



T.C.

**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**BİYOMÜHENDİSLİK VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**WO₃ FİLMLEİN MİKROYAPISAL KUSUR VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ORHAN EMRE GÜLEN

Tez Danışmanları

Dr. Öğr. Üyesi EMİN YAKAR

Dr. Öğr. Üyesi Fatma SARF

ÇANAKKALE – 2022



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

BİYOMÜHENDİSLİK VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**WO₃ FİLMLEİN MİKROYAPISAL KUSUR VE OPTİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ORHAN EMRE GÜLEN

Tez Danışmanları

Dr. Öğr. Üyesi EMİN YAKAR

Dr. Öğr. Üyesi Fatma SARF

ÇANAKKALE – 2022



T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



Orhan Emre GÜLEN tarafından Dr. Öğr. Üyesi Emin YAKAR yönetiminde ve Dr. Öğr. Üyesi Fatma SARF ikinci danışmanlığında hazırlanan ve **10/01/2022** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**WO₃ Filmlerin Mikroyapısal Kusur ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü **Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Dr. Öğr. Üyesi Emin YAKAR

(Danışman)

Dr. Öğr. Üyesi Fatma SARF

(İkinci Danışman)

Doç. Dr. Volkan ESKİZEYBEK

Dr. Öğr. Üyesi Halil Burak KAYBAL

Dr. Öğr. Üyesi Hasan ULUS

.....

.....

.....

.....

.....

Tez No : 10441856

Tez Savunma Tarihi : 10/01/2022

.....

Doç. Dr. Yener PAZARCIK

Enstitü Müdürü

.././20..

ETİK BEYAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi taahhüt ve beyan ederim.

(İmza)

Orhan Emre GÜLEN

10/01/2022

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleŐtirilmesinde, çalışma sÜresince bilgi paylaŐımını esirgemeyen, çalışmanın her aşamasında fikirlerini paylaŐarak tecrÜbelerini aktaran saygıdeğer danışman hocam Dr. Öğr. Emin YAKAR'a ve ikinci danıŐmanım olan Dr. Öğr. Fatma SARF'a teşekkür ederim.

Gösterdiği anlayıŐ ve gerek manevi gerekse maddi olarak desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

Örhan Emre GÜLEN
anakkale, Ocak 2022

ÖZET

WO₃ FİMLERİN MİKROYAPISAL KUSUR VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Orhan Emre GÜLEN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Emin YAKAR

İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Fatma SARF

10/01/2022, 33

Bu çalışmada, WO₃ filmleri, asidik ortamda kimyasal banyo yöntemiyle In:SnO₂ (ITO) substratları üzerinde biriktirildi. Sentezlenen WO₃ filminin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri x-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), fotoluminesans (PL), Uv-Vis ve Raman spektrofotometresi kullanılarak incelenmiştir. X-ışını desenlerinden, tungsten oksit kaplama monoklinik faz yapısı sergilemektedir. Nanoçubuk/nano-diş karışık formlarının göreceli homojen partikül dağılımı yüzeyde gözlemlenmiştir ve ayrıca yüzey pürüzlülüğü literatürdeki benzer çalışmalara göre daha azdır. Yüzey kusuru emisyon zirveleri, özellikle oksijen boşlukları PL spektrumundan belirlenir. Yeşil emisyon, heterojen film büyüme sürecine atfedilir. Filmlerin Raman spektrumları WO₃ oluşumunun kanıtıdır. Bu sonuçlardan, toplama-biriktirme mekanizması WO₃ film büyüme sürecinden sorumludur.

Anahtar Kelimeler: Tungsten Oksit, Kimyasal Banyo Depolama, İnce Film, Elektrokromizm

ABSTRACT

MICROSTRUCTURAL DEFECT AND OPTICS OF WO₃ FILMS INVESTIGATION OF FEATURES

Orhan Emre GÜLEN

Çanakkale Onsekiz Mart University

School of Graduate Studies

Master of Science Thesis in Bioengineering and Material Engineering

Advisor: Asst. Prof. Emin YAKAR

Co-Advisor: Assoc. Asst. Prof. Fatma SARF

10/01/2022, 33

In this study, WO₃ films were simply deposited onto In:SnO₂ (ITO) substrates by chemical bath in acidic medium. Structural, morphological and optical properties of the synthesized WO₃ film were investigated by using x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), atomic force microscope (AFM), photoluminescence (PL), Uv-Vis and Raman spectrophotometer. From x-ray patterns, the tungsten oxide coating exhibits a monoclinic phase structure. Relative homogeneous particle distribution of nanorod/nano-tooth mixed forms have been observed on the surface and also surface roughness is less compared to similar studies in the literature. Surface defect emission peaks especially oxygen vacancies are determined from PL spectrum. Green emission is attributed to heterogeneous film growth process. Raman spectra of the films is proof WO₃ formation. From these results, the aggregation–deposition mechanism is responsible to WO₃ film growth process.

Keywords: WO₃ Film, Structural, Optical, Chemical Bath Deposition, Thin Film
Electrochromism

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
JÜRİ ONAY SAYFASI.....	i
ETİK BEYAN.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	ix
TABLolar DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi

BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

1.1. İNCE FİMLER.....	1
1.1.1. OPTİK İNCE FİMLER.....	2
1.2.1. İNCE FİMLERİN OPTİĞİ	3
1.2. İNCE FİMLERİN ÜRETİM YÖNTEMLERİ	3
1.3. KİMYASAL BANYO DEPOLOMA YÖNTEMİ	4
1.4. TUNGSTEN OKSİT	6
1.4.1. TUNGSTEN OKSİT FİMLER	6
1.4.2. ELEKTROKROMİZİM VE TUNGSTEN OKSİT	7
1.5. ANALİZ YÖNTEMLERİ	9
1.5.1. X IŞINI KİRİNİMİ ANALİZİ	9
1.5.2. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU	9
1.5.3. ATOMİK KUVVET MİKROSKOBU	10

1.5.4. FOTOLÜMÜNANS ANALİZİ	11
1.5.5. UV-VİS SPEKTROMETRESİ	11
1.5.6. RAMAN SPEKTROSKOPİSİ	12
1.6. KRİSTAL YAPI HATALARI	12
1.6.1. NOKTASAL HATALAR.....	13
1.4.2. DÜZLEMSEL HATALAR	15
1.4.2. ÇİZGİSEL HATALAR.....	17

İKİNCİ BÖLÜM ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. TUNSGTEN OKSİT İNCE FİLM ÇALIŞMALARI.....	19
--	----

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM MATERYAL YÖNTEM

3.1. ALTTAŞLARIN TEMİZLİĞİ	21
3.2. ÇÖZELTİ HAZIRLAMA.....	22
3.3. FİMLERİN HAZIRLANMASI	22
3.4. FİMLERİN KARAKTERİZASYONU.....	23

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM
ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. WO3 FİMLERİN YAPISAL ÖZELLİKLERİ	24
4.2. WO3 FİMLERİN MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİ	25
4.3. WO3 FİMLERİN OPTİK ÖZELLİKLERİ.....	27
4.4. WO3 FİMLERİN KİMYASAL KOMPOZİSYONU	29
4.5. WO3 FİMLERİN ELEMENT ANALİZİ	30

BEŞİNCİ BÖLÜM
TARTIŞMA VE SONUÇLAR

5.1. TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....	31
KAYNAKÇA	32

SİMGELER VE KISALTMALAR

WO ₃	Tungsten Oksit
W	Tungsten
Fe	Demir
Ni	Nikel
Cu	Bakır
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi
PVD	Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi
µm	Mikrometre
EC	Elektrokromizm
V	Volt
C	Santigrat
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
SEM	Taramalı Kuvvet Mikroskobu
CV	Voltametri
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskoisi
ITO	İndiyum Kalay Oksit
C ₆ H ₁₄	n-Hexan
M	Molarite
n	Çözünen Maddenin Mol Sayısı
M _A	Molekül Ağırlığı
V	Çözeltinin Hacmi (Litre)
HCl	Hidroklorik Asit
C ₆ H ₁₄	n-Hexan
Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O	Sodyum Tungsten Dihidrat
C ₄ H ₆ NiO ₄ .4H ₂ O	Nikel (II) Asetat Tetrahidrat
CuCl ₂	Bakır Klorür
FeSO ₄ .7H ₂ O	Demir (II) Sülfat Heptahidrat

TABLULAR DİZİNİ

Tablo No	Tablo Adı	Sayfa No
Tablo 1	İnce film üretim yöntemleri	4
Tablo 2	Kristal yapı kusurları	13



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1	Kimyasal banyo depolama yönteminin gösterimi	5
Şekil 2	Atom boşluğu hatası	13
Şekil 3	Ara yer ve yer alan atom hataları	14
Şekil 4	Frenkel hatası	14
Şekil 5	Schottky hatası	14
Şekil 6	Dış yüzey hatası	15
Şekil 7	Tane sınırları	16
Şekil 8	İstifleme hataları (Uzun H, 2012)	16
Şekil 9	İkiz sınırı hatası	16
Şekil 10	Vida dislokasyonu	17
Şekil 11	Kenar dislokasyonu	17
Şekil 12	$2\theta=20^\circ - 80^\circ$ aralığında WO_3 filminin x-ışını desenleri	24
Şekil 13	WO_3 filmlerinin yüzey morfolojisi	25
Şekil 14	a) 3D ve b) 2D WO_3 filmlerin yüzey topografisi	26
Şekil 15	WO_3 filmlerin PL spektrumu	27
Şekil 16	WO_3 filmin Uv-Vis spekturumu ve optik bandı	28
Şekil 17	WO_3 filmlerin raman spektrumu	29
Şekil 18	WO_3 filmlerin element analizi	30

BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

1.1. İnce Filmler

Soy metallerin ince filmleri cam ve seramik üzerine dekor olarak kullanılmış olması 1940'lı yıllardan itibaren ince film teknolojisi üzerine olan ilgi arttırmıştır. Yakın zamanda yapılan ar-ge çalışmalarıyla birlikte büyük bir gelişim kaydeden ve yaygınlaşan ince filmler elektronik aygıt teknolojisinin temel birimlerindedir. (Sönmezoğlu, 2012). Kullanım alanları oldukça geniş olan ince filmlerin performansı dikkat çekicidir. Elektriksel özellikleri sayesinde yarıiletken/süperiletken cihazlarda, yalıtım ve iletim kaplamalarında, devre elemanı yapımında, optiksel özelliklerinden dolayı yansıtıcı ve yansıtıcı olmayan kaplamalarda, girişim filtrelerinde, optiksel disklerde, manyetik özelliklerinden dolayı hafıza disklerinde, kimyasal özelliklerinden dolayı oksidasyon veya korozyona karşı korumada, sensörlerde ve bunlar gibi daha birçok uygulamada ince filmler kullanılmaktadır. (Horzum, 2015).

Geçiş metal oksit ince filmler (VO_x , TiO_2 , WO_3 vb.) optik özelliklerinden dolayı elektrokromik, fotokromik ve sensor uygulamalarda aktif bir katman olarak kullanılmaktadır. Tungsten trioksit (WO_3) filmler günümüze kadar üzerinde çok fazla çalışma yapılan elektrokromik malzemelerdendir.

1969'da ilk defa WO_3 elektrokromik özellikleri rapor edilmiştir. Renklenme mekanizmasının esaslarını anlamak için tungsten oksit filmler en ideal malzemelerdir, çünkü; tungsten oksit filmler; termokromizm, fotokromizm ve elektrokromizm gibi çeşitli tiplerde renklenme özellikleri gösterirler; diğer elektrokromik malzemelerden çok daha detaylı çalışılmışlardır; bugüne kadar çalışılan çoğu elektrokromik cihazda en uygun optik fonksiyon gösteren tabaka olmuştur. WO_3 filmler diğer elektrokromik filmler gibi, gerilim uygulandığında tersinir olarak renklenme gösterirler WO_3 filmlere gerilim uygulandığında tersinir olarak saydam halden mavi hale dönerler. (Zayim, 2002).

Fonksiyonel işlevsel ve pahalı olmaması ve renklenme katsayısının yüksek olmasından dolayı tercih sebebidirler. Elektrokromik özelliklerinin yüksek iyi olmasından dolayı büyük pencere ve tavan camlarında, araçlarda parlamayı önlemek amacıyla aynalarda ve camlarda, güneş gözlüklerinde aktif optik filtre olarak, yol tabelalarında, sensör ve dedektörlerde kullanılabilirler.

1.1.1. Optik İnce Filmler

Kullanım amacına göre optik modelleme öncesinde, kullanılacak olan malzemelerin optik özelliklerini hakim olmak, kaplama işlemlerini zaman ve pratiklik yönünden kolaylaştıracaktır. Ancak ince filmlerin optik özellikleri, klasik optik, elektrodinamik, katı hal fiziği ve kuantum mekaniği alanlarıyla ortak bir araştırma geliştirme konusu ve alanı sağlamaktadır. Bu çok yönlülük optik kaplamalar üzerine araştırmaları daha dikkatli ve daha zorlu koşullarda çalışma yapılmasına itmektedir.

Optik ince filmler, ışığın yönlendirilmesinde önemli rol oynamaktadır. Mimari camlardaki düşük emisyonlu kaplamalardan gözlük camlarındaki yansıtma kaplamalara, cerrahi uygulamalardaki elektrot kaplamalarından sanal gerçeklikten güneş pillerine askeri aviyonik ve ticari baş üstü göstergelere, kadar birçok teknolojinin altında optik ekipmanlar ve optik kaplamalar yer almaktadır. Teknolojik gelişmeler doğrultusunda zamanla optik ekipmanların yapısı giderek karmaşık duruma gelmektedir. Optik cihazlardan beklenen özelliklerin ve performansların elde edebilmesi için hazırlanan ince film katmanların tasarımı, uygulamalı optik alanında oldukça önemli duruma gelmektedir. (Köse, 2017).

1.1.2. İnce Filmlerin Optiği

İnce filmlerin dalga boyuna bağlı optik sabitlerinin ve kalınlıklarının düzgün bir şekilde hesaplanması teknolojik gelişmeler için önemli olduğu kadar temel bilgi açısından da oldukça önemlidir. Kırma indisinde ufak bir fark bile ince film kaplanmış optik tabakaların geçirgenlik ve yansıma özelliklerinde oldukça ciddi farklılıklar oluşturabildiğinden, kompleks kırma indisi ve kalınlık hesaplarının doğruluğu optik bileşenlerin başarılı bir şekilde üretilmesi ile doğrudan alakalıdır. Hesaplanacak bu aşamalar sayesinde optik enerji bant aralığı, kusur seviyeleri, plazma ve fonon frekansları gibi temel ve önemli bilgilere ulaşılmasını sağlar. Bu hesaplamaların yapılabilmesi için önce ışığın temel prensiplerine ve kullanılacak madde ile birlikte oluşturacağı etkileşimine bakmak ve göz önünde bulundurmak gerekir.

Bir veya daha fazla katmandan oluşan filmlerden yansıyan ve geçen ışının faz, genleşme ve şiddetini hesaplayabilmek için Maxwell denklemleri kullanılır. Sistemin geometrisinin belirlediği sınır şartları uygulanır. Bu şekil problemlerin çözülmesinde karmaşık matematiksel denklemlerin kullanılması gerekir.

Soğurucu ortam, saydam bir ortamda yansıma veya geçme, absorblayıcı ortamının yüzeyinden yansıma ve tek bir filmde ışığın yansıması ve geçmesi her biri için farklı hesaplama metodları mevcuttur.

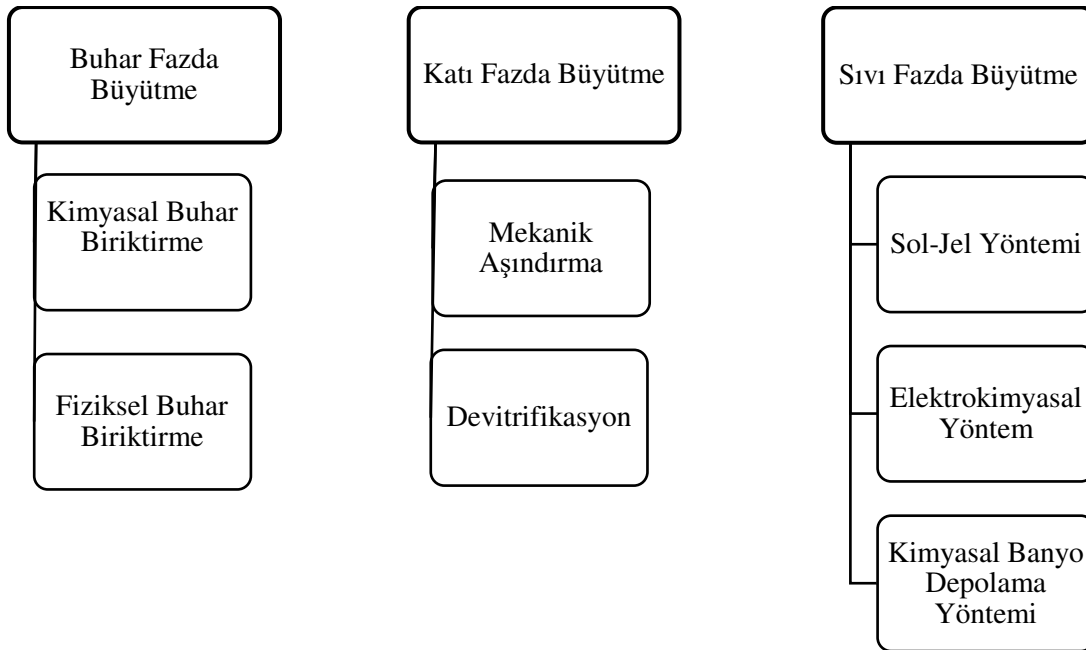
1.2. İnce Filmlerin Üretim Yöntemleri

İlk ince film, 1838’de “elektroliz” yöntemi ile elde edilmiş olup, daha sonra 1852’de Bunsen “kimyasal reaksiyon” yöntemiyle, Faraday “asal gaz içerisinde buharlaştırma” yöntemiyle, Nahrwold ve Kundt “Joule ısıtması” yöntemiyle yine ince film elde etmişlerdir. (Zor, 1982). Fakat bu çalışmalar vakumlu cihazların gelişimine kadar sadece laboratuvar deneylerinde kullanılmıştır. Teknolojinin gelişmesiyle gelişen vakum cihazları sonrası ince filmlerin kristal yapıları, elektiksel ve optik özellikleri incelenmeye başlanmıştır.

İnce filmlerin performansın temel sebebi üretim teknikleriyle doğrudan ilişkilidir. Üretim metotları ve üretim şartlarından ortaya çıkan farklılıklar ince filmlerde hacimli malzemelerde görülmeyen özellikleri ortaya çıkarmaktadır. Bu özellikler ince filmleri hacimli malzemelere göre üstün olduğu özellikleri ortaya çıkarmaktadır ve yeni çalışmalara olanak sağlamaktadır. Gelişen teknolojiyle birlikte ince filmlerinin üretiminde alternatif yöntemler ortaya çıkmıştır ve bu yöntemler gün geçtikçe geliştirilmiştir.

Tablo 1

İnce film üretim teknikleri



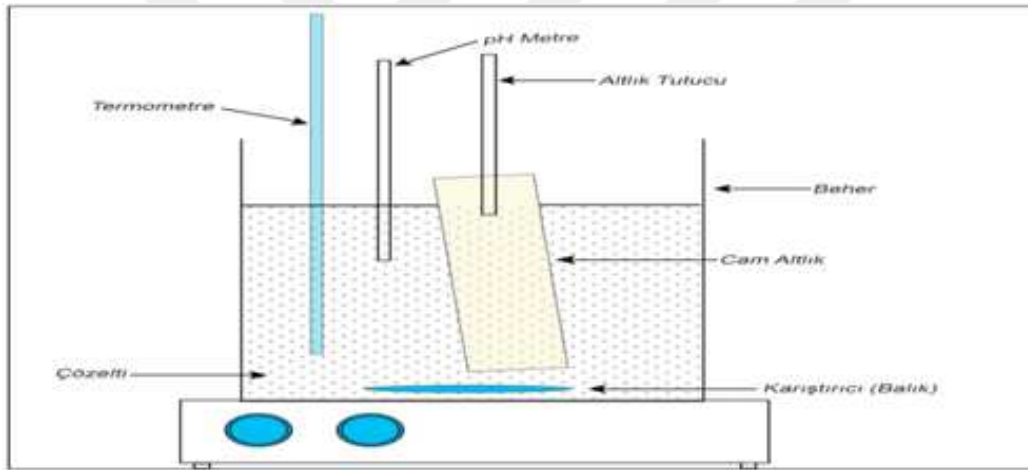
1.3. Kimyasal Banyo Depolama Yöntemi

Kimyasal banyo depolama yöntemiz ilk kez 1869 da tanımlandı ve birçok yarıiletken maddenin ince film olarak üretilmesinde kullanıldı.

Kimyasal banyo depolama yönetimi metal sülfür selenit veya hidroksit iyonlarının kaynağı olan sulu çözeltiler içerisinde uygun sıcaklıkta temizlenmiş altlıklar kullanılarak altlıkların çözeltinin içerisinde daldırılması sonucunda üzerine ince film kaplama yöntemidir. Bu yöntem çözeltideki filmi oluşturacak iyonların reaksiyonunun yavaşlatılması esasına dayanmaktadır. Bu yöntemde bir manyetik karıştırıcı ısıtıcı üzerine bir kap içerisinde önceden hazırlanmış çözelti yerleştirilir.

Üretime başlamadan önce çözelti belirli bir sıcaklığa kadar ısıtılır ve karıştırılır ısı termometre yardımıyla kontrol edilir karıştırma ise çözeltinin homojen dağılımı için önemlidir. Aynı zamanda işlemin gerçekleştirileceği pH değerini sağlamak amacıyla kompleks ajan (pH ayarlayıcı) kullanılır ve pH metre ile ölçüm yapılır. Altlık çözeltiye daldırılır ve yeterli bekleme süresince çözeltinin içerisinde kalması sağlanır. Bekleme süresi artırılarak veya azaltılarak filmin kalınlığı değiştirilebilir.

Kimyasal banyo depolama yönteminde çözelti içinde çözünürlüğe ve filmin kaplanmasın etki eden birçok faktör vardır. Bunları ortamın asitlik derecesi (pH), çözünen maddenin cinsi, molarite, homojenite ve sıcaklık diye sıralayabiliriz. Ayrıca çözücü ve çözünen madde arasındaki atom ya da molekül yapısında benzerlik ne kadar fazlaysa çözünürlük o kadar fazla olur. Genel olarak bileşiği oluşturan iyonların yarıçapları ne kadar küçükse ve iyon yükü ne kadar büyükse bileşik o kadar zor çözünür. (Alyaz, 2017).



Şekil 1 Kimyasal banyo depolama yönteminin gösterimi

Diğer film kaplama yöntemlerine göre avantajlı yapan özellikleri;

- Karmaşık aletler kullanılmaz ve pahalı ekipmanlar gerektirmez
- Madde tasarrufu sağlar
- Altlık sıcaklıkları düşüktür
- Basit ve kolayca taşınabilir
- Karmaşık şekil ve büyük yüzey alanına sahip maddeler kaplanabilir

Bu özelliklere bağılı olarak yöntemin maliyeti ucuzdur. Altlık olarak kullanılan cam tabanın malzeme çözelti içerisindeki bileşiklerle veya elementlerle tepkimeye girmediğı ve aşınma çözünme gibi olaylara maruz kalmadığı durumlarda kullanıma uygundur. Araştırmacılar tarafından sıklıkla tercih edilir.

1.4. Tungsten Oksit

Tungsten oksit (WO_3) 19. Yüzyılın ilk yarısında keşfedilmiş, içeriğinde oksijen ve bir geçiş metali olan tungsten bulunan bir kimyasal bileşiktir. Tungsten oksit oluşturma yöntemi, tungsten kimyasının kurucusu olarak tanınan Robert Oxland tarafından 1841 yılında keşfedilmiştir. Tungsten, alkali grubuyla etkileşimi sonucunda tungsten oksitisi oluşturur. Doğada tungsten oksit genellikle ve su içeren $WO_3 \cdot H_2O$, $WO_3 \cdot 2H_2O$ ve H_2WO_4 şeklindeki hidrat formlarında bulunmaktadır. (Çelik, 2009). Tungsten oksit geçiş metalidir. Yükseltgenmiş halde tamamen şeffaftır.

1.4.1. Tungsten Oksit Filmler

Tungsten oksit filmler (WO_3) günümüze kadar üzerinde en çok araştırma geliştirme çalışması yapılan ve de araştırmalara halen devam edilen elektrokromik malzemedir. İlk kez Deb tarafından 1969 yılında tungsten oksitin elektrokromik özellikleri hakkında rapor hazırlanmıştır ve teknolojinin gelişmesiyle pek çok farklı kaplama yöntemiyle kaplanmışlardır. (Zayim, 2002). Renklendirme mekanizmasının temellerini anlayabilmek için tungsten oksit en uygun malzemedir bunun sebebi ise elektrokromizm, termokromizm ve elektrokromizm gibi uygulamalarda çeşitli renklenme özellikleri sergilemişlerdir ve üzerlerinde diğer elektrokromik malzemelere göre daha detaylı çalışılmalarına sebebiyet vermişlerdir. Elektrokromik özellik sergileyen diğer metal oksitlerin pek çoğunun fizik ve kimyası oldukça benzerdir. Bu nedenden dolayı optik olarak aktif tabakalarının ana özelliklerini açıklamak için güvenilirlerdir. Tungsten oksit (WO_3), oksitleyici maddeler karşı aşırı duyarlıdır bunun yüzünden NH_3 , H_2S , NO_x , O_3 , trietilamin başta olmak üzere farklı gazlara karşı fonksiyonel aktivite sergilemektedir. (Hübert, 2011).

Bu nedenlerden dolayı gaz sensörleri ve uyarıcılarda kullanılmaktadır ve özellikle nanokristal filmlerin mikroyapıları ve tane boyutları sayesinde NO₂, H₂ 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. (Marcellis, 2013). Kalın nanoyapıya sahip tungsten oksit filmler, geniş yüzey alanları sayesinde fotonlarla iletişimi yükselttiği için boya sentezli güneş pillerinde kullanılmaktadırlar. (Grätzel, 2000).

Tungsten oksit filmlerle yapılan çalışmaların çoğunda yüksek iyon kinetikleri nedeniyle amorf ve gözenekli filmler üzerine yoğunlaşmıştır. Ama bu filmlerin zayıf yapısal ve kimyasal dayanıklılığa sahip olması kristal filmlerle karşılaştırıldığında daha az kararlı olmalarına neden olmuştur. Daha kararlı davranışa sahip olan kristal filmlerin düşük renklenme hızlarından dolayı, geniş yüzey alanına sahip nano yapılı tungsten oksit filmler üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. (Gökdemir, 2015). Ayrıca tungsten oksit filmler gerilime maruz bırakıldıklarında tersinir olarak saydam renkten mavi renge dönerler. Tungsten oksit filmlerin kaplama yöntemine göre gösterdiği farklı elektrokromik ve diğer özelliklerinden dolayı kullanım alanları değişiklik göstermektedir. Büyük bina camlarında içeriye giren güneş ışığı miktarı ve açısına göre değişiklik gösterebilir, araç ayna ve camlarında yansıma ve sıcaklığı düzenlemek için kullanılabilirler. Aynı zamanda gözlüklerde, yol levhalarında, göstergelerde, dedektörlerde ve gaz sensörlerinde farklı kullanım amaçlarıyla kullanıldığını görebiliriz.

1.4.2. Elektrokromizm ve Tungsten Oksit

Elektrokromizm(EC), 1961'de Platt tarafından keşfedilmiştir, burada WO₃ kullanımıyla kontrollü ve geri dönüşümlü renk değişimini gösterdi. Elektrokromik (EC) malzemeler, renkli ve renksiz durumlar arasında veya harici bir elektriksel önyargıya yanıt olarak iki veya daha fazla renkli durum arasında renk değişiklikleri sergiler. EC malzemelerinin tersinir renk değişiklikleri, elektrokimyasal oksidasyon ve indirgemenin bir sonucu olarak UV görünür yakın kızılötesi (NIR) bölgesindeki absorpsiyon davranışlarındaki değişikliklere atfedilir. EC malzemelerinin ve cihazlarının altında yatan temel ilkelerin net bir şekilde anlaşılması, renk değiştirme özelliğinin birçok faydalı uygulamaya çevrilebilmesini sağlar.

Uzun yıllardır yapılan araştırmalar neticesinde neredeyse bütün geçiş metal oksitlerinin elektrokromik özelliklere sahip olduğu keşfedilmiştir. Temel olarak elektrokromik özellik gösteren malzemeler; metal oksitler, moleküler boyalar ve organik polimerler olarak sınıflandırılmaktadır.

Elektrokromik bir malzemeye harici bir elektrik potansiyeli uygulandığında malzeme elektrik yüklenir veya kendi elektrik yükünde kayba uğrar. Bunun sonucunda elektrik potansiyeli arttıka malzeme saydamlaşır ve ışık geçirgenliği artık sağlanırken, elektrik potansiyeli azaltıldığında ise elektrokromik malzemede koyulaşma ve ışık geçirgenliğinde azalma meydana gelir.

Elektrokromizmin tarihine genel olarak bakıldığında kilit rolü tungsten oksitin tuttuğu ve daha sonra yapılan çalışmaların çoğunlukla tungsten oksit üzerinden devam ettiği görülmektedir. Tungsten oksit (WO_3) ise üzerinde en çok araştırma yapılan katot boyama elektrokromik malzemedir. Tungsten oksite 1 ile 5 volt (V) arasında gerilim uygulandığında yüzey renklenmeye başlar ve saydamlığı azalır. Bu sayede ayarlanabilir bir cam üretimi gerçekleştirilebilir.

Düşük güç tktmi, depolama sırasında g tktmemesi, saydamlık derecesinin geniş bir aralıka olması ve manuel olarak ayarlanabilmesi tungsten oksiti avantajlı yapan yönlerindedir. Tungsten oksit bu özellikleri sayesinde günümüzde optik teknolojisinde, akıllı cam ve aynalarda ayrıca gaz sensörleri ve askeri teknoloji alanlarında da yaygın olarak kullanılırlar.

Elektrokromik cihazların pratik kullanımını içeren ilk patent 1993 yılında Bechtel ve Bayker tarafından arabaların dikiz aynalarında yansımayı kontrol etmek amacı ile alınmıştır ve bu cihaz günümüzde de kullanılmaktadır. Geçirgenliği ayarlanabilir elektrokromik camlar ile ilgili olan "akıllı cam" kavramı ilk olarak Svensson ve Granqvist tarafından 1985 yılında kullanılmıştır. (Deligöz H, 2012).

1.5. Analiz Yöntemleri

1.5.1. X Işını Kırınımı Analizi

X-ışını kırınım analizi (XRD), bir malzemenin kristalografik yapısını belirlemek için malzeme biliminde kullanılan bir tekniktir. XRD, bir malzemeyi gelen X-ışınları ile ışınlayarak ve ardından malzemeyi terk eden X-ışınlarının yoğunluklarını ve saçılma açılarını ölçerek çalışır. Kristal veya kısmen kristal (periyodik yapısal düzene sahip) olan malzemeler için en iyi sonucu verir, ancak olmayan malzemeleri incelemek için de kullanılır.

XRD analizinin birincil kullanımı, malzemelerin kırınım modellerine göre tanımlanmasıdır. XRD, faz tanımlamasının yanı sıra, iç gerilimler ve kusurlar nedeniyle gerçek yapının ideal olandan nasıl saptığı hakkında da bilgi verir.

1.5.2. Taramalı Elektron Mikroskobu

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), bir görüntü oluşturmak için ışık yerine elektronları kullanan bir mikroskoptur. Işık mikroskobu yerine SEM kullanmanın birçok avantajı vardır.

SEM, örneğin büyük bir miktarının aynı anda odakta olmasına izin veren geniş bir alan derinliğine sahiptir. SEM ayrıca yüksek çözünürlüklü görüntüler üretir, bu da yakın aralıklı özelliklerin yüksek büyütmede incelenebileceği anlamına gelir. Çoğu SEM örneğin iletken olmasını gerektirdiğinden numunelerin hazırlanması nispeten kolaydır. Daha yüksek büyütme, daha büyük odak derinliği, daha fazla çözünürlük ve örnek gözlem kolaylığı kombinasyonu, SEM'i günümüzde araştırma alanlarında en çok kullanılan araçlardan biri haline getirmektedir.

Elektronlar, bir dizi mercekle ve açıklıktan geçerek mikroskobu hızlandıran bir elektron tabancası kullanılarak oluşturulur ve ateşlenir ve daha sonra bir numunenin yüzeyi ile etkileşime giren odaklanmış bir ışın oluşturur.

Numune, bir dizi pompa aracılığıyla hazinede bir vakum oluşturulmadan önce mikroskop haznesindeki bir sahneye yerleştirilir. Vakum seviyesi mikroskobun tasarımına bağlıdır, bazı mikroskoplar ise düşük vakumlu ortamlarda çalışacak şekilde tasarlanmıştır, yani odanın boşaltılmasına gerek yoktur.

Tarama bobinleri, objektif merceğin üzerindeki elektron ışınının konumunu kontrol eder. Bu bobinler, ışının numunenin yüzeyi boyunca taramasına izin vererek, tanımlanmış bir alan hakkındaki bilgilerin harmanlanmasını sağlar. Numune ve elektron arasındaki etkileşim, ikincil elektronlar, geri saçılan elektronlar ve daha sonra dedektörler tarafından algılanan karakteristik X-ışınları şeklinde bir dizi sinyal oluşturur. Dedektör, bir bilgisayar ekranında görüntülenen görüntüler oluşturur.

1.5.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) analizinde numunelerin yüzey pürüzlülüğünü angstrom ölçeğine kadar ölçebilir. AFM analizi, bir yüzey görüntüsü sunmaya ek olarak, adım yükseklikleri ve diğer boyutlar gibi özellik boyutlarının nicel ölçümlerini de sağlayabilir. Ek olarak, atomik kuvvet mikroskobu ölçümlerinin gelişmiş modları, yapışma, modül, katkı dağılımı, iletkenlik, yüzey potansiyeli, elektrik alanı ve manyetik alanlar gibi çeşitli diğer fiziksel özelliklerin kalitatif haritalanmasına izin verir.

Optik geri beslemeli standart bir AFM sisteminin temel çalışma prensibi, bir AFM probunu keskin bir AFM ucu ile bir raster modelinde bir numune yüzeyi üzerinde taramayı içerir. AFM ucu genellikle silikon veya silikon nitrürden yapılır ve esnek bir AFM konsolunun serbest ucunun yakınına entegre edilir. Bir piezoelektrik seramik tarayıcı, AFM probunun yüzeye göre yanal ve dikey konumunu kontrol eder. AFM ucu farklı yükseklikteki özellikler üzerinde hareket ettikçe AFM konsolunun sapması değişir. Bu sapma, AFM konsolunun arka tarafından yansıyan bir lazer ışını tarafından izlenir ve konuma duyarlı bir fotodedektöre yönlendirilir. Bir geri besleme döngüsü, neredeyse sabit AFM konsol sapmasını ve dolayısıyla sabit bir etkileşim kuvvetini korumak için tarayıcının dikey uzantısını kontrol eder. AFM ucunun tarama sırasında izlediği koordinatlar, yüzeyin üç boyutlu topografik görüntüsünü oluşturmak için birleştirilir.

1.5.4. Fotolüminans Analizi

Fotolüminans, ışığın absorpsiyonunu takiben bir malzemedeki ışık emisyonudur. Fotonların emilmesiyle indüklenen herhangi bir lüminesansa fotolüminans denir. Bu, çözelti içindeki bir organik boya molekülünden ışık emisyonu veya bir yarı iletkenin foto-uyarılmasının ardından elektronların ve deliklerin banttan-banta rekombinasyonu olabilir. Herhangi bir foton absorpsiyonunun neden olduğu ışık emisyonunu fotolüminans olarak tanımlamak doğrudur; bununla birlikte, fotolüminansı floresan ve fosforesans olarak daha da alt bölümlere ayırmak, özellikle kimyagerler tarafından yaygın bir uygulamadır.

1.5.5. UV-VİS Spektrometresi

Ultraviyole (UV) ve görünür radyasyon, radyo, kızılötesi (IR), kozmik ve X ışınları gibi diğer radyasyon biçimlerini içeren elektromanyetik spektrumun küçük bir parçasıdır. Maddenin elektromanyetik radyasyonla nasıl etkileşime girdiğini veya yaydığını incelemeye izin verir. Ölçülmekte olan dalga boyu aralığına bağlı olarak farklı spektroskopi türleri vardır. UV-Vis spektroskopisi, elektromanyetik spektrumun ultraviyole ve görünür bölgelerini kullanır. Kızılötesi spektroskopi, spektrumun düşük enerjili kızılötesi kısmını kullanır. UV-Vis spektroskopisinde dalga boyu genellikle nanometre ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) olarak ifade edilir.

1.5.6. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi moleküler yapının analizi için popüler bir tekniktir ve kızılötesi spektroskopinin tamamlayıcısı olarak kabul edilir. Raman etkisi, gelen ışıkla aynı dalga boyunda hem elastik (Rayleigh) saçılımı, hem de ve moleküler titreşimler nedeniyle farklı dalga boylarında elastik olmayan (Raman) saçılma. Raman saçılması, Rayleigh saçılmasından yaklaşık bir milyon kat daha az yoğundur. Bu nedenle, Raman spektrumunu elde etmek için, Rayleigh saçılımının zayıf Raman saçılımını yenmesini önlemek gerekir.

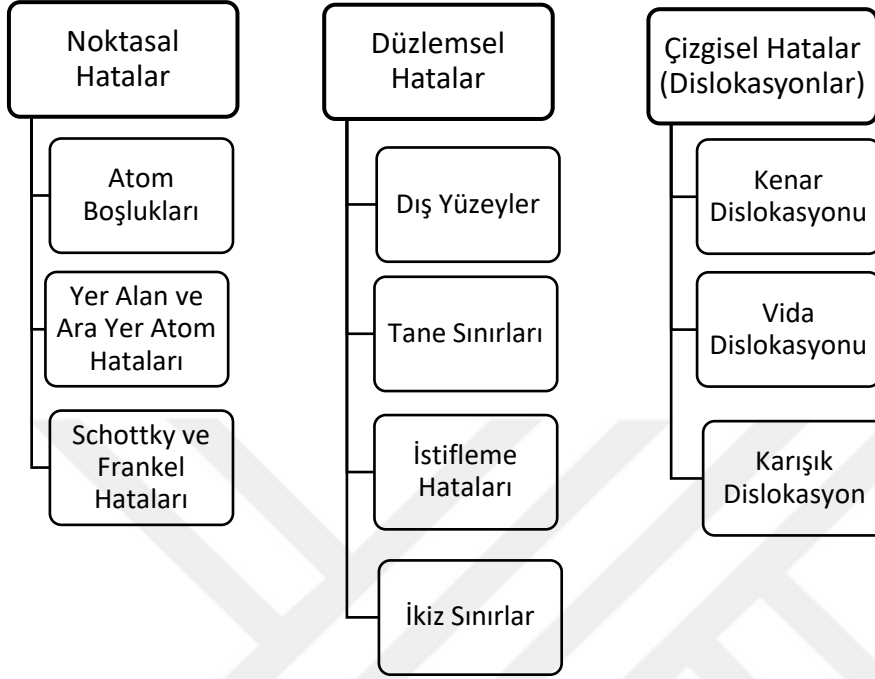
Raman spektrumları, yüksek yoğunluklu bir lazer ışını kullanılarak bir numunenin uyarılmasıyla ölçülür ve elde edilen saçılan ışık bir spektrometreden geçirilir. Raman kayması, gelen ışık ile saçılan ışık arasındaki enerji farkıdır. Ortaya çıkan spektrumda, dikey eksen saçılan ışığın yoğunluğudur ve yatay eksen Raman kaymasının dalga sayısıdır (cm^{-1}).

1.6. Kristal Yapı Hataları

Malzemelerin kristal yapılarında ortaya çıkan noktasal, çizgisel ve yüzeysel hatalar bulunmaktadır. Teoride düzenli ve tekrar edilen yapılar olsa bile kristal yapılar bir takım hatalar içermektedirler. Bunun sebebi ise üretim aşamasında atomlar kaymış olabilir veya yabancı atomlar içerisinde barındırabilir. Bahsedilen bu hataların hepsi malzemenin bir kusuru veya bir eksiği olduğu anlamını taşımaz. Bazı durumlarda istenilen bazı özellikleri sağlamak amacıyla yapılabilir. Malzemelerin bu tarz hataları elektrik, mekanik, plastik şekil değiştirme ve yoğunluk gibi özelliklerini etkilemektedir.

Tablo 2

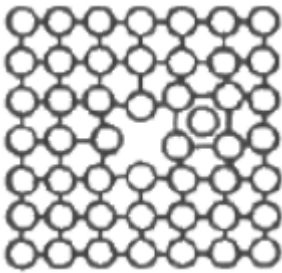
Kristal yapı hataları



1.6.1. Noktasal Hatalar

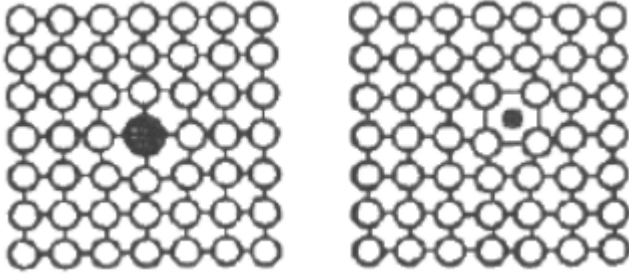
Boyutsuz kusurlardır. Bir veya birkaç atomun sebep olduğu kafes düzensizliklerine noktasal hatalar ismi verilir.

Kristal kafes düzeninde bir atomun bulunması gereken yerde bulunmama ve eksik bırakma durumuna atom boşluğu hatası adı verilir.



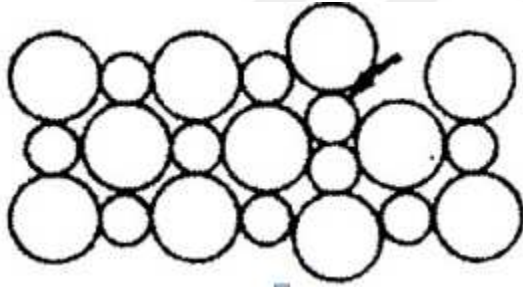
Şekil 2 Atom boşluğu hatası

Ara yer ve yer alan atom hataları ise kristal kafes içerisinde yabancı bir atomun varlığını ifade etmektedir. Yabancı atomlar ana kristal atomlarının yerini almışsa yer alan atom hatası. Eğer kafesin ana atomlarının aralarına girmiş durumda ise ara yer atom hatası olarak adlandırılmaktadır.



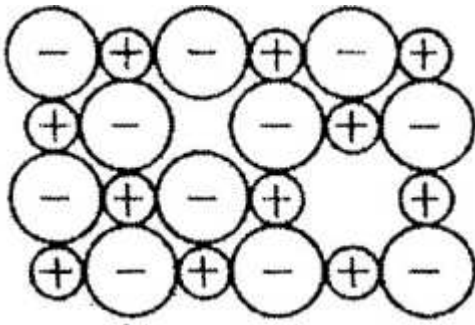
Şekil 3 Ara yer ve yer alan atom hataları

Frenkel hatası, artı yüklü bir iyon yerinden çıkıp, bir önceki yere ara yer olarak girmesi durumunda eski yerinin boş kalması durumuna denir.



Şekil 4 Frenkel hatası

Schottky hataları iyonik bağ ile bağlı malzemelerde boş nokta çifti olarak görünür. Bu durum kısaca zıt yüklere sahip iki iyon çiftinin yerinde olmaması durumudur.

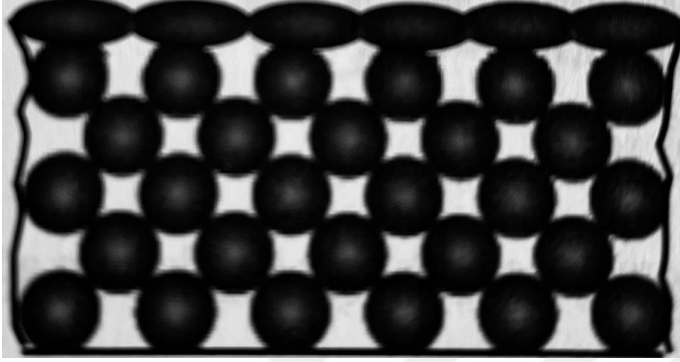


Şekil 5 Schottky hatası

1.6.2. Düzlemsel Hatalar

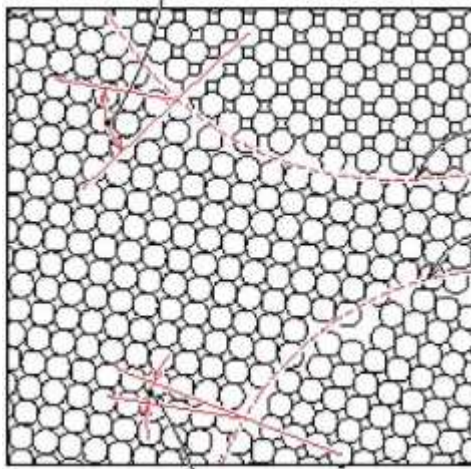
Düzlemsel hatalar bir malzemeyi aynı kristal kafes yapısına sahip, ancak farklı doğrultularda yönlendirilmiş değişik bölgelere ayıran yüzeylerin oluşumuna, yani bir yüzey boyunca düzensiz olarak dizildiklerinde meydana gelen hatalara denir.

Kristal kafes içerisinde bulunan atomların dizildiği son sınırda, dış yüzeyde bulunan atomlara en yakın dizilen atomların sayısının, iç yüzeylerde oluşan komşu atom sayısına göre fazla olması durumuna dış yüzey hatası adı verilir. (Uzun H, 2012).



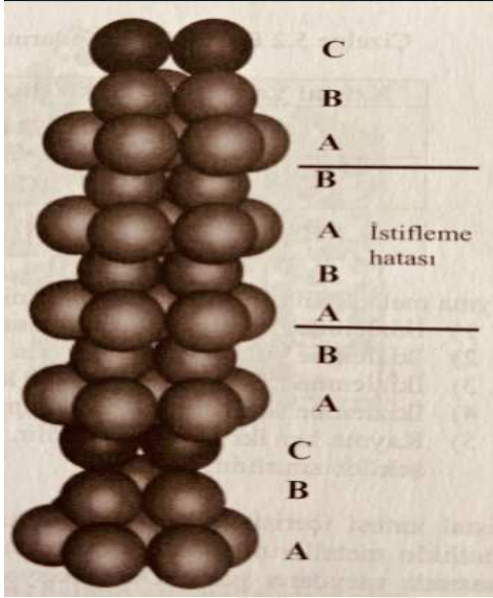
Şekil 6 Dış yüzey hatası

Tane sınırlarını birbirinden ayıran yüzeylerdir. Bir yapıda farklı atom diziliş yönlerine sahip iki farklı kristal kafes dizilimi olabilir. İçeride düzenli olan atom dizilişi sınırlara doğru düzensiz hale gelebilir. Bunları birbirinden ayıran sınırlara tane sınırları adı verilmektedir.



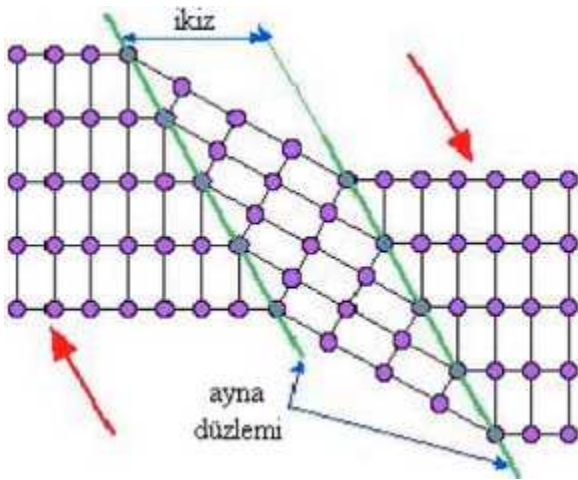
Şekil 7 Tane sınırları

İstiflenme kusurları ise atom düzleminin istiflenmesi sırasında ortaya çıkan bozunmalarla birlikte ortaya çıkan 2 boyutlu hatalardır. Sıkı paket YMK ve HSP kristal kafesleri içinde görülmektedirler. Dizilim sırasında ABCABABABABC gibi sıralamada hatalara sebebiyet durumudur.



Şekil 8 İstifleme hataları (Uzun H, 2012)

İki kristal bölgenin atom düzleminin birbirinin aynadaki görüntüsüyle aynı olacak şekilde bölgenin birbirinden ayrılması durumuna ise ikiz sınırları denir. İkiz sınırı boyunca etki eden bir kayma kuvveti mevcuttur ve atomların yerini değiştirir.

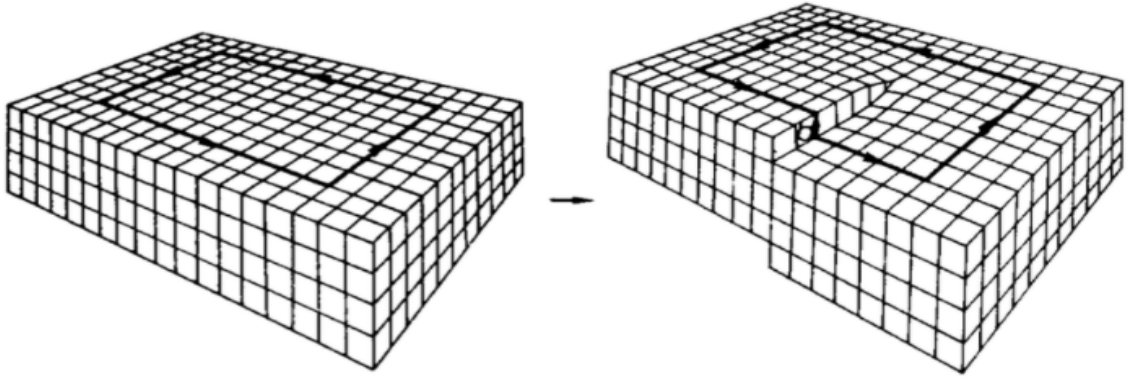


Şekil 9 İkiz sınırı hatası

1.6.3. Çizgisel Hatalar

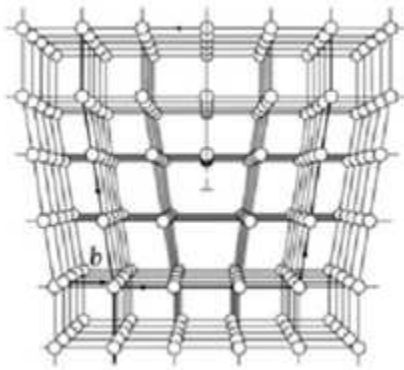
Kristal yapıda oluşan hatalara dislokasyon adı verilmektedir. Kenar, vida ve karışık olmak üzere üç farklı dislokasyon mevcuttur.

Vida dislokasyonu malzemenin şekillenmesi için uygulanan kuvvetin geldiği yöne doğru oluşan dislokasyondur. Kristal kafes içerisinde düzlemin belirli bir bölgesinin diğer bir düzlem üzerine doğru itilmesi, ötelenmesi durumudur. Dislokasyonun yönünü belirlemek içinse Burgers vektörü kullanılmaktadır.



Şekil 10 Vida dislokasyonu

Kristal kafes içerisindeki atom düzlemleri arasından eksik bir düzlemin kenarı biçiminde oluşan dislokasyona kenar dislokasyonu adı verilmektedir. Kusursuz bir kristalde ekstradan bir atom tabakası ilavesi olarak da adlandırılır. Şekillenmenin sağlandığı kuvvete dik yönde oluşur. Burgers vektörü için saat yönünde bir döngü takip edilir.



Şekil 11 Kenar dislokasyonu

Vida ve kenar dislokasyonunu aynı kristal kafes sisteminde birlikte buldukları durumlara ise karışık dislokasyon adı verilmektedir.

Dislokasyonlar genel olarak malzemelerin şekil değiştirmesi sırasındaki gerekli kuvveti azaltırlar. Kristal yapı içersinde kolay yer değiştirmelerinden dolayı deformasyonu kolaylaştırmaktadırlar.



İKİNCİ BÖLÜM

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Tungsten Oksit İnce Film Çalışmaları

Kimyasal banyo depolama yöntemi ile elde edilen elektrokromik özelliğe sahip tungsten oksit filmler üzerine yapılan bir çalışmada 90nm kalınlığında filmler hazırlanmıştır. Filmler elektrokimyasal olarak çok kararlı olup renksiz ve mavi hallerinin ışık geçirgenliği yaklaşık %80 çıkmıştır. Araştırmacılara göre bu yöntemle düşük sıcaklıkta (100 °C altında) ve kolay bir şekilde geniş yüzey alanına sahip ince filmler üretilmesi büyük avantaj sağlamaktadır. (Metodija Z, 2007).

Başka bir çalışmada kimyasal banyo depolama yöntemi ile elde edilen tungsten oksit ve polianilin nanokompozit ince filmlerin elektrokromik ve elektrokimyasal kapasitif özelliklerini üzerine bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada kimyasal banyo depolama yöntemi ile flor katkılı kolay oksit WO₃-polianilin filmler elde edildi. Elde edilen bu kompozit filmin morfolojisi atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve taramalı kuvvet mikroskobu (SEM) kullanılarak incelendi ayrıca elektrokimyasal kapasitif özellikleri dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal empadans spektroskoisi (EIS) kullanılarak belirlendi. Bu araştırmalar sonucunda filmler kahverengimsi yeşilden saydam yeşile, sonrasında tekrar kahverengimsi yeşile kadar geniş bir yelpazede renkler sergiledi. Yapılan bu çalışmada diğer yöntemlerle elde edilen WO₃-polianilin filmlere kıyasla daha iyi elektrokromik özellikler gözlenmiştir. Bu çalışma sonucunda nanokompozit film, elektrokromik ve enerji depolama uygulamaları için WO₃-polianilin ince filmlerin umut verici olduğu saptanmıştır. (Assumpta C, 2013).

Tungsten oksit filmlerin araştırma geliştirme çalışmalarında yaygın olarak tercih edilmelerinden dolayı kimyasal banyo depolama tekniği dışındaki yöntemlerle de üretilmiş ve gerekli analizleri yapılmıştır. Elektrokimyasal büyütme yöntemiyle üretilen ve altlık olarak ITO cam kullanılmış WO₃ ince filmler büyütme işleminden sonra 450 °C'de tavlansmıştır ve sonrasında yapısal parametrelerdeki değişimler incelenmiştir. Morfoloji özellikleri yüksek çözünürlükte incelenmiş olup SEM cihazından analizleri yapıldıktan sonra XRD ölçümleri yapılarak sonuçların tutarlı olduğu ortaya çıkmıştır.

İnce filmlerin ayrıca önemli bir korelasyon olup olmadığı araştırılmıştır. Bu analizler ve incelemeler sonucunda artan frekansla birlikte daha büyük yarıçaplı döngüler sergilediği saptanmış ve bunun sonucunda korozyon direncinin arttığı anlaşılmıştır. OCV ve Bode analizlerine göre korozyon direncinin artmasının olası nedeni olarak yüzey pasivasyonu olarak, birikme ile artan kusurlar gösterilmiştir. (Demir, 2019).

Sol-Jel döndürme yöntemiyle hazırlanan ITO cam altlıklar kullanılarak elde edilen WO₃ filmler elde edilen araştırmada filmlerin yapısal, elektrokromik ve optik özellikleri, üretim parametlerine göre incelenmiştir. H₂O:WO₃ oranı değiştirilerek farklı parçacık boyutunda sollar elde edilmiştir ve 2000 dev/dk hızında döndürmeyle filmler elde edilmiştir. Sonrasında 300, 325, 350 ve 375 °C ısıtma işlemi uygulandıktan sonra AFM, SEM ve XRD analiz sonuçları incelenmiştir. H₂O:WO₃ oranı azaldıkça tersinirliğin iyileştiği gözlemlenmiştir ve bunun sonucunda H₂O:WO₃ oranı ve ısıtma işlem sıcaklığı ile parçacık boyutu kontrolü yapılabildiği gözlemlenmiştir. Ayrıca H₂O:WO₃ sıcaklığının artması parçacık boyutunun artmasına neden olmuştur ve geçirgenliğin azaldığı gözlemlenmiştir. H₂O:WO₃ oranı ve sıcaklık değişimi ile filmlerin elektrokromik özelliklerinin kontrol altına alınabildiği kanıtlanmış olup bu sayede endüstriyel olarak üretilip kullanılacak camlarda istenilen özelliği ekonomik olarak değerlendirebilmeye imkan tanımaktadır. (Arıer, 2017).

WO₃ filmler üzerine yapılan araştırmaların birçoğunda yüksek iyon kinetikleri yüzünden amorf hatta gözenekli filmler üzerine yoğunlaşmıştır. (Özkan, 2002) Ama WO₃ filmlerin zayıf yapısal ve kimyasal dayanıklılığa sahip olmaları kristal filmlere göre daha az kararlı olmalarına sebep olmuştur. Kararlı davranış gösteren filmler düşük hızda renklenme ve şeffaflaşma göstermişlerdir. (Wang, 2008).

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde altlık olarak kullanılacak malzemenin ve çözelti hazırlama işlemi sırasında kullanılacak ekipmanların temizliği, kullanılacak kaynaklar doğrultusunda çözeltilerin hazırlanma aşaması sonrasında kimyasal banyo depolama yöntemiyle hazırlanan filmlerden ve elektrokromik yönden incelenme aşamalarından bahsedilmiştir.

3.1. Alttaşların Temizlenmesi

Alttaş malzemesinin seçilmesinde, malzemenin ısıya ve kimyasal işlemlere dayanıklı olmasının yanı sıra elektriksel olarak kullanılabilir olması önemlidir çünkü bu işlemler sırasında herhangi bir etkileşime uğramaması gözetilir. Alttaş malzemeleri; organik kalıntılar, yağlar, metaller veya iyon haldeki atomlar tarafından kirletilmiş olabilir. Temizliğin amacı, alttaşın elektriksel veya optik özelliklerinin kirletici tarafından değiştirilmesini engelleyebilmektir. Alttaş olarak kullanılan ITO (In-katkılı SnO₂) camların yüzeylerinin temizlenmesi için ilk olarak saf su ve deterjan ile yıkama işlemi gerçekleştirildi. Ara kurutma işlemi sonrasında n-Hexan (C₆H₁₄) ile sterilize edildi ve kurutma işlemi sonrasında çözelti hazırlama işlemi başladı.

3.2. Çözelti Hazırlama ve Hesaplama

Bu bölümde kimyasal banyo depolama yöntemi kullanılarak hazırlanan metal katkıfilmler için kaynak olarak kullanılacak W, Ni, Cu, ve Fe kaynakları için her biri 100ml saf su ile hazırlan çözeltilerinaşağıda verilen Denklem 3.1 ve Denklem 3.2'ye göre hesaplanamsına yer verilmiştir.

$$M = \frac{n}{V} \quad (3.1)$$

$$n = \frac{m}{MA} \quad (3.2)$$

Tungsten (W) kaynağı olarak Sigma-Aldrich marka $\geq\%$ 99 saflık oranına sahip sodyum tungsten dihidrat ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Nikel (Ni) kaynağı olarak Fluka marka $\geq\%$ 99 saflık oranına sahip nikel(II) asetat tetrahidrat ($\text{C}_4\text{H}_6\text{NiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Bakır (Cu) kaynağı olarak Sigma-Aldrich marka $\geq\%$ 99 saflık oranına sahip bakır klorür (CuCl_2) kullanılmıştır. Demir (Fe) kaynağı olarak Sigma-Aldrich marka $\geq\%$ 99 saflık oranına sahip demir (II) sülfat heptahidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır.

3.3. Filmlerin Hazırlanması

$\%0.4$ metal (M) katkı WO_3 filmleri hazırlamak için şu aşamalı çalışma gerçekleştirilmiştir; asidik ortamı sağlamak için içerisine kompleks ajan (pH ayarlayıcı) olarak 3ml HCl eklendi. pH değeri 2 olarak ölçüldü. Homojen bir çözelti elde edebilmek için manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırma ve ısıtma işlemi başlatıldı. Sıcaklık 70 ± 5 °C geldiğinde beherlerin içerisine alttaş ITO yerleştirildi ve 15 dakika bekletildi. Homojen film elde edildikten sonra filmler oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Kuruyan filmler 500 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle hava ortamındaki fırında tavlama işlemi gerçekleşti.

3.4. Filmlerin Karakterizasyonu

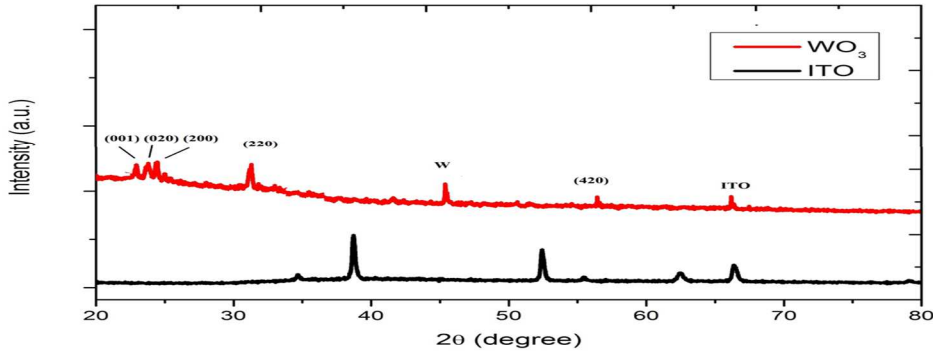
Numunenin kristal yapısı ve ölçülen yapısal parametreleri, toz yöntemiyle X-ışını toz kırınımı (XRD; Rigaku Smart Lab x-ışını kırınım ölçer; CuK α radyasyonu; 45 kV; 40 mA; adım boyutu 0.013°) ile belirlendi. Nanoyapısal inceleme, taramalı elektron mikroskobu (SEM; JEOL JSM-7100F; Au-Pd (%80-20) kaplama) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM; Witec Alpha 300 RA; temassız mod) kullanılarak yapıldı. Yüzey element bileşimi, SEM'e bağlanan enerji dağıtıcı x-ışını spektrometresi (EDX; OXFORD Instruments X-Max) kullanılarak belirlendi. Örneklerin UV-Vis spektrumları 300-900 nm aralığında incelenmiştir. Optik parametreler (T ve A), 300-900 nm'de Analitik Jena Uv-Vis spektroskopisi ile araştırıldı. Aralık. Fotolüminesans emisyon ölçümleri, 349 nm uyarma dalga boyuna sahip ANDOR SR500i-BL ile gerçekleştirilmiştir. Mikroyapısal bozukluğun derecesini doğrulamak için Raman spektrofotometresi (Thermo DXR) kullanıldı.

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. WO₃ Filmlerin Yapısal Özellikleri

Şekil 2, üretilen filmin x-ışını modellerini göstermektedir. Keskin tepe noktaları, sentezlenen ürünlerin iyi kristalize olduğunu gösterir. $2\theta=65^\circ-70^\circ$ ve $2\theta=45^\circ-50^\circ$ aralığında ITO tabanlı pik ve W ile ilgili pik, pH 2.0 değerinde daha az kristal çekirdek nedeniyle gözlemlenir (Lu vd., 2014). JCPDS Kart No: 43-1035'e göre $2\theta=25^\circ-30^\circ$ arasında (001), (020) ve (200) olmak üzere üç monoklinik WO₃ faz piki tespit edilir ve 2θ 'de (220) pik gözlenir. $2\theta=30^\circ-35^\circ$ aralığı. Bu sonuçlardan, WO₃ filminin ITO substratı üzerinde tutma seviyesi yüksektir.

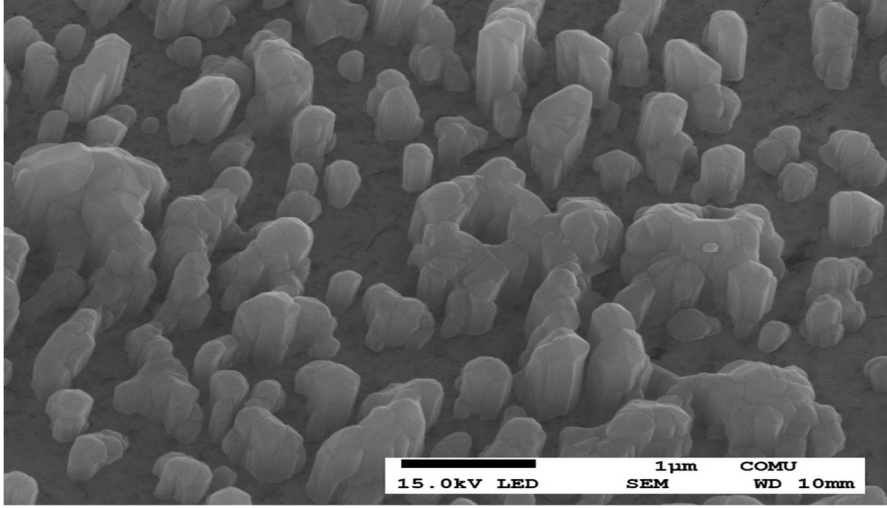


ŞEKİL 12 $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$ aralığında WO₃ filminin x-ışını desenleri

4.2. WO₃ Filmlerin Morfolojik Özellikleri

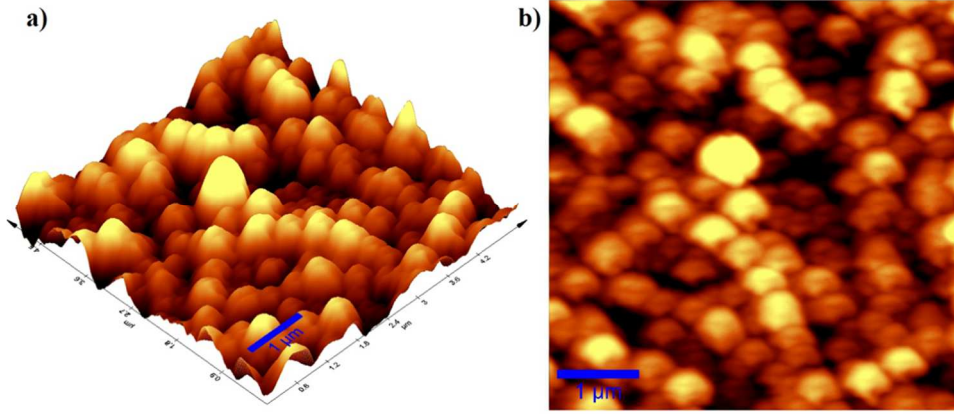
Şekil 3’de WO₃ filminin yüzey görüntüsü gösterilmektedir. Karışık nanoçubuk ve nano-diş formlarında, bazı parçacıkların hızlı büyümesi, ancak diğerlerinin yavaş büyümesi nedeniyle nispeten homojen ve pürüzsüz bir yüzey gözlemlenir.

Nanorod formları, kristal düzlemleri ile ilişkilidir, c eksenine WO₃ kristal çekirdeğine paraleldir. Gözlenen nano-diş formları yüzeyde gözeneklilik sağlayarak yüzey/hacim oranını artırabilmektedir. Malzemenin işlevselliği büyük ölçüde yüzey morfolojisine bağlı olduğundan faydalı olabilir.



ŞEKİL 13 WO₃ filmlerinin yüzey morfolojisi

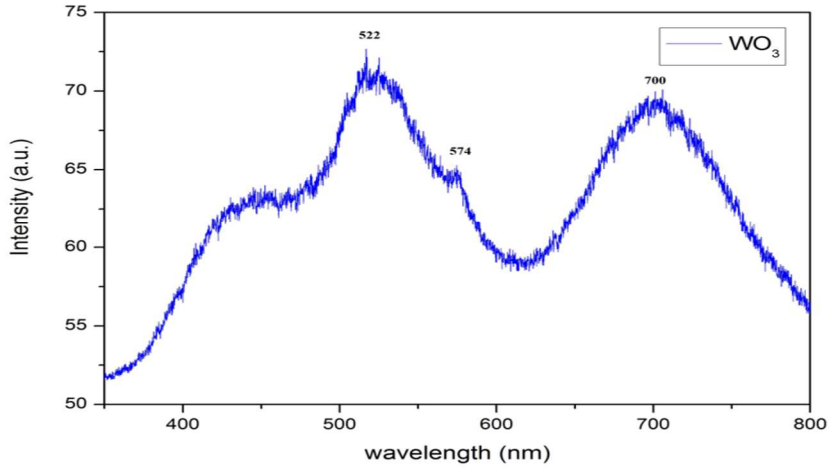
Şekil 4, WO₃ filminin iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) AFM görüntülerini göstermektedir. Optik çalışmalar için yüzey pürüzlülüğünün çok önemli olduğu bilinmektedir (Ramkumar vd., 2016). SA ve SQ yüzey pürüzlülük değerleri sırasıyla 16.02 nm ve 19.29 nm'dir. Bu sonuca göre sentezlenen numunenin yüzey pürüzlülüğü literatüre göre daha düşüktür (Babu, 2016). Hem 2D hem de 3D AFM görüntülerine bakıldığında, parçacık dağılımı nispeten tekdüzedir ve yüzeydeki atomların yığılması, SEM görüntüleriyle ilişkili büyük tanelerin oluşumuna neden olabilir.



Şekil 14. a) 3D ve b) 2D WO₃ filmlerin yüzey topografisi

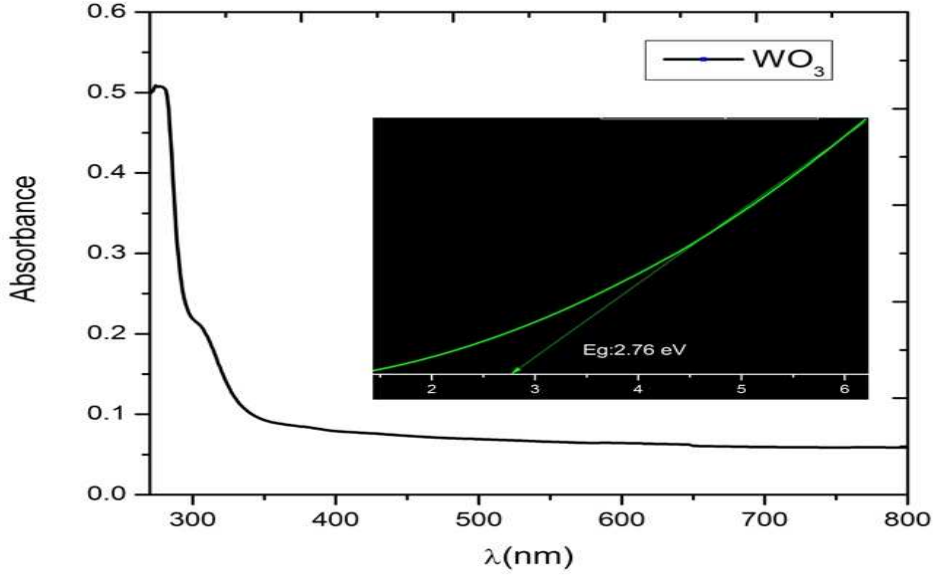
4.3. WO₃ Filmlerin Optik Özellikleri

Şekil 5, Nd-YLFQ lazerin 349 nm uyarma dalga boyu ile 350 ila 800 nm arasında ölçülen WO₃ filminin PL emisyon spektrumlarını göstermektedir. 432, 522, 574 ve 700 nm'de, yüzey kusuru ile ilgili piklere atfedilebilecek bir dizi pik tespit edilir. Yüzey kusurlarının emisyon zirveleri, metal oksitlerde genelleştirildiği gibi, genellikle oksijen boşlukları ve tungsten ara yer bölgeleri ile ilişkilidir.



ŞEKİL 15 WO₃ filmlerin PL spektrumu

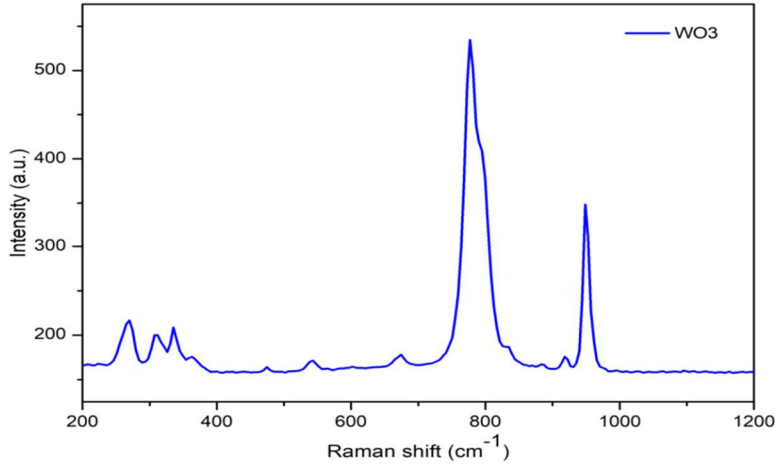
Şekil 6'da, 300-900 nm aralığındaki Uv-Vis spektrumları ve WO₃ filminin optik bant aralığı gösterilmektedir. Birikmiş WO₃ filminin optik geçirgenlik spektrumundaki geniş optik absorpsiyon bandı, tungsten iyonlarının varlığına bağlanır. W⁵⁺ durumları (Zou, 2014). 2,7 eV'lik düşük optik bant aralığı değeri, opto-elektronik cihaz uygulamaları için uygundur.



ŞEKİL 16 WO₃ filmin Uv-Vis spektrumunu ve optik bandı

4.4. WO₃ Filmlerin Kimyasal Kompozisyonu

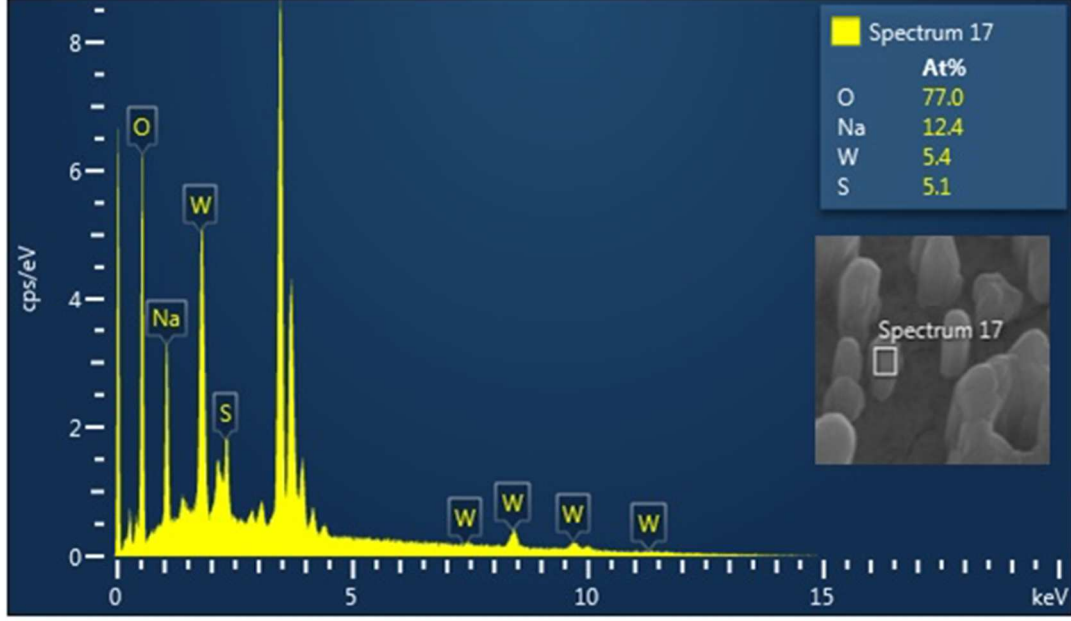
Şekil 3'de, 200-1200 cm⁻¹ aralığında yer alan WO₃ filmlerinin Raman spektrumları, W=O'nun simetrik esneme modu 950-1050 cm⁻¹ aralığında gözlenmektedir (Díaz-Reyes, 2008). Kristalin WO₃ fazı, köprü oluşturan oksijenin gerilme titreşimlerine karşılık gelen 806 cm⁻¹'de belirlenir (Tagtstrom, 1999). δ(O–W–O) bükme modları 200-400 nm aralığında belirlenir (Ou, 2011). Safsızlık bazlı pikler 400-700 cm⁻¹ aralığında belirlenir.



ŞEKİL 17 WO₃ filmlerin raman spektrumu

4.5. WO₃ Filmlerin Elemental Analizi

Şekil 5’de gösterilen element analizi tungsten ve oksijen piklerinin kaydedildiğinin kanıtıdır. Sodyum ve kükürt zirveleri, W kaynaklı sulu çözeltinin düşük çözünürlüğü nedeniyle gösterilirken, yüzey safsızlıklarını gidermek için tavlama işlemi uygulanır.



ŞEKİL 18 WO₃ filmlerin element analizi

BEŞİNCİ BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇLAR

5.1. Tartışma ve Sonuçlar

Bu çalışmada, WO₃ filmi kimyasal banyo biriktirme yöntemiyle biriktirilmiş ve WO₃ filminin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri detaylı olarak incelenmiştir. XRD'den elde edilen monoklinik WO₃ kristal fazı, element analizinden W ve O endeksli tepeler ve Raman spektrumundan W-O'nun optik fonon modları, WO₃ film üretiminin kanıtıdır.

İncelenen yüzey görüntülerinde nanorod ve nano-diş formları sergilenmektedir. Oksijen boşluğu ile ilişkili kusur enerji durumları 432, 522, 574 ve 700 nm'de belirlenir. Elde edilen sonuçlara göre, kümelenme-biriktirme mekanizması, film biriktirme parametreleri altında WO₃ film büyüme sürecini açıklanabilir (kompleks ajan HCl, W kaynağı sodyum tungsten dihidrat, pH=2, T=70 °C, t=15 dk.)

KAYNAKÇA

- Alyaz, B. Kimyasal Banyo Depolama Metodu İle Elde Edilen CdS Yarıiletken Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri Üzerine Tavlama İşleminin Etkisi, 2017.
- Babu, M.B., Madhuri, K.V. (2016). Structural, Morphological and Optical Properties of Electron Beam Evaporated WO₃ Thin Films. Journal of Taibah University for Science, 1232-1237.
- Díaz-Reyes, J. (2008). Superficies y Vacío 21(2) 12-17.
- Eckertova, L., Physics of Thin Films, s. 340, Plenum Press, New York and London, 1986
- Gökdemir, F. Erbiryum Katkılı/Katkısız İnce Filmlerin Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi, 2015.
- Hariharan, V., Gnanavel, B., Sathiyapriya, R., Aroulmoji, V. (2019). A Review on Tungsten Oxide (WO₃) and their Derivatives for Sensor Applications. International Journal of Advanced Science and Engineering, 5, 1163-1168.
- Horzum, Ş., Kimyasal Olarak Kaplanmış CuO₂ İnce Filmlerin Yapısal, Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2005.
- Köse, Ç. Tek Katlı İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin Swanpoel Modeli ile Belirlenmesi İçin Yazılım Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, 2017.
- Lagier, M., Bertionotti, A., Bouvard, O., Burnier, L., Schaler, A. (2021). Optical Properties of in Vacuo Lithiated Nanoporous WO₃:Mo Thin Films as Determined by Spectroscopic Ellipsometry. Optical Materials, 117,11091.
- Lu, C., Hon, M.H., Kuan, C., Leu, I. (2014) Preparation of WO₃ Nanorods by a Hydrothermal Method for Electrochromic Device. Japanese Journal of Applied Physics, 53, 06JG08, 1-5.

- Lijun Pan, Qiaonan Han, Zhongliang Dong, Meixiu Wan, Hongbing. Zhu, Yang Li, Yaohua. Mai Reactively Sputtered WO₃ Thin Films for the Application in all Thin Film Electrochromic Devices, 2019.
- Metodija Z. Najdoski, A Simple Method for Chemical Bath Deposition of Electrochromic Tungsten Oxide Films, 2007.
- M. Rozman, Boš. Žener, L. Matoh, R.F. Godec, A. Mourtzikou, E. Stathatos, U. Bren, M. Lukšič, Flexible Electrochromic Tape Using Steel Foil with WO₃ Thin Film, *Electrochimica Acta*, 2019.
- Ou, Z. In situ Raman Spectroscopy of H₂ Interaction with WO₃ Films. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 7330-7339. 2011.
- Özkan, E. Electrochromic and Optical Properties of Mesoporous Tungsten Oxide Films, 2002.
- Ramkumar, S., Rajarajan, G. (2016). Effect of Fe doping on structural, optical and photocatalytic activity of WO₃ nanostructured thin films. *J Mater Sci: Mater Electron*, 27, 1847–1853.
- Suvarna R. Bathe, P.S. Patil, WO₃ thin films doped with Ru by facile chemical method with enhanced electrochromic properties for electrochromic window application, 2020.
- Sönmezoğlu, S. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28(5):389-401, 2012.
- Uzun, H. *Malzeme Biliminin Temel İlkeleri* s. 137-165, 2012.
- Vu Hong Vinh Quy, In-Rok Jo, Soon-Hyung Kang, Kwang-Soon Ahn, Amorphous-Crystalline Dual Phase WO₃ Synthesized by Pulsed-Voltage Electrodeposition and Its Application to Electrochromic Devices, 2020.
- Y.S. Zou, Y.C. Zhang, D. Lou, H.P. Wang, L. Gu, Y.H. Dong, K. Dou, X.F. Song, H.B. Zeng (2014). Structural and optical properties of WO₃ films deposited by pulsed laser deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 583,465-470, 2014.