belirlenmiştir [450]. Kristal yapısı, uzay grubu, örgü parametreleri (nm), basit kübik, $Pm-3m$, $a=0.37$; monoklinik (ϵ , $<-40^\circ C$), Pc , $a=0.5278/b=0.5156/c=0.7664$, $\beta=91.762^\circ$; triklinik (δ , $-40-17^\circ C$), $P1$, $a=0.7310/b=0.7524/c=0.7685$, $\alpha=88.850^\circ$, $\beta=90.913^\circ$, $\gamma=90.935^\circ$; monoklinik (γ , $17-320^\circ C$), $P2_1/n$, $a=0.7301/b=0.7538/c=0.7689$, $\beta=90.893^\circ$; ortorombik (β , $320-720^\circ C$), $Pmnb$, $a=0.7341/b=0.7570/c=0.7754$; tetragonal (α , $720-900^\circ C$), $P4/nmm$, $a=0.5250/c=0.3915$ şeklindedir [453, 454]. WO_3 'ün bant aralığı ile ilgili yapılan hesaplamalar, enerji konumlarına ait temel özelliklerin, kübik WO_3 'ün hem DB hem de IB'ına olduğu gibi bu bantların doluluğu ile de ilişkili olduğunu göstermiştir. DB, O_{2p} benzeri durumlarla baskın iken, IB'ında W_{5d} benzeri durumlar baskın görülmektedir. Kübik WO_3 yapınının, monoklinik yapıya dönüşmesinin, hem bant aralığını hem de W_d yörüngesi doluluğunu arttırdığı gösterilmiştir [455]. Güçlü iyonik karaktere sahip olan WO_3 , en basitleştirilmiş halde W'nin 6 değerlik elektronunun, her birinin 2 ek elektrona uyum sağlayabileceği, O atomlarına transfer olması ile WO_3 stokiyometrisinde bir yalıtkan olarak karşımıza çıkabilmektedir. Basit kübik yapı için bant diyagramı Şekil A.4.3'te verilmiştir. Kalitatif nedenlerle uyum içerisinde; O türevi bir DB W türevi bir IB'ından küçük bir aralık ile ayrılmıştır. Bu indirekt olup, DB'ındaki M-R hattı ile IB'ındaki

X- Γ hattı arasında oluşmaktadır. Şekil A.4.3'te DB durumlar (M' 'de) gösterilmiş olup, en yakın komşu O atomları (xy düzleminde) ile 2p fonksiyonları arasındaki etkileşmelerin anti bağlanma karakterinde olup, bu durumun neden DB'nın üstünde olduğunu açıkça göstermektedir.



Şekil A.4.3 WO₃ için band diyagramı.

Dahası bu durum herhangi bir W_{5d} veya diğer O_{2p} etkileşimi bağlanmama karakterindedir. Böylece tüm etkileşimler x-y düzleminde sınırlanmış olup M-R hattında dispersiyon bulunmamaktadır. t_{2g} ($5d_{xy}$, $5d_{yz}$ ve $5d_{zx}$ türevi) yörüngelerinin bulunduğu ve e_g yörüngelerinin daha yüksek seviyelerde konumlandığı aralık üzerinde, IB yapısı, W atomları tarafından hissedilen oktahedral kristal yapısını yansıtmaktadır. IB minimumu Γ 'da ortaya çıkıp, Γ -X boyunca bantlar dispersiyon göstermemektedir (bu $5d_{xy}$ türevli bantların z yönünde etkileşiminin yokluğunu yansıtmaktadır). Kübik yapı için bant aralığı hacim'e zayıf bir şekilde bağlı olup baskı ile artmaktadır. Bu davranış iyonik karakterle uyumlu olup, baskının limitleri düşünüldüğünde, kinetik enerji dağılımı toplam enerjide baskın olacak ve yüksek kinetik enerji bantları baskı altında enerji ölçeğinde daha da yukarıya çıkacaktır. Basit kübik yapıdaki WO₃ bu limit ile gelişerek ve 5d türevli IB'ları (iki radyal boğum), O_{2p} türevli DB'larına (radyal nodu olmayan) göre yukarıya taşınacaktır. Bu eğilimi önleyecek şekilde, baskı altında aralığın genişlemesidir. Bant aralığının genişlemesi, kovalent bağlı bir malzemede, bu genişlemeden sorumlu atomik

yörüngeler ile en yakın komşu merkezler arası çakışmanın artmasından kaynaklı olduğundan daha güçlü olması beklenen bir durumdur. Tersine, iyonik bir malzeme de bir sonraki en yakın komşu etkileşimleri bant aralığını belirleyerek daha zayıf bir hacim bağımlılığına neden olmaktadır. Bu durumda bu iki mekanizmanın da birleşimi, baskı ile bant aralığında bir artışını gösterip, malzemenin temelde iyonik tarzda davrandığı sonucuna varılmasına neden olmaktadır. Tetragonal yapıdaki WO_3 için ise hesaplamalar daha karışık olup, her bir birim hücresinde iki formül içerdiği Şekil A.4.3'te enerji diyagramı gösterilmiştir. xy düzleminde tüm W-O bağları eşit uzunlukta fakat z yönünde uzun ve kısa W-O bağları ortaya çıkmaktadır. Bu durum, birim hücre boyunca geçen, iki sonsuz W-O zincirleri bir diğerine bu hücrenin merkezi boyunca inversiyon yaparak dönüşebileceğinden ve farklı yönlerde koşacaklarından dolayı antiferroelektrik tarzda olmaktadır. c/a oranındaki relaksasyona ek olarak, W atom merkezi boyunca z yönünde bir relaksasyonun olduğu ve O atomlarının da aynı yönde sonsuz W-O zincirleri boyunca koştuğu öngörülerek hesaplamalar yapılmıştır. Şekil A.4.3'te kübik ile tetragonal yapı arasındaki modifikasyon gösterilmiş, x ve y koordinatlar 45° döndürülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda yapılan çalışmalar W atomlarının, x ve y doğrultusunda en yakın dört komşularının oluşturduğu düzlemin 0.23\AA üzerinde olduğunu göstermiştir. Simetri argümanları kullanılarak, BZ'deki üç M noktasından biri Γ içine girdiğinden, bant aralığının direkt olduğu beklenmektedir. Bu durum yapılan hesaplamalarla konfirme edilmiştir. Bununla beraber, aralığın üzerinde Γ' daki, en düşük üç bandın yozluğu, kısmen kaldırılmıştır. İki bantlı bir grup güçlü bir şekilde eğrileşmiş ve Γ -Z boyunca yoz olmuştur. Ayrıca Γ -Z (z eksenine karşılık) boyunca hiçbir etkileşme göstermeyen, bir izole bant kalmıştır. Önceki bantlar sonucuna göre değerlik bandının tepesinden iki kat daha uzakta bulunmaktadır. Γ' daki bu iki banttan oluşan grubun yukarılara doğru gösterdiği yüksek kayma, z yönündeki uzun-kısa W-O bağları düşünüldüğünde anlaşılmaktadır. Basit kübik yapıdaki simetriden dolayı, W_{5dyz} ve komşu O_{2py} Γ' 'da herhangi bir çakışma göstermemektedir. Yalnızca O'nin W'e doğru hareketi bu çakışmaya izin verebilmekte, bu W_{5dxz} ve O_{2px} için de geçerli olmaktadır. Bununla beraber birim hücredeki 2 W atomu zıt yönlerde hareket ettiklerinde, pozitif z eksenine doğru giden W, yukarıdaki komşu O atomu ile önemli bir çakışma gerçekleştirecek, negatif yönde aşağı doğru giden ise aşağıdaki komşu O atomu ile önemli bir çakışma gerçekleştirecektir. Herhangi bir

etkileşme sonucu işaretler aynı olacağından birbirini götürme olmayacak ve O fonksiyonlarının fazı π kadar değişmek zorunda olacaktır. Bu durumda Γ 'da O durumları mümkün olup, W_{5dxz} ve W_{5dyz} türevi durumlar arası çakışmama durumunu ortadan kaldıracaktır. Bu etkileşmeler bant yapısı enerjisini düşürecek bununla beraber, x ve y yönlerindeki tüm W-O bağ uzunlukları eşit olduğunda bu durum W_{5dxz} için gerçekleşmeyecektir. Bu iki bant için etkileşmelerin eksikliği hesaba katıldığında, bant için aralık basit kübik yapıdakine benzer olacaktır. Bu iki bant Γ -Z yönünde etkileşme göstermediğinden x-y düzleminde dışarı işaret eden lobları olmayacaktır. Daha düşük bir hacme zorlandığında örgü sadece z yönünde boyutlarını kısaltmaya yönelecek bu da onun en zayıf noktasını, z yönündeki uzun W-O bağlarını baskılayacaktır. Elektronik yapıda bu etki $5dxz$ ve $5dyz$ türevli bantların ve eş zamanlı olarak değerlik bandının şiddetlice genişlemesine neden olacaktır. Bununla beraber $5d_{xy}$ türevli bant z yönünde bağımlılığı olmadığından etkilenmeyecektir. Bu nedenle bant aralığının değeri neredeyse bu tetragonal yapı için değişmeyecektir. Monoklinik yapı için yapılan çalışmalarda, düşük sıcaklıklarda yapının ferroelektrik olarak bozulduğu Pc uzay grubuna, yüksek basınçlarda ise $P2_1/c$ uzay grubuna sahip bir yapının ortaya çıktığı rapor edilmiştir. En yakın komşu (W-O) uzaklığının bir fonksiyonu olarak genişleme ile yapı tetragonale doğru gitmektedir. Bununla beraber denge hacminde ve baskı altında tüm yönlerde (W atomu oktohedranın merkezinde) uzun-kısa yarılmalarda ortaya çıkmaktadır. Daha çok z yönündekilerden bahsedilmekte olup diğer iki yöndekiler daha küçük fakat eşit büyüklüktedir. Yarılmalardan, oda sıcaklığı monoklinik ve triklinik modifikasyonlarda daha çok söz edilmektedir. En çarpıcı nokta, tüm yakın komşular arası mesafelerin baskı altında neredeyse sabit kalmasıdır. Aslında O-W-O açıları yalnızca hacim değişiminden şiddetli bir şekilde etkilenmekte ve böylece oktohedranın şekil ve boyutu hacimden bağımsız olarak değişmektedir. Elektronik bant aralığı tam bir BZ taraması ile hesaplanmasa da birkaç k noktası kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır (A, B, Z, Y sınır yüzleri ve Γ). DB'nin tepesi ve IB'nin minimumu her zaman Γ 'da ve/veya A'da bulunmuş olup, basit kübik ve tetragonal yapılarla uyum içindedir. Aslında aralığa yakın, A'daki durumlar Γ 'a göre neredeyse yozdur. Aralık yakınındaki durumlar Γ -A boyunca dispersiyon göstermemektedir aslında aralık bu hatta konumlanmakta olup tetragonal yapıya kıyasla belirgin şekilde artmıştır. W_{5dxy} yörüngeleri ile O_{2px} ve O_{2py} arası yarılmalardan dolayı bu

beklenen bir durumdur. Ayrıca baskı ile aralığın boyutunun arttığı daha önceden de belirtilmiştir. Bu durum basit kübik fazının davranışı ile kıyaslanarak rasyonalize edilebilir. İletim ve değerlik bandında değişik dalgafonsiyonu karakterleri olması, bantların baskı altında daha yukarılara hareket etmesine neden olmaktadır. Bu da prensipte aralığının genişlemesi ile sonuçlanmaktadır. Bu monoklinik yapı için, oktohedra rijit olarak kalıp, intra oktohedral O-O mesafeleri değişmemektedir. Bu da bant genişlemesine engel olacak böylece aralık baskı ile dramatik bir şekilde artacaktır. Tabiki bu aşırı basitleştirilmiş durum olup, gerçek basit kübik yapıda bile W ile O durumları karışacak/etkileşecek ve bant genişliği W-O etkileşimlerine bağlı olacaktır. Fakat aralık yakınındaki durumlar saf O ve W karakterinde olduğundan ek etkileşmeler aralık yakınındaki davranışı çok etkilemeyecektir. Oda sıcaklığında monoklinik yapı neredeyse kübik bir düzende sekiz O içeren bir oktohedraya benzetilebilir. Benzer şekilde hesaplamalar yapıldığında aralığın direkt olduğu ve Γ 'da ortaya çıktığı belirlenmiştir. İletim bandının altı Γ ve B arasında yozdur. Değerlik bandının tepesi daha düz olup yozluklar BZ'nun başka bölgelerinde görülmektedir. Bu değişiklik hacim farkına atfedilebilir. Bununla beraber bazı çalışmalarda indirekt bant 2.62eV olarak rapor edilmiştir. Dolayısıyla bandın geçiş doğasının optik soğurmaya bağlı olduğu söylenebilir. Oda sıcaklığı monoklinik yapı için W-O mesafeleri yeniden kısa-uzun ayrılmalara ve x, y, z yönlerinde farklı şiddetlere sahiptir. Aslında çoğu O-W-O üçlüleri için düşük sıcaklık monoklinik yapıda bulunan yarılmalara kıyasla daha zayıftır. Bu nedenle yarılmalar çoğu W-O çiftleri için daha az etkili olup bant aralığının oda sıcaklığı monoklinik yapısında düşük sıcaklıktakine kıyasla neden biraz daha düşük olduğunun sorusuna cevap vermektedir. Triklirik yapı, oda sıcaklığı monoklinik yapısından sadece hafif bir farklılaşma göstermektedir. Birim hücre boyutları bu iki yapıda birbirine çok yakındır ve x, y, z yönlerindeki yarılmalar burada da ortaya çıkmaktadır. Oktohedranın bir diğerine göre hafif bir yana yatması, her yönde zigzag W-O zincirlerinin oluşmasına neden olmaktadır. Farklılık ise bu zincirlerin birbirlerine göre nasıl sıralandıklarıdır. Triklirikde tüm zigzaglar her zaman merkez zincire göre ters yönde, 180° dış fazdadırlar. Monoklinikde ise bu tek bir yön için geçerli değildir. Kısmi yönler için sadece iki komşu zincir dışarıya doğru fazda olup diğerleri değildir [450].

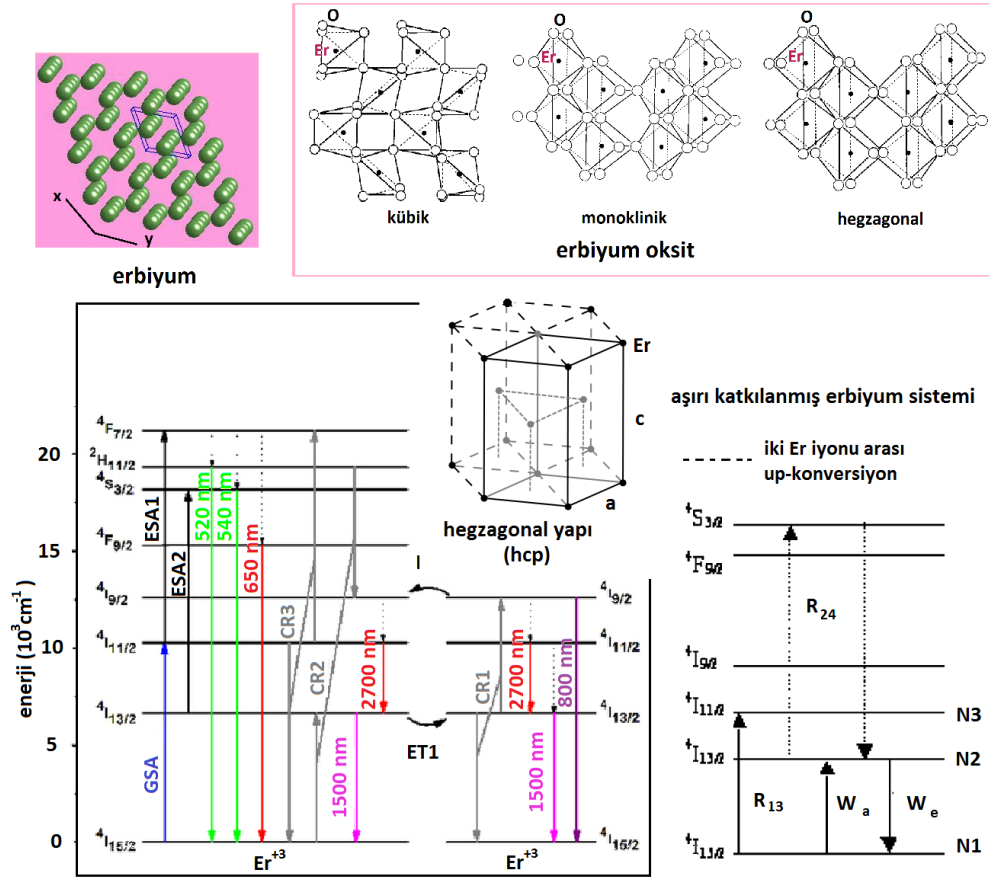
A-5 Erbiyum

Bir nadir toprak elementi ve iç geçiş metali olan erbiyumun sembolü “Er”, atom numarası 68, atomik ağırlığı 167.26g/mol, elektronik konfigürasyonu, “[Xe]4f¹¹5d¹6s²” ve metalik yarıçapı, 1.758Å’dür. Şekil A.5.1’de gösterildiği gibi HCP yapıda, uzay grubu P63/mmc194, örgü parametreleri (nm): a=b=0.35588/c=55874, $\alpha=\beta=90.000^\circ$, $\gamma=120.000^\circ$ ’dir [456]. Doğal kararlı izotopları ve bulunma yüzdeleri; Er-166 (%33.41), Er-168 (%27.07), Er-167 (%22.94), Er-170 (%14.88), Er-164 (%1.56), Er-162 (%0.136)’dir. Ayrıca çeşitli radyoizotopları da bulunmaktadır. Er, erbiyum oksit olarak nadir toprak oksitlerinden yttria’dan ayrılıp, 1842’de Mosander tarafından bulunmuştur. Hava ya da oksijende ısıtıldığında, metal yavaşça oksidize olarak erbiyum seskioksit (Er₂O₃)’i oluşturmaktadır. Nadir toprak elementlerinin 4fⁿ elektronik konfigürasyonuna sahip oksitleri için iyonik yarıçap, artan atom numarası ile azalmaktadır. “erbiya” olarak da bilinen erbiyum oksit, 8.64g/cm³ yoğunluğa sahip nadir toprak elementlerinin en önemli oksitlerindedir. Şekil A.5.1’de gösterildiği gibi erbiyum oksit, kübik kristal yapıda olup yüksek sıcaklıklarda, 2300°C civarında BCC ve 2320°C üzerinde HCP yapıya sahip olmaktadır. Kristal yapısı, uzay grubu, örgü parametreleri (nm) ve birim hücredeki Er₂O₃ sayısı (Z), kübik, a=b=c=1.055 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, Z=16; monoklinik (0GPa), a=1.392/b=0.346/c=0.856, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=100.36^\circ$, Z=6; monoklinik (31GPa), a=1.263/b=0.340/c=0.814, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=97.97^\circ$, Z=6; hegzagonal, a=b=0.364/c=0.584, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, Z=1’dir [457]. BCC fazın atomik yoğunluğu, kübik fazından hafifçe daha yüksek olduğundan kübik fazın sertliği ve elastikiyet modülü daha yüksektir. Erbiyum oksidin tokluğu alüminyum ve magnezyum oksitle kıyaslanabilir seviyededir. Çoğu sıvı metale karşı inert olduğundan korozyon direnci olan malzemeler arasında yerini almıştır [458]. Erbiyum oksit termal ve kimyasal kararlılığının yanısıra yüksek dielektrik sabiti (~14), yüksek bulk kırma indisi ve geniş bant aralığı nedeniyle de ilgi çekmektedir [459,460]. Erbiyum, özellikle optik iletişim alanında sahip olduğu potansiyelden dolayı dikkat çekmektedir. İnternet gibi bilgi dağıtım sistemlerinin hızlı gelişimi yüksek veri iletim hızlarının talebine neden olmuştur. Şimdilerde veri hızları, silika fiberlerin kullanımı ile sağlanmakta olup ışığın frekansı ile orantılı olarak iletilen veri miktarı arttırılabilmektedir. Cam fiberler, yüksek kırma indisli bir çekirdek ve etrafında sarılı daha düşük kırma indisli bir giydirmeye içeren yapılar olup, optik dalgakılavuzu gibi

ışığın fiber çekirdekte iç yansımalarla hapsolmesine ve optik sinyallerin uzak mesafelere iletimine izin vermektedir. Uzak mesafe veri iletimi ayrıca yüksek geçirgenlik gerektirmektedir. Cam fiberlerin en uygun iletim bölgesindeki dalga boyu $1.5\mu\text{m}$ civarında ortaya çıkmakta ve modern fiberler km başına %5 kadar düşük kayıplar sergilemektedir. Yine de, uzak mesafelere, yeterli şiddeti elde tutabilmek için sinyalin belirli aralıklarla yükseltilmesi gerekmektedir. Bu da Er katkılı fiber yükselticiler ile yapılmaktadır. Fiber optik ağı; lazerler, modülatörler, çoklu kanallar, ayırıcılar, yükselticiler ve detektörler gibi cam fiberlerle bağlantılı birçok optik eleman içerdiğinden sistemin boyut ve maliyetindeki istenilen düşüş bütünleşmiş optiğin gelişimine bağlıdır. Bu devrelerde, ışık farklı optik bileşenlere düzlemsel dalgakılavuzları ile yönlendirilmektedir. Dalgakılavuzları, kompakt optik devrelerin üretimine izin veren litografik tekniklerle yüksek kırma indisli bir film tabakası şeklinde üretilebilmektedir. SiO_2 düşük maliyeti ve yüzey kalitesinden dolayı bütünleşmiş optik devreleri için ideal bir taşıyıcı olduğundan, SiO_2 elektroniğinin fonksiyonelliği de optik veri iletimi ile birleştirilerek $1.5\mu\text{m}$ 'de çalışan optoelektronik bütünleşmiş devrelerin (OEICs) yapılması istenmektedir. Bu yapılar için hibrit ve monolitik entegrasyon olarak bilinen iki yaklaşım bulunmaktadır. Hibrit yaklaşımı, III-V grubu optik olarak aktif yarıiletkenlerin, SiO_2 taşıyıcı üzerine büyütülmesini içermektedir. Monolitik bütünleşme ise dalgakılavuzlarının, Er gibi optik olarak aktif elementlerle katkılanmasını içermektedir. Bir katıda genellikle $3+$ düzeyine ulaşılabilen Er, $[\text{Xe}]4f^{11}$ konfigürasyonu ile tam dolmamış 4f kabuğuna sahip olduğundan, Er^{3+} iyonları ilk uyarılmış düzeyleri $4I_{13/2}$ 'den taban durumları $4I_{15/2}$ 'e bir intra 4f kabuk geçişi göstermektedir. Bu geçiş tam $1.54\mu\text{m}$ 'de ortaya çıktığından, $1.54\mu\text{m}$ 'de (standart optik telekomünikasyon) çalışan optik yükselticiler ve lazerler için Er katkılı malzemelerin incelenmesi çok önemli olmaktadır. Bu durum, spin-spin ve spin-orbit etkileşmelerinden dolayı değişik enerji düzeylerine ve elektronik konfigürasyonlara izin vermektedir. Bu düzeyler içindeki çoğu radyatif geçiş, serbest Er^{3+} iyonları için parite yasaklıdır. Bununla beraber Er bir malzemede konuk olarak bulunduğu onu çevreleyen konak malzeme 4f dalga fonksiyonları ile pertürbe olmaktadır. Bu durumun iki önemli sonucu vardır. Birincisi; konak malzeme Er'un 4f dalga fonksiyonlarında, zayıfça izin verilen radyatif geçişler yaparak tek-parite karakteri göstermekte, ikincisi ise optik geçişlerin genişlemesi ile sonuçlanan konak malzemenin

değişik enerji düzeylerinin Stark ayrılmasına neden olmasındır. Şekil A-5.1'de Er^{3+} için Stark enerji düzeyleri verilmiştir [140]. Er^{3+} 'daki radyatif geçişler sadece zayıfça izinli olduğundan, optik uyarılma ve zorlanmalı salınım için kesitler $10^{-21}cm^2$ mertebesinde olup oldukça küçüktür. Uyarılmış düzeylerin radyatif yaşam süreleri ise uzun olup birkaç ms mertebesinde. Şekil A-5.1'de gösterildiği gibi Er kendisinin yüksek enerji seviyelerine uyarıldığında, çoklu fonon salınımı ile hızlı bir şekilde düşük enerji seviyelerine rahatlamaktadır. Bu da 1ns'den 100 μs 'e değişen tipik uyarılmış durum yaşam sürelerine neden olmaktadır. İlk uyarılmış durum ($^4I_{13/2}$)'dan taban durumu ($^4I_{15/2}$)'na geçiş bu kural için bir istisnadır. Çoklu fonon salınımının yüksek geçiş enerjisinden (0.8eV) dolayı, konak malzemeye bağlı olarak ~20ms'e kadar yaşam süreleri ile ve 1.54 μm 'de verimli salınımlarla sonuçlanmaktadır. Er katkılı dalga kılavuzu yükselticilerin, performansını belirleyen süreçlerden birincisi, Er^{3+} düşük optik soğurma kesitinden dolayı, büyük pompalama akılarının gerekli olduğu popülasyon tersinmesine ulaşılabilmesidir. Minyatür dalgakılavuzlarında (yüksek kırma indisli) bu büyük akılar, görelilik olarak düşük pompalama güçlerinde elde edilebilmektedir. İkinci olarak, Er'un 1.54 μm 'deki düşük salınım kesitinden dolayı birkaç cm kadar dalgakılavuzu uzunluğu kazanmak için $10^{20}Er/cm^3$ mertebesinde Er konsantrasyonları gerekmektedir. Bu konsantrasyonlarda Er iyonları enerji değişimi gerçekleştirebilmekte ve bazı istenmeyen süreçlerin doğmasına neden olabilmektedir. Bunlardan biri, bir iyonun daha yüksek bir enerji düzeyine uyarılması sırasında komşu iyonun taban durumuna geri dönmesi ile oluşan; birlikte işleyen dönüştürme durumudur. Bu ilk uyarılmış düzeyde popülasyonu ve sonuç olarak da kazanımı azaltmaktadır. Yüksek Er konsantrasyonlarında ortaya çıkan radyatif etkileri kompanse edebilmek için Er katkılı düzlemsel dalgakılavuzu yükselticileri daha yüksek pompalama akılarında işlem görmektedir. Bu etki kullanılacak olan dalgakılavuzunun boyutlarında bir limitlendirmeye neden olmaktadır [141]. İnorganik Er tuzları, organik bir matris içerisinde kolayca veya doğrudan dağılamamaktadır [142]. Er katkılı fiber yükselticiler (EDFA) ve dalgakılavuzu yükselticiler (EDWA), iletişim teknolojisinde devrimsel değişimler yaratmıştır. Gerçekte, telekomünikasyon sistemlerinin çoğu bu aygıtlara dayanmaktadır. Fakat küçük aygıtlar üzerinde farklı optik fonksiyonların birleştirilmesi daha kompakt bir optik yükseltici gerektirmektedir. Bu kısa optik yükselticilerin gelişimini etkileyen en önemli faktör konsantrasyon sorunudur.

Yüksek Er konsantrasyonundan kaynaklı, dönüştürme süreçleri gibi istenmeyen etkilerin ortaya çıktığı belirlenmiştir. Başka bir deyişle yüksek Er katkılmasının dönüştürme süreçlerini aktifleştirerek aygıtın performansını belirgin bir şekilde düşürdüğü bilinmektedir. Basit bir model yaklaşımına göre iki farklı dönüştürme mekanizması bulunmaktadır.



Şekil A.5.1 Erbiyum, erbiyum oksit için kristal yapı ve geçişler.

Birincisi, çift indüklemeli söndürme (PIQ) olup, bu mekanizma kümelenmiş veya çok yakın şekilde konumlanmış iyonlar için etkindir. İkincisi ise homojen dönüştürme olup sadece tüm iyonlar yüksek konsantrasyonlarda olduklarında rol oynamaktadır. Daha gerçekçi olarak, sürekli iyon-iyon uzaklıkları bulunmakta ve uzaklarda konumlanmış iyonlar ile bazı çiftler yüksek foton oranlarında, kısmi olarak satüre edilebilmektedir. PIQ etkileri tüm bu süreçler arasında en güçlü olanları olduğundan yüksek konsantrasyon Er aygıtların geliştirilmesinde anlaşılması gereken en önemli nokta, Er-iyon kümeleşmelerinin oluşumuna neden olan süreçlerin anlaşılması ve bu aygıtların minimizasyonu için uygun fabrikasyon teknolojilerinin geliştirilmesidir [143].

Karakteristik enerji seviyelerinden dolayı, camlar içerisinde Er^{3+} 'nin çoklu foton süreçleri farklı şekillerde ortaya çıkmakta ve performansı karakterize etmektedir. Er katkılı malzemeler yukarıda bahsedilen dönüştürme olayının dışında, negatif doğrusal olmayan soğurma (NNA) etkisi ve EDFA'larda kazanç satürasyonu gibi özelliklere sahip olmaktadır. Tüm bunlar konak malzemenin özelliklerine bağlıdır. Bu noktada florid camlar, yeşil dönüştürme için harika bir konak malzeme olarak bilinmektedir. 550nm'de etkili bir salınım için en uygun Er^{3+} konsantrasyonu çoğunlukla UV uyarılmış Stokes salınımindan daha büyüktür. 800nm pompalama ile bazen %15 mol oranına ulaşılmakta, 550nm'de Stokes'ların söndürülmesi genellikle %1 mol oranı ile başlamaktadır. Bunun sebebi, çapraz rahatlama nedeni ile $^4S_{3/2}$ yaşam süresinin, konsantrasyon ile monoton şekilde düşmesidir. Bununla beraber çoğu oksit camda, IR pompalama ile en uygun içerik, iyonlar iyi şekilde dağıldığı durum için daha düşük olmaktadır. Bu fark, muhtemelen düşük ve diğer fonon enerji konak arasındaki iki foton uyarılmalarındaki baskın mekanizmanın farkından kaynaklanmaktadır. Çoğu durumda tekil katkılı sistemlerde dönüştürme mekanizması enerji transferi ile foton eklenmesi (APTE) olmaktadır. Bu durumda düşen ışık, sadece taban durumundan geçişlerde soğurulmakta ve komşu uyarılmış iyonlar arası enerji transferi ortaya çıkmaktadır. Böylece dönüştürme veriminin, dalgaboyuna bağımlılığı taban durumu soğurulma profiline benzer olmaktadır. Uyarılmış durum soğurulması (ESA) mekanizması durumunda, verim hem taban durumuna hem de ESA'a bağlı olmaktadır. ESA kesit alanı da, taban durumu soğurulması gibi genellikle dalgaboyuna bağlı olarak değişmemektedir. Böylece ESA ve APTE mekanizmalarını ayırmak için dönüştürme veriminin dalgaboyuna bağımlılığı, pompalama ışığının dalgaboyu değiştirilerek inceleme yapılabilmektedir [144, 145]. Sonuç olarak "konsantrasyon sorunu" ele alınıp, kısa etkileşim uzunlukları açısından durum, telafi edilmeye gerek duyulmaktadır. Şimdilerde tüm tasarımlar ayrı bileşenlere sahip olup, toplam EDF uzunluğu birkaç metreyi aşmamaktadır. Bunun nedeni ise $(20 \cdot 10^{24} Er^{3+} \text{ iyon}/m^3 \text{ ün altında})$ düşük Er konsantrasyonlarında etkili yükseltmenin yapılabilmesidir. Fakat optik birleştirme için, $200 \cdot 10^{24} Er^{3+} \text{ iyon}/m^3$ değerini aşan ciddi şekilde küçük, Er katkılı aygıtlar gereklidir. Bu nedenlerden dolayı konak malzemelerin seçilmesi, incelenmesi, geliştirilmesi ve optik yükselticilerin başarılı bir şekilde gerçekleştirilmesi için çok kritiktir [145-149].

B-1 Sol jel Teknolojisi

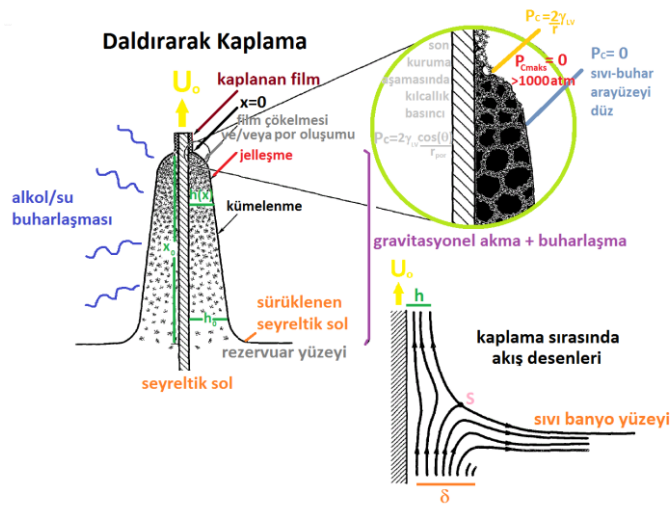
Sol, katı malzemenin (kolloidal parçacıkların) sıvı süspansiyonu içindeki haline verilen isimdir. Başka bir deyişle, moleküller arası van der Waals ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisi, yerçekimi kuvvetine göre daha baskın olduğu için solü meydana getiren katı malzemelerin dibe çökmeden sıvılar içinde dağılmış olarak durabildikleri sistemler “sol” olarak adlandırılmaktadır. Bu moleküller, çözelti içinde genişleyerek büyük bir boyuta ulaştığında ise bu madde “jel” olarak adlandırılmaktadır. Sol jel kaplama yöntemlerini anlamadan önce sol jel kimyasını iyi bilmek gerekmektedir. Bu nedenle yapılan çalışmalarda sol yapısının ve kılcılık basıncının; filmin kırma indisi, yüzey alanı ve gözenek (por) boyutları üzerine etkisi araştırılmıştır. Sol üretimi, inorganik (C içermeyen) ya da metal-organik (metal veya metalimsi elementlerin çeşitli ligandlarla çevrildiği) prekürsörleri (başlatıcıları) kullanılmaktadır. Sulu ya da organik çözücülerde, prekürsörlerin hidrolize olması ve yoğunlaşmasını adımları izlenerek, M-O-M bağlarından oluşmuş inorganik polimerler oluşması sağlanmaktadır. İnorganik prekürsörlerde, hidrolizi başlatmak için bir sulu iyondan bir protonun yok edilmesi gerekmektedir. Böylece bir hidrokso(-OH) veya okso(=O) ligandı oluşabilmektedir. Hidrokso ligandlarını içeren yoğunlaşma reaksiyonları sonucunda hidroksil (M-μ(OH)-M) veya okso (M-O-M) bağları kenetlenmektedir (yanyana bağlanmaktadır). Normalde, monomerik sulu iyonların yalnızca düşük pH değerlerinde kararlı olan türler olduğu bilinmekte olup çeşitli monomerik veya oligomerik anyonların da yalnızca yüksek pH değerlerinde kararlı oldukları belirlenmiştir. Orta pH değerlerinde ise iyi tanımlanmış çok çekirdekli iyonlar kararlı solüsyon türlerindedir. Fakat metal çözünürlüğü burada sınırlanmakta ve sınırın aşılması, oksihidroksitlerin veya oksitlerin çökmesi ile

sonuçlanmaktadır. En çok kullanılan metal organik prekürsörler, R bir alkali grup olmak üzere $M(OR)_n$ şeklindeki metal oksitlerdir. Normalde alkoksit kendisinin kaynak alkolünde çözünmekte, daha elektronegatif metallerin veya metalloidlerin, asit veya baz katalizörlerin bulunması durumunda ekstradan suyun eklenmesi ile hidrolize olmaktadır. Daha sonraki yoğunlaşma reaksiyonları oligomerlerin veya polimerlerin M-O-M veya $M-\mu(OH)-M$ bağlarının oluşması için hidroksil ligandları içermektedir. Hem inorganik hem de metal-organik prekürsörler için, gitgide gelişen oligomerlerin veya polimerlerin yapısı, hidrolizin derecesine ve metalin fonksiyonelliğine ya da metalin koordinasyon sayısına dayanmaktadır. İnorganik prekürsörlerde hidrolizin ölçüsü pH ile kontrol edilmektedir. etkin fonksiyonellik, mono veya çok dişli (multidentate) anyonik türlerin kompleks oluşturması ile (azaltılmaktadır) kontrol edilmektedir. Metal organik prekürsörlerin hidroliz derecesi ise H_2O/M hidroliz oranı ve katalizör konsantrasyonu ile kontrol edilmektedir. Alkoksidin kısıtlayıcı (chelating) ajanı veya kenetleyici çok dişli ligandları ile modifikasyonu genellikle hem etkin fonksiyonelliği hem de yoğunlaşmanın derecesini düşürmek için kullanılmaktadır. NMR [nükleer manyetik rezonans], SAXS [küçük açı X ışını saçılma] ve difraksiyon çalışmaları tüm bu stratejilerin yoğunlaşmış türlerin yapılarının geniş monomerler, oligomerler, polimerler ve nanokristalleri kapsayan geniş bir aralıkta değişebildiğini göstermiştir. Çoğunlukla “polimerik sol” olarak isimlendirilen sollar bir kütle veya yüzey fraktal boyutu ile karakterize edilmektedir. Başarılı bir kaplama için yoğunlaşmış faz, sıvı ortamı içinde dağılmış (dispersif) şekilde kalabilmelidir. Bununla beraber makroskobik jelleşmeden kaçınılmalı ve kritik çatlama kalınlığı sınırının aşılmış olmaması için sol yeterince seyreltik olmalıdır. Yoğunlaşmış fazdaki tüm farklılıklar filmlerin yapısal farklılıklarına neden olacağından çok önemli bulunmaktadır. Kullanılan solde yapılacak en ufak bir değişiklik yapıyı tamamen farklılaştıracağı için başta “katkılama” olmak üzere sayısız bağımsız parametrenin kullanılabilmesine olanak sağladığından film üretiminin, yapısal, optik ve morfolojik ve daha birçok özelliklerinin incelenmesinde sol jel yöntemi tercih edilmektedir. Bununla beraber, fabrikasyon düzeyinde üretimin kolay olması, saf ve homojen filmlerin düşük ısılarda hazırlanabilmesi, isteğe göre gözenekli yapının elde edilebilmesi, enerji tasarrufu sağlanması, değişik geometrilere sahip cisimlerin homojen olarak kaplanabilmesi, kırılığa sebep olmaması bu yöntemin başlıca avantajları arasında bulunmaktadır.

Dezavantajları ise uygun ortam/güvenlik sağlanmadığı durumlarda kullanılan malzemenin sağlığa zararlı olma olasılığı ve kaplama işlemi sırasında çok fazla malzeme kaybı olabilmesidir.

B-2 Daldırarak Kaplama Yöntemi

Sol jel yöntemleri, daldırarak kaplama, döndürerek kaplama, püskürtme, elektroforez, termoforez, yerleştirme ve karışık yöntem olarak sınıflandırılabilir. Daldırarak kaplama yöntemi sol jel teknolojisinin en eski ticari uygulamasıdır. İlk patent 1939 yılında J. G. Schott & Gen tarafından alınmıştır. Bu yöntem, hazırlanan sole taşıyıcının belirli bir hızla daldırılması ve aynı hızla çıkarılması esasına dayanmaktadır. Diğer kaplama yöntemlerinden farklı olarak taşıyıcının istenilen bölgesine, maskeleye yapılmaksızın “temiz bir şekilde” kaplama yapılabilmesine ve çok katlı, farklı katmanlı kaplamalar üretilmesine olanak sağlamaktadır. Bu yöntem; daldırma, çıkarma, kaplama, akıtma ve buharlaştırma olmak üzere beş aşamada gerçekleşmekte olup genellikle taşıyıcı sole sabit bir U_0 hızı ile dikey olarak daldırılıp aynı hız ile geri çekilmektedir. Taşıyıcının hareket ettirilmesi, serbest yüzeyde ikiye ayrılan viskoz bir sınır katmanının ileri gelmesine neden olmaktadır. Çözücü buharlaşması ya da süzülmesinden itibaren film yaklaşık olarak bir kama şekline sahip olup, $x=0$ da iyi bir kuruma hattı ile sonlanmaktadır (Şekil B.2.1). Durgunluk noktası (S) üzerinde hareket eden sıvı buharlaşma nedeni ile dengelendiğinde film konumu ve film profilinin şekli taşıyıcı banyosu yüzeyine göre düzgün kalmaktadır. Filmin incilmesi sırasında inorganik türlerin buharlaşma ile aşamalı olarak yoğunlaşması; kümelenmeye, jelleşme ve xerojel oluşumu için son kurumaya neden olmaktadır.

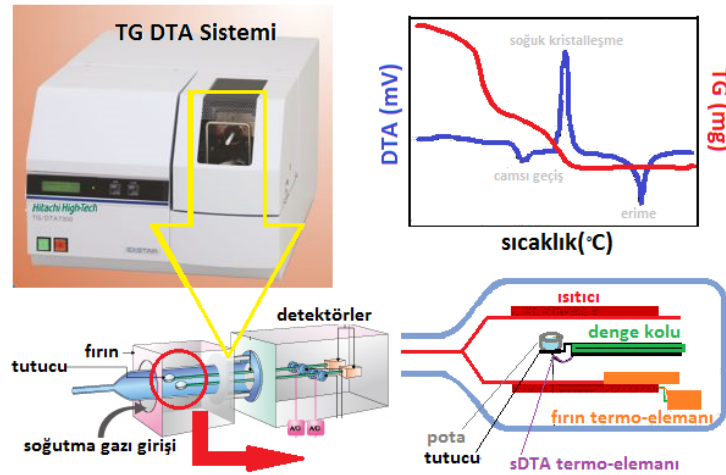


Şekil B.2.1 Daldırarak kaplama yönteminin şematik gösterimi.

Taşıyıcı hızı (U_0) ve sıvı viskozitesi (η) düşük olduğunda (sol jel için normal olmakla beraber), h_0 kalınlığı, Landau&Levich eşitliği ile verilmektedir. Bu eşitlik, viskoz sürüklenmenin ($\eta U_0/h$) dengelendiği, yerçekimi kuvveti (ρgh) ve sıvı-buhar yüzey gerilmesi (γ_{LV}) ile " $h_0=0.94(\eta U_0)^{2/3}/\gamma_{LV}^{1/6}(\rho g)^{1/2}$ " olarak bilinmektedir (burada " g " yerçekimi ivmesi ve " ρ " sıvının yoğunluğudur). Daldırarak kaplama sürecinin şematik gösterimi, akıtmadan kaynaklı ve ona eşlik eden çözücü buharlaşması ve devamındaki yoğunlaşma reaksiyonlarının sonucundaki yapısal gelişimlerin aşamalarını ortaya koymaktadır. Burada " U_0 " çekme hızı (=daldırma hızı), " $h(x)$ " x_0 kuruma hattı boyunca herhangi bir x konumunda film kalınlığı, " h_0 " durgunluk noktası " S "'in üzerindeki sürüklenmiş film kalınlığı, " P_c " kılcallık basıncı, " γ_{LV} " yüzey gerilmesi ve " θ " ıslatma açısıdır. Ayrıca Şekil B.2.1'de daldırarak kaplama süresince akış desenlerinin detayları verilmiştir. Burada " δ " sınır tabakası ve " h " sıvı filmin kalınlığıdır [461, 462].

B-3 Termogravimetri ve Diferansiyel Termal Analiz

Film üretimi öncesinde solların termal davranışlarının ve kristalleşme mekanizmalarının anlaşılması açısından yardımcı olabilecek, TG-DTA önemli termal analiz yöntemleri arasındadır. Bu sistemlerde Şekil B.3.1'deki gibi tutucular üzerinde bulunan potalardan birine referans diğerine örnek yerleştirilen iki kol bulunmaktadır.



Şekil B.3.1 TG-DTA Sistemi

TG kütle, DTA ise sıcaklık farkı değişimine bağlı yöntemlerdir. TG-DTA deneylerinde sırasıyla örneğin kütle değişimi ve örnek ile referans numune arasındaki sıcaklık farkı, uygulanan sıcaklığın ve/veya zamanın fonksiyonu olarak ölçülmektedir. Kullanılan

bilgisayar yazılımı ile ısıtma veya soğutma hızları kontrol edilebilmektedir. Örnekte bir faz değişimi olmadığı süre boyunca hem örneğin hem de referans numunenin düzgün bir değişim göstermesi beklenmektedir. Örnekte ortaya çıkacak olan faz değişimi, referans ile arasında sıcaklık farkı oluşturacağından kendini DTA eğrilerinde endotermik (enerji soğurulması) veya ekzotermik (enerji salınması) pikler olarak gösterecektir. Bunun yanı sıra örneğin erimesi durumunda ise ısı soğurulacağı açıktır. Eğer soğurulan termal enerji, örnek tarafından faz değişimi için kullanılıyor ise referans numunenin sıcaklığı artarken örneğinki sabit kalacak ve DTA eğrilerinde bir endoterm ile kendini belli edecektir. Tersine, kristalleşme durumunda ise kristalleşmeden kaynaklı ekzotermik ısıdan dolayı örneğin sıcaklığı referans numuneye göre daha yüksek olacaktır. Termogravimetri tekniği ise örnekte kütle değişimlerine neden olacak, kuma, soğurma, süblimleşme, buharlaşma, oksidasyon, redüksiyon ve bozunma olaylarının analizi için önemlidir. Numunenin termal dayanıklılığı, kimyasal reaksiyonlarındaki kinetik parametreleri ve örnek kompozisyonundaki değişimler yorumlanabilirken, kristalleşme, erime veya camsı geçiş gibi termal olaylar TG eğrilerinden yorumlanamamaktadır [463, 464].

C-1 İnce Filmlerin Optik Özellikleri

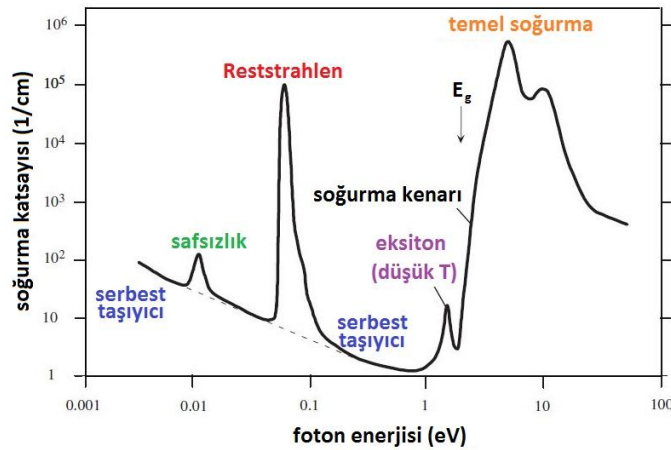
İnce filmlerin ilk pratik olarak kullanılmaya başlanması, yansıtma gibi optik özellikleri sayesinde gerçekleşmiştir. Sonrasında Fabry-Perot girişim-ölçerler, yansıtımayıcı kaplamalar, dielektrik aynalar, optik filtreler, seçici soğurucular gibi birçok alanda uygulamaları yerini bulmuştur. Filmlerin optik özelliklerini anlamak için malzemenin optik sabitlerinin, bunların kaynaklarının, büyüklüklerinin ve üretime bağlılıklarının bilinmesi önemlidir. Optik özellikler, malzemenin elektronlarının elektromanyetik spektrum ile etkileşmesiyle ilişkili olduğundan, elektronik yapı, atomik yapı ile etkileşimi, bağlanma, katkılar ve kusurlardan etkilenmektedir. Yükün varlığından dolayı elektromanyetik radyasyon boş uzayda malzemelerin içerisinde farklı şekillerde ilerleyebilmektedir. Bunun bir sonucu olarak radyasyonun dalga hızında ve şiddetinde bir değişim ortaya çıkmakta ve karmaşık kırma indisi “ $N=n-ik$ ” olarak tanımlanmaktadır. Burada n gerçek kırma indisi olup k sönüm katsayısıdır. x yönünde ilerlemekte olan bir dalganın elektrik alanının uzaysal bağımlı kısmı, “ E_0 ” alan genliği, “ λ ” dalgaboyu olmak üzere; “ $E=E_0e^{-(i2\pi Nx/\lambda)}=E_0e^{-(2\pi kx/\lambda)}e^{-(i2\pi nx/\lambda)}$ ” şeklinde verilmektedir. Serbest uzayda kırma indisi 1 olup, dalga hızı ışık hızı “ c ” olup, ortam içerisinde sırasıyla “ n ” ve “ c/n ” olarak yazılabilmektedir. Bu eşitlikteki gerçel kısım “ $e^{-(2\pi kx/\lambda)}$ ”, malzeme içerisindeki soğurmadan dolayı dalganın üstel sönümünü veya zayıflamasını ifade etmektedir. Diğer yandan “ n ” kırma indisini içeren imajiner kısım ise soğurma olmadan ilerlemeyi sunmaktadır. Çok yüksek soğurucu metallerde n , k 'a kıyasla küçüktür. Soğurucu olmayan dielektrik filmlerde ise k , n 'e kıyasla yok denilecek kadar küçüktür. Optik soğurma katsayısı, ortamın birim uzunluğunda soğurulan güç olarak bilinmektedir. x yönünde ilerlemekte olan bir ışık demetinin z konumundaki şiddeti, yani birim alan başına optik

gücü $I(x)$ ise, dx kalınlığındaki şiddet azalması " $dI = -\alpha dx I(x)$ " ile verilmektedir. Beer Yasası ile birleştirildiğinde, " I_0 " $x=0$ 'daki optik şiddet (" I_0 " düşen radyasyonun şiddeti olup birimi W/cm^2 'dir) olmak üzere, " $I(z) = I_0 e^{(-\alpha z)}$ " ifadesi elde edilmektedir. " α " ve " k " arasındaki ilişki karmaşık kırma indisine sahip bir ortamda ilerlemekte olan bir elektromanyetik dalga düşünülerek bulunabilmektedir. Dalga x yönünde ilerlemekte ise, " k " ışığın dalga vektörü, " ω " açısal frekansı ve " E_0 " yani $x=0$ 'da genlik olmak üzere elektrik alanın uzaysal ve zamansal bağımlılığı " $E(x,t) = E_0 e^{i(\omega N x / c - \omega t)} = E_0 e^{(-k \omega x / c)} e^{i(\omega N x / c - \omega t)}$ " olarak verilmektedir. Buradan sıfırdan farklı bir sönüm katsayısının ortamdaki geçen dalga için üstel bir değişime neden olacağı görülmektedir. E 'nin karmaşık eşleniği ile çarpımı bize iyi bilinen, şiddetin zayıflama ifadesini vermektedir. $I \propto E E^* (I \propto E_0^2 e^{-4\pi k x / \lambda})$, dolayısıyla " $I = I_0 e^{(-\alpha x)}$ " olduğundan ortamdaki ışığın şiddetinin " $2k\omega/c$ " gibi bir sabit ile üstel olarak düştüğü görülmektedir. Beer Yasası ile karşılaştırıldığında, " λ " ışığın serbest uzaydaki dalga boyu olmak üzere optik soğurma katsayısı ile sönüm katsayısı arasındaki " $\alpha = 4\pi k / \lambda$ " ilişkisi ortaya çıkmaktadır. Bir objeye düşen toplam radyasyon enerjisinin bir kısmı " R " üst yüzeyden yansıtılmakta, bir kısmı " T " alt yüzeyden geçmekte, bir kısmı " A " elektronik soğurulma süreçleri ve " S " yüzeyden ve hacim kusurlarından saçılma ile kaybolmaktadır. Yüzey pürüzlüğü, iç sınırlar ve gözeneklilikten kaynaklı yoğunluk dalgalanmaları, gözenekler, mikroçatlaklar, parçacık birleşmeleri ve safsızlıklar saçılmanın kaynakları arasındadır. Çeşitli katkıların eklenmesi sonucu " $R+T+A+S=1$ " ifadesine ulaşılmaktadır. Yansıtıcılık genellikle en önemli parametre olup, n_0 indisli bir ortamdan geçerek n_1 indisli bir malzemeden yansıyan ışık için; $R = [(n_1 - n_0) / (n_1 + n_0)]^2$ bununla beraber film k_1 soğurma indisi ile soğurucu ise; $R = [((n_1 - n_0)^2 + k_1^2) / ((n_1 + n_0)^2 + k_1^2)]^2$ 'dir. Metallerde ise Fermi seviyesinin üzerinde yer alan, sıklıkla yerleşmiş boş enerji düzeylerinin yüksek yoğunluğu optik özellikleri doğrudan etkilemektedir. Geniş bir dalga boyu aralığında düşen fotonlar genellikle IB elektronları tarafından soğurulmaktadır. Böylece uyarılan elektronlar daha yüksek enerji düzeylerine çıkarak, örgü iyonları ile çarpışmalara maruz kalmakta ve ekstra enerji fonon oluşumunda harcanmaktadır. Böylece örgü ısınmakta ve bir soğurmadan bahsedilmektedir. Alternatif olarak eğer bir iyon ile çarpışma olasılığı düşük ise düşük enerji seviyesine dönerken bir foton yayımlayacaktır. Bu nedenle görünür ve kızıl ötesi bölgede metaller tarafından güçlü bir şekilde yansıtılmış demetler ortaya çıkacaktır. Metallerin karakteristik renkleri bu şekilde spektrumda görünür bölgede

tercihli soğurmalarından kaynaklanmaktadır. Örneğin Au'da yeşil renk soğurulmakta sarı ve kırmızı yansıtılmaktadır. Ag ve Al ise görünür bölgedeki tüm renkleri soğurup beyaz görünmektedir. Soy metallerin (Al ve Rh hariç) UV bölgede düşük yansıtıcılık ve keskin soğurma kenarı gösterdiği bilinmekte ve bu bantlar arası geçişlere yorulmaktadır. IR bölgede ise genellikle tüm metaller çok yüksek yansıtıcılık sergilemektedir. Bu olay, elektron relaksasyon süresinin düşen dalgaın periyoduna kıyasla küçük olduğunu söyleyen Hagen-Rubens bağıntısı ile açıklanmaktadır. Fiziksel olarak elektronlar, metale girmekte olan dış elektrik alanı önlemek için yeterince hızlı yanıt verebilmektedir. İnce filmlerin optik özellikleri bulk metallere farklı olup çok ince filmlerde ($<100\text{\AA}$) filmin sürekliliği optik sabitlerin hesaplanmasında problem olmaktadır. Daha kalın ve sürekli filmlerde (bulk metallere kıyasla) n ve k değerleri sırasıyla biraz daha küçük ve daha büyük olmaya eğilim göstermektedir. Optik kaplamada uygulamlarında kullanılan dielektrik malzemeler, florit (MgF_2 , CeF_3 ...), oksit (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 ...), sülfid (ZnS , CdS ...) ve bileşimleri (ZnSe , ZnTe ...) içermektedir. Bu malzemelerde iyonik ve kovalent bağlanma karakteristikleri bulunmaktadır. Dielektrik optik malzemelerin bir diğer özelliği ise spektrumun belirli bir bölgesinde sahip oldukları çok düşük ($\alpha < 10^3/\text{cm}$) soğurmadır. Bu bölgede geçirgenlerdir (floritler ve oksitler görünür ve IR bölgede, kalkojenitler IR bölgede). Malzemenin kırma indisi " n ", şimdiye kadar optik kaplama tasarımlarının ilgilendiği tek optik sabittir. Farklı malzemelerde, düşen ve ileri saçılan demetler etkileştiklerinden ve faz kayması olduğundan, kırılan demet farklı hızlarda ilerlemektedir. Bu faz kayması düşen ve kırılan demetler arasındaki hız farkı cinsinden açıklanabilmektedir. Tahmin edilebileceği gibi n 'nin büyüklüğü, kendisi de elektron yoğunluğuna bağımlı olan kırılan demetin gücüne bağlıdır. Oksitler, camlar ve yarıiletken bileşikler gibi bazı kutuplu malzemelerde örgü temel olarak kalıcı elektrik dipol momentlerinin (p_e) bir koleksiyonuna sahiptir. p_e 'nin büyüklüğü etkin yük (nükleer ve elektronik) ile yük merkezleri arası uzaklığın çarpımına eşittir. Dalga gecikmesi, elektromanyetik radyasyon (E alanı) ve güçlenmiş kalıcı dipollerin etkileşmelerinden ortaya çıkmaktadır. Elmas, silisyum gibi kutuplu olmayan malzemelerde ise düşen radyasyon, nükleer yüklerle ilgili atomik elektronları yer değiştirerek, indüklenmiş elektrik dipolleri ortaya çıkarmaktadır. Bu durumda, " α_p " kutuplanabilirlik olmak üzere " $p_e = \alpha_p E$ " olarak verilmektedir. Mikroskobik kutuplanma ile makroskobik kırma indisi arasında

Lorenz-Lorentz eşitliği olarak bilinen " $\alpha_p=3/4\pi N_A[(n^2-1)M/(n^2+1)\rho]$ " şeklinde bir bağıntı bulunmaktadır. Burada " N_A " Avagadro sayısı, " M " moleküler ağırlık ve " ρ " yoğunluktur. Böylece kırma indisi, iyonun boyutu ve izoelektrik iyonlardaki negatif yükün derecesi ile artan, büyük iyonik kutuplanabilirlikler ile ilişkilendirilmektedir. Camlarda ve kübik kristallerde n kristolografik yönelimlerden bağımsızken diğer kristal sistemlerinde n sıkı paketli yönlerde daha büyüktür. Benzer olarak yüksek sıcaklık polimorfları gibi açık yapılar, aynı malzemenin kristal formlarına kıyasla daha düşük kırma indisi değerleri sergilemektedir. Kovalent bağlı bileşikler iyonik bağlı bileşiklere kıyasla daha yüksek kırma indisi değerlerine sahip olup kovalent bağın derecesi ile de kırma indisi yükselmektedir. Dielektrik malzemelerin görünür bölgedeki yüksek geçirgenlikleri kısa dalgalarda UV bölgede bir soğurma kenarı ile sonlanmaktadır. Bu kritik dalgaboyu $\lambda_c=hc/E_g$ veya $\lambda_c(\mu m)=1.24/E_g(eV)$ ilişkisi ile fiziksel olarak bant aralığı boyunca dolu DB düzeyleri ile IB'ndaki dolmamış elektronik düzeyler arası geçişlere karşılık gelmektedir. UV soğurma kenarı yakınlarındaki çoklu pikler bu süreçlerin karmaşıklığını işaret etmektedir. Büyük dalgalarda, yüksek geçirgenlik bir kez daha sınırlandırılmış durumdadır. Bu sınırlandırma düşen radyasyon ile rezonansta olan örgü iyonlarının titreşiminden kaynaklı soğurmadan ortaya çıkmaktadır. Maksimum soğurmanın frekansı, titreşen anyon ve katyonların kütleleri ve kuvvet sabitleri ile ilişkilidir [465]. Yarıiletkenlerin optik özellikleri tipik olarak kırma indisleri, sönüm katsayıları, soğurma katsayıları ve onların dispersiyon bağıntılarını, bu bağıntıların dalgaboyu, elektromanyetik radyasyon veya foton enerjisine bağlılıklarını ve sıcaklık, basınç, safsızlıklar gibi parametrelerle değişimlerini içermektedir. Kristal bir yarıiletken için soğurma katsayısı ve foton enerjisi arasındaki ilişki ve olası soğurma süreçleri Şekil C.1.1'de verilmiştir. α 'nın $h\nu$ 'e karşı davranışı, artan foton enerjisi ile (a) Reststrahlen veya radyasyonun kristal iyonlarının titreşimi tarafından soğurulduğu "örgü soğurması", (b) artan foton enerjisi ile azalan, serbest elektron ve boşlukların varlığından kaynaklanan "serbest taşıyıcı soğurması", (c) çeşitli katkılardan kaynaklı (genellikle dar) "safsızlık soğurma bandı", (d) soğurma kenarına yakın olan ve genellikle düşük sıcaklıklarda ortaya çıkan "eksiton soğurması" ve (e) bir elektronun değerlik bandından iletim bandına uyarılmasını içeren banttan bant'a veya "temel foton soğurması" şeklinde sınıflandırılmaktadır. Temel soğurma büyük bir soğurma katsayısına sahip olup foton

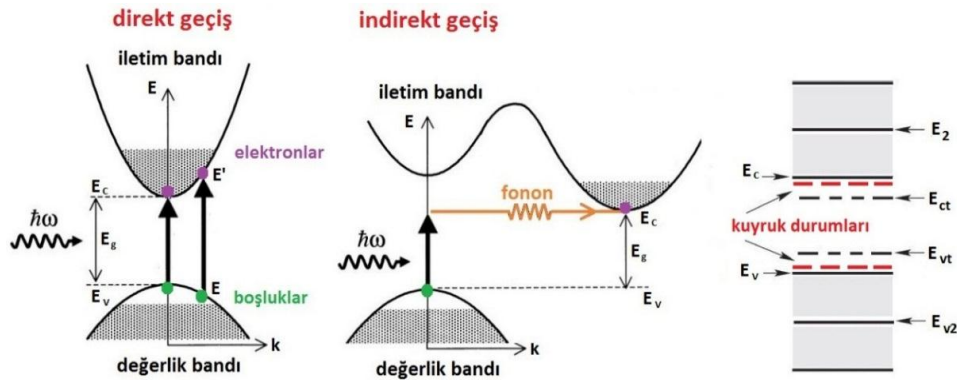
enerjisi bant aralığına ulaştığında ortaya çıkmaktadır. E_g 'nin sıcaklık ile değişimi yarıiletken temelli opto-elektronik aygıtlarda en önemli faktörlerdendir. Genellikle tüm yarıiletkenlerde E_g sıcaklık ile düşmekte yani soğurma kenarı daha yüksek dalgaboyu değerlerine yaklaşmaktadır. Kırma indisi de sıcaklıkla değişmekte olup, n ve E_g değerleri arasında iyi bir ilişki bulunmaktadır. Tipi olarak n azalırken E_g artmakta olup geniş bant aralıklı yarıiletkenlerin daha düşük kırma indisi değerlerine sahip oldukları bilinmektedir. Temel soğurma (banttan bant'a geçişler) bir elektronun değerlik bandından iletim bandına foto uyarılması ile gerçekleşmektedir.



Şekil C.1.1 Tipik bir yarıiletkende soğurma katsayısının foton enerjisine bağlılığı.

Böylece bir fotonun soğurulması, iletim bandında bir elektron yaratırken değerlik bandında bir boşluk oluşturmakta ve uyarılan elektron, boşluk ve foton için enerji ve momentum korunumu gerektirmektedir. Kristallerde bant yapısı "k" elektron dalga vektörüne bağlı olup direkt ve indirekt olmak üzere iki tür banttan banda geçiş bulunmaktadır. Tersine, uzun mesafelerde düzenin bulunmadığı amorf yapılarda ise sadece direkt geçişler anlamlı olmaktadır. Bir direk geçiş, hiçbir fononun yer almadığı foto uyarılma süreci olarak görülebilir. Foton momentumu, elektron momentumu ile kıyaslandığında ihmal edilebilir olduğundan, bir elektronu değerlik bandından iletim bandına uyarmak için bir foton soğurulduğunda elektronun k dalga vektörü değişmemektedir. Şekil C.1.2'de görüldüğü gibi bir direk geçiş için E-k diyagramında değerlik bandındaki bir E ilk enerjisi ve k dalga vektöründen iletim bandındaki E' son enerjisi ve k' dalga vektörü değerine geçiş için " $k'=k=|k|$ " olmaktadır. $(E'-E_c)$ enerjisi, " m_e^* " etkin kütleli enerjilerinin oranı, onların etkin kütlelerinin oranına ters bir şekilde bağlantılıdır. Soğurma katsayısı " α " ise E'den E'e (elektronların uyarılmış olduğu değerlik

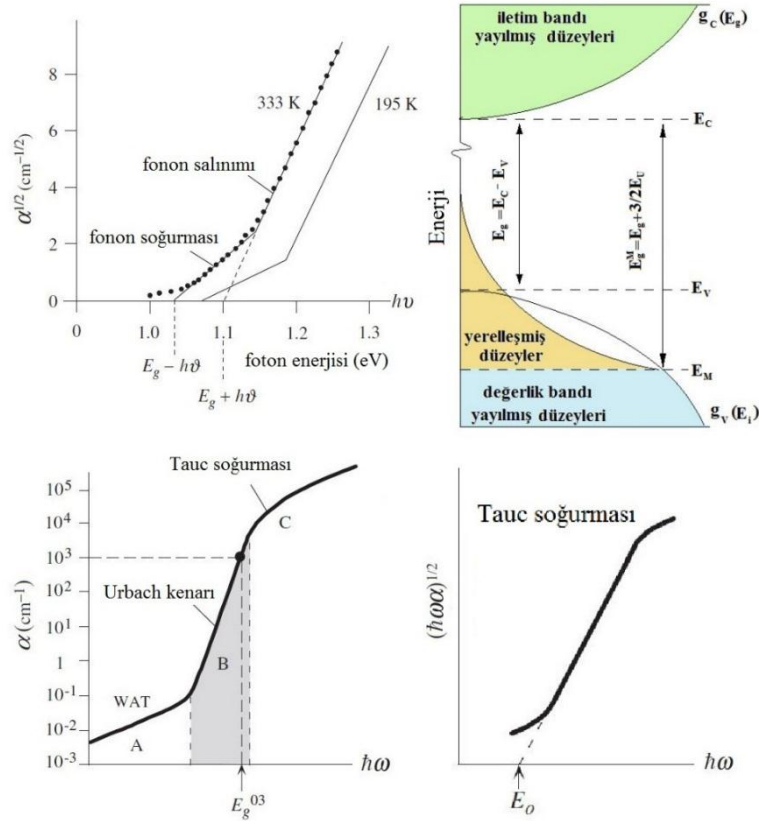
bandındaki dolu durum yoğunluğu E ve iletim bandındaki dolmamış durum yoğunluğu $E+h\nu$) kuantum mekaniksel geçiş olasılığı ile belirlenmektedir. Böylece α , E ve $E+h\nu$ düzeylerindeki durum yoğunluklarına bağlı olmaktadır. Bant kenarlarında bu düzeylerin yoğunluğu için parabolik bir bant yaklaşımı yapılarak, α foton enerjisinin fonksiyonu olarak " $\alpha h\nu=A(h\nu-E_g)^{1/2}$ " verilmektedir. " $A\approx[(e^2/(nch^2m_e^*))](2\mu^*)^{3/2}$ " bir sabit olup, " μ^* " indirgenmiş elektron ve boşluk etkin kütlesi, " n " kırma indisi ve " E_g " direk bant aralığı (aynı k değerine sahip minimum E_c-E_v)'dır. İndirekt bant aralıklı yarıiletkenlerde Şekil C.1.2'de gösterildiği gibi E_g yakınındaki enerjiler için foton soğurulma süreci fonon soğurulması veya salınmasını gerektirmektedir. Elektronun kinetik enerjisi " $(\hbar k)^2/(2m_e^*)$ " ve (E_v-E) enerjisi ise " m_h^* " etkin kütleli değerlik bandındaki boşluğun kinetik enerjisidir. Fotoyaratılmış elektron ve boşlukların kinetik soğurma başlangıcı, $h\nu$ enerjili bir fononun soğurulmasını içeren " $(E_g-h\nu)$ " foton enerjisine karşılık gelmektedir. Bu durumda " α " ile " $[h\nu-(E_g-h\nu)]^2$ " orantılı olmaktadır. Foton enerjisi $(E_g+h\nu)$ 'e ulaştığında foton soğurulma süreci ayrıca (soğurma katsayısı fonon soğurmasından daha büyük olduğu durumlar için) fonon salınımı ile de ortaya çıkabilmektedir.



Şekil C.1.2 Direkt ve indirekt geçişler, amorf yarıiletkenlerde enerji düzeyleri gösterimi.

Fonon soğurma ve salınım süreçleri için soğurma katsayıları: " A " bir sabit, " $f_{BE}(h\nu)=[(e^{(h\nu/kBT)}-1)^{-1}]$ " $h\nu$ fonon enerjisinde Bose-Einstein dağılım fonksiyonu, " k_B " Boltzman sabiti ve " T " sıcaklık olmak üzere " $\alpha_a=A[f_{BE}(h\nu)][h\nu-(E_g-h\nu)]^2; h\nu>(E_g-h\nu)$ " ve " $\alpha_e=A[1-f_{BE}(h\nu)][h\nu-(E_g+h\nu)]^2; h\nu>(E_g+h\nu)$ " şeklinde verilmektedir. Foton enerjisi " $(E_g-h\nu)<h\nu<(E_g+h\nu)$ " aralığında arttırıldığında, soğurulma α_a ve $(E_g-h\nu)$ kesişimine sahip olan $\alpha^{1/2}-h\nu$ grafiği ile kontrol edilmektedir. $h\nu>(E_g+h\nu)$ foton enerjileri için toplam soğurma katsayısı " $\alpha_a+\alpha_e$ " olup, $(E_g+h\nu)$ 'den hafifçe yüksek foton enerjilerinde " $[f_{BE}(h\nu)]\gg[1-$

$f_{BE}(hv)]$ ” olduğundan, α_e hızlıca baskın gelmektedir. Şekil C.1.3’te indirekt geçişli bir yarıiletken olan Si için farklı sıcaklıklarda $\alpha^{1/2}$ - $h\nu$ değişimi görülmektedir.



Şekil C.1.3 İndirekt geçişli Si için farklı sıcaklıklarda soğurma, amorf yarıiletkenlerde durum yoğunluğunun şematik gösterimi, optik geçiş bölgeleri ve Tauc Eğrisi.

Düşük sıcaklıklarda görüldüğü gibi $f_{BE}(hv)$ küçük ve α_a düşen sıcaklıkla azalmaktadır. Yarıiletkenlerde Fermi düzeyi “ E_F ” bir bant içerisinde, örneğin n tipi bir yarıiletkende iletim bandında yatabilmektedir. Bu yarıiletkenlerde DB’ndaki elektronlar, değerlik bandının altındansa sadece IB’ndaki E_F ’nin üzerindeki durumlara uyarılabilmektedir. Soğurma katsayısı serbest taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı olmakta, temel soğurma bant doluluğu ile ilişkili olup soğurma kenarında “Burstein-Moss” kayması olarak adlandırılan bir kayma ortaya çıkmaktadır. Dahası indirekt geçişli yarıiletkenlerde, indirekt bir geçiş, elektronun dalga vektörünü değiştirebilecek safsızlık veya elektron-elektron saçılması gibi fonon içermeyen saçılma süreçlerini de içerebilmektedir. Böylece indirekt bant aralıklı yarıiletkenlerde soğurma fonon yardımı olmadan da gerçekleşebilip soğurma katsayısı, “ ΔE_F ” bant kenarından ölçülen Fermi enerjisi derinliği olmak üzere “ $\alpha \approx [h\nu - (E_g + \Delta E_F)]^2$ ” olarak verilmektedir. Yarıiletkenlerin aşırı katkılanması normalde “bant

aralığı daralması (bandgap narrowing, band tailing)” olarak bilinen bir durumu ortaya çıkarmaktadır. Bu olay bant kenarlarının E_V ve E_C' ’de artık keskin olarak tanımlanmadığı ve E_V ’nin üzerinde ve E_C' ’nin altında bant kenarlarından uzaklaştıkça enerji ile keskin bir şekilde düşen elektronik durum yoğunluklarının varlığını sergilemektedir. Direkt bant aralıklı p tipi bir yarıiletkeni düşünersek, neredeyse parabolik olan değerlik bandında E_V ’nin altındaki elektronları, E_C' ’den dışarı enerji ile durum yoğunluklarının üstel olarak azaldığı E_C' ’nin altındaki kuyruk düzeylere uyarılmak mümkündür. Bu tür uyarılmalar α ’nın foton enerjisine üstel olarak bağlı olmasına neden olmaktadır. Bu bağlılık Urbach kuralı olarak biliniyor $\alpha = \alpha_0 e^{[(h\nu - E_0)/\Delta E]}$ ile verilmektedir. Burada α_0 ve E_0 malzemeye bağlı olup ΔE yine malzemeye bağlı Urbach genişliğidir. Urbach kuralı çoğu iyonik kristal, katkılı kristal yarıiletkenler ve neredeyse tüm amorf yarıiletkenler için geçerlidir. Soğurma katsayısının foton enerjisine karşı Urbach kuyruğu, üstel bant kuyruklanmasını açıklarken, soğurma kuyruğu davranışı iyonize katkılar veya kusurlara atfedilebilecek güçlü iç alanlardan da kaynaklanabilmektedir. Sıcaklıkla indüklenmiş düzensizlikler ise kristaller için üstel Urbach soğurma kuyruğuna neden olabilecek bir diğer önemli mekanizma olarak bilinmektedir. Kusursuz bir kristal yarıiletkende DB ve IB arasında keskin sınırlarla iyi tanımlanmış bir bant aralığından bahsedilirken amorf yapılarda iletim ve değerlik bant elektronik durumlarının dağılımı bant kenarlarının keskin sınırlarla bitmesine izin vermemektedir. Kuyruk durumları olarak tanımlanan bazı elektronik durumlar boş aralık bölgesine sokulurken bunlara ek olarak bant aralığının içinde derinlerde diğer yerleşmiş durumlar bulunmaktadır. Kristallerde $E(k)$ enerjisi Brillouin bölgesinde farklı yönlerde k ’nin fonksiyonu olarak belirlenmektedir. Fakat amorf fazda uzun erimde periyodiklik olmadığı için ve k , ters örgünün yokluğunda tanımlanmamış durumda bulunacağı için elektron düzeylerinin belirlenmesinde kullanılamamaktadır. Amorf katılar makroskobik düzeyde yapısal olarak izotropik olduğundan, k ’dan bağımsız bir izotropik büyüklüğün elektronik yapıyı tanımlamakta kullanılması gerekmektedir. Bu yüzden $g(E)$ “durum yoğunluğu” olarak bilinen skaler bir fonksiyon, amorf fazda elektronik düzeylerinin tanımlanması için kullanılmaktadır. $g(E)$, ortalama enerji düzeyi etrafında (yakınında) birim enerji aralığında birim hacimde bulunan elektron durumlarının sayısını vermektedir. Bununla beraber yayılmış düzeyleri tanımlayan $g(E)$, yerleşmiş elektron düzeylerine neden olan topolojik düzensizlikten dolayı yeterli

değildir. Bu nedenle düzeylerin yayılmış ya da yerleşmiş olarak etiketlenmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Genelde bağ uzunlukları ve açılardaki dalgalanmalar değerlik (iletim) bandının en üstündeki (altındaki) durumların enerji düzeylerini yükseltirken (azaltırken) bant aralığında yerleşmiş kuyruk düzeylerinin oluşumuna neden olmaktadır. Bununla beraber değerlik bandında kuyruk düzeylerinin oluşması deneysel çalışmalar sonucunda iletim bandında kuyruk düzeylerinin oluşmasından daha geniş bulunmuştur. Böylece değerlik bandındaki kuyruk düzeylerinin sayısı iletim bandından daha fazla olduğu için iletim bandındaki kuyruk düzeyler Şekil C.1.3'teki gibi ihmal edilebilmektedir. Amorf yarıiletkenlerde bu kuyruk durumları kusurların bir etkisi olarak ortaya çıkmaktadır. Amorf yarıiletkenlerdeki bu kusurların normal en yakın komşu koordinasyonundan (veya normal değerlik gereksinimi) ayrılmasına neden olan her durum olduğu düşünülebilir. Bu kusurlara örnek olarak kırık ve sarkık bağlar (özellikle silikonda), üst ve alt koordine atomlar (kalkojen camlarda değerlik değiştirme çiftleri gibi), boşluklar (voids), porlar, çatlaklar ve diğer makroskobik kusurlar verilebilir. Bu kuyruk ve derin kusur durumları yerleştiğinde, yerleşmiş düzeylerin yayılmış karşıtlarından ayıran mobilite (hareketli) kenarları var olmaktadır. Bu yerleşmiş kuyruk ve derin kusur durumları amorf yarıiletkenlerin sergiledikleri eşsiz özelliklerinin sorumlusu olmaktadır. Amorf katılarda kuyruk durumlarının varlığı banttan banda geçişlerde şiddetli bir etkiye sahiptir. Kristal katıların tersine, özden amorf katılarda fotonların soğurulması bant aralığından düşük enerji değerlerinde de (" E_0 " genellikle mobilite aralığına yakın olan optik bant aralığı olmak üzere), $\hbar\omega \leq E_0$ durumunda yasak bant aralığı içinde kuyruk durumlarının varlığından dolayı gerçekleşebilmektedir. Amorf yarıiletkenlerde sadece enerji korunumu gerekli olurken, kristal yarıiletkenlerde optik geçişe katılan bir elektronun enerjisi ile birlikte kristal momentumu vektörleri de korunmalıdır. Bunun bir sonucu olarak amorf yarıiletkenlerde $\hbar\omega \geq E_0$ foton enerjileri için gerçekleşecek optik geçişlerde, ortak durum yoğunluğu yaklaşımı kabul edilememektedir. İlgili soğurma katsayısı hesaplanırken hem iletim bandındaki ve hem de değerlik bandındaki durum yoğunluklarının çarpımının düşünülmesi gereklidir. Amorf yarıiletkenlerde soğurma katsayısının hesabında iki yaklaşım bulunmaktadır. İlk yaklaşım, geçiş matris elemanının soğurulan foton enerjisinden bağımsız olduğunu kabul etmektedir. İkinci yaklaşım ise birincinin tersine dipol yaklaştırmasını kullanarak geçiş

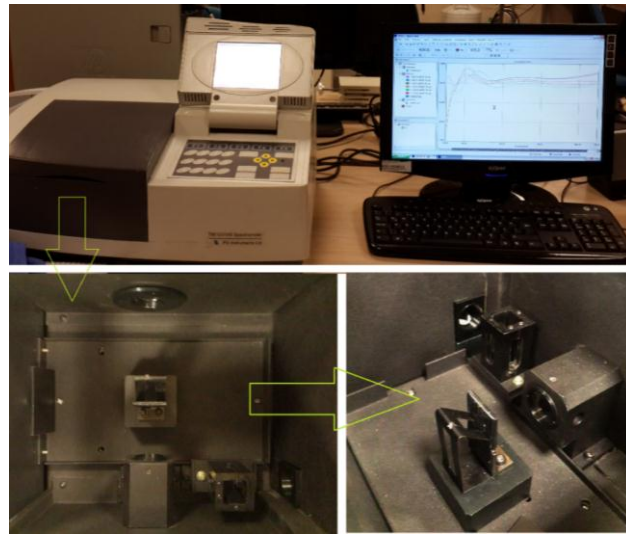
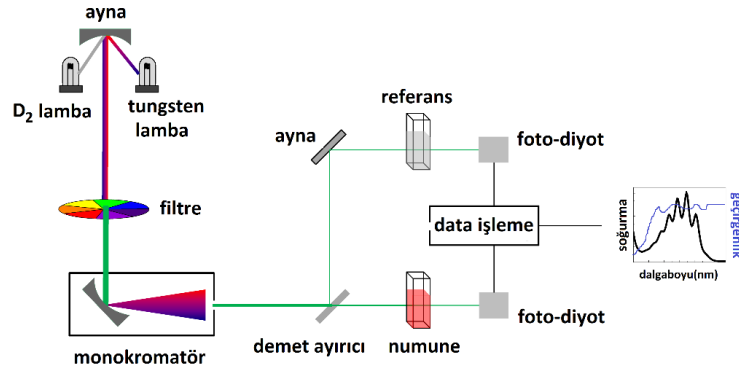
matris elemanının foton enerjisine bağımlı olduğunu kabul etmektedir. İlk yaklaşım uygulanarak amorf yarıiletkenler için iyi bilinen “ $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}\propto(\hbar\omega-E_0)$ ” Tauc bağıntısı belirlenmektedir. İkinci yaklaşım ise bize “ $[\alpha/\hbar\omega]^{1/2}\propto(\hbar\omega-E_0)$ ” orantısını veren Cody yöntemiştir. Tauc yasası deneysel sonuçlara sıkça uygulanan ve başarılı bir yöntem olmakla beraber, fraktallar ve etkin ortam kavramları için içerisine katıldığında yukarıda verilen orijinal halinden değişim göstermektedir. Tauc bağıntısındaki değişimlere, basit bir kuvvet yasası ile DOS fonksiyonlarının sapmasından kaynaklandığı gözle bakılabilir. Düzensiz ortamlarda DOS, amorf yarıiletkenlerin fiziksel özelliklerinde baskın olduğu bilinen fraktallar hesaba katılarak tanımlanabilir. Amorf yarıiletkenlerin optik özellikleri incelenirken temel optik soğurma n 'nin $1/2$ değerinden saptığı durumlar için Tauc bağıntısı “ $(\alpha\hbar\omega)^n\propto(\hbar\omega-E_0)$ ” şeklinde yazılabilmektedir. Amorf yarıiletkenlerde soğurma kenarındaki optik soğurma genellikle üç tip optik geçiş ile karakterize edilmektedir. Bunlar kuyruk-kuyruk durumları arası, kuyruk ve yayılmış durumlar arası ve yayılmış-yayılmış durumlar arası geçişlerdir. İlk iki tip $\hbar\omega\leq E_0$ ve üçüncü tip $\hbar\omega\geq E_0$ 'e karşılık gelmektedir. Böylece soğurma katsayısının foton enerjisine karşılık grafiği Şekil C.1.3'te gösterildiği gibi A, B ve C olmak üzere üç ayrı bölge sergilemektedir. $\alpha<10^{-1}\text{cm}^{-1}$ olduğu düşük optik soğurma katsayısı bölgesinde (A, zayıf soğurma kuyruğu WAT olarak da adlandırılır), optik soğurma kuyruk durumlarından kuyruk durumlarına geçişlerle kontrol edilmektedir. Daha önce de bahsedildiği gibi amorf yarıiletkenlerde kuyruk durumları kusurlardan türemektedir. Buradan A bölgesindeki soğurmanın kesin değerlerinin, malzemedeki kusur yoğunluğunun tahmininde kullanılabileceği söylenebilir. $10^{-1}<\alpha<10^4\text{cm}^{-1}$ olduğu B bölgesinde optik soğurma, değerlik bant kenarının üzerindeki yerleşmiş durumlardan iletim bandındaki yayılmış durumlara ve/veya değerlik bandındaki yayılmış durumlardan IB altındaki yerleşmiş kuyruk durumlarına optik geçişlerle ilişkili olmaktadır. Genellikle α 'nın spektral bağımlılığı Urbach kuralı “ $\alpha=\alpha_0e^{[(\hbar\omega-E_0)/\Delta E]}$ ” ile verilmektedir. Çoğu amorf yarıiletkende “ ΔE ”, değerlik veya iletim bant kuyruk durumlarının genişliği ile ilgili olup farklı malzemelerde yerleşmiş kuyruk durumların genişliğinin kıyaslanmasında kullanılabilmektedir. $\alpha>10^4\text{cm}^{-1}$, C bölgesinde optik soğurma yayılmış durumlardan yayılmış durumlara optik geçişlerle kontrol edilmektedir. Çoğu amorf yarıiletkende kuvvetli soğurma bölgesi C'de α ile $\hbar\omega$ arasında Tauc bağıntısı “ $\alpha E=B_{\text{Tauc}}^\alpha (E-E_{g,\text{Tauc}})^n$ ” ile verilen bir ilişki bulunmaktadır. Burada “ E ” foton enerjisi,

“ $E_{g,Tauc}$ ” bant aralığı, “ B_{Tauc}^α ” soğurma olasılığı ile ilgili bir sabit, “ n ” ise soğurmanın türünü belli eden ve soğurmanın “parmak izi” olarak bilinen bir sabittir. n 'nin aldığı değerlere göre; 1/2, 2, 3/2 ve 3 soğurmanın türü sırasıyla direkt izinli, indirekt izinli, direkt yasak ve indirekt yasak olarak verilmektedir. Tauc yöntemi ile bant aralığını bulmak için “ $\alpha E = B_{Tauc}^\alpha (E - E_{g,Tauc})^n$ ” ifadesinin her iki tarafının “ $(1/n)$ ” kuvveti alınmaktadır. Şekil C.1.3'teki gibi “ $(\alpha E)^{1/n}$ ” değerleri dikey eksene, “ E ” foton enerjisi değerleri yatay eksene yerleştirilerek bir grafik çizilmektedir. Bu grafiğin genellikle iki tane doğrusal parçası bulunmaktadır. Bunlardan biri yatay eksene paralel olup eğimi sıfırdır ve düşük enerji (büyük dalgaboyu) değerlerindedir. Büyük dalga boyu değerleri için soğurma sıfırdır. Dolayısı ile bu kısımdan yasak bant ilgili bir bilgi elde edilememektedir. Diğer kısmın eğimi sıfırdan farklıdır. Bu kısmın yüksek enerji (küçük dalgaboyu) bölgesi olup bu bölgede soğurma çok kuvvetlidir. Bu nedenle Tauc Yasası kullanılabilir. Bu bölgeye bir teğet çizilerek yatay eksene doğru uzatılmaktadır. Bu teğetin “ $\alpha=0$ ” doğrusunu kestiği nokta bulunmaktadır. Buradan okunan enerji değeri aynı zamanda yasak bant aralığı enerjisidir, çünkü “ $\alpha=0$ ” için “ $E=E_g$ ” olmaktadır (bu nokta optik soğurma için değerlik bandı yayılmış düzeyleri ile IB yayılmış düzeyleri arasındaki eşik enerji değerini vermektedir). Düşük enerji düzeylerinde doğrusallıktan herhangi bir sapma, bu enerji aralığı için diğer tip geçişlerin baskın olduğuna işaret etmektedir. Yarıiletkenlerde ışığın soğurulması ile gerçekleşen bu geçişler; banttan banda direkt geçişler, indirekt geçişler, kusurdan banda geçişler, kusurdan kusura geçişler, eksitonik geçişler, bant içi geçişler ve fonon geçişleri olarak sınıflandırılabilir [466-471].

C-2 UV-Vis Spektrofotometri

UV-Vis spektrofotometri, bir örnekten geçen ışık şiddeti (I) ve örneğe gelmeden önce ışık şiddeti (I_0) değerlerini kullanılarak örneğin soğurma (A) ve geçirgenlik (T) değerlerinin belirlenmesine olanak sağlayan hasarsız ve hızlı bir test yöntemidir. Tek ve çift demetli olarak iki sınıfa ayrılabilen sistemler temelde bir ışık kaynağı, örnek tutucu, monokromatör, detektör (genellikle fotodiyot) içermektedir. Radyasyon kaynağı olarak genellikle bir tungsten filaman (300-2500nm) ve bir döteryum ark lambası (190-400nm) kullanılmaktadır. Bir çift demetli spektrofotometrede ışık örneğe ulaşmadan önce ikiye ayrılmakta bir demet örnekten geçerken diğeri referans olarak kullanılmakta ve ölçüm

bu demet şiddetlerinin oranı olarak verilmektedir. Şekil C.2.1'de çift demetli spektrofotometrenin şematik gösterimi verilmiştir.



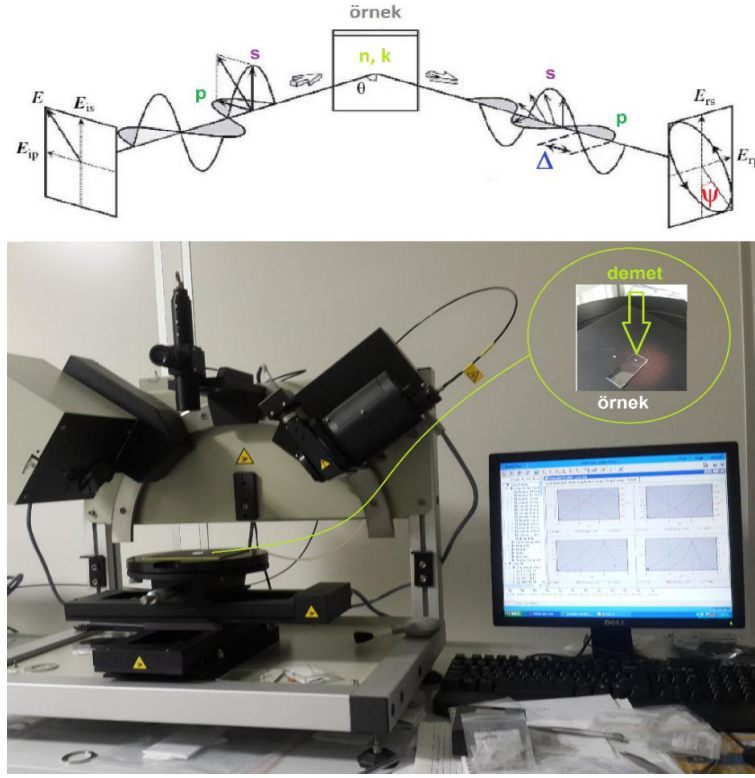
Şekil C.2.1 Çift demetli spektrofotometrenin şematik gösterimi.

UV-Vis spektrofotometri ile dalga boyuna bağlı geçirgenlik, soğurma ölçümlerinin yanı sıra ekstra aparatlar kullanılarak yansıtıcılık ölçümleri de alınabilmektedir. Bu ölçümler ek yazılımlar kullanılarak dalga boyuna bağlı kırma indisi ve sönüm katsayısı spektrumlarının belirlenmesinde dolayısıyla film kalınlığı ve optik bant aralığının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Optik bant aralığının Tauc bağıntısı ile belirlenmesi için gerekli şart soğurma katsayısının dalga boyuna bağlılığının bilinmesidir. Bir malzemenin sönüm katsayısının dalga boyuna bağlılığı biliniyor ise " $\alpha=4\pi k/\lambda$ " eşitliği kullanılarak soğurma katsayısının dalga boyuna bağlılığı elde edilebilir. α 'nın dalga boyuna bağlılığının doğrudan belirlenmesi için bir diğer yöntem geçirgenlik, yansıtıcılık veya her iki ölçümünde dalga boyuna bağlılığının kullanılmasıdır. Soğurma katsayısı temel olarak saçılma kayıpları ve temel soğurmadan etkilenmektedir. Daha önce bahsedildiği gibi

radilyasyonun bir madde ile etkileşimi durumunda $R+T+A+S=1$ şeklinde yazılabilmektedir. Soğurma kenarının üzerindeki enerji bölgesinde fotonların çoğu örnek tarafından soğurulduğu için “R+T” çok düşük değerlere ulaşmaktadır. Işığın yansıma ve geçirgenlik durumlarının olmadığı tamamen soğurulduğu kabul edilerek $1-R-T=A$ yazılabilmektedir. Bu durumda d örneğin kalınlığı olmak üzere “ $R+T=e^{-\alpha d}$ ” eşitliğine ulaşılmaktadır. $\alpha d \gg 1$ durumunda “ $T=I/I_0=(1-R)^2e^{-(\alpha d)}/1-R^2e^{-2\alpha d}$ ” ifadesi “ $T \approx (1-R)^2e^{-(\alpha d)}$ ” e dönüşebilmektedir. Buradan “ $\alpha=-1/d(\ln[T/(1-R)^2])$ ” şeklinde yazılabilmektedir. Böylece T ve R verileri kullanarak α 'nın dalgaboyuna bağıllığı belirlenebilmektedir. Bu ifade yüksek soğurma durumunda geçerli olduğundan düşük enerji bölgelerinde anlamsızdır (buralarda saçılmalar negatif değerler alabilmektedir) [472, 473].

C-3 Elipsometri

Elipsometri bir örnekten ışığın yansıması (veya geçişi) durumunu karakterize eden bir optik ölçüm tekniğidir. Uygulama alanı çok geniş olup, yarıiletken ince filmler, dielektrik kapılar, yüksek dielektrik filmler, UV’de fotoresist malzemeler, polimer ince filmler, monotabakalar gibi birçok alanda tahribatsız karakterizasyon sağlayan kontaklı bir yöntemdir. Şekil C.3.1’de gösterildiği gibi örnekten ışık yansıması (geçiş) sonucunda ortaya çıkan polarizasyon değişimlerinin ölçülmesini temel almaktadır. Eğer polarize ışık, iki ortam sınırından yansıtılabilirse, yansıyan ışığın polarizasyon durumu, örneğin özelliklerine bağıllı olarak; eliptik, dairesel veya doğrusal olacaktır. Polarizasyon durumu, ışık demetini geliş düzlemine göre paralel (E_p) ve dik (E_s) iki bileşene bölerek tanımlanabilir. İki bileşen de, “w” frekans, “ δ ” faz, “ $N=n-ik$ ” kompleks kırma indisi ve “c” vakuma ışık hızı olmak üzere “ $E=E_0e^{i(\omega t+\delta)}+e^{-i\omega N r/c}$ ” ile verilen düzlem dalgaları tanımlanmaktadır. Bir düzlem dalganın polarizasyon durumu “ χ ” polarizasyon katsayısı olmak üzere, “ $\chi=E_p/E_s$ ” ile tanımlanmaktadır. Elipsometrik ölçümlerde yansıyan “ χ_r ” ve düşen ışığın “ χ_i ” polarizasyon katsayılarının oranı “ $\rho=\chi_r/\chi_i$ ” $\rho=\chi_r/\chi_i=|\chi_r|/|\chi_i|e^{i(\delta_r-\delta_i)}=\tan[\psi e^{i\Delta}]$ verilmektedir. Polarizasyon katsayılarının oranı, Fresnel yansıma katsayılarının (r_p ve r_s) oranına eşit olmaktadır. $\chi_r/\chi_i=[(E_{r,p}/E_{r,s})/(E_{i,p}/E_{i,s})]=[(E_{r,p}/E_{i,p})/(E_{r,s}/E_{i,s})]=r_p/r_s$ “ ρ ” kompleks reflektans oranı olarak da bilinmektedir. “i” gelen, “r” yansıyan ve “p” paralel indisleri göstermek üzere, $\tan\psi$ ve Δ ise sırasıyla “ $\tan\psi=|\chi_r|/|\chi_i|=|r_p|/|r_s|$ ” ve “ $\Delta=(\delta_r-\delta_i)=(\delta_{r,p}-\delta_{r,s})-(\delta_{i,p}-\delta_{i,s})=(\delta_{r,p}-\delta_{i,p})-(\delta_{r,s}-\delta_{i,s})=\Delta_p-\Delta_s$ ” olarak yazılabilmektedir.



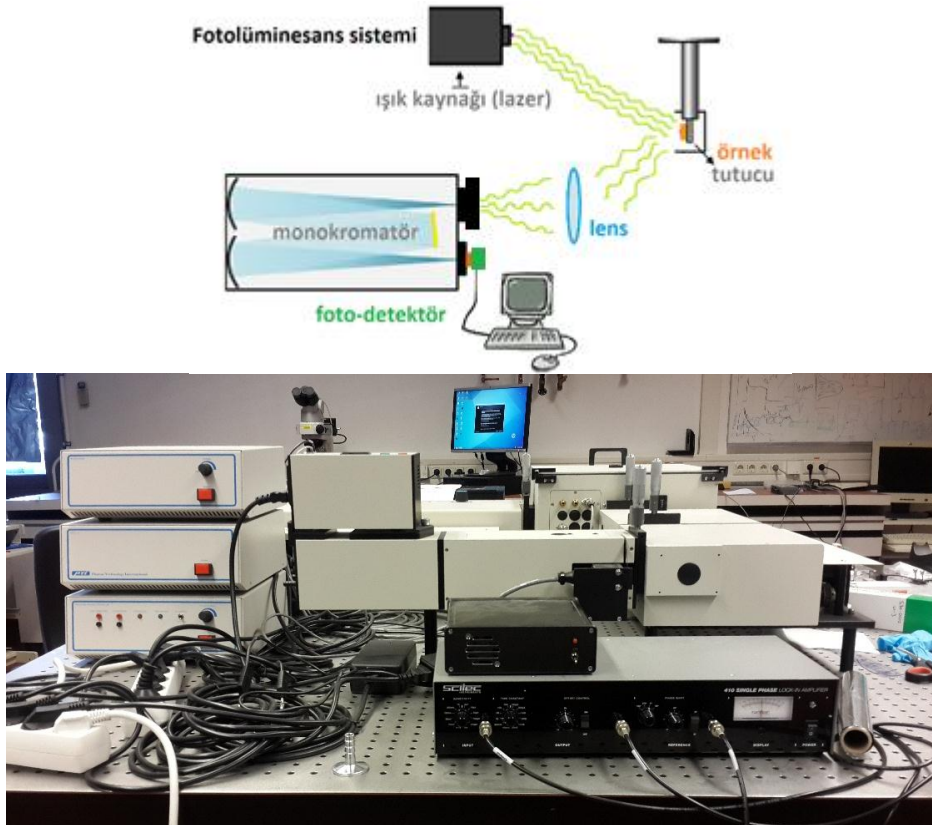
Şekil C.3.1 Elipsometrik ölçüm için şematik gösterim ve elipsometri aygıtı.

Tan ψ yansıyan ve gelen polarizasyon bileşenlerinin kesin değerlerinin oranını veya Fresnel yansıma katsayılarının p ve s bileşenlerinin oranına karşılık gelmektedir. ψ ve Δ değerleri elipsometrik açılar olarak adlandırılmaktadır. Film kalınlığı, n, mikro yapı gibi özelliklerin belirlenmesi ölçülen “tan ψ -cos Δ ” veya “ ψ - Δ ” değerlerine üç faktör ile bağlı bulunmaktadır. Bu faktörler, örneğin ve olası bileşenlerinin spektroskopik datası, kompleks yansımaların, örneğin mikroyapısı cinsinden ifade edilebileceği uygun bir model gerektirmektedir. Elipsometrik analiz, geçirgen-yüksek soğurucu filmler, izotropik ve anizotropik yapı ve bir ya da çok fazlı/bileşenli sistemler gibi problemlerden dolayı oldukça karmaşık olup etkin ortam yaklaşımını (EMA) içermektedir. Işık demetinin spot boyutu tipik olarak birkaç mm olup düşük uzaysal çözünürlüğe sebep olmaktadır. 10nm’den düşük kalınlıktaki filmlerin karakterizasyonu taşıyıcı ile arasındaki değişimin az olmasından dolayı zordur. Ayrıca, özellikle UV bölgede düşük soğurma katsayısına sahip ($\alpha < 100\text{cm}^{-1}$) malzemelerin karakterizasyonu daha zordur. Diğer sınırlandırma ise film yüzeyinin pürüzlülüğünden gelmektedir. Yüzey pürüzlülüğü ışığın yeniden polarizasyonunu engelleyecek sınırlarda olmalıdır [474-477].

C-4 Fotolüminesans

Fotolüminesans spektroskopisi, malzemelerin elektronik yapıları hakkında bilgi veren, malzeme ile kontak gerektirmeyen bu nedenle hasarsız ve hızlı bir test yöntemidir. Işığın malzeme üzerine düşürülerek, malzeme tarafından soğurulması ve fazla enerjinin açığa vurulması süreci fotouyarılma olarak adlandırılmaktadır. Bir şekilde bu fazla enerji, örnek tarafından ışık salınımı veya lüminesans yoluyla harcanmış da olabilmektedir. Fotouyarılma sürecindeki bu lüminesans durumu “fotolüminesans” olarak adlandırılmaktadır. Fotouyarılma malzeme içerisindeki elektronların, izin verilen uyarılmış durumlara hareket etmesine neden olmaktadır. Bu elektronlar denge durumlarına geri döndüklerinde fazla enerji, ışık salınımı içererek (radyatif) veya içermeyerek (radyatif olmayan) serbest kalacaktır. Salınan ışığın enerjisi (PL), malzemenin içerisindeki elektronların geçiş yaptığı, denge durumu enerji düzeyleri ile uyarılmış durum enerji düzeyleri arasındaki fark ile ilişkili olacaktır. En basit halde Şekil C.4.1’deki gibi bir PL ölçüm sistemi, ışık kaynağı, optik güç metre ya da spektrometre gerektirmektedir. Ölçüm elektriksel uyarılma veya deteksiyon gerektirmediğinden numune hazırlaması da basit ve hızlı olmakla birlikte düşük iletkenliğe sahip malzemeler için de çekicilik kazanmaktadır. Bu deneylerde, örnek tarafından salınan ışığın “şiddeti” ve “spektral içeriği” malzemenin çeşitli özelliklerinin doğrudan ölçülmesini sağlamak ve PL sinyalinin şiddeti, fotouyarılmış elektronların yoğunluğuna bağlı olup düşen ışığın şiddeti ile kontrol edilebilmektedir (ölçümler örnek yüzeyi üzerinde ısınmaya neden olabileceğinden düşük uyarma seviyeleri tercih edilerek bu etkiler ortadan kaldırılabilir). Malzemenin cinsi ve/veya kalitesi değiştiğinde PL sinyalinin konumu değişecek dolayısıyla malzemenin geçişleri hakkında bilgi edinilecektir. Diğer yandan rekombinasyon süreçlerinin hızlı olduğu durumlarda PL ölçümleri zorlaşmakta, zaman çözünürlüklü deteksiyon için ek elemanlar gerektirmekte ve pahalı olmaktadır. Yarıiletkenlerde ortaya çıkan en yaygın radyatif geçişler, IB ile DB arasında olup “bant aralığı” olarak bilinen enerji farkına karşılık gelmektedir. Bu nedenle PL ölçümleri özellikle (bileşim veya katkı) yarıiletkenlerin (indirekt geçişli bant aralığına sahip yarıiletkenlerde radyatif geçişler zayıf olduğundan PL ölçümleri daha zor olsa da) bant aralığı hesabı için kullanılmaktadır. Bununla beraber katkı düzeyleri ve kusurların, yeniden birleşme mekanizmalarının ve malzeme kalitesinin belirlenmesine olanak

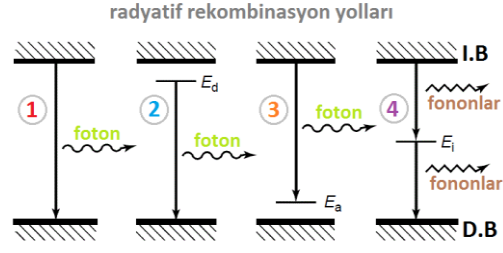
sağlamaktadır. Yeniden birleşme durumu hem radyatif hem de radyatif olmayan geçişleri içerebilen dengeye geri dönme durumudur. PL miktarı ve fotouyarılma seviyesi ve sıcaklığa bağlılığı doğrudan “baskın yeniden birleşme mekanizmaları” ile ilişkili olduğundan bu analizler rekombinasyon mekanizmalarını anlamak için kullanılmaktadır. Genellikle radyatif olmayan geçişler yerleşmiş kusur düzeyleri ile ilişkilendirildiğinden PL ölçümleri malzeme kalitesi ve aygıt performansını test etmek için kullanılmaktadır. PL deneylerinde uyarıcının enerji ve şiddetinin doğru seçilmesi, sinyalleri doğrudan etkileyeceğinden çok kritik bir faktördür.



Şekil C.4.1 Fotolüminesans ölçüm sistemi

Farklı uyarma enerjileri ile örneğin farklı bölgelerinin incelenmesi de mümkün olmaktadır. Uyarma enerjisi seçildiğinde dolaylı olarak o deney için örnekteki ilk uyarılmış durum da seçilmiş olmaktadır. Fotouyarıcının şiddeti ise fotouyarılmış elektronları ve boşlukları dolayısıyla bu taşıyıcıların davranışlarını etkilemektedir. Ayrıca her elektron-boşluk rekombinasyon mekanizması kendine ayrı taşıyıcı yoğunluğu bağımlılığı içerdiğinden, uyarma şiddeti iyi kalibre edilmeli ve dikkatlice kontrol edilmelidir. Optik geçişler sistemin enerji düzeyi yapısına doğrudan erişim sağlamaktadır. Bantlar çok fazla sayıda DOS içerdiğinden soğurma iyi bir ölçüm

yöntemidir. PL salınımı ise fotouyarılmış taşıyıcılar bantlar boyunca hızlıca termalize olup, kT içerisinde yakın aralıklarla yerleşmiş en düşük düzeyler en uygun yer olduğundan seyrek düşük yatan durumlara eğilimlidir. Bu özellik ayırık kusur ve katkı durumlarının olduğu ara yüzeylerinin analizinde PL'i etkin kılmaktadır. Eğer durum radyatif ise PL spektrumunda eşsiz pikler ortaya çıkaracağından böyle düzeylerin ölçülmesinde çok hassas ve seçici bir yöntemdir. Ek olarak ayırık düzeylerin belirlenmesinde PL pik konumları yarıiletken bileşiklerin kompozisyonunu ortaya çıkarmak için kullanılabilir. Burada, bant kenarı salınımının enerjisi bileşimin kompozisyona bağlı olan bant aralığı ile ilişkilendirilmektedir. Hacim kristal malzemelerde, öteleme simetrisi elektronik enerji bantlarının oluşumuna neden olmaktadır. Kusurlar ve katkılar örgünün periyodikliğini bozarak bant yapısını bölgesel olarak pertürbe etmektedir. Bu tedirgeme genellikle bant aralığı içerisinde yatan ayırık enerji düzeyleri ile karakterize edilebilmektedir. Kusur ya da katkıya bağlı olarak, "durum" donör, akseptör veya kristal içerisindeki fazlalık elektronlar gibi davranabilmektedir. Elektronlar veya boşluklar, katkı çekirdeği veya kusurdan dolayı oluşan yerel yük eksikliği veya fazlalıkları ile etkileşerek Coulomb bağlanmalarını ortaya çıkarmaktadırlar. Elektronlar ve boşluklar farklı etkin kütlelere, donörler ve akseptörler de farklı bağlanma enerjilerine sahip olduklarından dolayı bu durum bağlanma enerjisinin malzemenin dielektrik sabiti ile azaldığı hidrojenik bir sistem olarak modellenebilir. Sıcaklık yeterince düşük olduğunda taşıyıcılar bu düzeylerde tuzaklanmış olacaklardır. Eğer bu taşıyıcılar radyatif olarak birleşirler ise salınan ışığın enerjisi analiz edilerek kusur veya katkı düzeyinin enerjisi belirlenebilecektir. IB ya da DB yakınlarındaki sığ düzeyler ise genellikle radyatif rekombinasyonlara katılmaya eğilimlidir. Fakat bu durum için örneğin sıcaklığı tuzaklanmış taşıyıcıların termal aktivasyon enerjisini aşmayacak kadar düşük olmalıdır. Derin düzeyler ise elektronların, IB ile DB arasındaki yollarında onlar için birer durak görevi yaparak radyatif olmayan rekombinasyonları kolaylaştırmaktadırlar. Çeşitli iç (intrinsic) ve katkı geçişleri Şekil C.4.2'de [(1) banttan banda geçiş, (2) donörden değerlik bandına geçiş, (3) iletim bandından akseptöre geçiş, (4) bir ara durum ile radyatif olmayan geçiş] verilmiştir.

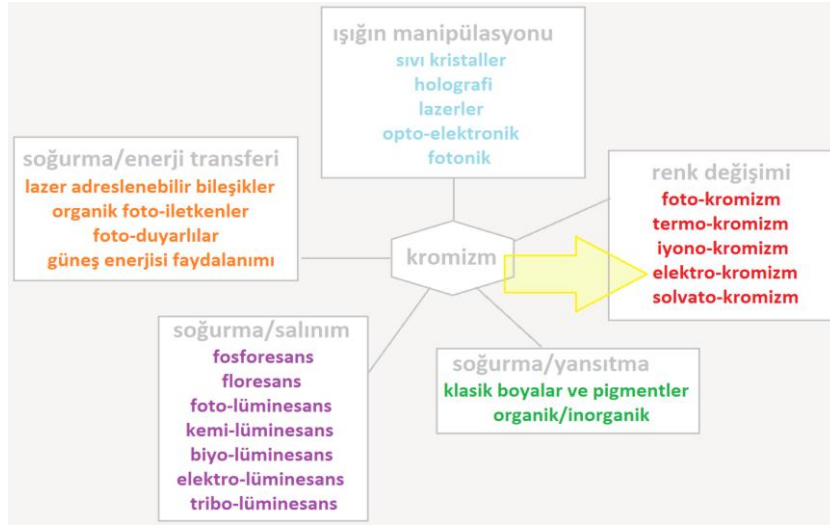


Şekil C.4.2 Radyatif rekombinasyon yolları.

Yüzeyler ve arayüzeyler genellikle yüksek konsantrasyonda katı ve kusur durumları içermektedir. Örneğin fiziksel durumundan dolayı yüzeylerde, sarkık bağların neden olduğu orta aralık (midgap) durumları hızlı radyatif olmayan rekombinasyon süreçlerini kolaylaştırmaktadırlar [478, 479].

D-1 Elektrokromizm ve Elektrokromizmde Renklenme Modelleri

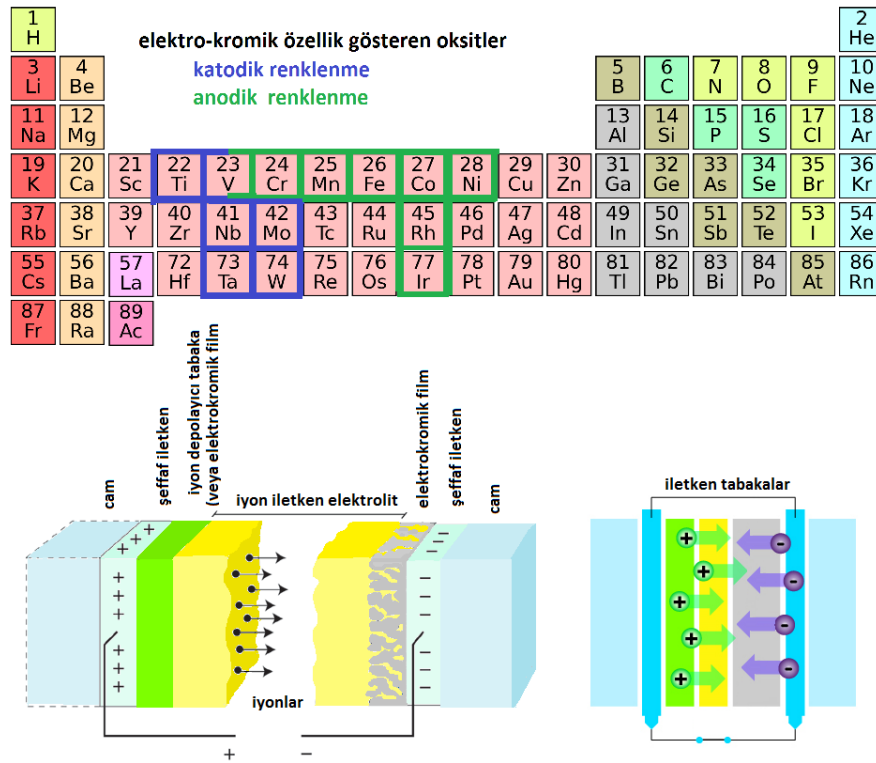
Kromizm, çeşitli etkiler altında malzemenin optik özelliklerinin değiştirebilmesi olarak bilinmektedir. Bu etkinin kontrol edilebilmesi ve değişimin tersinir olması kromojenik malzemelerin kullanım potansiyelini yükseltmektedir (Şekil D.1.1) [480]. Çeşitli etkiler altında renk değiştiren malzemeler fotokromik, termokromik, iyonokromik, elektrokromik gibi sınıflandırılabilir. Elektrokromik malzemelerde bu etki "elektrik alan" ile olmaktadır. Temel olarak elektrokromik özellik gösteren malzemeler; metal-oksitler, moleküler boyalar ve organik-polimerler olarak üç gruba ayrılmakta olup bu malzemelere, elektrik alan yardımı ile Li^+ , H^+ , Na^+ , ve K^+ gibi 1A grubu alkali metal iyonları girdiğinde tersinir bir renklenme gösterdikleri belirlenmiştir. Pratikte Li^+ veya H^+ kullanılmasının nedeni iyon yarıçaplarının küçük olması ve elektronegatifliklerinin yüksek olmasıdır. Elektrokromizm ayrıca anodik ve katodik olarak sınıflandırılabilir. Anodik elektrokromik özellik gösteren malzemeler iyon çıkışları sırasında, katodik elektrokromik özellik gösteren malzemeler ise iyon girişleri sırasında renklenmekte göstermektedirler. Şekil D.1.2'de elektrokromik özellik gösteren metal oksitler verilmiştir. Elektrokromik özellik gösteren elementlerin periyodik tabloda belirli bir bölgede bulunması dikkat çekmektedir. Bunun durum, doğrudan malzemelerin elektronik yapıları ile ilişkili olduğunu göstermektedir. Temelde tüm elektrokromik oksitler tek tip, merkezi bir geçiş metali (Me)'nin neredeyse eşit uzaklıktaki altı oksijen atomu ile çevrelediği MeO_6 oktohedralarının inşa ettiği bloklar şeklinde yapılanmıştır.



Şekil D.1.1 Kromizm.

Bu bloklar birbirlerine köşelerin paylaşıldığı veya hem köşe hem de kenarların paylaşıldığı bir şekilde bağlanmış olduğu çeşitli kristal yapılarıdır. Bu yapıları, üç boyutlu ağ (framework:F) ve zayıf bağlı iki boyutlu tabaka (layer:L) olarak sınıflandırmak mümkündür. Her durumda da iyonlar hareket ederek, MeO_6 oktohedralarının aralarındaki boşluklar içerisine girmektedir. Bunlar arasında en çok ilgi çeken WO_3 , F tipi yapıda olup basitçe “boş perovskit” olarak bilinmektedir. Kübik yapısının içerisindeki boş yerler oldukça geniş olduğu için renklenme reaksiyonunu gerçekleştirecek iyonlar için birçok giriş bölgesine sahiptir. Katodik elektrokromik özellik gösteren WO_3 iyon aldığı anda şeffaf (soluk sarı) renkten (koyu) mavi renge dönmektedir. Elektrokromik filmin rengi, malzemenin cinsine, kristal yapısına, kullanılan iyonla göre değişmektedir. Elektrokromik bir malzeme ikiden fazla redoks düzeyine kimyasal olarak ulaşabiliyor ise farklı renkler sergileyebilmektedir. Bu malzemeler “multielektrokromik” malzemeler olarak adlandırılmaktadır. İnorganik oksit malzemeler içerisinde V_2O_5 katodik ve anodik renklenme göstermektedir. Genellikle çoğu malzeme tek bir redoks düzeyine sahip olup malzemelerin rengi uygulanan gerilim ile farklı bir renge dönüştürülemede sadece uygulanan gerilimin şiddetinin değiştirilmesi ile malzeme daha koyu ya da daha açık renklere sahip olabilmektedir. Bununla beraber bazı istisnalar bulunmaktadır. Örnek olarak, Nb_2O_5 amorf halde kahverengi renklenme gösterirken kristal halde mavi renklenme göstermektedir. Yani, filmin kristal yapısı da renklenmeyi etkileyebilmektedir. Ayrıca bazı elektrokromik malzemeler içerilerine sokulan iyonla göre farklı renklenme gösterebilmektedirler. Örneğin, TiO_2 'in, H iyonu katkılı olduğunda mavi,

Li iyonu katkılandığında gri renklenme gösterdiği bilinmektedir. Tablo D.1.1’de elektrokromik malzemeler hakkında bazı bilgiler verilmiştir [(K: katodik, A: anodik), reaksiyonlar ve yapı (a=VO₅ birimlerinin tabakaları)]. Uygulanan küçük bir gerilim (~1-2 V) ile optik özelliklerini değiştirilebilmeleri, voltajın polaritesi değiştirildiğinde eski durumlarına geri dönebilmeleri (tersinir) ve en önemlisi bunun elektrik yolu ile kontrollü bir şekilde yapılması elektrokromik malzemeleri önemli bir sınıfa sokmaktadır. Elektrokromik malzemeler günümüzde birçok fabrikada ticari olarak üretilmekte, reklam panoları, ışık engelleyiciler, akıllı camlar (her türlü dış cephe kaplaması, uçak pencereleri, araba cam ve aynaları), çeşitli yansıtıcı aynalar, kasklar, gözlükler, termal radyatörler gibi çeşitli alanlarda uygulama alanına sahip olmasına rağmen üretim maliyetinden dolayı kullanımı sınırlı durumda bulunmaktadır. Bununla beraber malzemenin optik özelliklerini değiştirmek için gerekli gerilim birkaç volt kadar düşük olduğu için özellikle yaz aylarında klimalar için harcanan enerjinin elektrokromik pencereler kullanılarak yarı yarıya düşürüldüğü rapor edilmiştir [251]. En basit şekilde bir ECD Şekil D.1.2’de gösterildiği gibi yedi tabakadan oluşmaktadır. Aygıtın nem, sıcaklık gibi dış ortam koşullarına karşı korunması için ek tabakalar kullanılmakta, hatta güneş pilleri ile entegre devre halinde üretilmektedir [481, 482].



Şekil D.1.2 Elektrokromik özellik gösteren elementler ve elektrokromik aygıtın yapısı.

Elektrokromik aygıt oluşturulurken şeffaf taşıyıcı üzerine, şeffaf iletken tabaka ve iyon depolayıcı tabaka kaplanmaktadır. Benzer şekilde diğer taraftan şeffaf taşıyıcı üzerine şeffaf iletken tabaka ve elektrokromik tabaka kaplanmaktadır. Bu iki yapı iyon iletken bir malzeme kullanılarak birleştirilmektedir (Şekil D.1.2). Şeffaf taşıyıcı, elektrokromik aygıtta sağlamlık kazandırmalı fakat aygıtın geçirgenliğini etkilememelidir. Bu tabaka genellikle cam veya aygıtın esnek olması istendiğinde şeffaf plastik malzemedен oluşmaktadır. Bu tabakanın üzerine kaplanacak olan şeffaf iletken tabaka renk değişimine neden olacak olan gerilimin uygulandığı tabaka olduğu için direncinin az olması istenmektedir. Genellikle TCO olarak cam üzerine ITO, FTO, ATO, Cd_2SnO_4 , $ZnSnO_3$ ve Zn_2SO_4 kullanılmaktadır. $ZnSnO_3$ ve Zn_2SO_4 'in optik geçirgenlikleri maksimum olsa da elektriksel iletkenlikleri diğerlerinden daha düşük olduğu için çok tercih edilmemektedir. FTO daha düşük maliyetli ve daha geniş alanlı kaplamalarda mevcut olsa da optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı en çok ITO tercih edilmektedir. Elektrokromik tabaka, tüm aygıt içerisinde renklenmenin gerçekleştiği tek tabakadır. İyon giriş bölgelerinin artabilmesi için düzensiz ve gözenekli bir yapı olarak maksimum $1\mu m$ olarak seçilmektedir. Renklenme etkinliği optik modülasyonunu net bir şekilde gösterecek kadar yüksek olmalıdır. Yapılan deneysel çalışmalarda genellikle amorf yapıların daha yüksek iyon depolama kapasitelerine sahip oldukları bu nedenle renklenme etkinliklerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bununla beraber kristal durumda daha iyi performans sergileyen malzemeler de bulunmaktadır. Ayrıca iyonik ve elektronik iletkenliği renklenme ve şeffaflaşma sürelerini olabildiğince düşürecek kadar yüksek olmalıdır. İyon depolayıcı tabaka (ISL), iyonların depolandığı tabakadır. Bu tabaka sayaç elektrot (CE) olarak da adlandırılmaktadır. CE, elektrokromik tabakanın renklenmesi (katodik renklenme durumunda) istendiğinde depoladığı iyonları elektrokromik tabakaya iletebilmesi için elektrokromik tabaka ile benzer iyon depolama kapasitesine sahip ve kararlı olmalıdır. CE, indirgenmiş ve yükseltgenmiş düzeylerinde geçirgenliğini koruyor ise pasif sayaç elektrot olarak adlandırılmaktadır. Diğer yandan bu tabaka aynı zamanda diğer elektrokromik tabakadan farklı tür elektrokromik (katodik veya anodik) özellik gösteren bir tabaka olarak da seçilebilmektedir. Bu durumda tabakalardan birinin iyon alırken, diğerinin iyon verirken renklenmesi sağlanarak, renklenme miktarı

arttırılabilmektedir. İyon iletken tabaka, iyonların kolay ve rahatça hareket edebilecekleri özelliklere sahip olmalıdır. Aygıtın renklenme ve şeffaflaşma hızı iyonların elektrokromik tabakaya ne hızla girip çıktıklarına bağlıdır. Bu nedenle iyon iletkenliği olabildiğince yüksek, elektron iletkenliği düşük olmalıdır. Bu tabaka jel, bulk veya film halinde olabilirken deneysel çalışmalarda sıvı elektrolitler kullanılmaktadır. Genellikle iyon iletken tabaka olarak organik polimer elektrolitler, organik polielektrolitler ve inorganik elektrolitler kullanılmaktadır.

Çizelge D.1.1 İnorganik elektrokromik oksitler, renklenme türleri.

| Oksit | Tür | Reaksiyon | Yapı |
|--------------------------------|-----|---|----------------|
| TiO ₂ | K | TiO ₂ (şeffaf)+x(Li ⁺ +e ⁻)↔Li _x TiO ₂ (gri) TiO ₂ (şeffaf)+x(H ⁺ +e ⁻)↔H _x TiO ₂ (mavi) | F |
| V ₂ O ₅ | K/A | V ₂ O ₅ (sarı-turuncu)+x(M ⁺ +e ⁻)↔M _x V ₂ ^{IV,V} O ₅ (mavi, yeşil) | L ^a |
| Cr ₂ O ₃ | A | Cr ₂ O ₃ +x(Li ⁺ +e ⁻)↔Li _x Cr ₂ O ₃ | F |
| MnO ₂ | A | 2MnO ₂ (koyu kahve)+H ₂ O+e ⁻ ↔Mn ₂ O ₃ (soluk sarı)+2OH ⁻ | F |
| FeO ₂ | A | 2FeO(şeffaf)+H ₂ O↔Fe ₂ O ₃ (kahve)+2e ⁻ +2H ⁺ | F |
| CoO ₂ | A | LiCoO ₂ (soluk sarı)+x(M ⁺ +e ⁻)↔M _x LiCoO ₂ (koyu kahve) 3CoO(soluk yeşil)+2OH ⁻ ↔Co ₃ O ₄ (kahve)+2e ⁻ +H ₂ O | L |
| NiO ₂ | A | NiO _(1+y) (kahve siyah)+x(Li ⁺ +e ⁻)↔Li _x NiO _(1+y) (şeffaf) Ni(OH) ₂ +OH ⁻ ↔NiO·OH+e ⁻ +H ₂ O | L |
| Nb ₂ O ₅ | K | Nb ₂ O ₅ (şeffaf)+x(M ⁺ +e ⁻)↔M _x Nb ₂ O ₅ (mavi) | F |
| MoO ₃ | K | MoO ₃ (şeffaf)+x(H ⁺ +e ⁻)↔H _x MoO ₃ (koyu mavi) | F/L |
| RhO ₂ | A | Rh ₂ O ₃ (sarı)+2OH ⁻ ↔2RhO ₂ (koyu yeşil)+2e ⁻ +H ₂ O | F |
| Ta ₂ O ₅ | K | Ta ₂ O ₅ (şeffaf)+H ₂ O+e ⁻ ↔2TaO ₂ (soluk mavi)+2OH ⁻ | F |
| WO ₃ | K | WO ₃ (soluk sarı)+x(M ⁺ +e ⁻)↔M _x WO ₃ (koyu mavi) | F |
| IrO ₂ | A | Ir(OH) ₃ (şeffaf)↔IrO ₂ ·H ₂ O(mavi gri)+H ⁺ +e ⁻ | F |

Uygulamalarda en çok CPE, gliserin, PEO gibi organik polimer elektrolitler, PVSA, PVA, PMMA, PSSA gibi organik polielektrolitler, β-Alumina, Cr₂O₃, HUP, nasicon, Ta₂O₅ gibi inorganik elektrolitler kullanılmaktadır. Deneysel çalışmalar genellikle sıvı elektrolitler içerisinde gerçekleştirilse de pratikte bu tabaka aygıtın sağlamlığı ve ömrü açısından katı

bir tabaka olarak seçilmektedir. Şekil D.1.2’de görüldüğü gibi şeffaf iletken tabakalara gerilim uygulandığında bu tabakalar arasında düzgün bir elektrik alan oluşacak ve iyonlar elektrokromik tabakaların içine veya dışarısına doğru hareket edecektir. Elektronların yük dengeleyici hareketi elektrokromik malzeme içerisinde elektron yoğunluğunda bir değişime neden olacak ve bu da malzemenin optik özelliklerini etkileyecektir. Elektrokromik malzemelerin renklenmesi ile ilgili tek bir teori bulunmamaktadır. Elektrokromik filmin optik modülasyonun yavaş olmaması için iyon ve elektron iletkenliği yüksek olmalıdır. Elektrokromik malzemelerde iyon difüzyonunu sınırlandıran birçok mekanizma bulunmaktadır. Bunlardan biri elektrolit ile elektrokromik tabaka ara yüzeyinde yük girişini engelleyen bir bariyer oluşmasıdır. Diğeri ise iyonların tersinmez olarak tuzaklanmasıdır. Bu durumda her çevrimde olaya katılan iyon sayısı azalacaktır.

Elektrokromizmde Renklenme Modelleri

Tungsten oksit filmler: Optik özellikleri için teorik modeller

Elektrokromizmde teorik olarak renklenmeyi açıklamak için tungsten oksidin mikroyapıları üzerine modeller kurulmuştur. Buharlaştırma yöntemi ile üretilen düzensiz filmler için ilk olarak Deb [257] tarafından önerilen model elektrokromizmden sorumlu olduğunu söylediği, her birinin birer elektron tuzaklamış olduğu oksijenleri içeren, F-benzeri “renk merkezleri” modelidir. Oksijen çıkartması alternatif bir neden olarak Chang tarafından [483] ve benzer olarak Sunseri [484] anodik filmlerde yaptıkları çalışmalarda önerilmiştir. Optik modülasyon ile elektron/iyon birlikte giriş/çıkış olayları arasındaki bağlantının kurulması ve kabul edilmesi ilk olarak Faughnan tarafından [390] olmuştur. Teorik modelleme polaron soğurulması ve yakından ilintili bir konu olan bantlar arası yük transferi (IVCT) üzerine odaklanmıştır. Benzer yorumlar 1947’lerde bağımsız olarak Lusic tarafından da yapılmıştır. Kristal malzemelerde ise 1977’de Schirmer [392] yapılan çalışmalarla birlikte serbest elektron etkileri üzerine odaklanmıştır. Kristal malzeme, özellikle iyonların interkalasyonuna karşılık olarak elektronların saçılmalarına uğramasından kaynaklı, değişken elektron yoğunluğuna sahip bir tungsten bronz olarak düşünülebilmektedir. Optik özellikler şematik olarak Drude teorisi ile ve daha da detaylı olarak (iyonize safsızlıkların saçılmasına dayalı) Gerlach [393] teorisi ile anlaşılabilir. Gerçekte W oksit filmlerde var olan homojensizlikler ise etkin ortam teorisi (EMT) ile modellenilebilmektedir. Bunların yanı sıra W oksitlerde

elektrokromizmi açıklamak için Donnadiou [394, 395], $W_{5d_{2g}}$ ve O_{2p} yörüngelerinin kombinasyonunun π -anti bağlanması üzerine Hubbard ayrılmasını [485] öne sürmüştür. Bu ayrılma yerleşmiş bölgelerdeki elektronlar arası Coulomb itmeleri üzerine yorumlanmış ve soğurma bu iki bant arası elektronik geçişlere atfedilmiştir. Bu model elektrokromik soğurmanın, elektronik yoğunluğa (dolayısıyla iyon interkalasyon yoğunluğuna) bağlı olduğu belli bir enerjide gerçekleştiğini öne sürmüş olup deneysel verilerle tutarlı olmadığından kabul görülmemiştir.

Düzensiz filmlerde soğurma: Renk Merkezi Modeli

İyon interkale olmuş tungsten oksit filmlerin W atomlarının $6+$ ve $5+$ durumlarını içerdikleri bilinmektedir. W^{5+} durumlarının varlığı XPS deneylerinde W_{4f} çekirdek düzeylerinin spin-yörünge ayrılması ile doğrulanmıştır. W^{5+} miktarının H_xWO_3 filmlerdeki x ile orantılı olduğu gösterilmiştir. Daha doğrudan bir kanıt ise Kleperis [398, 397] tarafından EPR deneyleri ile elde edilmiştir. Giriş yapan elektronların, W alanlarında yerleştikleri ve elektrokromizmden sorumlu oldukları öne sürülmüştür. Renk merkezi kavramı, yerleşmiş durumlara bağlı soğurmayı, Smakula'nın denklemi " $N_s f_s = 0.87 \cdot 10^7 (n / (n^2 + 2)^2) a_p d \Omega_{1/2}$ " ile elektrokromik filmlerde soğurmanın karakteristiklerini sunarak anlamlı halde gelmiştir [487]. " N_s " cm^2 başına renk merkezi sayısı, " f_s " salınıcı (osilatör) kuvveti, " n " renklenmemiş malzemenin kırma indisi, " a_p " E_p (kristalin soğurma yaptığı en büyük enerji)'de soğurma katsayısı, " d " film kalınlığı ve " $\Omega_{1/2}$ " Gaussyen tipi soğurma bandının FWHM değeridir. W oksit filmler için yapılan deneyler f_s 'nin yaklaşık 0.1 [390] olduğunu göstermiştir. Alkali halidlerde F merkezi soğurması $f_s \approx 0.6$ [486], geçiş metal safsızlıkları içerisinde uyarılmış durum geçişleri normalde $10^{-4} < f_s < 10^{-2}$ aralığındadır. Dexter, Smakula'nın eşitliğinde çok sayıda yaklaşımlar ve belirsizlikler olduğunu öne sürmüş olsa da birçok çalışma W oksit filmlerde elektrokromik soğurma analizi için Smakula'nın denklemini kullanmıştır [488-490].

Düzensiz filmlerde soğurma: Küçük Polaronlar

Optik soğurma üzerine özel modeller küçük polaron etkilerine odaklanarak geliştirilmiştir. Küçük polaronlar, fazlalık elektronlar onları çevreleyen örgüyü polarize ettiklerinde oluşmaktadır. Böylece Mott, Emin ve diğerleri tarafından tartışıldığı gibi [491-496] bir örgü alanında dalga fonksiyonunun yerleşmesi söz konusu olmaktadır.

Komşu alanlara karşılık gelen bu dalga fonksiyonları arasındaki küçük bir çakışma, güçlü düzensizlikler de olduğunda, polaron oluşumuna olanak sağlamaktadır. Bu şartlar katılarda beklenmeyen durumlar değildir. Bu nedenle polaronlarla ilişki olan bu fiziksel fenomen nadir-gaz katılarında, moleküler kristallerde, çeşitli camlarda, alkali halidlerde ve özellikle geçiş metallerinin oksitlerinde tartışılmıştır [497-498]. Soğurma, i ve j olarak adlandırılan komşu W alanları arası; (" $W_i^{5+}+W_j^{6+}+\text{foton}\rightarrow W_i^{6+}+W_j^{5+}$ ") hoplama ile polaron transferi ile ilişkilendirilmektedir. Foton destekli hoplama boyunca çıkan fazla enerji fononlara verilmektedir. EXAFS (genişletilmiş X ışını soğurma ince yapı) dataları, düzensiz W oksit filmlerde elektron yerelleşmesi ile ilişkilendirilebilecek örgü polarizasyonuna doğrudan işaretler olduğunu göstermiştir. Başka bir deyişle deneysel veriler polaron oluşumuna güçlü destek vermiştir. Küçük polaronlardan kaynaklı optik soğurma, tek boyutlu örgü konfigürasyon koordinatı boyunca elektron-örgü sisteminin potansiyel enerjisi dikkate alınarak tartışılmıştır. Böyle bir diyagram, i ve j alanları boyunca geçen q eksenini boyunca enerjinin tanımlandığı parabol olarak verilmiştir [392]. Burada " U_p " örgüyü polarize ederek kazanılan enerji, " v " ise örgü alanları arası eş değersizlikten kaynaklı enerji yayılımını gösteren bir parametredir. Optik geçişler böyle bir diyagramda (Franck-Codon prensipi) dikey olarak ortaya çıkmakta olup, bir $4U_p$ enerjisine karşılık gelmektedir. Böyle iyi tanımlanmış iki sistem arası soğurma spektrumu detaylı olarak açıklanmıştır [498-500]. Teori, bir fonon enerjisi ile ayrılmış kuantum düzeyleri arası geçişleri hesaba katmaktadır. Bu geçişlerin göreceli şiddetleri, güçlü elektron-fonon etkileşimleri için, bir Gaussiyene yaklaşılabilen Poisson dağılımı ile yönetilmektedir [501]. Polaron soğurması spektrumu, " $\hbar\omega_0$ " tipik fonon enerjisi olmak üzere " $a_{pol}(\omega)\propto\omega^{-1}e^{-(\hbar\omega-v-4U_p)^2/8U_p\hbar\omega_0}$ " ile verilmektedir. Schirmer'den sonra H_2SO_4 içerisinde renklenmiş filmlerde soğurma için deneysel ve teorik çalışma arasındaki kıyaslama, SPT'ne göre yapılmıştır [392]. Teorik eğri, $\omega^2 a_{pol}(\omega)$ ile $U_p=0.275\text{eV}$, $\hbar\omega_0=0.098\text{eV}$ ve $v=0$ alınarak elde edilmiştir. Bu değer veya bu değerden yüksek polaron bağlanma enerjileri, diğer d-elektron sistemlerine [502, 503] ve WO_3 'teki LO fononlarının, fonon enerjilerine yakındır. Analiz içerisinde $v>0$ katılımı U_p ve $\hbar\omega_0$ 'de düşüşe neden olacaktır. $a_{pol}(\omega)$ yerine $\omega^2 a_{pol}(\omega)$ 'nin kullanılması elektronik geçiş dipol momentlerinin frekans bağımlılığının ihmal edilmesi için tercih edilmektedir. Bu kıyaslama eğrilerinden elde edilecek asıl yorum, E_p 'nin altındaki enerjiler için ölçülen

soğurmanın, SPT ile iyi bir şekilde temsil edilebilmiş olmasıdır. Daha yüksek enerjilerde veya E_p ve E_g arasındaki enerjilerde, bu teoriden öngörülen soğurma değerinden daha yüksek bir değer elde edilmektedir. Yüksek enerji destekli bir soğurmanın, SP modelinde geçerli olması gerekli olmasa da bu durum daha yüksek enerji durumları arasındaki optik geçişlere atfedilebilmektedir. Termal olarak modüle edilmiş soğurma spektrumları da daha detaylı bir şekilde SP soğurma modelinin test edilmesine olanak sağlamıştır. Referans çalışmada oda sıcaklığında 1.3Hz'de H^+ interkale edilen W oksit filmlerin termal modülasyon spektrumu verilmiştir [504]. Elde edilen veri, karakteristik bir desen üzerine oturmuş durumda olup $a_{pol}[(\Delta a_{pol})/\Delta\tau]$ ile a_{pol} hesaplamaları ile kıyaslanmıştır. Böylece ω^2 faktörü dahil edilmemiştir. Teorik eğrideki sapma detaylı bir şekilde tartışılmasa da bu iki data seti arasındaki uyum, SPT'nin E_p 'den düşük foton enerjileri için deneysel sonuçları açıklayabildiğini gösterdiğinden önemlidir. Sıcaklığa bağlı soğurma spektrumları ayrıca Li^+ interkale olmuş filmler için de verilmiştir [505]. Polaron etkileri ayrıca W oksit temelli bulk kristaller için de fiziksel fenomeni açıklamak için kullanılmıştır [506]. Farklı sıcaklıklarda ve farklı kristal kompozisyonlarında ortaya çıkan polaron dalga fonksiyonlarının farklı uzantıları, polaron çiftleşimleri (bipolaronlar) ile bu teori altındaki fizik oldukça karmaşıktır.

Düzensiz filmlerde soğurma: bantlar arası yük transferi

W oksit filmlerde elektrokromik soğurma için Faughnan [390] tarafından öne sürülen bir diğer model ise “bantlar arası yük transferi” teorisidir. Soğurmanın nedeni daha az spesifik olsa da teorinin fiziksel içeriği SPT'e benzerdir. IVCT, birçok geçiş metali bileşiklerinde optik soğurmadan sorumludur [507]. Soğurma üzerinde IVCT, Hush tarafından gözden geçirilmiş [508] ve Gabrusenoks [398] W oksit filmlere H^+ interkalasyonunu bu model ile birleştirmiştir. Bu çalışmalarda özel olarak, düzensiz sistemlerdeki güçlü elektron-fonon etkileşimleri içeren Bryksin bant içi soğurmasını çalışmışlardır [509]. Termal hoplama için aktivasyon enerjisi, W_{5dt2g} durumlarının bant genişliği ve Fermi enerjisi içerisindeki yeri için mantıklı değerler kullanıldığında, referans çalışmada görülebileceği gibi deneysel sonuçlarla mükemmel bir uyum içeren teorik eğriyi elde etmişlerdir. Bununla beraber yapılan fit, çeşitli parametreler içermekte olup henüz SPT ve IVCT arasında anlamlı bir öngörü ayrımı bulunamamıştır.

Kristalin Filmlerde Transmittans ve Reflektans: Drude Teorisi

Kristal W oksit filmlere iyon interkalasyonu IR bölgede yüksek reflektansa yol açabilmektedir. Bu fenomen, elektronların yüksek derecede düzensiz W oksit filmlerde olduğu gibi yerleşmiş durumlara girişi yerine, kristal yapıdaki yayılmış durumlara girişinden ortaya çıkmaktadır. “ ω_{pl} ” plazma frekansı olarak bilinen belli bir frekansın altında elektronlar titreşen elektromanyetik alanı takip edebildiklerinden perdeleme baş göstermekte ve böylece reflektans ortaya çıkmaktadır. Serbest elektronların etkisi için en basit model Drude teorisidir [513]. Bu teori, sabit bir relaksasyon frekansı “ γ ” veya alternatif olarak sabit bir ortalama serbest yol ile karakterize olan bir doğada serbest elektronların saçılmalarına maruz kaldıklarını hesaba katmaktadır. Kompleks dielektrik fonksiyonu, “ ϵ^* ” yüksek enerjilere ekstrapole edilen dielektrik sabiti olmak üzere, “ $\epsilon_1^{Drude}(\omega)=\epsilon^*[\omega_N^2/(\omega^2+\gamma^2)]$ ” ve “ $\epsilon_2^{Drude}(\omega)=(\gamma/\omega)[\omega_N^2/(\omega^2+\gamma^2)]$ ” olarak yazılabilmektedir. “ ω_N ” serbest elektron yoğunluğu “ n_e ” ve etkin IB kütlesi “ m_c^* ” ile ilişkili olup bazen perdelenmemiş plazma frekansı olarak tanımlanmaktadır. “ e ” elektronik yük, “ ϵ_0 ” serbest uzayın geçirgenliği olmak üzere “ $\omega_N^2=n_e e^2/\epsilon_0 m_c^*$ ” dir. $\epsilon_{Drude}=0$ frekans ω_N ile “ $\omega_{pl}^2=(\omega_N^2/\epsilon^*)\gamma^2$ ” bağlantılı olan ω_{pl} 'i vermektedir. Referans çalışmada, 0.2 μ m kalınlıklı, optik özellikleri Drude teorisi ile tanımlanmış ϵ^* , $\hbar\omega_N$ ve $\hbar\gamma$ değerleri ile gösterilmiş, hipotetik bir malzemenin için spektral transmittans ve reflektans verilmiştir [512]. IR reflektans yüksek ve iyon interkale olmuş kristal W oksit filmlerin deneysel sonuçlarına benzerlik göstermektedir. “ $\hbar\omega_N$ ” yükselirken reflektans başlangıcı daha kısa dalga boylarına kaymıştır. Bununla beraber düşük ve yüksek reflektans arasındaki değişim “ $\hbar\gamma$ ” azaldıkça keskinleşmektedir. Ölçülen reflektans eğrileri birçok kez Drude teorisinin öngörülleri ile kıyaslanmıştır. Bulk kristallere göre [510] gibi $\epsilon^*=4$, $\hbar\omega_N$ ve $\hbar\gamma$ için uygun değerler alındığında [512] datanın yeniden üretilebildiği gösterilmiştir. Özellikle $x=0.94$ ve $x=1.4$ için sırasıyla; $\hbar\omega_N=4.19\text{eV}$, $\hbar\gamma=0.41\text{eV}$ ve $\hbar\omega_N=4.51\text{eV}$, $\hbar\gamma=0.15\text{eV}$ olarak bulunmuştur. Bu relaksasyon enerjileri Na_xWO_3 kristalleri için [514] tutarlı bulunmuştur. Genel olarak $\epsilon^*=4$ ve $\hbar\omega_N<4\text{eV}$ alınmasının deney ve teori arasında iyi bir örtüşme sağladığı ve saçılma merkezlerinin yoğunluğunun bir ölçüsü olan $\hbar\gamma$ 'nin yaklaşık 2eV [515] ve 1eV [516] olduğu bulunmuştur. Son olarak Goldner [510, 511] $\hbar\gamma$ ve $\hbar\omega_N$ için bu ikisinin uyumlu olduğu gösteren detaylı bir çalışma rapor etmiştir. $\hbar\gamma$ 'nin artan $\hbar\omega_N$ ile düşerek 0.4eV kadar düşük bir değere ulaştığı

görülmektedir. Dahası relaksasyon enerjilerinin bulk kristaller için filmlere kıyasla daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu da filmlerin uygun ideal şartlarda üretildiğinde daha yüksek derecede elektrokromik reflektans modülasyonu sergileyebileceğine işaret etmektedir.

Kristal filmlerin transmitans ve reflektansı: iyonize safsızlık saçılması ile aşırı katkılanmış yarıiletkenler için teori

Drude teorisi deneysel datanın parametizasyonu için basit ve uygun bir teori olsa da serbest elektronların basit saçılma mekanizmaları için gerçek bir öngörü sağlamamaktadır. Optik özelliklerin daha kantitatif bir şekilde tanımlanabilmesi için dinamik bir öz direnç " $\rho = \rho_1 + i\rho_2$ " öne sürülmüştür. " $\epsilon(\text{WO}_3)$ " interkale olmuş iyon veya elektron içermeyen, W oksit konak kristal olmak üzere dielektrik fonksiyonu " $\epsilon = \epsilon(\text{WO}_3) + i/(\epsilon_0 \omega \rho)$ " şeklinde yazılabilmektedir. " ρ_1^{Drude} " saçılma etkisinin tamamını içeren ve " ρ_2^{Drude} " serbest elektronların eylemsizliğinin sonucu olarak saçılmalardan bağımsız olan parametreler olmak üzere Drude teorisi; " $\rho_1^{\text{Drude}} = \gamma / (\epsilon_0 \omega_N^2)$ " ve " $\rho_2^{\text{Drude}} = -\omega / (\epsilon_0 \omega_N^2)$ " şeklinde yeniden düzenlenebilir. Serbest elektronlar için en azından prensip olarak, optik özellikleri etkileyebilecek birçok saçılma mekanizması bulunmaktadır. Böylece, elektron-kusur saçılmaları (tane sınırları ve dış yüzeyler, nötral ve iyonize nokta kusurları, dislokasyonlar, çökeltiler, topaklanmalara karşı), elektron-örgü saçılmaları (yerel deformasyon potansiyellerine karşı) ve elektron-elektron saçılmaları ayrılabilir. Elektron saçılması için genel bir yaklaşım Boltzmann transport eşitliğinin çözümleri ve Nag [517, 518] rapor ettiği tartışmalar ile yapılmıştır. İfadeler frekans-bağımlı durum için (genellikle kantitatif analizler için yeterince doğru/kesin olmayan) verilmiştir. Bununla beraber, farklı bir yaklaşım pratik ve kullanışlı sonuçlar vermektedir. Bu yaklaşım Joule ısı ve enerji kaybı eşdeğerliği [519] üzerinde yatmakta olup Gerlach tarafından tartışılmıştır. Bu teoride formal olarak Drude teorisindeki " γ " ile " $\gamma_1(\omega) + i\gamma_2(\omega)$ " değiştirilmektedir. Bu durumda ρ_1 hala elektron saçılmaları ile doğrudan ilişki olup deneysel ve teorik verinin arasındaki karşılaştırma kullanılan modelin geçerliliğinin test edilmesine olanak sağlamaktadır. Kıyaslama; " s " saçılma mekanizmalarına bağlı olarak farklı değerler almak üzere, " $\rho_1 \propto \omega^s$ " kuvvet yasasını sağladığında, $\hbar\omega_p < \hbar\omega < E_g$ enerji aralığında doğru sonuçlar vermektedir. Her biri kesin saçılma modelleri ile sunulmuş olan çeşitli saçılma mekanizmaları için kabul edilebilir "üstler" Gerlach'ın çalışmasında

özetlenmiştir. Bu çalışmada özetlenen durumlar, sırasıyla saçılma mekanizması, saçılma modeli ve s olmak üzere; “iyonize safsızlıklar: Coulomb potansiyeli: $-3/2$ ”, “dislokasyonlar: yüklenmiş monopol (dipol) hattı: $-2(-1)$ ”, “nötral kusurlar(kısa erimli): δ potansiyeli: $1/2$ ”, “akustik fononlar: deformasyon potansiyeli çiftlenmesi (piezoelektrik çiftlenmesi): $1/2(-1/2)$ ” ve “optik fononlar: polar çiftlenme: $-1/2$ ” olarak verilebilmektedir. Yukarıda verilen çoğu saçılma mekanizması, iyi kristalleşmiş W oksit filmler için düşük bir öneme sahip olup, elektronlar ile birlikte interkale olan iyonların rolü ihmal edilememektedir. Bu iyonize safsızlıkların hesaba katılması $s=-3/2$ olmasını sağlamaktadır. Sadece iyonların rolü düşünüldüğünde, kristal elektrokromik W oksit için sınırlandırıcı performansın belirlenebilmesi beklenmektedir. İyonize safsızlıklardan saçılmadan kaynaklı dinamik özdirenç [393], “Z” iyonların yükü, “ n_i ” yoğunlukları ve “ ϵ^{eg} ” serbest elektronların dielektrik fonksiyonu olmak üzere (iyonların perdelenmesini de hesaba katarak): “ $\rho(\omega)=i(Z^2n_i/(6\pi^2\epsilon_0n_e^2\omega))\int_0^\infty k^2dk((1/\epsilon^{eg}(k,\omega))-((1/\epsilon^{eg}(k,0))-i(\omega/(\epsilon_0\omega_p^2)))$ ”, yazılabilmektedir. H^+ , Li^+ ve benzeri iyonların interkalasyonu için $Z=1$ olarak alınmaktadır. Dahası, en azından bir yaklaşım olarak, iyonların yoğunluğunun elektronların yoğunluğuna eşit olması “ $n_i=n_e$ ” koşulunun kullanılması uygundur. Teorinin kalan kısmı ϵ^{eg} ile ilgili olmakla beraber, rastgele faz yaklaşımı (RPA) kullanılabilir. Elektron saçılma süreçleri durumu için, dielektrik fonksiyonunun uzun kısmı uygun olup yoz elektron gazı için küçük söndürme sınırı içerisindedir.

$$\epsilon^{eg}(k,\omega)=\epsilon_\infty+(3\omega_N^2/k^2v_F^2)(F_1+iF_2),$$

$$F_1=1/2+1/8z[1-(z-u)^2]\ln|(z-u+1)/(z-u-1)|+1/8z[1-(z+u)^2]\ln|(z+u+1)/(z+u-1)|,$$

$$F_2=(\pi/2)u; z+u<1, F_2=(\pi/8z)[1-(z-u)^2]; |z-u|<1<z+u, F_2=0; |z-u|>1,$$

$$z=k/2k_F, u=|\omega|/kv_F, v_F=\hbar k_F/m_c^*, k_F=(3\pi^2n_e)^{1/3}$$

RPA'nın, iyon interkale edilmiş kristalin W oksit için olduğu gibi, aşırı katkılı yarıiletkenler için çok iyi sonuçlar verdiği bilinmektedir [520]. Bununla beraber teori, elektron gazı içindeki değişimi ve korelasyonunun etkisini hesaba katmadığından tam olarak doğru değildir. Bu etkiler yapılan bazı çalışmalarda daha kolay olarak hesaba katılmış [521, 522] fakat kristalin W oksidin detaylı karakterizasyonunun eksikliği, eldeki teorilerin kanıtlanması için henüz yeterli bulunmamıştır. Yukarıda verilmiş olan denklemler, $\epsilon(WO_3)$ ve m_c^* 'nin özelleştirilmesi şartı ile kristal W oksit filmlerin sınırlı optik özelliklerinin hesaplanmasına olanak sağlamaktadır. Yapılan bazı çalışmalardaki [524,

525] kırma indisi değerlerinden yola çıkılarak " $\epsilon(\text{WO}_3)=4.8$ " olarak alınabilir. Bu durum m_c^* ile ilgili olandan daha az net olmakla beraber, Dickens [529], Owen [514] tarafından, Na_xWO_3 'in optik özellikleri için yapılan analizler "m" serbest elektron kütlesi olmak üzere $x<0.5$ için $m_c^*=0.5m$ vermiştir. Svensson ve Granqvist [407] tarafından yeniden üretilen " n_e " bir parametre olarak spektral reflektansı göstermektedir. Sonuçlar, 1.53 kırma indisine sahip cam taşıyıcı üzerindeki tabaka için $0.2\mu\text{m}$ kalınlığa kadar uygun kalmaktadır. n_e , 10^{21} 'den 10^{22}cm^{-3} 'e yükseldiğinde, güçlü reflektans başlangıcı daha küçük dalgaboylarına kayma göstermiş ve geçiş şiddetli olarak daha keskin hale gelmiştir. Datanın, Drude teorisinden üretilen data ile temel benzerliği belirlenmiştir. Fakat Drude teorisinde sadece elektronların saçılmasının (serbest bir parametre ile) sunulduğu ve buradaki hesaplamaların kantitatif olarak elektrokromik malzeme içerisinde kaçınılmaz olan iyonları da hesaba kattığı unutulmamalıdır. İntegre solar (sol) ve lüminöz (lum) özellikler, spektral optik datadan doğrudan elde edilebilmektedir. Uygun miktarlar ise optik datanın uygun solar spektrum ve fotopik görüş için lüminöz verim ile birlikte ağırlık verilmesiyle elde edilmektedir. Referans çalışmada, $0.05<d<0.5\mu\text{m}$ kalınlıklı ve $10^{20}\leq n_e\leq 10^{22}\text{cm}^{-3}$ 'e sahip WO_3 filmler için R_{sol} , R_{lum} , T_{sol} ve T_{lum} değerlerini verilmiştir [407]. $n_e<10^{21}\text{cm}^{-3}$ 'de optik özellikler neredeyse tamamen film sınırlarındaki reflektans ile temsil edilmektedir. Reflektans, %20lere kadar yüksek (yüksek kırma indisine sahip katkısız WO_3 filmlerin karakteristiği olarak) bulunmuştur. $n_e>10^{21}\text{cm}^{-3}$ 'de, kaymış olan plazma frekansı ve film kalınlığı ile uyumlu bir davranış sergileyerek, R_{sol} yükselmekte ve T_{sol} monoton olarak düşmektedir. R_{lum} ve T_{lum} , değerleri de kalitatif olarak benzer davranış göstermektedir. Bununla beraber, $n_e\approx 6\cdot 10^{21}\text{cm}^{-3}$ değerleri için R_{lum} %5'e kadar düşük değerlere ulaşabilirken, T_{lum} buna eşlik eden ($0.4<\lambda<0.7\mu\text{m}$ aralığındaki yıkıcı girişimden kaynaklanan) zayıf bir maksimum sergilemektedir. $n_e>10^{21}\text{cm}^{-3}$ 'değerleri için, plazma soğurmasının önemli olduğuna işaret eden bir durum olarak, "R+T"nin 1'den küçük olduğu belirlenmiştir. Örnek olarak $0.2\mu\text{m}$ kalınlıklı, elektron yoğunluğu $5\cdot 10^{21}\text{cm}^{-3}$ kadar düşük olan W oksit temelli filmler ele alındığında optik performansın %82'lik bir solar enerji geçirgenliğinden %35'lik bir değere değiştiği görülmektedir. İkinci durum %63'lük lüminöz geçirgenlik ve %5 lüminöz reflektansa karşılık gelmektedir. Bu özellikler, oldukça yüksek bir enerji değişimine karşılık gelmekte olup, optimize edildiğinde akıllı camlarda elektrokromik tabaka olarak kullanılabilir umut verici bir malzeme

olduğunu göstermektedir. W oksit filmlerin deneysel reflektans dataları farklı saçılma mekanizmaları gözönüne alınarak Schirmer [254] tarafından 1977'de tartışılmıştır. Ardından, Goldner [526] H_xWO_3 filmlerde $\hbar\omega < E_g$ için dinamik özdirencin, $\rho_1 \propto \omega^{-2}$ bağıntısını elde etmiş ve dislokasyonların saçılma merkezleri olarak baskın olduklarını tartışmışlardır. Bu tartışma, deneysel belirsizliklerle beraber elektron gazının perdelenmesi ve değişimi hesaba katıldığında, bastırılabilir olup, bunun yanı sıra iyonize safsızlıklardan saçılma için eşit miktarda iyi (fiziksel açıdan tercih edilebilir) bir açıklama verebilmektedir. İkincisi Hamberg ve Granqvist tarafından [337] rapor edilmiştir.

Efektif ortam teorileri: Granüler filmlerin optik özellikleri

W oksit filmler homojen değildir böylece güçlü bir şekilde düzensiz yapıda olup topaklanma tipi (cluster) malzeme özelliği sergilemektedirler. Ayrıca bu topaklanmış yapılardan daha geniş bir skalanın üzerin kolon tipi yapı sergilediği de söylenebilir. Kristal filmlerde ise tane sınırları, makaslama düzlemleri ve diğer kusurlar göz ardı edilemez durumdadır. W oksit filmlerin tanecikli (granüler) doğasının optik özellikleri üzerine etkisi çok nadir düşünülmüştür. Bununla beraber Nagai'nin [527] Li interkale olmuş W oksit filmleri yalıtkan WO_3 ve metalik Li_xWO_3 ve Demiryont ile Schulz'un [528] herhangi bir iyon girişi olmamış (bakir) filmlerin $WO_{2.5}$ ve WO_3 'ün karışımı olarak ele aldığı çalışmalar bulunmaktadır. Granüler filmlerin optik özellikleri etkin ortam teorisi (EMT) ile modellenabilmektedir. Bu teori homojensizlikler, tek bir dielektrik fonksiyonu ile tanımlanabilecek kadar geniş ve kuasi-statik limitlerin uygulanabileceği kadar küçük olduğunda geçerli olabilmektedir. Aşağıdaki analiz dielektrik fonksiyonları ϵ_A ve ϵ_B olup sırasıyla f_A ve f_B ($=1-f_A$) hacim fraksiyonlarına karşılık gelen A ve B bileşenlerinden oluşmuş iki fazlı malzemeyi ele almaktadır. Granüler "etkin" malzemenin dielektrik fonksiyonu " ϵ " ile simgelenmektedir. Tam bir EMT formülizasyonu için eldeki malzemenin granüler olarak tam bir yapısal karakterizasyonuna ihtiyaç duyulacağı açıktır. Bu nedenle EMT bize, hiçbir zaman tam gerçek sonuçlar veremeyip sadece yaklaşımlar sağlayabilmektedir. İki bileşenli malzemeler için detaylı bir tartışma Niklasson [530] tarafından verilmiştir. ϵ_A , ϵ_B , f_A ve f_B parametrelerinin bilindiği ve malzemenin izotropik olduğu varsayıldığında, Bergman-Milton sınırları olarak bilinen katı sınırlar, etkin dielektrik fonksiyonu için [531-533] yazılabilmektedir.

$\epsilon = (\epsilon_A \epsilon_B + 2\epsilon_h (f_A \epsilon_A + f_B \epsilon_B)) / (2\epsilon_B + f_A \epsilon_B + f_B \epsilon_A)$ ve “ ζ ” 0 ile 1 arasında değişmekte olup, sınırlar “ $\epsilon_h = \zeta \epsilon_A + (1-\zeta) \epsilon_B$ ” ve “ $\epsilon_h^{-1} = \zeta \epsilon_A^{-1} + (1-\zeta) \epsilon_B^{-1}$ ” ile elde edilmektedir. Sınırlar kompleks düzlemde iki dairesel yay oluşturmakta olup bunlar tarafından sarılan alan ϵ için izin verilebilen değerler sunmaktadır. “ ζ ” yapısal parametresi granüler malzeme için çift ve üç nokta korelasyon fonksiyonları ile ilişkili olup [534, 535], fraktal yapıda [536] olduğu gibi mikrotopoloji iyi tanımlandığında özelleştirilebilmektedir. Daha detaylı bir yapısal bilgi elde edebilmek için (daha yüksek mertebeden korelasyon fonksiyonları gibi) ϵ üzerinde daha dar sınırlar gibi bir hiyerarşi türetilmelidir [533, 534] ϵ 'i elde etmek için yukarıda çizilen şema teorik olarak ses getirirse de malzeme karakterizasyonundaki eksiklikten dolayı pratik olarak sınırlı durumdadır. ϵ 'i elde etmek için bir diğer yol mikroyapıları açık şekilde belirtmek ve bu hesapları ϵ için yapmaktır. Sadece düşünölen mikroyapılar için geçerli olsa da karşılık gelen EMTler granüler ince filmler için iyi yaklaşımlar vermektedir. Mikroyapıların, rastgele birim hücre (RUC) modelleri ile fiziğin dışına çıkmadan yeterince detaylı şekilde açıklanabileceği söylenebilir. Tipik olarak ön görölen durum iki ayrı yapıyı içermektedir [537] Ayrılmış tane sınırları RUC ile modellenmiş ve “A” olarak tanımlanan çekirdek olup “B” tarafından çevrelenmiş durumda kabul edilir ise çekirdek hacminin kabuk hacmine oranı $f (=f_A)$ 'e eşittir. Küme yapı, f olasılığına sahip “A” küresi ve $1-f$ olasılığına sahip “B” olarak modellenmektedir. RUCler etkin ortam içerisinde gömölmüş olup özellikleri belirlenmeyi beklemektedir. Gömölmüş RUClerin, etkin ortamın basit bir tanımlanması, sınırlı bir dalgaboyu aralığındaki radyasyonun kullanıldığı bir deney ile detekte edilmemelidir. Böylece RUClerin sönümü, küreler ile yer değiştirdiğinden “ ϵ ” olmalıdır. Bu ölçüt soğuran ortam için optiksel teoremlerde kullanılabilmesi için yararlı hale getirmektedir.

$C_{ext} = 4\pi \text{Re}[S(0)/k^2]$, $k = 2\pi\epsilon^{-1/2}/\lambda$, “ C_{ext} ” onu çevreleyen malzemeye kıyasla RUC'nin sönüm katsayısı ve “ $S(0)$ ” ileri yöndeki saçılma genliğidir. $C_{ext} = 0$ durumu $S(0) = 0$ 'ı sağlamakta olup etkin ortamın temel özelliğini ifade etmektedir. Benzer şart başka çalışmalarda da verilmiştir [538, 539]. Klasik saçılma yaklaşıımının gücü ϵ 'nin, Lorenz-Mie teorisi tarafından küreler için bilinen $S(0)$ 'ın içinde yatmasıdır [540, 541]. $S(0)$ için ifadeler bir boyut parametresi içinde kuvvet serisi olarak yazılabilir ve başlatıcı terimi sıfır olarak almak ϵ için net formöller vermektedir. Kaplanmış RUC küreleri için, ayrılmış-tane yapısı uygulanabilir olup, ($\epsilon = \epsilon^{MG}$) elde edilebilmektedir.

“ $f(\epsilon_A - \epsilon^{Br}) / (\epsilon_A + 2\epsilon^{Br}) + (1-f)(\epsilon_B - \epsilon^{Br}) / (\epsilon_B + 2\epsilon^{Br}) = 0$ ” bu eşitlik Bruggeman EMT teorisi için kurucu bir ifadedir [498]. $A \leftrightarrow B$ dönüşümleri altında değişmez kalıp, RUC argümanları bazı EMTlerini türetmek için ilerletilebilir (karşılık gelen ϵ değerleri Bergman-Milton sınırlarının içindedir) [537, 542]. Bruggeman EMT, Nagai tarafından iyon interkale olmuş WO_3 filmlerin, metalik $LiWO_3$ ile yalıtkan WO_3 'den oluşan kompozit granüler bir yapı olduğu kabul edilerek, optik özelliklerini açıklamak için kullanılmıştır [527]. Dolu ve açık çemberler gibi düşünülen W oksidin buharlaştırılması ile üretilen iki ayrı örneğin, N_2 altında 1M $LiClO_4$ ile γ -butyrolactone ve %1 H_2O içerisinde lithasyonunda, optik sabitlerinin deneysel olarak belirlenmesini işaret etmektedir. Lithasyon sonucu oluşan malzeme Li_xWO_3 olarak tanımlanıp “x” içeri giren yük yoğunluğuna bağlı olarak belirlenmiştir. “n” yaklaşık olarak 2 ve “k”nın yaklaşık $1.3\mu m$ 'de pik yaptığı görülmekte olup daha önce rapor edilen sonuçlarla uyumludur. Drude teorisinden verilen “ ϵ_A ” ve $\epsilon_B=4$ ile “ $f(\epsilon_A - \epsilon^{Br}) / (\epsilon_A + 2\epsilon^{Br}) + (1-f)(\epsilon_B - \epsilon^{Br}) / (\epsilon_B + 2\epsilon^{Br}) = 0$ ” ifadesi kullanılarak teorik data elde edilmiştir. Daha önce yazılan eşitliklerden, $\epsilon^*=4.14$, $\hbar\omega_N=5eV$ ve $\hbar\gamma=1eV$ değerleri teorik eğrileri türetmek için kullanılmıştır. Teori ve deney arasındaki uyum daha da iyi olsa da bu fit için öneriler açık değil ve EMT'nin altında yatan granüler modelin fiziksel önemi net değildir. Son zamanlarda, Davazoglou ve Donnadiou [523], Bruggeman EMT'i, $400^\circ C$ 'de taşıyıcılar üzerine büyütülerek devamında 500 ve $600^\circ C$ 'de tavllanmış W oksit filmlerin, dispersiyon parametrelerinin hesaplanması için kullanılmıştır. Model film içerisinde kristal, amorf ve boşluklar olmak üzere üç farklı fazın bulunduğunu varsaymıştır. Teori ve deneysel data iyi olabilse de modelin karmaşıklığı teorik fitin tekilliği hakkında bazı ikilemler oluşmasına olanak vermektedir.

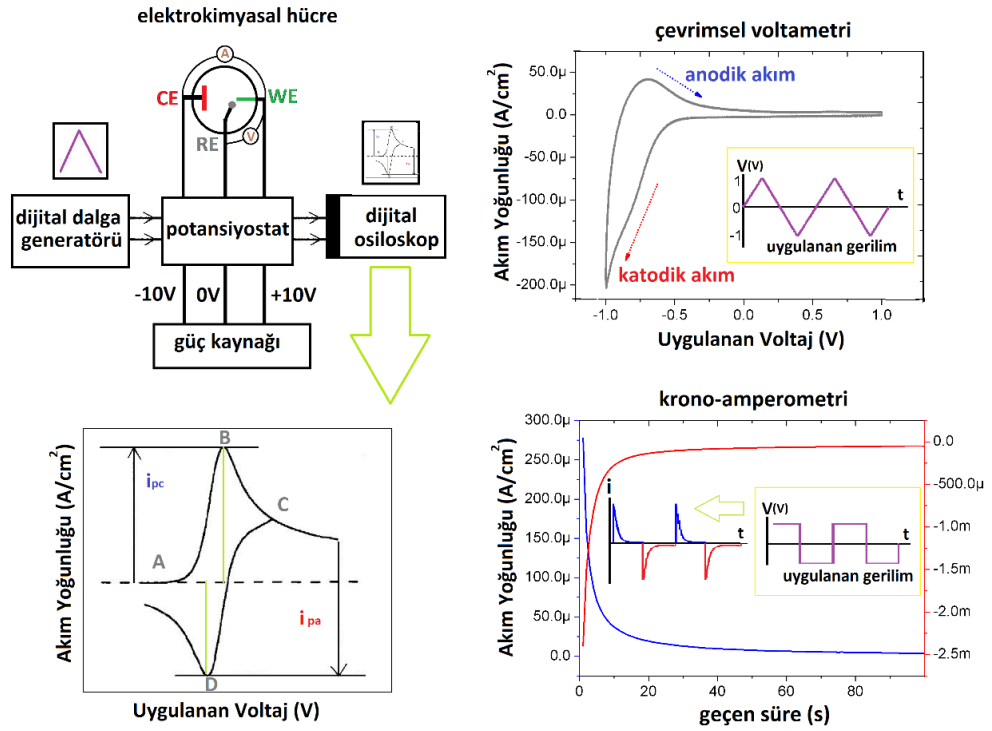
D-2 Çevrimsel Voltametri ve Kronoamperometri

Elektrokromik aygıtın renklenme şiddeti, kararlılığı ve dayanıklılığı yani yaşam süresinin test edilmesi çok önemlidir. Aygıtta gerilim uygulayıp aygıtı renklendirmek ve ardından da ters yönde gerilim uygulayarak aygıtı tekrar şeffaf (veya başlangıçtaki) hale geçirmeyi içeren akım-zaman deneyleri kronoamperometri (CA) olarak adlandırılmaktadır. Çevrimsel voltametri (ÇV) ise gerilimin belli bir ilk değerden başlatılarak düzgün bir artış ile belli bir üst limite kadar arttırıldığı ve bu üst limite ulaşıldığında tarama yönü tersine döndürülerek, ilk değere geri gitmek yoluyla elde edilen akım-gerilim deneylerini içermektedir. Bu genellikle artı ve eksi voltaj değerleri arasında elde edilen akım-gerilim

eğrileri “çevrim” bu deneyler de “çevrimsel voltametri” olarak adlandırılmaktadır. Bu deneylerde uygulanan voltaj üçgen dalga şeklinde uygulanmaktadır. Çevrimsel voltametri eğrileri, her malzeme için kendine özgü olduğundan üretilen maddenin karakterizasyonu için de kullanılabilir. Diğer yandan elektrokromik aygıtın/filmin binlerce çevrimden sonra bile veriminin değişmemesi, kararlılığını, sağlamlığını ve iyi bir elektrokromik malzeme olduğunun göstergesidir. Filmlerin renklenmesi, film içerisine giren/çıkan yük miktarı ile ilişkili olduğundan elektrokromik filmlere giren/çıkan yük miktarının hesaplanması da önemlidir. Elektrokromik aygıtın etkinliğinin test edildiği deneylerde uygulanan gerilime bağlı olarak elektroda sokulan iyon veya elektron sayısı o elektrot üzerinde meydana gelen reaksiyon sayısını, böylece renklenme şiddeti belirlemektedir.

Üç Elektrot Yöntemi: Elektrokromik film basit bir kaplamadan çok bir aygıt gibi düşünülebilir. Elektrokromik film, uygun bir elektrolit ve yük dengeleyici CE bir ECD gibi düşünülebilir. Pratikte aygıt oluşturulmadan önce elektrokromik tabaka ve iyon depolayıcı tabakaların etkinliğini test etmek için “üç elektrot yöntemi” kullanılmaktadır. Bu elektrokimyasal deneylerde bir elektrot üzerinde oluşan süreçler bu elektrota bir potansiyel uygulandığında akımdaki değişim ile izlenerek, akım elektroda uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak kaydedilmektedir. Çevrimsel voltametri bir elektrot üzerinde gerçekleşen olaylar, elektron transfer süreçlerinin gerçekleştiği elektrota (aslında o elektrot ile sayaç elektrot arasına) düzgün olarak değişen bir potansiyel uygulandığında, akım değişimi ile izlenmektedir. Akım, elektrota uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak kaydedilmektedir. Potansiyel ise “ $v=dE/dt$ ” tarama hızı ile düzgün olarak değiştirilmektedir. Burada elektrokimyasal değişimlerin gerçekleştiği elektrot (elektrokromik deneylerde filmin kendisi olup daha kolay polarize olmasını sağlamak için boyutları küçük tutulmaya çalışılmaktadır) çalışan elektrot olarak adlandırılmaktadır. WE’deki potansiyelin bilinmesi için WE ile üçüncü bir referans elektrot arasındaki potansiyel farkı “E” bilinmelidir. Bu nedenle tarama hızları bazen bu RE’a göre verilmektedir. Hiçbir akımın geçmediği denge durumunda WE ile RE arasındaki voltaj voltmetre ile ölçülerek, potansiyel “Nerst denklemi ($O+ne^{-}\leftrightarrow R$; O ve R redoks çifti olmak üzere $E_{O,R}=E_{O,R}^{\circ}+ (RT/nF)\{\ln([O]/[R])\}$ ”ne göre, var olan elektroaktif türlerin dışarıdan değişen konsantrasyonlarının fonksiyonu olarak kaydedilmektedir. Tersine (ters yönde)

voltametri süresince elektrotlar üzerindeki bileşikler, elektrolit-WE ara yüzeyindeki yüklerin geçitiyle pertürbe olmaktadır. Akım RE boyunca geçerse, elektrot bileşimi değişecek ve RE üzerindeki elektrot potansiyeli bundan etkilenerek yanlış sonuçlar verecektir. Ek olarak akımın kendisi de elektrotun potansiyelini kaydıracaktır. Başka bir deyişle hem çözeltinin direncinden kaynaklanan gerilim düşmesi olacak hem de üzerinden akım geçen bir elektrotun gerilimini sabit tutmak zor olacaktır. Doğru analiz yapılabilmesi için üçüncü bir "sayaç elektrot (CE)" kullanılmalıdır. Üçüncü elektrot sadece akımın WE üzerine akması için gerekli olduğundan bu elektrotun bileşimi ve özellikleri voltametrik hücrenin çalışmasından bağımsızdır (bu nedenle bazı deneylerde CE hücrenin dışında farklı bir elektrolitin içerisinde de bulunabilmektedir). Elektrot reaksiyonlarının bir kısmı (oksidasyon WE'da oluyor ise redüksiyon CE'da veya tam tersi) CE üzerinde gerçekleşse de bu elektrot üzerindeki potansiyel izlenmemektedir. Şekil D.3.1'de üç elektrot sistemi ve bu elektrotlar arası bağlantılar verilmiştir. WE-CE çifti arasındaki potansiyelin kontrolü bir potansiyostat ile sağlanmaktadır. Bu aygıt (duyarlı yüksek empedans geri-besleme döngüsü kullanarak) WE-CE arası potansiyel farkını sürdürmek için potansiyeli ayarlamaktadır. Potansiyel ise bir fonksiyon jeneratörü yardımı ile önceden programlanmış şekilde değişmektedir. Potansiyostat, istenilen potansiyele ulaşmak için akımı WE'a doğru zorlamaktadır. WE güç kaynağının negatif ucuna bağlanmış ise negatif, pozitif ucuna bağlanmış ise pozitif gerilim uygulanıyor demektir. Avrupa sisteminde, katodik akımlar negatif işaretli, anodik akımlar pozitif işaretli alınmaktadır (Amerikan sistemde ise tam tersi). Voltametrik deneylerde, elektrot reaksiyonları tarafından fakirleşmiş olan elektroaktif türler, elektron transfer reaksiyonundan önce, solüsyonun hacminden difüzyon yolu ile tekrar geri getirildiklerinden, dinamik elektrokimyasal süreçlerde Fick yasaları geçerlidir. Ürün eğer çözüdür ise elektron transfer reaksiyonu tamamlandıktan sonra hacime (bulka) difüzyon ile geri dönmektedir. Elektrot yüzeyindeki malzemenin akısı, ÇV eğrisinin (çevrimsel voltamograf) şeklini belirlemektedir. Burada bizi ilgilendiren tek denklem pik akımının verildiği "Randles-Sevcik" denklemi " $i_p=0.4463[nF(RT)^{1/2}](D_i)^{1/2}v^{1/2}c_i$ " dir. Burada "n" olaya katılan elektronun mol sayısı, "R" gaz sabiri, "F" Faraday sabiti, "A" elektrot alanı, "D_i" difüzyon katsayısı ve "c_i" ise elektroaktif türlerin hacim (elektrolitin molaritesine bağlı) konsantrasyonudur.



Şekil D.2.1 Üç elektrot sisteminde elektrokimyasal hücre, çevrimsel voltametri ve kronoamperometri grafikleri.

Bu denklem tersinir tüm sistemlere uygulanabilir durumdadır. Böylece voltametri eğrisindeki pik i_p , elektroaktif türlerin konsantrasyonu ve tarama hızının karekökü ile orantılı olacaktır. Eğrinin şekli difüzyon ile ilişkili uygun eşitlikler ile yönetilmektedir. Çevrimsel voltametri de WE'un potansiyeli bir ilk değerden başlamakta ve belli bir limit değere kadar artarak, o değere ulaştıktan sonra yönü değiştirilerek tekrar ilk değere geri getirilmektedir. Şekil 3.10'da görüldüğü gibi akımın potansiyele karşı kaydedildiği ÇV eğrisinde anodik ve katodik elektron transfer süreçlerinin gerçekleştiği pik potansiyelleri sırasıyla E_{pa} (V_a) ve E_{pc} (V_k) olarak isimlendirilmiştir. Bu pik konumları arası $58/n$ mV olup tersinir süreçler için sabittir. Bir elektrottaki elektron transfer hızı bu elektrotta uygulanan elektrot potansiyeli gradyentinin bir fonksiyonu olup Butler-Volmer eşitliğini izlemektedir ($i = nFAk_f c_R (e^{-\alpha n f \phi \eta}) - nFAk_b c_O (e^{\alpha n f \phi \eta})$). Burada, " $\phi = F/RT$ ", " c_o " ve " c_R " sırasıyla, elektroaktif (başlangıç) türlerin oksitlenmiş ve redüklenmiş formu, " α " transfer katsayısı (f :ileri, b :geri reaksiyonu simgelemektedir) olup, kendisi elektron transferine enerji bariyerinin simetrisinin bir ölçüsüdür. " $\eta = E - E_{oc}$ ", (E elektrotta uygulanan potansiyel, E_{oc} sıfır akımda elektrot potansiyeli) aşırı potansiyel (over-potential) olarak

tanımlanmaktadır. k_f ve k_b ise ileri ve geri süreçler için elektron transfer hız sabitleridir. Basitlik için $\alpha_b=(1-\alpha_f)$ ve $c_o=c_R=c_o$ olarak düşünülebilir ki bu da $k_f=k_b=k_s$ olmasını sağlamaktadır. İleri ve geri elektrot reaksiyon hızları eşit olduğunda (dolayısıyla net akım sıfır olduğunda), η sıfır olacak, $(nFAk_s c)$ büyüklüğü standart değişim akımı “ i_o ” olarak tanımlanacak ve elektrottaki elektron transferinin bir ölçüsü olacaktır. Elektrokromik aygıtlarda kullanılan iletken tabaka genellikle ITO olup tipik olarak $0.3\mu\text{m}$ kalınlığında ve iletkenliği $8 \cdot 10^{-4} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ civarındadır. Dolayısıyla ITO'nun iletkenliği ve kalınlığı aygıtın yanıt hızını doğrudan etkileyecektir. İletken boyunca elektronların hızı (j akısı) ve karşılık olan i akımı, n yük taşıyıcılarının yoğunluğu, A iletkenin kesit alanı, v elektronik hız ve e elektronun yükü olmak üzere genel “ $i=nAve$ ” ve “ $j=nv$ ” eşitliklerinden belirlenmektedir. Bu nedenle düşük ECD yanıt hızlarının ITO'nun zayıf iletkenliği ile ilişkili olduğuna inanmak yanlış olmayacaktır. Elektron transfer reaksiyonu ortaya çıkmadan önce gerekli olan malzeme çözeltinin hacminden hareket etmeli ve elektrot yakınına yaklaşmalıdır. Bu hareket kütle transferi olup, göç, konveksiyon ve difüzyon olarak üç ayrı mekanizmadan ileri gelmektedir. Kütle transferi genellikle elektro aktif türlerin bir elektrotta akısı olarak tanımlanıp, Nerst-Planck eşitliği “ $j_i=\mu_i c_i (\partial\phi/\partial x) + c_i v_i - D_i (\partial c_i/\partial x)$ ” ile verilmektedir. “ μ_i ” türlerin iyonik mobilitesi, “ ϕ ” elektrik alanın şiddeti, “ v_i ” çözeltinin ortalama hızı (genelde sıfır), “ D_i ” difüzyon katsayısı ve “ c_i ” türlerin konsantrasyonu olmak üzere sırasıyla her bir terim göç, konveksiyon ve difüzyonu tanımlamaktadır. Elektrokromizm konu olduğunda deneyin doğası gereği konveksiyon ihmal edilmektedir. Göç; uygulanan elektrik alana yanıt olarak, anot negatif iyonlara etki ederken, katodun pozitif iyonlara etki etmesiyle çözelti veya katı boyunca iyonların hareketi olarak tanımlanabilir. Sıvı elektrolitler için reaktif olmayan fazlalık iyonik tuzlar içerdiklerinden, göç elektroaktif malzemenin transport sayısı yeterince küçük olduğundan ihmal edilebilir. Bununla beraber göç, katı polimer elektrolitler içerisinde veya katı-solüsyon elektrokromik tabakalar için elektroaktif türlerin transport sayısı önemli olduğundan, kütle transferinin önemli bir parçası olmaktadır. Herhangi bir kinetik çalışmada difüzyon katsayısı D , difüz eden türlerin kendiliğinden hareketini tanımlamaktadır. Difüzyon davranış Fick yasalarını sağlamaktadır. İlk yasaya göre; “ $(\partial c_i/\partial x)$ ” konsantrasyon gradyenti yani her birim uzunlukta türlerin konsantrasyon değişimi olmak üzere akı “ $j_i=-D_i(\partial c_i/\partial x)$ ” ile verilmektedir. Elektrokimyasal süreçlerde $(\partial c_i/\partial x)$, elektroaktif türler

elektrot çevresinde tükendiği, difüzyon geçerli konsantrasyon gradyenti ile uyarıldığı için yükselir (artar) durumda bulunmaktadır. İkinci Fick yasası ise difüzyonun zamana bağımlılığını, " $\partial c_i/\partial t = D_i(\partial^2 c_i/\partial x^2)$ " eşitliği ile tanımlamaktadır. Bu eşitlikteki gibi ikinci mertebeden diferansiyel denklemlerin integrasyonunun varlığı, difüzyon sistemlerinin modellenmesini zorlaştırmaktadır. Bununla beraber ikinci Fick yasası için güzel bir yaklaşık çözüm, " t " türelerinin " l " mesafesini aldığı süre olmak üzere " $l \approx (D_i t)^{1/2}$ " olarak verilmektedir. İyonik hareketin bir diğer işaretçisi de iyonik mobilite " μ ", D difüzyon katsayısı ile Nerst-Einstein bağıntısı " $D/\mu = k_B T/ze$ " ile ilişkilidir. Burada " k_B ", Boltzman sabitidir. Bir elektrottaki etkilenmiş potansiyel, sıfır akım veren bir değerden maksimum akım veren bir değere sürüldüğünde, elektrot-çözelti arayüzeyindeki tüm elektroaktif malzeme "anlık" olarak elektrokimyasal bir değişim gösterecektir. Çözeltinin hacminden elektroaktif malzeme, elektrottan çok uzak mesafelerden gelerek elektrota difüze edecektir. Elektrottaki akı böylece zamanla azalacaktır. "Cottrell" eşitliği, " $i = nFA(D/\pi t)^{1/2}$ " akım/zaman tepkisini vermektedir. Cottrell eşitliği çözelti-faz türlerinin difüzyon katsayılarının belirlenmesinde çok uygun bir yöntemdir. ÇV'de E_p 'ın ötesindeki akım bu eşitlikle tanımlanabilmektedir. ÇV deneylerinde ileri yönde tarama yapılırken, elektron transferi sonucunda oluşan ürünlerin geri tarama sırasında kullanılabilmesi için genellikle gerilimin değişimi üçgen dalga şeklindedir. Uygulanan gerilim sıfırdan büyük ise "ileri yönde tarama", sıfırdan küçük ise "geri yönde tarama" yapılıyor demektir. Uygulanan gerilime bağlı olarak WE üzerinde indirgenme veya yükseltgenme reaksiyonları oluşacaktır. Redoks denklemlerinde, indirgenmiş yerine R, yükseltgenmiş yerine O kısaltılması kullanılmaktadır. ÇV'de Şekil D.3.1'deki gibi zamanla değişen bir gerilim uygulandığında numunenin başlangıçta indirgenmiş olduğu varsayılmaktadır, çünkü ilk yarım çevrim için pozitif bir başlangıç potansiyeli seçilmiştir ve anodik akım gözlenmiştir. ÇV deneylerinde ilk önce uygulanan gerilim, elektrolizin olmadığı bir başlangıç potansiyelinde tutulmaktadır. Daha sonra gerilim ileri yönde belli bir hızla arttırılarak, başlangıçta indirgenmiş olduğu kabul edilen bileşenin elektrot yüzeyinde yükseltgenmesi sağlanmaktadır. Gerilim belli bir değere geldiğinde tarama yönü ters çevrilerek yükseltgenmiş bileşenin tekrar indirgenmesi sağlanmaktadır. Daha sonra ise gerilim başlangıç değerine ulaştığında deney sonlandırılmaktadır. Böyle bir deneyde elde edilecek olan akım gerilim grafiği Şekil D.3.1'de verilmiştir. A noktası için deneye

başlamadan önce çözültide sadece redoks çiftinin indirgenmiş halinin olduğunu kabuk edilmektedir. Bu nedenle redoks potansiyeli olarak adlandırılan bir potansiyelden daha düşük gerilimlerde indirgenmiş bileşen yükseltgenememektedir. Uygulanan gerilim redoks gerilimine ulaştığında üstel olarak artan anodik bir akım oluşmaktadır. Böylece R, O'ya dönüşürken R'nin miktarı azalacak, O'nun miktarı artacak ve her ikisinin de konsantrasyonu değişmiş olacaktır. Bu durumda yüksek konsantrasyondan alçak konsantrasyona doğru olur bir difüzyon olacak ve konsantrasyon değişimini azaltmaya çalışacaktır. B noktası, anodik akımın maksimum olduğu yer olup "anodik tepe" olarak da adlandırılmaktadır. Bu noktada redoks gerilimi elektrot yüzeyine ulaşan herhangi bir R'yi anında O'ya dönüştürebilecek kadar pozitifdir. Dolayısıyla artık akım, elektrot yüzeyine doğru olan kütle transferinin değişim hızına bağlı olmaktadır. B ve C noktaları arasında ise artık akım " $t^{-1/2}$ " ile orantılı olmaktadır. C noktasından sonra, gerilim ters yönde tarama yapıldığı için azalmaya başlamaktadır ve redoks gerilimine yaklaşıncaya kadar akım azalmaya devam etmektedir. D noktası; O'dan R'ye net bir indirgenme olduğu noktadır ve bunun sonucunda "katodik tepe" olarak adlandırılan bir şekil ile katodik akım kendini belli etmektedir.

Kronoamperometri Ölçümleri

Elektrokromik aygıtın ne kadar hızlı renklenip, ne kadar hızlı şeffaflaştığını görmek ve aygıtın ne kadar kararlı olduğunu ölçmek için CA ölçümleri yapılmaktadır. Bu ölçümlerde en basit dalga formu olan kare dalga potansiyeli kullanılmaktadır. Başlangıçta gerilim, herhangi bir indirgenme veya yükseltgenme reaksiyonunun olmadığı Faraday akımının (bir redoks reaksiyonu ile oluşan akım) geçmediği bir değerde tutulmaktadır. Daha sonra gerilim aniden reaksiyonun olacağı bir değere yükselttilerek yani WE'dan bir akım geçmesi sağlanarak, sistemin bu gerilimde belirli bir süre beklemesi sağlanmaktadır. Akım zaman ölçümlerinde elde edilen grafik Şekil D.3.1'de verilmiştir. Akım, elektrotun yüzeyinde meydana gelecek olan elektroliz miktarı ile doğru orantılı olduğundan başlangıçta şiddetli ve büyük bir akım akması beklenmektedir daha sonra akım moleküllerin elektrot yüzeyine difüzyonu ile orantılı olacağından akımda azalma gözlenmektedir. Akımın zamanın ters karekökü ile orantılı olması ölçülen malzemenin elektrot yüzeyine difüzyon ile nüfuz ettiğini göstermektedir. Cottrell Denkleminden,

reaksiyon sırasında yükün zamana göre değişimini veren, Anson Denklemi " $Q(t)=2nFAc_i(D_i t/\pi)^{1/2}$ " ile bulunmaktadır [543-547].

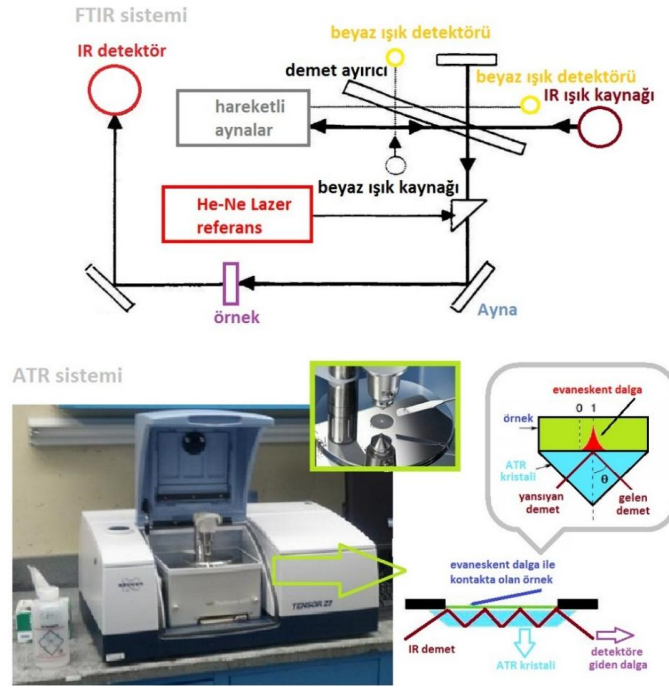
Renklenme etkinliği (CE): Elektrokromların renklenmiş formları, elektrotta ortaya çıkan " $O + e \leftrightarrow R$ " elektrokimyasal reaksiyonları sonucu ortaya çıkmaktadır. Elektrot üzerinde, elektroaktif türlerin her redoks merkezi, elektronları bir dış metal bağlantı ile alabilir ya da verebilir. Bu durumda her n elektron sayısı başına bir merkez ortaya çıkmakta olup, n genellikle (dengelenmiş redoks reaksiyonuna göre) 1 ya da 2'dir. En basit durumlarda, elektrot reaksiyonuyla oluşan renk merkezlerinin sayısı ve böylece soğurmadaki değişim (ΔAbs), geçen yük miktarı ile doğrudan orantılıdır. Bu Faraday'ın birinci yasası olarak bilinmektedir: " $\Delta(Abs) \propto Q$ " elektrotta oluşan (yeni) malzeme miktarı geçen elektrokimyasal yük ile orantılıdır. "elektrokimyasal" yük terimi, Elektrokromik renk değişimi süresince istenmeyen yan reaksiyonların olmadığını (yani reaksiyonun veriminin %100 olduğunun) kabul edildiğini simgelemektedir. Bu süreç için istenilen ürünlerin yaratılmasında etkili olan toplam geçen yük bileşenleri (redoks yan reaksiyonları istenmeyen elektrokimyasal ürünleri içerse de) faradayik yük olarak tanımlanmaktadır. Eğer toplam geçen yük, faradayik yükten büyük ise değişim "faradayik olmayan" olarak adlandırılmaktadır. Bu, elektrot hücreesindeki malzemeler (elektrolit) boyunca veya elektrotun karşısındaki elektrolit içerisinde çift tabaka yüklenmesi (elektrolitik kapasitörün yüklenmesine benzetilebilir) sonucu oluşan "parazitik" akım kaçağı tarzında olayların olasılığını arttırmaktadır. İdealde, optik soğurma değişiminin şiddeti oluşan renklenen malzemenin miktarından kazanılan faradayik Q yükünü izlemektedir. Bu, " ϵ " molar soğurmanın sönüm katsayısı, " c " renklenmiş türlerin konsantrasyonu, " l " örnekteki spektroskopik uzunluk olmak üzere, Beer-Lambert yasası " $Abs=\epsilon lc$ " ile verilebilir. Burada " l " elektrokromik filmin kalınlığı veya çözülmüş kromoforu içeren sıvı tabakasının kalınlığı olarak alınabilir. Elektrokimyasal olarak renk yaratıldığında, " $\Delta(Abs)=\epsilon l \Delta c$ " olarak yazılabilir. Elektrot verimi %100 olsa da $\Delta(Abs) \propto Q$ ilişkisi sadece soğurmanın ölçüldüğü dalgaboyu için geçerli olacaktır. Bununla beraber çoğu katı ECD sistemleri, hem büyük soğurma bandının şekli hem de giren yük derecesine (dolayısıyla renklenmiş türlerin konsantrasyonuna) bağlı olarak dalgaboyu maksimumu değişeceğinden dolayı, bu bağıntıyı sağlamamaktadır. Bu sapmanın, üretilen kolorant miktarı ile birlikte, kolorant

etrafındaki moleküler çevredeki değişmelerden kaynaklanabileceği düşünölmektedir. Üretilen renk merkezlerinin sayısı geğek elektrokimyasal yükün bir fonksiyonu olsa da, elde edilen renk şiddeti ayrıca spesifik elektrokroma bağlı olacaktır. Çünkü bazı elektrokromlar şiddetli şekilde renklenirken bazıları daha zayıf olabilmektedir. Bir elektrokromun optik soğurması birim alana giren yük "Q" : yük yoğunluğu ile Beer-Lambert yasası ile "Abs=log(I₀/I)=ηQ" orantılı olacaktır. Burada "η" renklenme etkinliği olup elektrokimyasal olarak üretilen rengin kantitatif bir ölçüsüdür. Geçirgenlik moddaki bir ECD için η, geçen elektrokimyasal yük yoğunluğu tarafından ortaya çıkan optik soğurma değişimi olduğundan "η=Δ(Abs)/Q" olarak ölçölmektedir. Burada orantılık sabiti olarak görönen η, açıkça örnek içerisindeki optik yol uzunluğu "l" den bağımsızdır. Renklenme etkinliği, çözeltideki kromoforu karakterize eden, sönüm katsayısı ε'nin elektrokimyasal eş değeri olarak düşünölebilir. Böylece η, her geçen Coulomb yükü başına soğurma biriminde, rengin şiddetlendiği elektrokrom alanını sunmaktadır. Çoğu elektrokromik çalışmada "η" cm²/C veya cm² cinsinden verilmektedir. Açıkça η'nin değerinin maksimum seviyede olması aygıtın etkin işlem performansı anlamına gelmektedir. Bu değer literatürde organik türler için metal oksitlere kıyasla çok daha büyük olarak rapor edilmiştir. Bunun altında yatan sebep bu sistemlerin, elektronik geçiş olasılıkları ile alakalı olan iyileştirilmiş kuantum mekaniksel özellikleridir. Optik soğurma Abs incelenen dalgaboyuna bağlı olacağından η sabit, (tercihen literatürde kullanılmış) bir dalgaboyu değerinde hesaplanmalıdır. η renklenme katodik olduğunda pozitif, anodik olduğunda negatif olarak bulunacaktır (IUPAC tanımlarına göre, anodik akımlar negatif katodik akımlar pozitif sayılmaktadır. Bu nedenle dikkatli olunmalıdır).

E-1 FTIR Spektroskopisi

IR ve Raman spektroskopisi moleküllerin titreşimlerine dayalı tahribatsız, hızlı ve etkili test yöntemleridir. Raman spektroskopisi fotonların malzeme atomları ile inelastik saçılmasını içerirken, IR spektroskopisi fotonların doğrudan soğurulmasına dayanmaktadır. IR spektroskopisindeki soğurma kimyasal bağların titreşiminden kaynaklıdır. Raman saçılması da benzer tip geçişlerden ortaya çıkmakta olup seçim kuralları farklı olduğundan IR'deki zayıf bağların daha belirgin ortaya çıkmasına neden olabilmektedir. Bununla beraber tersi de mümkündür. Bu nedenle bu iki sistemin mümkünse birlikte yorumlanması daha doğru sonuçlar verebilmektedir. En basit halde bir FTIR spektrofotometresi Şekil E.1.1'de gösterildiği gibi bir IR ışık kaynağı ve detektör, lazer ışığı ve detektör, hareketli aynalar ve çeşitli sabit aynalar içermektedir. Bu aygıtların yapısı Michelson çift demetli girişimölçerlerine benzetilerek tasarlanmıştır [548]. MIR spektroskopisi, aynı elektronik taban durumu içerisinde, dönme ve/veya titreşim seviyeleri arası titreşim veya titreşim-dönme geçişlerini içeren, moleküllerin titreşim veya titreşim-dönme geçişlerinin uyarılmasına olanak sağlayan $400-4000\text{cm}^{-1}$ elektromanyetik frekans bölgesini kapsamaktadır. Özellikle $1200-400\text{cm}^{-1}$ bölgesi moleküller içindeki çeşitli fonksiyonel grupların ortaya çıkarıldığı aralık olduğundan "parmak izi rejimi" olarak bilinmektedir. Bu nedenle MIR spektroskopisi malzemelerin kimyasal doğasını ve moleküler yapısının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Katı, sıvı ve gaz formlarda malzemelerin geçirgenlik ya da soğurma modunda ölçümlerine olanak sağlamaktadır. ATR spektroskopisi, iç yansıma spektroskopisinden türemiş FTIR spektroskopisinin düşük giriş derinliğine sahip, ince yapılar için çok daha etkili bir şekilde incelenmesine olanak sağlayan bir yöntemdir. ATR yönteminde IR demeti kırma indisi

çok yüksek olan bir kristale yöneltilmektedir. IR demeti kristalin iç yüzeyinden yansımakta olup, ATR kristali ile yakın kontakta olan numuneye ortogonal olarak yönelen gittikçe kaybolan bir dalga ortaya çıkmaktadır. Şekil E.1.1’de ATR sisteminde (tek bir yansıma için) gösterildiği gibi evanescent (gitgide zayıflayan) dalganın enerjisinin bir kısmı örnek tarafından soğurulmakta ve yansıyan radyasyon (bir kısmı örnek tarafından soğuruldu) detektöre geri dönmektedir.



Şekil E.1.1 FTIR sisteminin şematik gösterimi ve ATR sistemi.

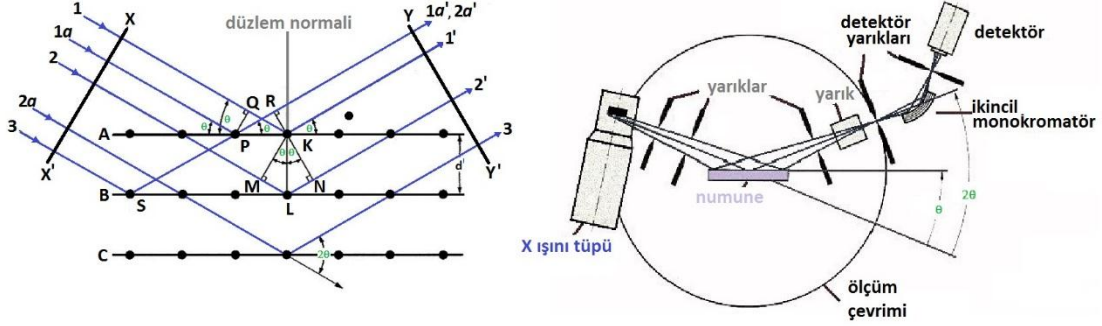
ATR kristalinin kırma indisi, IR demetin geliş açısı, kritik açı, girişim derinliği, IR demetin dalgaboyu, etkin yol uzunluğu, yansımaların sayısı, ATR kristali ile numunenin kontakt kalitesi ve ATR kristalinin karakteristikleri deneyi etkilemektedir. ATR kristalinin kırma indisi, " θ_c " kritik açı " n_2 " örneğin, " n_1 " ATR kristalinin kırma indisi olmak üzere " $\theta_c = \sin^{-1}(n_2/n_1)$ " bağıntısı ile önem kazanmaktadır. Kritik açı aşıldığında saf bir ATR spektral sonucu elde edilecektir. Kritik açıya ulaşılmaz ise ATR ve dış yansımaları içeren toplam bir sonuç karşımıza çıkacaktır. Bu, IR demetin çok zayıf olması, ATR kristalinin n 'nin çok düşük olması, örneğin n 'nin çok yüksek olması veya tüm bunların birleşimlerinde ortaya çıkmaktadır [549-551].

E-2 X Işını Difraksiyon Spektroskopisi

X ışını kırınımı (XRD) yöntemi katıların yapısal özelliklerinin incelenmesinde kullanılan güçlü, tahribatsız ve hızlı, analitik bir yöntemdir. Bu yöntem monokromatik X-ışınlarının

katının periyodik kristal örgüsü ile etkileşiminin üzerine bilgiler vermekte olup bu bilgiler işlenerek kristalografik parametreler elde edilebilmektedir. Sadece kristal yapıların incelemesinde değil ayrıca kimyasal analiz, stres ölçümleri, faz, parçacık boyutu, örgü sabiti ve kristal yönelimleri gibi birçok bilgiyi de sağlayabilmektedir. Difraksiyon süreci, X ışını dalgaboyu " λ " ile numunenin atomik düzlemleri arasındaki uzaklık " d " arasındaki ilişkiyi veren "Bragg Yasası" yasası ile açıklanmaktadır. Genel bir X ışını tüpünde elektronlar ısıtılan bir filamentten yayılarak, ivmelendirici potansiyel altında bir hedefe doğru yönlendirilmektedir. Hedefi bombardımana uğratan elektronlar X ışınlarının üretilmesine ve farklı yönlerde yayılmasına neden olmaktadır. Bir X ışını fotonu, malzeme atomu ile saçılma, kırınım, yansıma veya soğurulma gibi farklı yollar ile etkileşebilmektedir. XRD'da yani kırınım olayında, gelen X ışını radyasyonu numunenin atomları tarafından her yöne saçılmaktadır. Şekil E.2.1, birbirlerine paralel ve eşit mesafeli atomik düzlemlerden oluşan bir katıda kırınıma uğrayan X-ışınlarını göstermektedir. İlk olarak sadece en üstteki düzlemi düşünürsek, θ açısı ile düşen 1 ve 1a demetleri sırasıyla K ve P atomları ile etkileşmektedir [552]. Bu ikisi arasında yapıcı girişim olması için gerekli şart $1a'$ ve $1''$ 'in aynı fazda olmalarıdır (iki ışının aynı fazda olması için yol farkı λ 'nın tam katlarına eşit olmalıdır). Bu geliş açısının saçılma açısına eşit olduğu tek durumdur. Daha çok düzlemi göz önüne alırsak (bu durumda demet 1, 1a ve 2) kırınım yalnızca θ 'nın d' (düzlemler arası mesafe)'e bağlı olduğu belli açılar için gerçekleşecektir. Bragg yasası bu koşulu " $n\lambda=2d'\sin\theta$ " olarak açıklamaktadır. Burada " n " yansımanın mertebesi ve " θ " difraksiyon veya Bragg açısı olarak adlandırılmaktadır (numune düzlemi ile X-ışını kaynağı veya yansıma doğrultusu arasındaki açı). Difraksiyon desenleri farklı atomların girişimi sonucu oluştuğu için farklı bileşikler için difraksiyon deseni tek olmaktadır. Şekil E.2.1'den görüldüğü gibi Bragg açısı numune ile X-ışını kaynağı arasındaki açı olduğu için yansıyan demet ile detektör arasında açı " 2θ " kadardır. Oluşan desen, 2θ açılarına karşılık gelen yansıma şiddetlerinin serisini içeren difraksiyon desenindeki her bir pik numune içerisindeki spesifik düzlem setlerine karşılık gelmektedir. Pik konumları: birim hücre parametreleri, uzay grubu, anizotropil termal genişleme, makrostres, faz belirlenmesi; pik şiddeti: faz bulunma miktarı, reaksiyon kinetikleri, kristal yapı analizi, faz belirlenmesi, yönelim, doku analizi hakkında bilgiler vermektedir. Pik genişliği ve şekli: mikroyapı (kristal boyutu, boyut dağılımı, örgü

distorsiyonu, yapı hataları, dislokasyonlar, kompozisyon gradyenti), kristal büyüme kinetikleri, üç boyutlu yapı hakkında bilgiler vermektedir. Özellikle XRD desenindeki her bir pikin FWHM'i (yarı yükseklikteki tam genişliği), kristal boyutu ve örgüdeki biçim değişiklikleri (distorsiyonu) hakkında bilgi taşımaktadır.



Şekil E.2.1 XRD sisteminin şematik gösterimi ve XRD aygıtı

Bragg bağıntısı, farklı kristal yapılar için örgü parametreleri ile düzlem Miller indislerine ait parametreler arasındaki bağıntılar birleştirilerek tanecik boyutu hakkında bilgi veren "Scherrer bağıntısı" bulunmaktadır. Kübik yapıya sahip olan filmler için " $1/d^2 = h^2 + k^2 + l^2 / a_{(hkl)}^2$ " eşitliği kullanılarak, " $D = 0.94\lambda / W \cos\theta$ " olarak verilen Scherrer Bağıntısı elde edilmiştir. " λ " kristal örgüsüne düşen X-ışınlarının dalgaboyu, " θ " örgüye düşen X-ışınları ile örgünün yüzeyi arasındaki açı, " d " kristaldeki atomik düzlemler arası mesafe, " a_{hkl} " örgü parametresi ve " n " yansıma derecesi, (hkl) düzlemlere ait Miller indisleri, " D " taneciklerin ortalama çapı, " W " pikin FWHM'nin radyan cinsinden ifadesidir.

E-3 Atomik Kuvvet Mikroskobu

Atomik kuvvet mikroskobisi malzemelerin görüntülenmesi, incelenmesi ve hatta nanoyapıların kontrol edilmesi için kullanılan önemli bir tekniktir. AFM aygıtı bir mekanik prob yardımı ile çoğu zaman malzemeye dokunmadan, yüzeyi hissederek bilgi almaktadır. Şekil E.3.1'deki şematik olarak gösterildiği gibi piezoelektrik malzemelerden üretilmiş ince kol (cantilever) ve iğnesi, elektronik olarak iletilen komutlar ile iğnenin malzeme yüzeyi üzerinde doğru ve hassas hareketlerinin yani tarama çok hassas şekilde gerçekleşmesini kolaylaştırmaktadır.

bağlılığı Şekil E.3.1’de gösterildiği gibidir. Kontak rejiminde, kol örnek yüzeyinden birkaç angströmden daha düşük uzaklıkta tutulmakta ve örnek ile iğne (kol) arasındaki atomlar arası kuvvet itici bir etkiye neden olmaktadır. Kontaklı rejimde ise kol örnek yüzeyinden birkaç on ile birkaç yüz Å mesafede olmakta ve örnek ile iğne (kol) arasındaki atomlar arası kuvvet, çekici bir türde olmaktadır (çoğunlukla uzun erimli van der Waals etkileşimleri). Yüzey üzerindeki çekici kuvvetler hava nedeniyle var olan kontaminasyon tabakası ile birlikte neredeyse tüm yüzeylerde bulunmaktadır. Miktarı mikroskopun bulunduğu ortama bağlı olup probun yü ile birlikte neredeyse tüm yüzeylerde bulunmaktadır. Miktarı mikroskopun bulunduğu ortama bağlı olup probun yüzeye kontakta bulunması ile itici kuvvetler artmakta ve kol bükülmeye başlamaktadır. AFM’de (i) kontakt mod, (ii) kontaklı mod ve (iii) tapping mod (aralıklı kontakt) olmak üzere üç farklı mod bulunmaktadır [553, 554].

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Fatma Pınar GÖKDEMİR
Doğum Tarihi ve Yeri : 30/03/1984, İstanbul
Yabancı Dili : İngilizce, Korece
E-posta : gokdemir@yildiz.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU

| Derece | Alan | Okul/Üniversite | Mezuniyet Yılı |
|-----------|---------|-----------------------------------|----------------|
| Y. Lisans | Fizik | Yıldız Teknik Üniversitesi | 2009 |
| Lisans | Fizik | Yıldız Teknik Üniversitesi | 2006 |
| Lise | Anadolu | Hüseyin Avni Sözen Anadolu Lisesi | 2002 |

İŞ TECRÜBESİ

| Yıl | Firma/Kurum | Görevi |
|-----------|----------------------------|---------------------|
| 2006-2015 | Yıldız Teknik Üniversitesi | Araştırma Görevlisi |

YAYINLARI

Makale

1. Gökdemir, F.P., Özdemir, O. ve Kutlu, K., (2014). "Comparison of Structural and Electrochemical Properties of V₂O₅ Thin Films Prepared by Organic/Inorganic Precursors", *Electrochimica Acta*, 121:240-244.
2. Gökdemir, F.P., Saatci, A.E., Özdemir, O. ve Kutlu, K., (2014). "Structural Modification of Sol-Gel Synthesized V₂O₅ and TiO₂ Thin Films with/without Erbium Doping", *Advances in Materials Science and Engineering*, 1:795384.
3. Tatar, B., Gökdemir, F.P., Pehlivan, E. ve Ürgen, M., (2013). "The influence of Er³⁺ doping on the structural and optical properties of CeO₂ thin films grown by PED", *Applied Surface Science*, 285:409-416.
4. Tatar, B., Bulgurcuoğlu, A.E., Gökdemir, F.P., Aydoğan, P., Yilmazer, D., Özdemir, O. Ve Kutlu, K., (2009). "Electrical and photovoltaic properties of Cr/Si Schottky diodes", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34:5208.
5. Özdemir, O., Tatar, B., Yilmazer, D., Gökdemir, F.P. ve Kutlu, K., (2009). "Correlation of DC and AC electrical properties of Al/p-Si structure by I–V–T and C(G/w)–V–T measurements", *Materials Science in Semiconductor Processing* 12:133.
6. Özdemir, O., Tatar, B., Yilmazer, D., Gökdemir, F.P. ve Kutlu, K., (2008). "Conduction mechanism analysis in β-FeSi₂/n-Si heterojunction through J–V–T measurement", *Semicond. Sci. Technol*, 23:095018.
7. Gökdemir, F.P., Saatci, A.E., Özdemir, O., Keskin, B. ve Kutlu, K., (2015). "Structural, optical and electrochromic properties of cerium dioxide thin films prepared by sol–gel dip coating method", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 38:300.
8. Gökdemir, F.P., Yüzbaşıoğlu, E., Saatci, A.E., Özdemir, O. ve Kutlu, K., (2014). "Effect of Erbium Doping on Sol-Gel Synthesized Vanadium Pentoxide and Titanium Dioxide Thin Films", *Key Engineering Materials*, 605:400.

9. Gökdemir, F.P., Yüzbaşıoğlu, E., Özdemir, O., Keskin, B. ve Kutlu, K., (2014). "Formation of TiO₂ thin films by a modified sol-gel route and characterization of structural, optical and electrochromic properties", Adv. Mat. Lett, 5(7):367.

Bildiri

1. Saatci, A.E., Kavak, P., Parlak, E.A., Gökdemir, F.P., Menda, U.D., Özdemir, O. ve Kutlu, K., (2013). "Current-voltage analysis of PCBM:PCDTBT blend to find out charge transport path", AIP Proceedings, 1569:414.
2. Özdemir, O., Tekin, E., Pravadal, S., Kavak, P., Saatci, A.E., Gökdemir, F.P., Menda, U.D., Can, N. ve Kutlu K., (2013). "Electroluminescence property of organic light emitting diode (OLED)", AIP Proceedings, 1569:364.
3. Kutlu, K., Kavak, P., Parlak, E.A., Saatci, A.E., Gökdemir, F.P., Menda, U.D. ve Özdemir, O., (2013). "Energy-band diagram of PCDTBT, PCBM and blend by cyclic voltammetry and UV visible measurements", AIP Proceedings, 1569:283.
4. Gökdemir, F.P, Menda, U.D., Kavak, P., Saatci, A.E., Özdemir, O. ve Kutlu, K., (2012). "Influence of water expulsion on structural properties of V₂O₅nH₂O sol-gel films", AIP Proceedings, 1476:279.
5. Saatci, A.E., Gökdemir, F.P., Menda, U.D., Kavak, P., Özdemir, O., (2012). "Ionic conduction in different hydrated V₂O₅ film", AIP Proceedings, 1476:289.
6. Özdemir, O., Gökdemir, F.P., Menda, U.D., Kavak, P., Saatci, A.E. ve Kutlu, K., (2012). "Nanocrystal V₂O₅nH₂O sol-gel films made by dip coating", AIP Proceedings, 1476:233.
7. Özdemir, O., Tatar, B., Yılmaz, U.D., Gökdemir, F.P., Ürgen, M., (2010). "Alternative Approach for Determination of Energy Band Gap of Semiconductors Through Electrical Analysis", AIP Proceedings, 1203:875.
8. Saatci, A.E., Gökdemir, F.P., Özdemir, O. ve Kutlu, K., (2014). Investigation of Sol-Gel Deposited Vanadium Oxide By Capacitance/Voltage Measurement

- As SIS Structure, 4th International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress & Exhibition, 24-27 September 2014, Mugla.
9. Özdemir, O., Gökdemir, F.P., Saatci, A.E. ve Kutlu, K., (2014). "Dielectric Strength of WO_3 Thin Films By Admittance and Ellipsometry Measurements", 4th International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress & Exhibition, 24-27 September 2014, Mugla.
 10. Gökdemir, F.P., Saatci, A.E., Özdemir, O. ve Kutlu, K., (2014). "Structural, Optical and Electrochromic Properties of Cerium Dioxide Thin Films Prepared By Sol Gel Dip Coating Method", 4th International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress & Exhibition, 24-27 September 2014, Mugla
 11. Özdemir, O., Bozkurt, B., Gökdemir, F.P., Yilmazer, D. ve Kutlu, K., (2010). "Temperature Dependence of PECVD Grown Boron Nitride Film in MIS Structure", AIP Proceedings 1203:870.
 12. Saatci, A.E., Gökdemir, F.P., Özdemir, O. ve Kutlu, K., (2013). Electrical Characterization of Sol-Gel Derived TiO_2 Films on N/P C-Si Substrates By Admittance Measurement, Advanced Material World Congress, 16-19 September, İzmir.
 13. Özdemir, O., Saatci, A.E., Aydoğan, P., Gökdemir, F.P., Menda, U.D. ve Kutlu, K., (2013). Simulation Study of Charge Transport in PCDTBT: PCBM Organic Solar Cell", 3rd International Advances in Applied Physics & Materials Science Congress, 24-28 April 2013, Antalya.
 14. Kavak, P., Tekin, E., Saatci, A.E., Gökdemir, F.P., Menda, U.D., Can, N., Özdemir, O. ve Kutlu K., (2013). Carrier Transport Property of Organic Light Emitting Diode (OLED) Through Admittance Spectroscopy, 3rd International Advances in Applied Physics & Materials Science Congress, 24-28 April 2013, Antalya.
 15. Özdemir, O., Tatar, B., Yilmazer, D., Gökdemir, F.P., Aydoğan, P., Bulgurcuoğlu, A.E. ve Kutlu, K., (2008). Electrical Features of Au/ β - $FeSi_2$ /N-Si Heterojunction Through J-V-T Measurements, Turkish Physical Society 25th International Physics Congress, 25-29 August 2008, Mugla.

16. Gökdemir, F.P., Saatci, A.E., Özdemir, O., Kutlu, K., ve Keskin, B. (2014). Structural, Optical and Electrochemical Investigation of Electrochromic Tungsten Oxide Thin Films, 17th Solid State Protonic Conductors, 16-19 September 2014, Seul.

Kitap

1. Özdemir, O., Gökdemir, F.P., Keskin, B. ve Kutlu, K., (2014), Influence of Heat Treatment on Structure and Charge Capacity of Sol-Gel Produced TiO₂ Films, Springer Proceedings in Physics, First Edition, Berlin.

Proje

1. Sol gel yöntemi ile üretilen titanyum dioksit ince filmlerin dielektrik özelliklerinin incelenmesi, BAPK Projesi, 2013-01-01-KAP03-KAP02.
2. Sol jel yöntemi ile üretilen ZnO ince filmlerin elektriksel ve yapısal özelliklerinin incelenmesi, BAPK Projesi, 2013-01-01-KAP02.
3. a-Si:H/c-Si Eklemin HIT Türü Güneş Piliindeki Rolü, BAPK Projesi, 2012-01-01-KAP02.
4. Erbiyum Katkılı/Katkısız Yüksek Dielektrikli Filmlerin Üretilmesi ve Karakterizasyonu, BAPK Projesi, 2012-01-01-DOP02.
5. Yüksek Dielektrik Sabitli Alternatif Yalıtkan Filmlerin Metal/Yalıtkan/Yarıiletken (MIS) yapısında incelenmesi, BAPK Projesi, 2011-01-01-KAP03.