

**REAKTİF RF MAGNETRON KOPARTMA YÖNTEMİ  
KULLANILARAK HAZIRLANAN WO<sub>3</sub> İNCE FİLMLERİN  
OPTİK, YAPISAL VE ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**INVESTIGATION OF OPTICAL, STRUCTURAL AND  
ELECTROCHROMIC PROPERTIES OF WO<sub>3</sub> THIN FILMS  
PREPARED BY REACTIVE RF MAGNETRON  
SPUTTERING METHOD**

**SELEN DEMİREL**

**YRD. DOÇ. DR. ÖZLEM DUYAR COŞKUN**

**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin NANOTEKNOLOJİ VE  
NANOTIP Anabilim Dalı için Öngördüğü YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak  
hazırlanmıştır.

2014

## ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

Beyan ederim.

11/06/2014

SELEN DEMİREL

## ÖZET

# REAKTİF RF MAGNETRON KOPARTMA YÖNTEMİ KULLANILARAK HAZIRLANAN WO<sub>3</sub> İNCE FİMLERİN OPTİK, YAPISAL VE ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Selen DEMİREL

Yüksek Lisans Tezi, Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Özlem DUYAR ÇOŞKUN

Haziran 2014, 60 sayfa

Bu yüksek lisans tez çalışmasında reaktif RF magnetron kopartma yöntemi kullanılarak WO<sub>3</sub> ince filmler hazırlanmış ve film büyütme parametrelerinin, filmlerin optik, yapısal ve elektrokromik özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. İnce film özellikleri, toplam basınç, oksijen kısmi basıncı ve alttaş sıcaklığı gibi büyütme parametrelerine bağlıdır. Büyütme parametrelerinin kontrol edilmesi ile WO<sub>3</sub> filmlerin optik, yapısal ve elektrokromik özelliklerini değiştirmek mümkündür. Bu çalışmanın ilk kısmında toplam basıncın film özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bunun için oksijen kısmi basıncı sabit tutulmuş ve 5 – 40 mTorr aralığında argon gazı sisteme sızdırılmıştır. Tüm filmlerin optik geçirgenlikleri oldukça yüksektir ve elektrokromik olarak en yüksek renklenme verimliliğine sahip ve en çok renklenen örnek 20 mTorr argon gazı basıncı altında %10 oksijen kısmi basıncı ile büyütülen örnektir. Oksijen kısmi basıncının film özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesi için oksijen kısmi basıncı %5 - %15 aralığında değiştirilerek filmler büyütülmüş ve filmlerin optik geçirgenliğinin artan kısmi oksijen basıncı ile yükseldiği gözlenmiştir. Elektrokromik olarak en yüksek renklenme verimliliği (24.0 cm<sup>2</sup>/C) ve optik modülasyona (%55.9) sahip olan örneğin %12.5 oksijen kısmi

basıncı ile büyütülen örnek olduğu gözlenmiştir. Alttaş sıcaklığının film özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesi için, argon gazı basıncı 20 mTorr' da, oksijen gazı kısmi basıncı %10 olacak şekilde oda sıcaklığı, 100, 200 ve 300 °C alttaş sıcaklıklarında WO<sub>3</sub> ince filmler büyütülmüştür. Alttaş sıcaklığının yükseltilmesi ile elde edilen filmlerin kırma indislerinin büyüdüğü gözlenmiştir. Elektrokromik olarak en yüksek renklenme verimliliğine (24.9 cm<sup>2</sup>/C) ve optik modülasyon (%63.8) değerine sahip olan WO<sub>3</sub> filmin 300 °C alttaş sıcaklığında büyütülen örnek olduğu gözlenmiştir. Filmlerin SEM görüntüleri incelendiğinde, filmlerin homojen bir yüzey yapısına sahip olduğu, XRD desenleri incelendiğinde ise tüm filmlerin amorf yapıda olduğu gözlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** WO<sub>3</sub> ince film, RF magnetron kopartma, elektrokromizm, renklenme verimliliği, optik modülasyon

## **ABSTRACT**

# **INVESTIGATION OF OPTICAL, STRUCTURAL AND ELECTROCHROMIC PROPERTIES OF WO<sub>3</sub> THIN FILMS PREPARED BY REACTIVE RF MAGNETRON SPUTTERING METHOD**

**Selen DEMİREL**

**Master of Science, Nanotechnology and Nanomedicine Division**

**Supervisor: Assistant Prof. Dr. Özlem DUYAR COŞKUN**

**June 2014, 60 pages**

In this master of thesis study, WO<sub>3</sub> thin films were prepared by reactive RF magnetron sputtering method and the effects of the film deposition parameters on the optical, structural and electrochromic properties of the films were investigated. Thin film properties depend on the deposition parameters such as total pressure, oxygen partial pressure and substrate temperature etc. It is possible to change the optical, structural and electrochromic properties of the films by controlling the deposition parameters. The effect of total pressure on the film properties was investigated. For this purpose, the argon gas was introduced in to the chamber in the range of 5 – 40 mTorr while the oxygen partial pressure maintained constant during the deposition process. The optical transmissions of all the films are quite high. The sample prepared at 20 mTorr argon gas with 10% of oxygen partial pressure is the most colored one with the highest coloration efficiency of 17.46 cm<sup>2</sup>/C. In order to investigate the effects of the oxygen partial pressure on film properties, the films were prepared with 20 mTorr argon pressure while changing

the oxygen partial pressure in the range of 5% - 15% and it is observed that optical transmission of the films are increasing with increasing oxygen partial pressure. The highest coloration efficiency ( $24.0 \text{ cm}^2/\text{C}$ ) and optical modulation (%55.9) was seen on the sample prepared with 12.5% oxygen partial pressure. In order to investigate the effect of substrate temperature,  $\text{WO}_3$  thin films with 20 mTorr argon gas pressure and 10% oxygen partial pressure were prepared at 100, 200 and 300 °C substrate temperatures. The refractive indices are increasing with increasing substrate temperature due to their high density of the film. It is seen that the highest coloration efficiency ( $24.9 \text{ cm}^2/\text{C}$ ) and optical modulation (%63.8) was achieved for the sample prepared at 300 °C substrate temperature. SEM images of the films shows that surface structure of the films are smooth and homogeneous. The XRD pattern reveals that all films have in amorphous structure.

**Keywords:**  $\text{WO}_3$  thin film, RF magnetron sputtering, electrochromism, coloration efficiency, optical modulation

## **Teşekkür**

Tüm tez çalışmam boyunca bilgi ve desteklerini esirgemeyen hocam Yard. Doç. Dr. Özlem Duyar Coşkun' a bütün yardımlarından ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince bana destek ve yardımcı olan tüm İnce Film Hazırlama ve Ölçüm Laboratuvarı üyeleri Taner Zerrin, Gamze Atak, Çağrı Köse ve Elif Kübra Asan' a,

x-ışınları ölçümleri için bana yardımcı olan SNTG Laboratuvarı çalışanları araştırma görevlileri Telem Şimşek ve Burak Kaynar' a, tez yazımı sırasında bana katlanan ve desteklerini esirgemeyen tüm dostlarıma,

Tüm hayatım boyunca beni karşılıksız destekleyen, eğitimime devam etmek için beni cesaretlendiren aileme,

Çok teşekkür ederim....

# İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	III
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	VI
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	XIII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. ELEKTROKROMİZM.....	1
1.1.1. Elektrokromik Cihaz Katmanları.....	2
1.1.1.1. Şeffaf İletken Tabaka.....	4
1.1.1.2. Elektrokromik Tabaka.....	4
1.1.1.3. İyon İletken Tabaka.....	5
1.1.1.4. İyon Depolayıcı Tabaka.....	6
1.1.2. Elektrokromik Terimler.....	6
1.2. TUNGSTEN OKSİTİN ÖZELLİKLERİ.....	8
1.3. RENKLENME MODELLERİ.....	9
1.3.1. Serbest Elektron Soğurması Modeli.....	9
1.3.2. Küçük Polaron Modeli.....	9
1.4. İNCE FİLM KAPLAMA VE ÖLÇÜM YÖNTEMLERİ.....	10
1.4.1. RF Magnetron Kopartma Yöntemi.....	11
1.4.2. Optik Ölçümler.....	11
1.4.2.1. Geçirgenlik ve Yansıtma Ölçümleri.....	11
1.4.2.2. Hazırlanan Filmlerin Optik Bant Aralığının Hesaplanması.....	13
1.4.3. Elektrokromik Ölçümler.....	14
1.4.3.1. Üç Elektrot Yöntemi.....	14
1.4.3.2. Çevrimsel Voltametri.....	15
1.4.3.3. Akım – Zaman Ölçümleri.....	17
1.4.3.4. Renklenme Verimliliğinin ve Yük Depolama Etkinliğinin Hesaplanması.....	17
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	19
2.1. KULLANILAN CİHAZLAR VE DENEYSEL PARAMETRELER.....	19
2.1.1. Film Büyütmede Kullanılan Cihaz ve Deneysel Parametreler.....	19



2.1.2. Optik Ölçümlerde Kullanılan Cihaz ve Deneysel Parametreler.....	19
2.1.3. Elektrokromik Ölçümlerde Kullanılan Cihaz ve Deneysel Parametreler.....	20
2.2. ÖN DENEYLER.....	21
2.3. TOPLAM BASINCIN FİLM ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ.....	23
2.3.1. Toplam Basıncın Optik Özellikler Üzerindeki Etkisi.....	25
2.3.2. Toplam Basıncın Yapısal Özellikler Üzerindeki Etkisi.....	29
2.3.3. Toplam Basıncın Elektrokromik Özellikler Üzerindeki Etkisi.....	30
2.4. OKSİJEN KISMİ BASINCININ FİLM ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ....	37
2.4.1. Oksijen Kısmi Basıncının Optik Özellikler Üzerindeki Etkisi.....	37
2.4.2. Oksijen Kısmi Basıncının Yapısal Özellikler Üzerindeki Etkisi.....	40
2.4.3. Oksijen Kısmi Basıncının Elektrokromik Özellikler Üzerindeki Etkisi.....	41
2.5. ALTTAŞ SICAKLIĞININ FİLM ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ.....	45
2.5.1. Alttaş Sıcaklığının Optik Özellikler Üzerindeki Etkisi.....	45
2.5.2. Alttaş Sıcaklığının Yapısal Özellikler Üzerindeki Etkisi.....	48
2.5.3. Alttaş Sıcaklığının Elektrokromik Özellikler Üzerindeki Etkisi.....	49
3. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	53
KAYNAKLAR.....	56
ÖZGEÇMİŞ.....	59

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

- $\alpha$ : Soğurma sabiti  
h: Planck sabiti  
 $\nu$ : Frekans  
c: Işık hızı  
 $\lambda$ : Dalga boyu  
n: Kırma indisi  
k: Sönüm sabiti  
 $E_g$ : Optik bant aralığı  
T: Geçirgenlik  
R: Yansıtma  
CV: Çevrimsel voltametri  
CA: Akım – zaman ölçümü  
OD: Optik yoğunluk  
 $\Delta Q$ : Film yapısına katılan yük miktarı  
 $\Delta T$ : Optik modülasyon  
CE: Renklenme verimliliği  
ISE: Yük depolama etkinliği

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

- Şekil 1.1. Bir yarım hücrenin şematik gösterimi.....3
- Şekil 1.2. Elektrokromik bir cihazın şematik gösterimi.....4
- Şekil 1.3. Belli bir açı ile malzeme üzerine gelen ışığın davranışları.....11
- Şekil 1.4. Üç elektrot yönteminin şematik gösterimi.....14
- Şekil 1.5. İndirgenme ve yükseltgenme piklerinin görüldüğü tipik bir CV eğrisi.....16
- Şekil 1.6. Uygulanan gerilim ve bu gerilim ile elektrokromik malzemedeki meydana gelen zamanla değişen akım değeri.....17
- Şekil 1.7. Tipik bir CA eğrisi.....18
- Şekil 1.8. Anodik ve katodik yük miktarlarının gösterildiği CV eğrisi.....18
- Şekil 2.1. Aquila spektrofotometrenin ölçüm düzeneği.....20
- Şekil 2.2. Saydam kaplanan  $WO_3$  örneklerin optik geçirgenlik ve yansıtma eğrileri  
a)  $P_{Ar} = 5.0$  mTorr  $P_{O_2} = \%26$ , b)  $P_{Ar} = 5.0$  mTorr  $P_{O_2} = \%28.5$ .....22
- Şekil 2.3. Metalik kaplanan  $WO_3$  örneklerin optik geçirgenlik ve yansıtma eğrileri  
a)  $P_{Ar} = 5.5$  mTorr  $P_{O_2} = \%18$ , b)  $P_{Ar} = 4.9$  mTorr  $P_{O_2} = \%9.3$ .....22
- Şekil 2.4. Mikroskop camı üzerinde büyütülen ITO ince filmin optik geçirgenlik ve yansıtma eğrileri.....23
- Şekil 2.5. 1737F cam alttaşı üzerinde farklı toplam basınçlar altında büyütülen ince filmlerin optik geçirgenlik ve yansıtma eğrileri a)  $P_{Ar} = 5.1$  mTorr  $P_{O_2} = \%32$ , b)  $P_{Ar} = 15$  mTorr  $P_{O_2} = \%10$ , c)  $P_{Ar} = 20$  mTorr  $P_{O_2} = \%10$ , d)  $P_{Ar} = 25$  mTorr  $P_{O_2} = \%10$ , e)  $P_{Ar} = 30$  mTorr  $P_{O_2} = \%10$ , f)  $P_{Ar} = 40$  mTorr  $P_{O_2} = \%5$ .....26
- Şekil 2.6. 1737F cam alttaşı üzerinde farklı toplam basınçlar altında büyütülen ince filmlerin dalga boyuna bağlı kırma indisi ve sönüm sabitleri a)  $P_{Ar} = 5.1$  mTorr  $P_{O_2} = \%32$ , b)  $P_{Ar} = 15$  mTorr  $P_{O_2} = \%10$ , c)  $P_{Ar} = 20$  mTorr

$P_{O_2} = \%10$ , d)  $P_{Ar} = 25$  mTorr  $P_{O_2} = \%10$ , e)  $P_{Ar} = 30$  mTorr  $P_{O_2} = \%10$ ,  
f)  $P_{Ar} = 40$  mTorr  $P_{O_2} = \%5$ .....27

Şekil 2.7. 1737F cam alttaş üzerinde farklı toplam basınçlar altında büyütülen ince filmlerin Tauc çizimleri a)  $P_{Ar} = 5.1$  mTorr  $P_{O_2} = \%32$ , b)  $P_{Ar} = 15$  mTorr  $P_{O_2} = \%10$ , c)  $P_{Ar} = 20$  mTorr  $P_{O_2} = \%10$ , d)  $P_{Ar} = 25$  mTorr  $P_{O_2} = \%10$ , e)  $P_{Ar} = 30$  mTorr  $P_{O_2} = \%10$ , f)  $P_{Ar} = 40$  mTorr  $P_{O_2} = \%5$ .....28

Şekil 2.8. 1737F cam alttaş üzerinde büyütülen a) 181113 ve b) 061213 nolu ince filmlerin SEM görüntüleri.....29

Şekil 2.9. 1737F cam alttaş üzerinde büyütülen a) 181113 ve b) 131113 nolu ince filmlerin XRD desenleri.....30

Şekil 2.10. ITO alttaş üzerinde farklı argon ve oksijen kısmi basınçları altında büyütülen ince filmlerin CV eğrileri.....31

Şekil 2.11. ITO alttaş üzerinde farklı argon ve oksijen kısmi basınçları altında büyütülen ince filmlerin +1.5/-1.5 V aralığında alınan CA eğrileri.....32

Şekil 2.12. ITO alttaş üzerinde  $\%10$   $O_2$  ile  $P_{Ar} = 20$  ve  $25$  mTorr' da büyütülen 041213 ve 061213 örneklerinin +1.0/-1.0 V aralığında alınan CV eğrileri.....33

Şekil 2.13. ITO alttaş üzerinde  $\%10$  oksijen kısmi basınçta  $P_{Ar} = 20$  ve  $25$  mTorr' da büyütülen ince filmlerin +1/-1 V aralığında alınan CA eğrileri.....33

Şekil 2.14. ITO alttaş üzerinde farklı toplam basınçlarda büyütülen  $WO_3$  ince filmlerin renkli ve şeffaf hallerinin geçirgenlik spektrumları.....34

Şekil 2.15. ITO alttaş üzerinde farklı toplam basınçlarda büyütülen ince filmlerin renklenme verimlilikleri.....35

Şekil 2.16. ITO alttaş üzerinde  $\%10$  oksijen kısmi basıncında büyütülen 041213 ve 061213 nolu örneklerin +1.0/-1.0 V aralığında alınan ölçümler sonucu hesaplanan renklenme verimlilikleri.....36

Şekil 2.17. 1737F cam alttaş üzerinde farklı oksijen kısmi basınçları altında büyütülen ince filmlerin optik geçirgenlik ve yansıtma eğrileri.....38

Şekil 2.18. Farklı oksijen kısmi basınçlarında büyütülen örneklerin uyuşum işlemi sonucunda elde edilen dalga boyuna bağlı kırma indisi değerleri.....	38
Şekil 2.19. 1737F cam alttaş üzerinde a) %5, b) %7.5, c) %12.5 ve d) %15 oksijen kısmi basınçları altında büyütülen ince filmlerin Tauc çizimleri.....	39
Şekil 2.20. 1737F cam alttaş üzerinde a) %5, b) %15 oksijen kısmi basınçlarında büyütülen ince filmlerin SEM görüntüleri.....	40
Şekil 2.21. 1737F cam alttaş üzerinde %15 oksijen kısmi basıncında büyütülen ince filmin XRD deseni.....	41
Şekil 2.22. ITO üzerinde farklı oksijen kısmi basınçlarında büyütülen $WO_3$ ince filmlerin CV eğrileri.....	41
Şekil 2.23. ITO üzerinde farklı oksijen kısmi basınçlarında büyütülen ince filmlerin CA eğrileri.....	43
Şekil 2.24. ITO üzerinde a) %5, b) %7.5, c) %12.5 ve d) %15 oksijen kısmi basınçlarında büyütülen ince filmlerin renkli ve şeffaf haldeki geçirgenlik spektrumları.....	43
Şekil 2.25. ITO üzerinde farklı oksijen kısmi basınçlarında büyütülen ince filmlerin renklenme verimlilikleri.....	44
Şekil 2.26. Farklı oksijen kısmi basınçlarında büyütülen ince filmlerin oksijen yüzdesine karşı renklenme verimlilikleri.....	45
Şekil 2.27. $P_{Ar} = 20$ mTorr için %10 oksijen miktarı ile 1737F cam alttaş üzerinde farklı alttaş sıcaklıklarında büyütülen ince filmlerin optik geçirgenlik ve yansıtma spektrumları.....	46
Şekil 2.28. 1737F cam alttaş üzerinde farklı alttaş sıcaklıklarında büyütülen ince filmlerin dalga boyuna bağlı kırma indisleri.....	46
Şekil 2.29. 1737F cam alttaş üzerinde a) 100 °C, b) 200 °C ve c) 300 °C alttaş sıcaklıklarında büyütülen ince filmlerin Tauc çizimleri.....	47
Şekil 2.30. 1737F cam alttaş üzerinde 300 °C' de büyütülen ince filmin SEM görüntüsü.....	48

Şekil 2.31. 1737F cam alttaş üzerinde 300 °C' de büyütülen ince filmin XRD deseni.....	49
Şekil 2.32. ITO ince filmler üzerinde farklı alttaş sıcaklıklarında büyütülen WO <sub>3</sub> ince filmlerin CV eğrileri.....	49
Şekil 2.33. ITO ince filmler üzerinde farklı alttaş sıcaklıklarında büyütülen WO <sub>3</sub> ince filmlerin CA eğrileri.....	50
Şekil 2.34. ITO ince filmler üzerinde a) 100 °C, b) 200 °C ve c) 300 °C alttaş sıcaklıklarında büyütülen WO <sub>3</sub> ince filmlerin şeffaf ve renkli hallerinin geçirgenlik spektrumları.....	51
Şekil 2.35. ITO ince filmler üzerinde farklı alttaş sıcaklıklarında büyütülen WO <sub>3</sub> ince filmlerin renklenme verimlilikleri.....	52

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa

Çizelge 1. Katodik ve anodik olarak renklenen bazı elektrokromik malzemeler.....	5
Çizelge 2. Ön kaplama deneyleri için deneysel parametreler .....	21
Çizelge 3. Farklı toplam basınçlarda büyütülen filmlerin büyütme parametreleri ile film kalınlığı, optik bant aralığı ve 550 nm dalga boyu için kırma indisi değerleri.....	29
Çizelge 4. Farklı toplam basınçlarda büyütülen filmlerin +1.5/-1.5 V aralığında elektrokromik ölçüm sonuçları değerlendirilerek elde edilmiş özellikleri.....	36
Çizelge 5. %10' luk oksijen kısmi basıncı ile $P_{Ar} = 20$ ve $25$ mTorr basınçlarda büyütülen filmlerin +1.0/-1.0 V aralığında elektrokromik ölçüm sonuçları değerlendirilerek elde edilmiş özellikleri.....	37
Çizelge 6. Farklı oksijen kısmi basınçlarında büyütülen filmlerin büyütme parametreleri ile film kalınlığı, optik bant aralığı ve kırma indisi değerleri.....	39
Çizelge 7. Farklı oksijen kısmi basınçlarında büyütülen filmlerin elektrokromik sonuçları.....	44
Çizelge 8. Farklı alttaş sıcaklıklarında büyütülen filmlerin büyütme parametreleri ile film kalınlığı, optik bant aralığı ve kırma indisi değerleri.....	47
Çizelge 9. Farklı alttaş sıcaklıklarında büyütülen filmlerin elektrokromik sonuçları.....	52

# 1. GİRİŞ

Doğada bulunan fosil yakıtlar ve petrol kaynaklarının sınırlı olması nedeniyle, günümüzde alternatif ve daha ucuz enerji kaynaklarına olan ilgi gün geçtikçe arttığı gibi, mevcut enerji kaynaklarının etkin ve daha verimli kullanılmasına yönelik teknolojiler de ön plana çıkmaktadır. Amerika' da binaların camlarından kaynaklı olarak %30 enerji kaybı olduğu hesaplanmıştır [1]. Akıllı cam teknolojileri ile yıllık enerji tüketiminin %6 oranında azaltılarak, yaklaşık 30 milyar dolar kar elde edilebileceği hesaplanmıştır [1]. Akıllı camlar, bir dış uyarıcı ile optik modülasyonlarını ve ısı transfer mekanizmalarını değiştirebildikleri için, ticari güneş kontrol ve gölgeleme cihazlarına karşı ilgi çekici bir alternatif olmaktadır [2 – 4]. Elektrokromik pencereler perde ve panjur gibi görünürlüğü engellemez ve parlaklık kontrolü ile ısısal konfor sağlar [4]. Buna ek olarak, hareketli parçası yoktur ve bakım masrafları minimum düzeydedir. Diğer gölgeleme cihazlarının aksine, hem direk solar radyasyonu hem de difüze edilmiş halini bloke eder. Elektrokromik pencereler mevcut durumdaki pencere sistemlerinin en iyisidir. Opak yalıtkan duvarlarla kıyaslandığında, elektrokromik cam yüksek ısısal yalıtıma sahiptir ve solar kazanım ile doğal aydınlatma sayesinde, ısıtma ve aydınlatma maliyetlerini düşürür. Bu yüzden yıllık %40 enerji performansına sahiptir [5].

Dünya genelinde bir çok şirket mimari uygulamalar için ticari elektrokromik cam üretmektedir (SAGE, Asahi, STA, Pilkington). Pilkington firması tarafından üretilen elektrokromik camlar için %15 – %50, Asahi Cam için %17 – %72, SAGE için %8 – %55 aralığında optik modülasyon değerleri nedeni ile ticari cihazların performanları kısıtlanmaktadır [6 – 8]. Daha yüksek bir optik modülasyon aralığı, daha iyi bir solar kazanım kontrolü sağlamaktadır.

## 1.1.ELEKTROKROMİZM

Elektrokromizm basitçe, bir malzeme üzerine potansiyel fark uygulandığında malzemenin renk değiştirmesi olayıdır. Söz konusu renk değiştirme, optik geçirgenliğin değişimi ile kendisini göstermektedir. Nb, W, Ti, Ir, Cr, Co, V, Ni gibi bazı geçiş metalleri oksitlerine elektrik alan yardımı ile  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  gibi 1A grubu alkali metal iyonları katkılандığında, bu metal oksitler tersinir bir biçimde renk değiştirirler. Bu renk, kullanılan metal oksitin türüne, film yapısına ve katkılanan iyonla bağlıdır. Örneğin amorf  $Nb_2O_5$ ' e  $Li^+$  iyonu katkılандığında



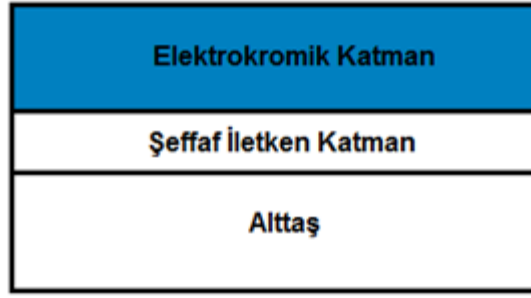
kahverengi renklenme gözlenir iken, kristal yapıdaki  $Nb_2O_5$  ince film mavi renklenme göstermektedir.

Elektrokromizm, 1704 yılında Diesbach' ın şeffaf halden demir ile oksitlenmesi sonucu mavi renk alan Prusya mavisini keşfetmesiyle ortaya çıkmıştır [9]. 1930' lu yıllarda ise katı  $WO_3$ ' te elektrokimyasal renklenme gözlenmiştir [10]. 1951' de Brimm sodyum tungsten bronzun elektrokimyasal işlemleri sırasında tersinir renklenme gözlemiştir. Elektrokromizmin teorik açıklaması J. Platt tarafından 1961' de yapılmıştır. 1969' da S. K. Deb  $WO_3$  ince filmin elektrokromik renklenmesini açıklamıştır. Deb,  $WO_3$  ince film boyunca uygulanan bir elektrik alan ile elektrokromik renklenmeyi gözlemiştir. Bu çalışmadan günümüze kadar elektrokromizm konusunda en çok çalışılan malzeme  $WO_3$  olmuştur.

Tüm elektrokromik özellik gösteren malzemeler elektroaktif olarak adlandırılır. Elektroaktif malzemeler elektron alarak indirgenen veya elektron vererek yükseltgenen malzemelerdir. Bu redoks tepkimeleri bir elektrotta meydana gelmektedir. Bu elektrot elektrokromizmde, yeterince iletken olan bir yarı iletken ince film olabilir [11].

### **1.1.1. Elektrokromik Cihaz Katmanları**

Elektrokromik cihaz için öncelikle yarım hücre kavramı anlaşılmalıdır. Bir yarım hücre, plastik veya cam bir alttaş, bir şeffaf iletken katman ve elektrokromik bir katmandan oluşur. Burada elektrokromik katman anodik veya katodik renklenmeye sahip bir malzeme olarak seçilebilir. En basit haliyle bu yarım hücre, sıvı bir elektrolite daldırılarak üzerine potansiyel fark uygulanıp renklendirilebilir. Yarım hücrenin üzerine elektrolit tabakası kaplanarak elektrokromik performansı artırılabilir. Bu elektrolit katı ya da jel formda olabilir. Basit bir yarım hücre Şekil 1.1' de verilmiştir.



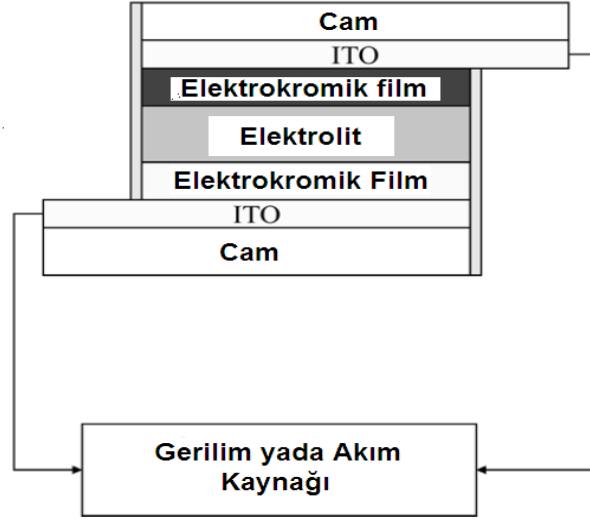
**Şekil 1.1.** Bir yarım hücrenin şematik gösterimi

Elektrokromik bir cihaz iki yarım hücreden oluşur ve her bir yarım hücre bir redoks çiftinden oluşur. Bu durum, elektrokromik cihazın en az iki adet elektroda ihtiyacı olduğu anlamına gelmektedir. Bu iki elektrot renklenme esnasında birbirlerini tamamlayıcı şekilde çalışmalıdır. Örneğin  $WO_3 - NiO$  çiftinde,  $WO_3$  bileşeni indirgenerek koyu mavi renklenirken, oksitlendiğinde şeffaflaşır.  $NiO$  ise, oksitlendiğinde kahverengi renk alırken, indirgenildiğinde şeffaflaşır. Elektrokromik cihazda bir elektrokromik ince film başlangıçta indirgenmiş durumda iken, diğeri oksitlenmiş durumdadır. Buna göre cihazın çalışması aşağıdaki gibi bir tepkime ile tanımlanabilir:



$WO_3$  güçlü bir şekilde renklendiği için birincil elektrokromik katman olarak isimlendirilir.  $NiO$  ise ikincil elektrokromik katman olarak görev almaktadır. Bu katmanlar birbirlerini tamamlayıcı olarak seçilmelidirler; biri iyon girişi ile renklenirken, diğeri iyon çıkışı ile renklenmelidir.

Elektrokromik bir cihaz temel olarak cam bir alttaş üzerinde üst üste Şekil 1.2' deki gibi beş ayrı katman ile oluşturulabilir.



**Şekil 2.2.** Elektrokromik bir cihazın şematik gösterimi

Elektrokromik cihaza potansiyel fark uygulandığında, uygulanan gerilimin polaritesine göre anodik elektrokromik tabakada yükseltgenme, katodik elektrokromik tabakada ise indirgenme reaksiyonları meydana gelir. Daha ayrıntılı incelenirse, elektrolit tabakadan gelen ve katodik tabakaya giren iyonlar elektrokromik katman içerisine girerek yapıda değişikliğe sebep olur. Değişen yapı nedeniyle ince filmlerin geçirgenliğinde (T), yansıtmasında (R) ve soğurganlığında (A) değişiklikler meydana gelir ve böylece renklenme gerçekleşir. Renklenme mekanizmaları daha ayrıntılı olarak Bölüm 1.3' te anlatılacaktır.

#### 1.1.1.1. Şeffaf İletken Tabaka

Elektrokromik tabakaların altına kaplanan şeffaf iletken tabakanın görevi, elektrokromik cihazın elektriksel iletkenliğini sağlamaktır. Bunun için Kalay Oksit katkılı İndiyum Oksit (ITO) filmler veya Flor katkılı İndiyum Oksit (FTO) filmler kullanılır. Şeffaf iletken tabakanın ışığı geçirmesi ve elektrokromik cihazın optik özelliklerini etkilememesi gerekir. Ayrıca bu tabaka, film yüzeyi boyunca homojen bir dirence sahip olmalıdır.

#### 1.1.1.2. Elektrokromik Tabaka

Elektrokromik tabaka, renklenmenin olduğu bölge olması nedeniyle elektrokromik cihazın en önemli kısmıdır. Elektrokromik tabaka anodik veya katodik olabilir. İyon verdiğinde renklenen malzemeler anodik, iyon aldığı zaman renklenen malzemeler ise

katodik malzemeler olarak sınıflandırılmaktadır [12]. Anodik ve katodik olarak renklenen malzemelerin bir listesi Çizelge 1’ de verilmiştir. Geçiş metallerinin oksitleri yanında prusya mavisi, vialojen gibi bazı polimerler de elektrokromik tabaka olarak kullanılmaktadır. Organik ve inorganik elektrokromik malzemeleri birbirinden ayıran avantajlar ve dezavantajlar şu şekilde sıralanabilir:

1. Organik elektrokromik malzemelerin üretimleri kolay ve ucuzdur. İnorganik elektrokromik malzemelerin ise karmaşık üretim sistemleri bulunmaktadır ve üretimleri pahalıdır.
2. Polimer elektrokromik malzemelerin elektrokromik özellikleri inorganiklere göre daha iyidir ve daha fazla renk elde edilebilir.
3. İnorganik elektrokromiklerin kimyasal dayanıklılığı ve sürekliliği, ısıya ve dış etkilere karşı dayanıklılığı inorganik elektrokromiklerden daha iyidir.

Elektrokromik tabaka için kullanılacak olan metal oksitin kristal yapısı, porluluğu, tanecik boyutu, yapı kusurları, homojenitesi gibi parametreler kaplamanın elektrokromik performansını etkilemektedir. Bu nedenle kaplamanın yapısal özellikleri, elektrokromik cihaz için oldukça önemlidir.

**Çizelge 1.** Katodik ve Anodik olarak renklenen bazı elektrokromik malzemeler

	<b>Malzeme</b>	<b>Renk Değişimi</b>
<b>Katodik</b>	WO <sub>3</sub>	Saydam ↔ Mavi
	MoO <sub>3</sub>	Saydam ↔ Mavi
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Saydam ↔ Açık mavi
	TiO <sub>2</sub>	Saydam ↔ Açık mavi
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
<b>Anodik</b>	NiO	Saydam ↔ Kahverengi
	IrO <sub>2</sub>	Saydam ↔ Mavi
	CoO <sub>2</sub>	Kırmızı ↔ Mavi
	MnO <sub>2</sub>	Sarı ↔ Mavi
<b>Katodik &amp; Anodik</b>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Açık mavi ↔ Kahverengi / Sarı

### 1.1.1.3. İyon İletken Tabaka

İyon iletken tabaka, elektrokromik tabakaya girecek olan iyonların hareket edebilmesine ve iletilmesine yardımcı olan tabakadır. İyon iletken tabaka, iyonların rahatça hareket edebilmesine olanak sağlayacak bir malzeme olarak seçilmelidir. Aynı zamanda iyonların da elektrokromik tabakanın içine katılacak kadar küçük

olması gereklidir. Bunun için  $H^+$  ve  $Li^+$  gibi küçük iyonik çapa sahip iyonlar tercih edilir. İyon iletken tabaka sıvı, jel veya katı formda olabilir.

#### 1.1.1.4. İyon Depolayıcı Tabaka

Elektrokromik tabakaya iyon iletken tabaka yardımı ile katılacak iyonların depolanacağı tabaka iyon depolayıcı tabakadır. Bu tabakanın elektrokromik tabaka ile aynı iyon depolama kapasitesine sahip olması gerekmektedir. Bunun yanı sıra iyi çevrim kararlılığı göstermelidir. İyon depolayıcı tabaka elektrokromik özellik gösterebilir. Böylelikle daha etkin bir renklenme elde edilebilmektedir.

#### 1.1.2. Elektrokromik Terimler

Elektrokromik bir cihazı tanımlayan ve birbirleri ile performanslarının karşılaştırılmalarını sağlayan bir kaç parametre vardır: optik modülasyon, renklenme verimliliği, çevrim ömrü, cevap zamanı ve iyon depolama etkinliği.

**Optik Modülasyon ( $\Delta T$ ):** Elektrokromik katmanın seçilen bir dalga boyu değerinde şeffaf ve renkli halleri arasındaki yüzde geçirgenlik farkıdır. Eşitlik 1.1' de verildiği gibi hesaplanır. Burada  $T_b$  saydam haldeki,  $T_c$  ise renkli haldeki geçirgenlik değerleridir. Genellikle dalga boyu, optik spektrumun tam ortasındaki 550 nm olarak seçilir.

$$\Delta T = T_b - T_c \quad (1.1)$$

**Renklenme Verimliliği ( $\eta$ ):** Bu değer, elektrokromik tabakaya giren ve çıkan birim yük yoğunluğu başına optik yoğunluk değişimi olarak tanımlanabilir.

$$\eta(\lambda) = \frac{\Delta OD(\lambda)}{\Delta Q} \quad (1.2)$$

Burada  $\Delta OD$  optik yoğunluk,  $\Delta Q$  ise malzeme renklenirken birim alanda yapıya giren yük yoğunluğu değeridir.  $\Delta OD$  değeri malzemenin şeffaf ve renkli haldeki dalga boyuna bağlı geçirgenlik değerlerinin logaritması alınarak Eşitlik 1.3' deki gibi hesaplanabilir.  $\Delta Q$  değeri ise bölüm 1.4.3.3.' te anlatılacak olan akım – zaman eğrilerinden yararlanılarak hesaplanır.

$$\Delta OD(\lambda) = \log \frac{T_b(\lambda)}{T_c(\lambda)} \quad (1.3)$$

**Çevrim Ömrü:** Bir elektrokromik cihazın ömrü, elektrokromik cihazda herhangi bir bozulma olmaksızın yapılabilen elektrkromik çevrimlerin sayısını göstermektedir. Çevrim ömrü, elektrokromik cihazların dayanıklılığının deneysel bir ölçüsüdür. Gösterici ekranlarda % 50 bozulma tolere edilebilmektedir. Çevrim ömrünün arttırılması cihaz fabrikasyonunun en önemli amaçlarından birisidir.

**Cevap Zamanı (t):** Cevap zamanı elektrokromik cihazın renksiz durumdan renkli duruma ( $t_c$ ) veya renkli durumdan renksiz duruma ( $t_b$ ) geçmesi için geçen süredir. Genel olarak her iki durum için cevap zamanları birbirine eşit değildir. Elektrokromik malzemelerin cevap zamanları kullanılacakları uygulama açısından önemlidir. Pencerelerde kullanılan malzemelerin cevap zamanının çok hızlı olması istenmezken, gösterici cihazlarda kullanılan elektrokromik bileşenlerin cevap zamanlarının çok kısa olması gerekmektedir. Elektrokromik pencerelerde çok hızlı renk değişimi, söz konusu mekanlar içindeki insanların kendilerini rahatsız hissetmelerine neden olabileceğinden, oldukça yavaş cevap zamanına sahip elektrokromik malzemelerin kullanılabilirliği uygun iken, gösterici ekranlarda kullanılan elektrokromik kaplamaların cevap zamanlarının ise çok kısa olması (milisaniye mertebesinde) uygundur.

**İyon Depolama Etkinliği (ISE):** Malzeme renklenirken yapı içerisine katılan katodik ve şeffaflaşırken yapı içerisinden çıkan anodik yük miktarlarının ne kadarının geri çıkabildiğinin bir ölçüsüdür. Eşitlik 1.4' teki gibi hesaplanır. Burada  $Q_a$  anodik yük miktarı,  $Q_c$  ise katodik yük miktarıdır. Bu değerler çevrimsel voltametri eğrisinden yararlanılarak hesaplanmaktadır. Çevrimsel voltametri bölüm 1.4.3.2' de detaylı olarak anlatılacaktır.

$$ISE = \frac{Q_a}{Q_c} \times 100 \quad (1.4)$$

ISE değerinin yüksek olması, iyonların tersinir bir şekilde yapı içerisine giriş-çıkış yapmış olduğunun bir göstergesidir.

## 1.2. TUNGSTEN OKSİTİN ÖZELLİKLERİ

Tungsten oksit bir geçiş metalidir ve bir çok optik, elektriksel, yapısal ve kusur özelliklerine sahiptir. Oksijen eksik yapıda olup sitokiyometrik olarak  $WO_{3-y}$  şeklinde gösterilir. Burada  $y < 0.0001$  istatistiksel olarak nokta kusurlara işaret eder

[13]. Tungsten oksitin izinli direk geçişler için hesaplanan optik bant aralığı literatürde 3.25 eV civarında elde edilmiştir [12]. Kopartma yöntemi ile yüksek basınçlarda ve yüksek oksijen miktarında büyütülen filmler için bant aralığının 3.0 ile 3.4 eV aralığında olduğu görülmüştür [12]. WO<sub>3</sub>' ün kırma indisi değerleri büyütme yöntemine ve büyütme koşullarına sıkı bir biçimde bağlıdır. DC kopartma yöntemi ile büyütülen WO<sub>3</sub> ince filmlerde kırma indisi değeri 2.0 civarı olarak, RF kopartma yöntemi ile büyütülen filmlerde ise kırma indisi değeri 2.1 ile 2.5 aralığında değerler almaktadır [12].

Tungsten oksit kristal halde boş-perovskit benzeri kübik yapıdadır. Yapı, WO<sub>6</sub> köşe paylaşımlıdır ve kübik yapının merkezinde iyonların girmesine olanak sağlayan boşluklar bulunur [14]. WO<sub>6</sub> merkezde W atomunun bulunduğu ve köşelerde 6 adet oksijen atomunun bulunduğu bir yapıdır. Ayrıca tungsten oksit, geniş bant aralığına sahip n-tipi bir yarı iletkenidir. Oda koşullarındaki monoklinik fazı 2.6 eV temel soğurma kenarına sahiptir [15].

Tungsten oksit yükseltgenmiş halde tamamen şeffaftır. Yükseltgenmiş amorf tungsten oksitte W<sup>+6</sup> ve W<sup>+4</sup> durumları bulunur [16 – 17]. Yapıya iyon sokulması ile bazı W<sup>+6</sup> durumları W<sup>+5</sup>, e indirgenir. Li<sup>+</sup> iyonunun yapıya katılması ile oluşan renkli haldeki tungsten oksit W<sup>+4</sup>, W<sup>+5</sup> ve W<sup>+6</sup> durumlarını içerir. W<sup>+6</sup> durumunun indirgenmesi sonucu W<sup>+5</sup> durumlarının oluşması, W<sup>+6</sup> durumu ile W<sup>+5</sup> arasındaki küçük polaron geçişleri nedeniyle optik soğurmanın meydana gelmesi ile oluşmaktadır [17].

WO<sub>3</sub> ince filmler literatürde kimyasal yöntemler ve kopartma yöntemleri ile büyütülmektedir. Burada kimyasal yöntemlerin avantajı, maliyetinin ucuz olması ve üretim işleminin kolay olmasıdır. Kimyasal yöntemlerle büyütülen WO<sub>3</sub> ince filmlerin elektrokromik özellikleri, kopartma yöntemlerine göre daha iyi sonuç vermektedir. kimyasal yöntemlerle hazırlanan WO<sub>3</sub> ince filmlerin renklenme verimlilikleri, Li<sup>+</sup> iyonu girişi için 10 – 60 cm<sup>2</sup>/C arasında değerler alır iken, H<sup>+</sup> iyonu girişi için 40 – 100 cm<sup>2</sup>/C arasında değerler almaktadır [18]. Kimyasal büyütme yöntemlerinden biri olan sol-jel yöntemi ile hazırlanan filmler için 642 nm dalga boyunda % 95 tersinirlik gösteren film için en düşük renklenme verimliliği değeri 63.7 cm<sup>2</sup>/C elde edilmiştir [19].

Kopartma yöntemi ticari olarak oldukça yaygın kullanılan bir ince film büyütme yöntemidir. Kopartma yöntemi ile daha geniş yüzeyler kaplanabilmekte ve kimyasal yöntemlerle hazırlanan filmlere göre daha homojen bir kaplama elde edilmektedir. Kopartma yöntemi ile hazırlanan  $WO_3$  ince filmlerin renklenme verimlilikleri literatürde  $20 - 40 \text{ cm}^2/\text{C}$  değerleri arasındadır [12]. En yüksek renklenme verimliliği  $1 \text{ M LiClO}_4/\text{PC}$  elektrolit için  $110 \text{ cm}^2/\text{C}$  ve optik modülasyon değeri % 77 olarak kaydedilmiştir [20].

### **1.3. RENKLENME MODELLERİ**

#### **1.3.1. Serbest Elektron Soğurması Modeli**

Bir enerji seviyesinde ne kadar elektron bulunduğu, o enerji seviyesinin durum yoğunluğuna bağlıdır. Bir malzemenin bir enerji seviyesindeki tanecik sayısını bilerek, o malzemeye sokulan taneciklerle durum yoğunluğunun ne kadar değişeceği hesaplanabilir. Elektrokromik malzemedeki iyonlar, yapı içerisindeki boşluklara girerken, elektronlar ya serbest yük taşıyıcısı olarak davranırlar ya da yerelleşerek polaron oluştururlar. Kristal yapıdaki bir elektrokromik malzemenin renkli halinde kızıl ötesi yansıtma davranışı serbest elektron soğurması modeli ile açıklanır [11 – 24]. Elektronlar ve iyonlar uygulanan bir elektrik alan altında yapıya girerek malzemenin elektronik yapısını değiştirirler. Böylelikle Fermi seviyesi de değişir. Kristal  $WO_3$ ' te yapıya katılan elektronlar serbest elektron gibi davranarak bir enerji seviyesinde yeniden yerelleşirler. Bu serbest elektronlar Drude model ile açıklanan optik yansıtma değişimine neden olurlar [25].

#### **1.3.2. Küçük Polaron Modeli**

Elektrokromik malzemelerin renklenmesi ile ilişkili olarak en çok kabul gören model, küçük polaron modelidir. Kristal bir yapıya sokulan elektron, yapı içerisinde düşük enerjili bir seviyede yerelleşerek örgü tarafından tuzaklanır. Yerelleşen bu elektron, yapı içerisindeki pozitif yüklü iyonları kendisine çekip negatif yüklü iyonları itererek, kendi etrafında bir yük dengesizliği yaratır. Yüklü iyonların bu hareketi fononları meydana getirmektedir. Bu şekilde oluşan elektron – fonon çiftine polaron adı verilmektedir. Polaronun etkilediği bölgenin yarıçapı, örgü parametresinden büyük ise, “büyük polaron” adını alır iken; polaronun etkilediği bölgenin yarıçapı örgü parametresinden küçük ise, “küçük polaron” adını alır ve sadece en yakın komşuları ile etkileşir.



Elektrokromik bir malzemenin yapısı içerisinde pozitif bir iyon ve bir elektron girdiğinde elektron örgüde yerleşerek bir enerji seviyesinde tuzaklanır. Soğurma olayı gerçekleştiğinde tuzaklanmış bu elektron foton soğurarak komşu atomlara sıçrar ve fazla enerjisini fonon olarak örgüye verir [26]. Böylelikle elektrokromik malzeme üzerine gönderilen ışık soğurulmuş olur. Soğurulan bu enerjiye karşılık gelen dalga boyunda ışık geçemez ve malzeme böylece renkli gözükür.

## **1.4. İNCE FİLM KAPLAMA VE ÖLÇÜM YÖNTEMLERİ**

### **1.4.1. RF Magnetron Kopartma Yöntemi**

Hedef olarak kullanılan bir malzeme enerjik parçacıklar ile bombardıman edilerek yüzeyinden atomlarının ya da moleküllerinin sökülmesi işlemine kopartma (sputtering) denilmektedir. Etkili bir kopartma işlemi için gerekli olan parçacıklar atomik boyutlarda olmalıdır. Elektronlar gerekli olan momentumu sağlayamayacak kadar küçükken, büyük parçacıklar da tek bir atom veya molekülle etkileşemeyecek kadar büyük olabilir. Bu nedenle kopartma işlemi için genellikle asal gazlar kullanılır. Asal gazların kullanımının bir diğer sebebi ise, kimyasal tepkime olmaması içindir. Saf halde en kolay bulunabilen gaz olan argon gazı (Ar) kopartma işlemi için idealdir. Kopartma işlemi sırasında parçacıkların elektrik veya magnetik alan altında kolayca hareket edebilmesi açısından argon gazı iyonlaştırılarak  $Ar^+$  iyonları ile hedef malzeme bombardıman edilir. İnce film büyütmede kullanılan kopartma teknikleri, DC, RF ve magnetron kopartma olarak sınıflandırılabilir.

DC kopartma işleminde alttaş ve hedef malzemenin bulunduğu yerler anot – katot olarak ayarlanarak doğru akım sürülür. Bu akım sayesinde oluşan elektrik alan ile alttaş ile hedef arasındaki serbest elektronlar ivmelenir. Hız kazanarak enerji kazanan elektronlar, ortama verilen Ar atomlarını iyonlaştırarak  $Ar^+$  iyonuna dönüşmelerine neden olur. Böylece ortamda bulunan elektronlara, iyonlaşma sonucu oluşan ikincil elektronlar da eşlik eder. Elektrik alan  $Ar^+$  iyonlarını katotta bulunan hedef malzemeye doğru yönlendirir ve hızlanan  $Ar^+$  iyonları hedef malzemeyi bombardıman eder. DC kopartma sisteminde iyon oluşturma olayı metalik elektrotlarla yapılır. Katotta bulunan hedef malzeme yalıtkan ise, kopartılan iyonlar hedefin yüzeyinde birikerek yüzey yükü oluştururlar. Bu durum da bombardıman işlemini engeller. Dolayısıyla yalıtkan hedefe doğru akım yerine

alternatif akım uygulanırsa, hedef malzemenin kutuplanması sürekli değişeceği için, iyonlarla ve elektronlarla sırasıyla bombardıman edilecektir. AC akım MHz veya daha yüksek frekanslıdır. Genellikle 13.56 MHz ya da katlarını üreten radyo frekansı (RF) kaynakları tercih edilir.

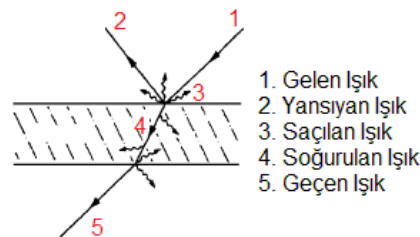
Kopartma yöntemlerinden biri olan magnetron kopartma yönteminde ise, manyetik alan ile yüklü parçacıklar yönlendirilmektedir. Manyetik alan, kopartma kaynağına yerleőtirilen mıknatıslarla elde edilir. Mıknatıslar düzlemsel, silindirik ve çembersel olabilirler. Manyetik alanın değeri hedef yüzeyinde yaklaşık birkaç yüz gaussdur. Manyetik alan içindeki bir q yüküne etki eden kuvvet  $F=q\mathbf{V}\times\mathbf{B}$  şeklindedir. Bu kuvvet yükün kütlesiyle ters orantılı bir ivme oluşturur ve elektron r yarıçapıyla bir çember üzerinde hareket ederek  $V$  hızıyla dairesel hareket yapar. Magnetron kopartma yöntemi, çalışma aralığının genişletilmesi, elektronların hedef yakınlarında hapsedilerek alttaş yüzeyinde elektron bombardımanı etkilerinin azaltılması ve elektronların iyonizasyon etkilerinin artırılması için kullanılır. Magnetron kopartmanın bir diğer avantajı da argon gazının hedef yüzeyi yakınlarında iyonlaőarak, hedefe ulaőana kadar daha az çarpıőma yapması, dolayısıyla da daha az enerji kaybına uğramasıdır.

## 1.4.2. Optik Ölçümler

### 1.4.2.1. Geçirgenlik ve Yansıtma Ölçümleri

Elektromanyetik bir dalga bir malzemenin üzerine geldiğinde yansır, geçer, saçılır veya soğurur. Şekil 1.3'de belli bir açı ile malzeme üzerine gelen ışık görölmektedir. Buna göre optik geçirgenlik  $T$ , örnekten geçen ışığın şiddetinin ( $I(T)$ ), gelen ışığın şiddetine ( $I_0$ ) oranı olarak tanımlanır ve Eşitlik 1.5' te verilmiştir.

$$T \equiv \frac{I(T)}{I_0} \quad (1.5)$$



**Şekil 1.3.** Belli bir açı ile malzeme üzerine gelen ışığın davranışları

Işığın bir yüzeyden yansması (R) da tek yönde yansıyan ışığın şiddetinin gelen ışığın şiddetine oranı olarak tanımlanır ve Eşitlik 1.6 ile verilir.

$$R \equiv \frac{I(R)}{I_0} \quad (1.6)$$

Saçılma ve soğurmanın olmadığı bir örnekte  $T+R=1$  olacaktır. Saçılma için içine girdiğinde saçılan ışık şiddetinin gelen ışık şiddetine oranı olarak verilen optik saçılma (S) değeri Eşitlik 1.7 ile verilir.

$$S \equiv \frac{I(S)}{I_0} \quad (1.7)$$

Benzer bir biçimde soğurma (A) değeri soğurulan ışık şiddetinin gelen ışık şiddetine oranı olarak Eşitlik 1.8' deki gibi tanımlanır.

$$A \equiv \frac{I(A)}{I_0} \quad (1.8)$$

Tüm bu eşitlikler göz önüne alındığında enerjinin korunumu Eşitlik 1.9' daki gibi yazılmalıdır.

$$T + R + A + S = 1 \quad (1.9)$$

Bu dört değişken birbirinden bağımsız olarak ölçülebilmektedir.

Geçirgen bir ortamın içinden geçen ışığın yayılımı kırma indisi (n) ile ifade edilir. Kırma indisi ışığın boşluktaki hızının ortam içindeki hızına oranı olarak Eşitlik 1.10' daki gibi tanımlanır.

$$n = \frac{c}{v} \quad (1.10)$$

Işığın ortam içinde soğurulması soğurma katsayısı  $\alpha$  ile tanımlanır. Soğurma katsayısı ortamın birim uzunluğunda soğurulan güç olarak ifade edilir. Eğer ışık z ekseninde yayılıyorsa ve z doğrultusunda şiddeti  $I(z)$  ise, şiddetin değişen dz uzunluğu boyunca azalması Eşitlik 1.11 ile verilir.

$$dI = -\alpha I(z) dz \quad (1.11)$$

Eşitlik 1.11 integre edilerek eşitlik 1.12' de verilen Beer yasası elde edilir.

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (1.12)$$

Eşitlik 1.12' de  $I_0$   $z = 0$ ' daki optik şiddettir.  $l$  uzunluğundaki soğurgan bir ortamda geçirgenlik Eşitlik 1.13' teki gibi ifade edilir.

$$T = (1 - R_1)e^{\alpha l}(1 - R_2) \quad (1.13)$$

Eşitlik 1.13' te verilen ifadede  $R_1$  ve  $R_2$  sırasıyla ön ve arka yüzeylerden gelen yansımalarıdır. 1. ve 3. Terim ön ve arka yüzeylerden geçen ışığı verirken, eksponansiyel terim ise Beer yasasına göre ortam içerisindeki soğurmaya bağlı şiddet azalmasını vermektedir. Eğer ön ve arka yüzeyler aynı  $R$  yansıtma katsayısına sahip ise Eşitlik 1.13, Eşitlik 1.14' e dönüşür.

$$T = (1 - R)^2 e^{\alpha l} \quad (1.14)$$

Optik bir ortamın soğurganlığı bazen optik yoğunluk (optical density, OD) olarak da anılmaktadır. Optik yoğunluk Eşitlik 1.15' te verilen ifadeye göre hesaplanır.

$$OD = -\log_{10} \frac{I(l)}{I_0} \quad (1.15)$$

Eşitlik 1.15' e göre  $l$  soğurgan ortamın uzunluğudur. Eşitlik 1.11' de verilen Beer yasası Eşitlik 1.15' e uygulanırsa, optik yoğunluk lineer bir şekilde Eşitlik 1.16' daki gibi soğurma katsayısına bağlı olur.

$$OD = \frac{\alpha l}{\log_e(10)} = 0.434 \alpha l \quad (1.16)$$

#### 1.4.2.2. Hazırlanan Filmlerin Optik Bant Aralığının Hesaplanması

Optik bant aralığı, malzemenin geçirgenlik ve yansıtma eğrileri elde edildikten sonra hesaplanabilir. Bunun için eşitlik 1.17' de verilen Tauc eşitliği kullanılır.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m \quad (1.17)$$

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

$\alpha$  değeri için Eşitlik 1.18' de verilen formül kullanılır. Bu formül Beer yasasından gelmektedir.

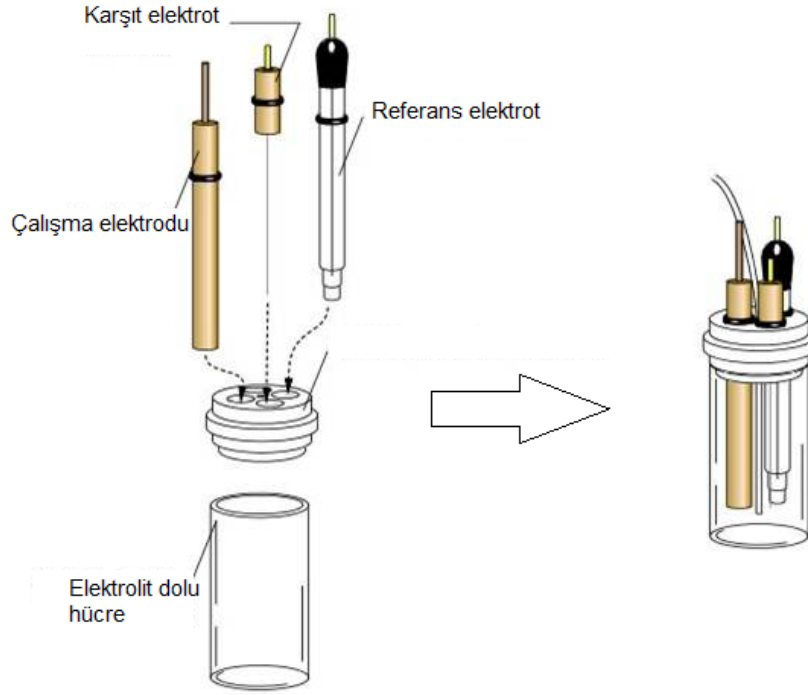
$$\alpha = -\frac{1}{l} \ln(T) \quad (1.18)$$

### 1.4.3. Elektrokromik Ölçümler

#### 1.4.3.1. Üç elektrot yöntemi

Elektrokromik ölçümler sıvı bir elektrolit içerisinde, bir adet referans elektrot, karşıt elektrot ve çalışma elektrodu kullanılarak alınır. Bu üç elektrodun birlikte kullanıldığı sisteme üç elektrot yöntemi adı verilir. Bir çok elektrokimyasal ölçümlerde en az 2 elektrot kullanılmaktadır. Biri elektrot gerilimini ölçerken, bir diğeri de referans olarak kullanılır. 2 elektrot kullanılan ölçümlerde ölçüm elektrotlarından akım geçmediği için kullanışlı sayılabilmektedir. Fakat elektrokromik ölçümlerde uygulanan bir gerilime karşı akım yoğunluğu ölçüleceğinden üçüncü bir elektroda da ihtiyaç duyulur. Ayrıca, 2 elektrot sisteminde gerilimin hassas bir biçimde kontrol edilememesi dezavantajdır.

Çalışma elektroduna ölçümü yapılacak elektrokromik malzeme bağlanır ve zamana göre değişen bir gerilim uygulanır. Uygulanan gerilim ile birlikte çalışma elektroduna bağlanan malzemede yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri meydana gelmektedir. Referans elektroda uygulanan gerilim ölçüm boyunca sabit tutulur. Karşıt elektrot ise uygulanan gerilimi güç kaynağından çözeltiliye aktarır. Elektrokromik ölçümler için doğru akım güç kaynağı kullanılmakta ve ölçüm boyunca çalışma elektrodu ile referans elektrodu arasında zamanla değişen bir gerilim uygulanmaktadır. Uygulanan gerilime karşı çalışma elektrodundan geçen akım yoğunluğu ise, karşıt elektrot sayesinde ölçülmektedir. Bu ölçüm sonucunda elde edilen eğriye çevrimsel voltametri (CV) eğrisi adı verilmektedir. Üç elektrot yönteminin şematik gösterimi Şekil 1.4' te verilmiştir.



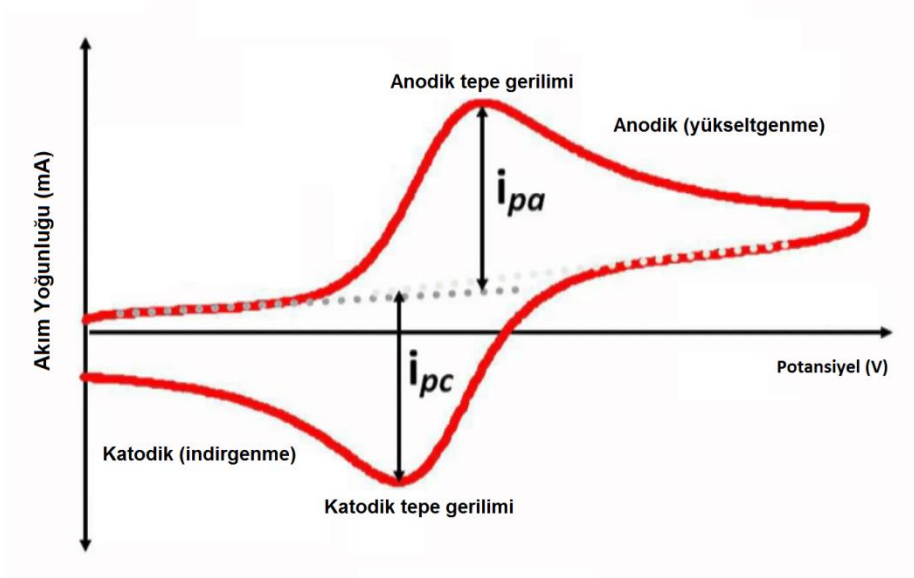
**Şekil 1.4.** Üç elektrot yönteminin şematik gösterimi

#### 1.4.3.2. Çevrimsel Voltametri

Elektrokromik ölçümlerden biri olan çevrimsel voltametri (CV), referans ile çalışma elektrodu arasında zamana göre değişen bir gerilim uygulanarak, çalışma ve karşıt elektrot arasından geçen akım yoğunluğu eğrileri elde edilmektedir. Gerilimin zamana göre değişim hızına tarama hızı adı verilir ve birimi Volt/saniye'dir. Gerilim ilk önce bir başlangıç seviyesinde tutulur ve bitiş gerilimi değerine kadar belli bir tarama hızında artırılır. Daha sonra tarama yönü ters çevrilerek, gerilim bitiş geriliminden geriye başlangıç gerilimine geri döndürülür. Çevrimsel voltametri eğrisi, redoks potansiyellerinin belirlenmesi ve malzemenin katodik veya anodik olduğunun anlaşılması için kullanılan bir yöntemdir. Ayrıca, bu eğriden elde edilen bilgilerden yararlanılarak malzemenin yük depolama etkinliği hesaplanır.

Uygulanan gerilim ilk önce redoks tepkimesinin olmadığı bir başlangıç geriliminde tutulur. Gerilim ileri yönde artırılınca indirgenmiş halde bulunan malzeme yükseltgenir. Gerilim ters çevrildiğinde ise yükseltgenmiş bileşen tekrar indirgenir.

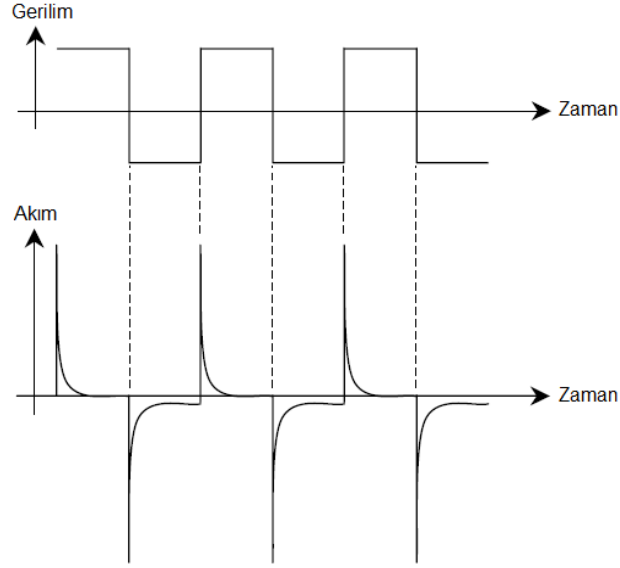
Yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği potansiyellerde Şekil 1.5' de görüldüğü gibi pikler meydana gelir.



**Şekil 1.5.** İndirgenme ve yükseltgenme piklerinin görüldüğü tipik bir CV eğrisi

#### 1.4.3.3. Akım – Zaman Ölçümleri

Akım – zaman ölçümlerinde belli bir periyotta pozitif ve negatif gerilim uygulanarak, çalışma elektrodundan zamanla değişen akım yoğunluğu değeri okunur. Başlangıçta akım, elektrokromik malzemenin yüzeyinde meydana gelen elektroliz miktarı ile doğru orantılı olduğu için yüksek bir akım değeri okunur. Reaksiyon meydana geldikten sonra akım, moleküllerin elektrot yüzeyine difüzyonu ile orantılı olacağı için zamanla azalan bir akım gözlenir. Şekil 1.6' da uygulanan gerilim ve bu sırada elektrokromik malzemeden geçen zamanla değişen akım gösterilmiştir. Bu akım – zaman ölçümlerine kronoamperometri (chronoamperometry (CA)) ölçümü adı verilmektedir. Akım değerinin integrali uygulanan gerilim periyodu boyunca elektrokromik malzemeye giren/çıkan yük miktarlarını verecektir.

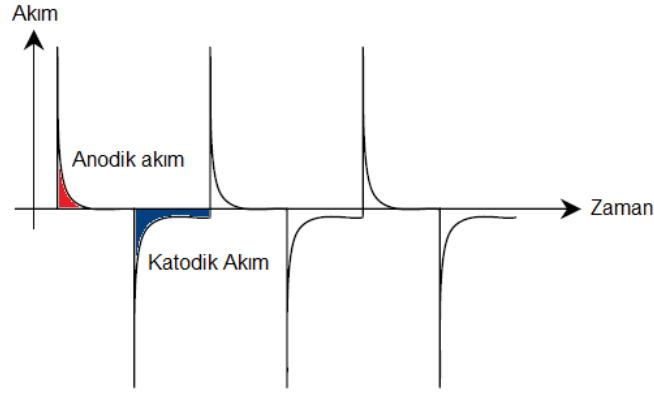


**Şekil 1.6.** Uygulanan gerilim ve bu gerilim ile elektrokromik malzemede meydana gelen zamanla değişen akım değeri

#### 1.4.3.4. Renklenme Verimliliğinin ve Yük Depolama Etkinliğinin Hesaplanması

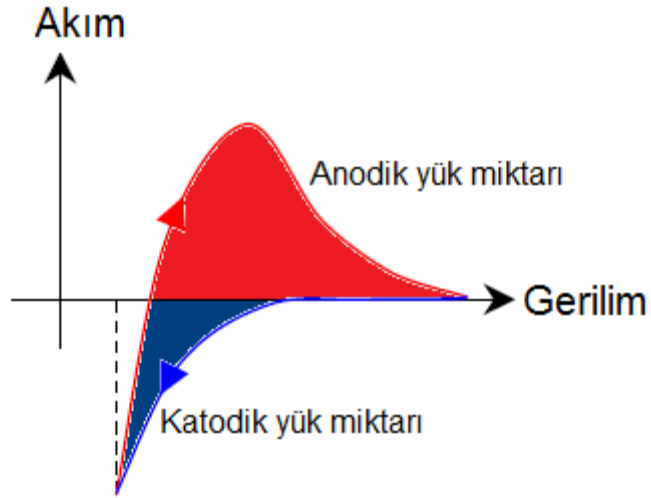
Renklenme verimliliği Eşitlik 1.2 kullanılarak hesaplanmaktadır. Optik yoğunluk değeri ise Eşitlik 1.13 kullanılarak hesaplanır. Renklenme verimliliği genellikle akım – zaman (CA) ölçümlerinden elde edilen eğrilerden, renk değişimini oluşturan yük miktarının bulunması ile hesaplanır. Bunun için malzeme renklenirken elde edilen CA eğrisinin altında kalan alan hesaplanır. Bu değer  $\Delta Q$  değerini verecektir. Şekil 1.7’ de verilen akım – zaman grafiğine göre pozitif akımlar anodik akım, negatif akımlar ise katodik akım olarak değerlendirilmektedir. Malzemenin anodik veya katodik elektrokromik malzeme olmasına göre, kırmızı veya mavi ile gösterilen alanlar malzeme renklenirken malzemeye giren/çıkan yük miktarını verecektir. Hesaplanan yük miktarı çalışma elektroduna bağlanmış olan elektrokromik malzemenin, elektrolit içerisinde kalan alanına bölünmektedir.





**Şekil 1.7.** Tipik bir CA eğrisi

Yük depolama etkinliği ise, CV eğrisinden yararlanılarak hesaplanmaktadır. Bunun için CV eğrisi  $y=0$  doğrusu boyunca kesilerek anodik ve katodik bölge olarak ikiye ayrılır. Daha sonra eğrinin altında kalan alanlar integrasyon metodu ile bulunur. Eğrinin pozitif bölgesi altında kalan alan için anodik yük miktarı ( $Q_a$ ), eğrinin negatif bölgesi altında kalan alan için ise katodik yük miktarı ( $Q_c$ ) Şekil 1.8' de gösterilmiş olduğu gibi elde edilir.



**Şekil 1.8.** Anodik ve katodik yük miktarlarının gösterildiği CV eğrisi

Elde edilen yük miktarları Eşitlik 1.4' te yerine konularak malzemenin yük depolama etkinliği hesaplanır.

## **2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

### **2.1. KULLANILAN CİHAZLAR VE DENEYSEL PARAMETRELER**

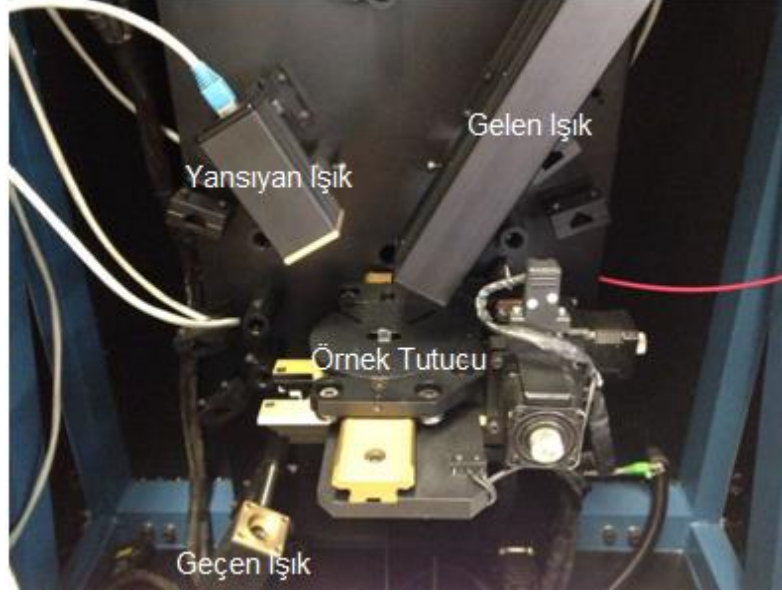
#### **2.1.1. Film Büyütmede Kullanılan Cihaz ve Deneysel Parametreler**

Film büyütme işleminde Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, İnce Film Hazırlama ve Ölçüm Laboratuvarı'nda bulunan Reaktif RF Magnetron Kopartma sistemi kullanılmıştır. Argon basıncı, oksijen kısmi basıncı ve alttaşı sıcaklığı değiştirilerek büyütme parametrelerinin WO<sub>3</sub> ince filmlerin optik, yapısal ve elektrokromik özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çapı 2" olan W metal hedef malzeme kullanılarak, farklı oksijen kısmi basınçları ve farklı toplam basınçlar için deneyler yapılmıştır. Bunun için 5 ile 40 mTorr argon gazı basınçları için, %5 – 32 aralığında değiştirilen oksijen kısmi basınçları kullanılmıştır.

İnce filmlerin büyütüldüğü RF Magnetron kopartma sisteminde vakum işlemi birbirine seri bağlı mekanik pompa ve turbomoleküler pompa sayesinde gerçekleştirilir. Kaplama işlemi sırasında basınç, gaz akışı ve kalınlık ölçümleri sırası ile Terranova kapasitans basınç ölçer, MKS akış ölçer ve Comdel kalınlık gözlem cihazı kullanılarak elde edilmiştir.

#### **2.1.2. Optik Ölçümlerde Kullanılan Cihaz ve Deneysel Parametreler**

Hazırlanan ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik ve yansıtma eğrileri, örneğin aynı noktadan aynı anda, p ve s kutuplu ışık için Aquila nkd 8000e marka spektrofotometre kullanılarak 350 – 1100 nm dalga boyu aralığında elde edilmiştir. Gelen ışık 30° lik geliş açısına sahiptir. Şekil 2.1' de spektrofotometre ölçüm düzeneğinin bir resmi verilmiştir.



**Şekil 2.1.** Aquila spektrofotometrenin ölçüm düzeneği

Örneklerin optik soğurganlığı ise, Hitachi U-0080D spektrofotometre kullanılarak 190 – 1100 nm dalga boyu aralığında ölçülmüş ve bu soğurganlık değerlerinden yararlanılarak hazırlanan filmlerin optik bant aralıkları Tauc formülü kullanılarak hesaplanmıştır.

### **2.1.3. Elektrokromik Ölçümlerde Kullanılan Cihaz ve Deneysel Parametreler**

Elektrokromik ölçümler CH Instruments marka CHI6005D model elektrokimyasal ölçüm cihazı kullanılarak yapılmıştır. Çevrimsel voltametri (CV) eğrileri +1.5 V ile -1.5 V aralığında alınmıştır. Bazı örneklerde bu gerilim değerleri yüksek gelmiş ve filmler yanmıştır. Bu nedenle belirtilen örneklerin çevrimsel voltametri eğrileri +1.0 V ile -1.0 V aralığında yeniden alınmıştır. CV ölçümlerinde tarama hızı 100 mV/s olarak seçilmiş ve her bir örnek için 20 adet CV eğrisi alınmıştır. Tüm elektrokromik ölçümler 0.1 M propilen karbonat içerisinde çözünmüş lityum perklorat ( $\text{LiClO}_4/\text{PC}$ ) elektrolit içerisinde, örneklerin  $0.6 \text{ cm}^2$  lik yüzeyi elektrolit içerisine daldırılarak alınmıştır. Çalışma elektroduna ölçümü yapılacak elektrokromik film bağlanmış, referans elektrot olarak  $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{KOH}}$  ve karşıt elektrot olarak Platin (Pt) elektrot kullanılmıştır.

Akım zaman ölçümleri (CA), çevrimsel voltametri eğrileri elde edilirken seçilen gerilim değerleri kullanılarak alınmıştır. CA ölçümlerinde pozitif ve negatif gerilimler 20 saniye ara ile uygulanmış, toplamda 20 çevrim olacak şekilde ayarlanmıştır.

Filmlerin şeffaf ve renkli haldeki geçirgenlik eğrileri, örnek kuvars tüpe konularak, Hitachi U-0080D spektrofotometrenin haznesine 3-elektrot sistemi ile yerleştirilerek alınmıştır. Burada -1.0 ile -1.5 V gerilim değerlerinde örneğin renkli haldeki ve +1.0 V gerilim değerinde şeffaf haldeki soğurma spektrumları elde edilmiş; daha sonra Eşitlik 1.15' te verilen formülden yararlanılarak, örneklerin optik geçirgenlik eğrileri elde edilmiştir.

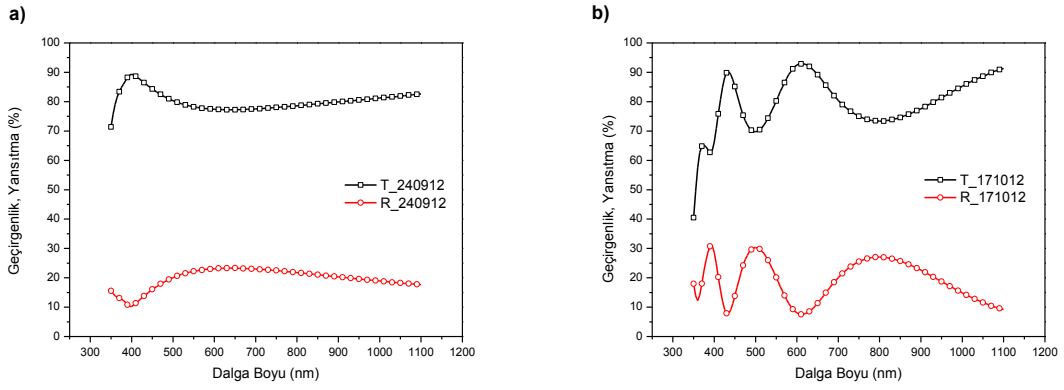
## 2.2. ÖN DENEYLER

WO<sub>3</sub> ince filmlerin hazırlanması için gerekli optimum koşulların belirlenmesi için bir dizi ön kaplama deneyleri yapılmıştır. Bu ön deneylerde, hedef olarak W metal, kopartma gazı olarak argon gazı ve reaktif gaz olarak da oksijen gazı kullanılmıştır. Deneyler sırasında sisteme ilk önce akışmetre ile kontrollü olarak argon gazı gönderilmiştir. Film büyütme sırasında kullanılacak olan toplam basınç, kısmi oksijen yüzdesi hesaplanarak elde edilmiştir. Film büyütme işlemine başlamadan önce hedef yüzeyinin temizlenmesi için sisteme argon gazı gönderilerek ön kopartma işlemi yapılmaktadır. Bu sırada gönderilen argon basıncı için elde edilen kopartma oranı kalınlık monitöründen takip edilmektedir. Oksijen gazı sisteme gönderilmeye başladıktan sonra, kopartma oranının değişimi dikkatlice takip edilmekte, yaklaşık yarıya düşen bir kopartma oranı elde edildiğinde film büyütme işlemi başlatılmaktadır. Çizelge 2' de deneysel parametreler verilmiştir.

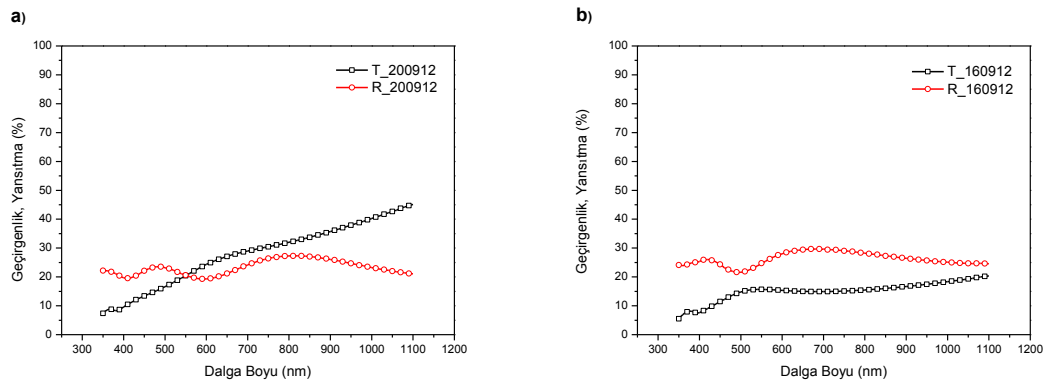
**Çizelge 2.** Ön kaplama deneyleri için deneysel parametreler: P<sub>Ar</sub>: Argon gazı basıncı, P<sub>O<sub>2</sub></sub>: Oksijen gazı kısmi basıncı yüzdesi, P<sub>T</sub>: Toplam gaz basıncı, P<sub>RF</sub>: Hedefe uygulanan RF gücü, T<sub>alttaş</sub>: Alttaş sıcaklığı

Örnek Adı	P <sub>Ar</sub> (mTorr)	P <sub>O<sub>2</sub></sub> (%)	P <sub>T</sub> (mTorr)	P <sub>RF</sub> (W)	T <sub>alttaş</sub> (°C)	Büyütme Oranı (Å/s)	Sonuç
200912	5.5	18.0	6.7	40	25	1.41	metalik
240912	5.0	26.0	6.8	30	25	0.53	saydam
161012	4.9	9.3	5.4	25	300	1.65	metalik
171012	5.0	28.5	7.0	30	300	0.82	saydam

Çizelge 2' de verilen deneysel parametreler kullanılarak hazırlanan filmlerin özellikleri incelendiğinde, %9.3 ve %18.0 oksijen kısmi basıncı değerleri ile, 4.9 ve 5.5 mTorr argon basıncı kullanılarak hazırlanan filmlerin metalik kaplandığı yani yeterince oksitlenemediği gözlenmiştir. Buna karşın 5.0 mTorr argon gazı basıncı için %25' in üstünde sisteme oksijen gazı sızdırılarak hazırlanan örneklerin saydam olduğu, yani oksitlenmiş filmler elde edilebildiği görülmüştür. Saydam olan örneklerde büyütme oranının, metalik kaplanan örneklerle karşılaştırıldığında yaklaşık olarak yarıya düştüğü gözlenmiştir. Böylece kopartma oranında meydana gelen düşüşün, malzemenin oksitlendiğinin bir göstergesi olduğu anlaşılmıştır. Şekil 2.2 ve 2.3' te sırası ile saydam kaplanan ve metalik kaplanan örneklerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik ve yansıtma spektrumları verilmiştir.

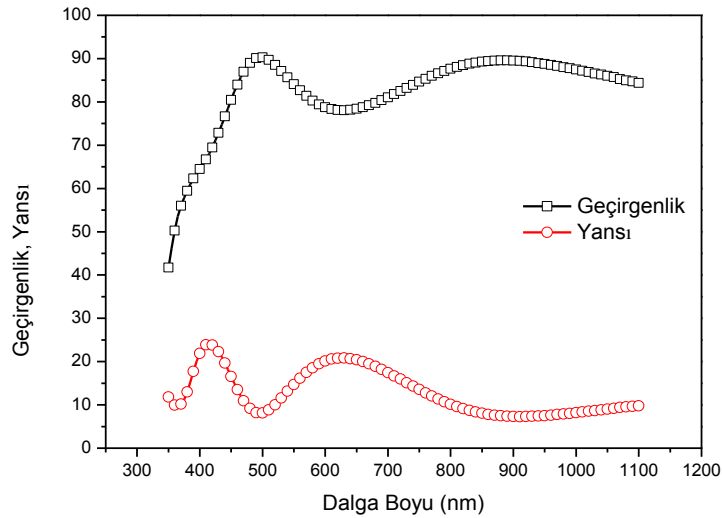


**Şekil 2.2.** Saydam kaplanan WO<sub>3</sub> örneklerin optik geçirgenlik ve yansıtma eğrileri a) P<sub>Ar</sub> = 5.0 mTorr P<sub>O<sub>2</sub></sub> = %26, b) P<sub>Ar</sub> = 5.0 mTorr P<sub>O<sub>2</sub></sub> = %28.5



**Şekil 2.3.** Metalik kaplanan WO<sub>3</sub> örneklerin optik geçirgenlik ve yansıtma eğrileri a) P<sub>Ar</sub> = 5.5 mTorr P<sub>O<sub>2</sub></sub> = %18, b) P<sub>Ar</sub> = 4.9 mTorr P<sub>O<sub>2</sub></sub> = %9.3

WO<sub>3</sub> ince filmlerin elektrokromik özelliklerinin incelenmesi için kalay oksit katkılı indiyum oksit (ITO) ince filmlerin üzerinde büyütülmesi gerekmektedir. ITO, ağırlıkça %90 indiyum oksit (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ve %10 kalay oksitten (SnO<sub>2</sub>) meydana gelen şeffaf ve elektriksel olarak iletken bir malzemedir. Şeffaf olması özellikle elektrokromik uygulamalarda geçirgenliği etkilemediği için tercih edilmektedir. Aynı zamanda elektriksel olarak iletken olması, üzerine kaplanan elektrokromik malzemenin renklenmesini sağlayacak iyon hareketine neden olan potansiyel farkının uygulanması açısından önemlidir. Elektrokromik ölçümler için gerekli olan ITO ince filmler 35.6 mTorr argon basıncı altında, 200 °C alttaş sıcaklığında, 50 W plazma gücünde, 30 dakika süre boyunca ISOLAB marka mikroskop camı üzerinde büyütülmüştür. Büyütülen ITO filmlerin kalınlıkları 257 nm, yüzey direnci ise 150 Ω/□' dur. Şekil 2.4' te hazırlanan ITO ince filmin optik geçirgenlik ve yansıtma eğrisi verilmiştir. Geçirgenlik ve yansıtma eğrileri incelendiğinde, görünür ve yakın IR bölgede oldukça yüksek geçirgenliğe sahip ITO ince filmlerin, büyütülmüş olduğu görülmektedir.



**Şekil 2.4.** ISOLAB marka mikroskop camı üzerinde büyütülen ITO ince filmin optik geçirgenlik ve yansıtma eğrisi

### 2.3. TOPLAM BASINCIN FİLM ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

WO<sub>3</sub> ince filmler RF magnetron kopartma sistemi ile  $2.80 \times 10^{-6}$  temel basıncında, 40 W plazma gücünde ve oda sıcaklığında çeşitli toplam basınçlar altında, 1737F

cam alttaş ve ITO ince film kaplanmış cam alttaşlar üzerinde büyütülmüştür. Örnekler hazırlandıktan sonra Aquila spektrofotometre ile 350 – 1100 nm arasında, 30° geliş açısı için, dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik ve yansıtma spektrumları ölçülmüştür. Hitachi spektrofotometre ile ise, örneklerin dalga boyuna bağlı soğurganlıkları ölçülmüştür. Optik bant aralığı Tauc formülü kullanılarak,  $(\alpha hv = A(hv - E_g)^m)$ , izinli direk olmayan geçişler için  $m=2$  alınarak hesaplanmıştır. Örneklerin yüzey özellikleri, Bilkent Üniversitesi UNAM’ da bulunan Quanta 200 FEG marka taramalı elektron mikroskopi (SEM) ile incelenmiştir. Kristal yapı özellikleri ise SNTG Laboratuvarı’ nda bulunan Rigaku X- işinleri kırınım metresi ( $CuK_{\alpha}$   $\lambda=1.5405$  Å) kullanılarak incelenmiştir. Hazırlanan örneklerin elektrokromik özellikleri CHI marka elektrokimyasal analizör kullanılarak ölçülmüştür.

### 2.3.1. Toplam Basıncın Optik Özellikler Üzerindeki Etkisi

Optik sabitler, bir malzemenin içinden geçen işığın malzeme ile etkileşimi vasıtası ile hesaplanabilir. Işık malzemenin içinden geçerken, optik sabitler arayüzeyden yansımaya ve geçirgenliği belirler. Bu nedenle spektroskopik ölçümler bir model yardımı ile uyuşum işlemine sokularak optik sabitler elde edilebilir. Bu tez çalışmasında harmonik osilatör modelinin genişletilmiş hali olan Kim osilatör modeli kullanılmıştır. Optik sabitler mor ötesi ve kızıl ötesi bölgedeki soğurmayı da göstermektedir. Mor ötesi bölgede işık, elektronik geçişlerin sağlanması için soğurulmaktadır. Işığın soğurulması ile malzemenin değerlik bandından bir elektron, iletim bandına uyarılır. Mor ötesi soğurma her bir enerjideki elektronik geçişlerin olasılığına bağlı olacaktır. Kızıl ötesi bölge fonon soğurmalarını içermektedir. Mikroskopik titreşimler genellikle rezonans frekanslarının kızıl ötesi bölgede olduğu atomik çekirdeklerin hareketlerini içermektedir. Bu karakteristik frekanslar, titreşen kütlelere ve bu çekirdekler arasındaki bağın gücüne bağlıdır. Dolayısı ile bu frekanslar malzemenin tanımlanması için kullanılmaktadır. Harmonik osilatör modelde malzemenin uygunluğu Eşitlik 2.1 ile verilen formül ile hesaplanmaktadır:

$$\chi = \frac{\Omega_p^2}{\Omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\nu\Omega_{\tau}} \quad \text{Eşitlik 2.1}$$

Burada  $\Omega_p$  osilatör gücü,  $\Omega_{TO}$  rezonans konumu,  $\Omega_\tau$  söndürme faktörü ve  $\nu$  gelen ışığın frekansdır. Kim osilatör modelde ise söndürme faktörü, 0 ile sonsuz aralığında değer alabilen bir faktör yardımı ile eğriyi gausiyen veya lorentziyen bir şekilde uyuşum işlemine tabii tutmaya olanak sağlar. Kim osilatör modeli için verilen uygunluk değeri Eşitlik 2.2' de verilmiştir:

$$\chi = \frac{\Omega_p^2}{\Omega_{TO}^2 - \nu^2 - i\nu \tau(\nu)} \quad \text{Eşitlik 2.2}$$

Burada  $\tau(\nu)$  söndürme faktörünün gelen ışığın frekansına bağımlılığını göstermektedir. Söndürme faktörünün formülü Eşitlik 2.3' te verilmiştir:

$$\tau(\nu) = \Omega_\tau \exp\left[-\frac{1}{1-\sigma^2} \left(\frac{\nu - \Omega_{TO}^2}{\Omega_\tau} \&\right)^2\right] \quad \text{Eşitlik 2.3}$$

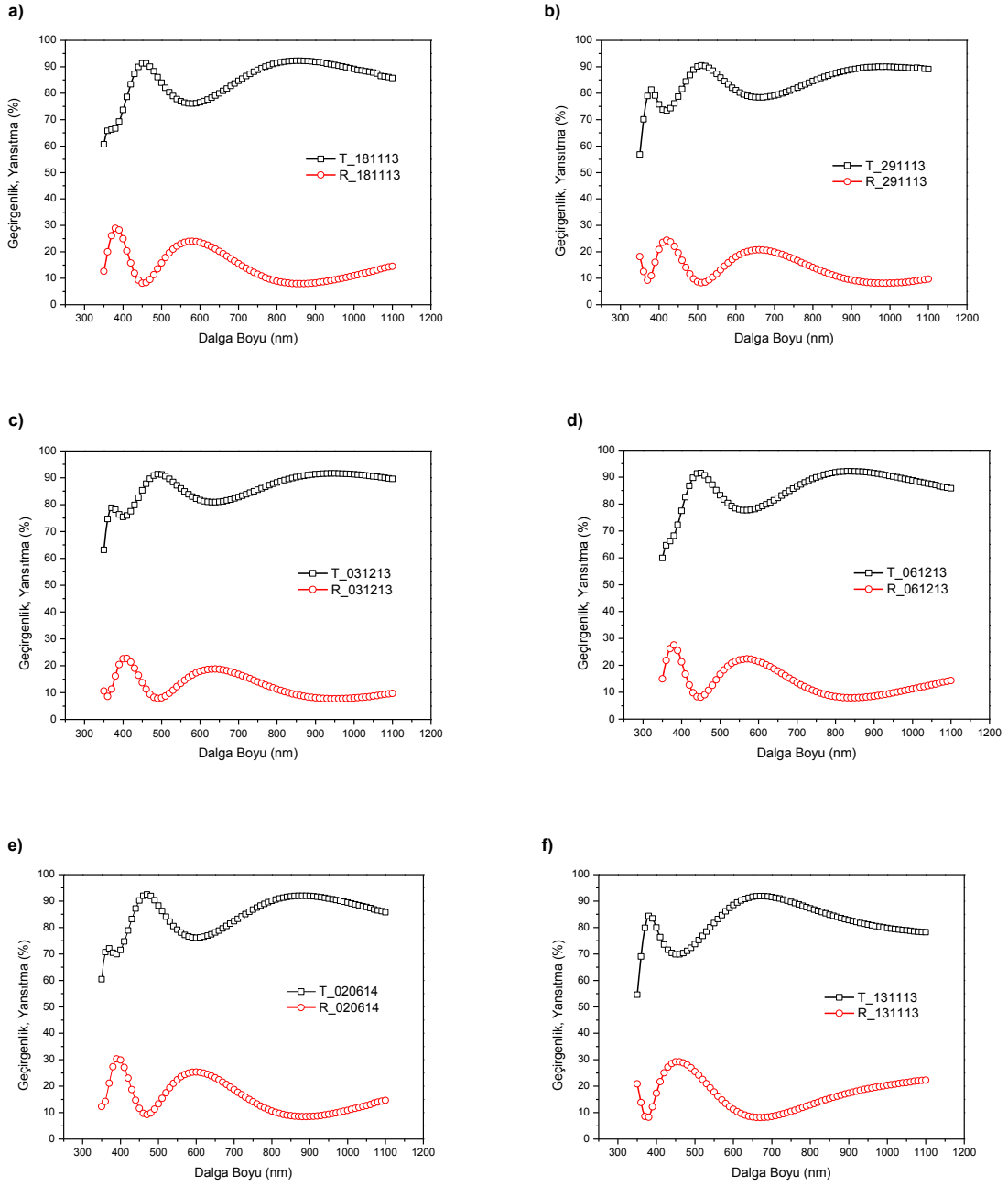
Burada  $\sigma$  Gauss – Lorentz değişimini sağlayan faktördür.  $\sigma = 0$  için eğri gausiyen,  $\sigma > 5$  için eğri lorentziyendir.

1737F cam alttaş üzerinde hazırlanan örneklerin film kalınlığı, dalga boyuna bağlı kırma indisi ve sönüm sabiti değerleri, spektrofotometrik ölçümler Kim osilatör modeli ile CODE optik karakterizasyon programında uyuşum işlemine tabii tutularak elde edilmiştir. Çizelge 3' te farklı koşullar altında büyütülen  $WO_3$  filmlerin büyütme parametreleri ile kalınlık, 550 nm dalga boyundaki kırma indisi değerleri ve optik bant aralıkları verilmiştir.

Şekil 2.5' te 1737F cam alttaş üzerinde Çizelge 3' de verilen deneysel parametrelerle büyütülen  $WO_3$  ince filmlerin optik geçirgenlik ve yansıtma eğrileri verilmiştir. Filmlerin optik geçirgenlikleri %90 civarındadır ve uyuşum işlemi sonucunda elde edilen bilgilere göre soğurganlık değerleri oldukça düşüktür ( $10^{-5}$ ). Bu nedenle filmlerin soğurganlığı neredeyse sıfır denilebilir. %10 oksijen kısmi basıncında büyütülen örneklerin 550 nm dalga boyundaki kırma indisi değeri, argon basıncı arttıkça önce küçülmüş, daha sonra ise büyümüştür. En düşük kırma indisi değeri %10 oksijen kısmi basıncı ile 20 mTorr argon basıncında büyütülen örneğe aittir. 5.1 mTorr argon gazı basıncında büyütülen örnek için %10 oksijen kısmi basıncı film büyütme işlemi sırasında örnekler yeterince oksitlenemediği için yeterli gelmez iken, 40 mTorr argon gazı basıncında

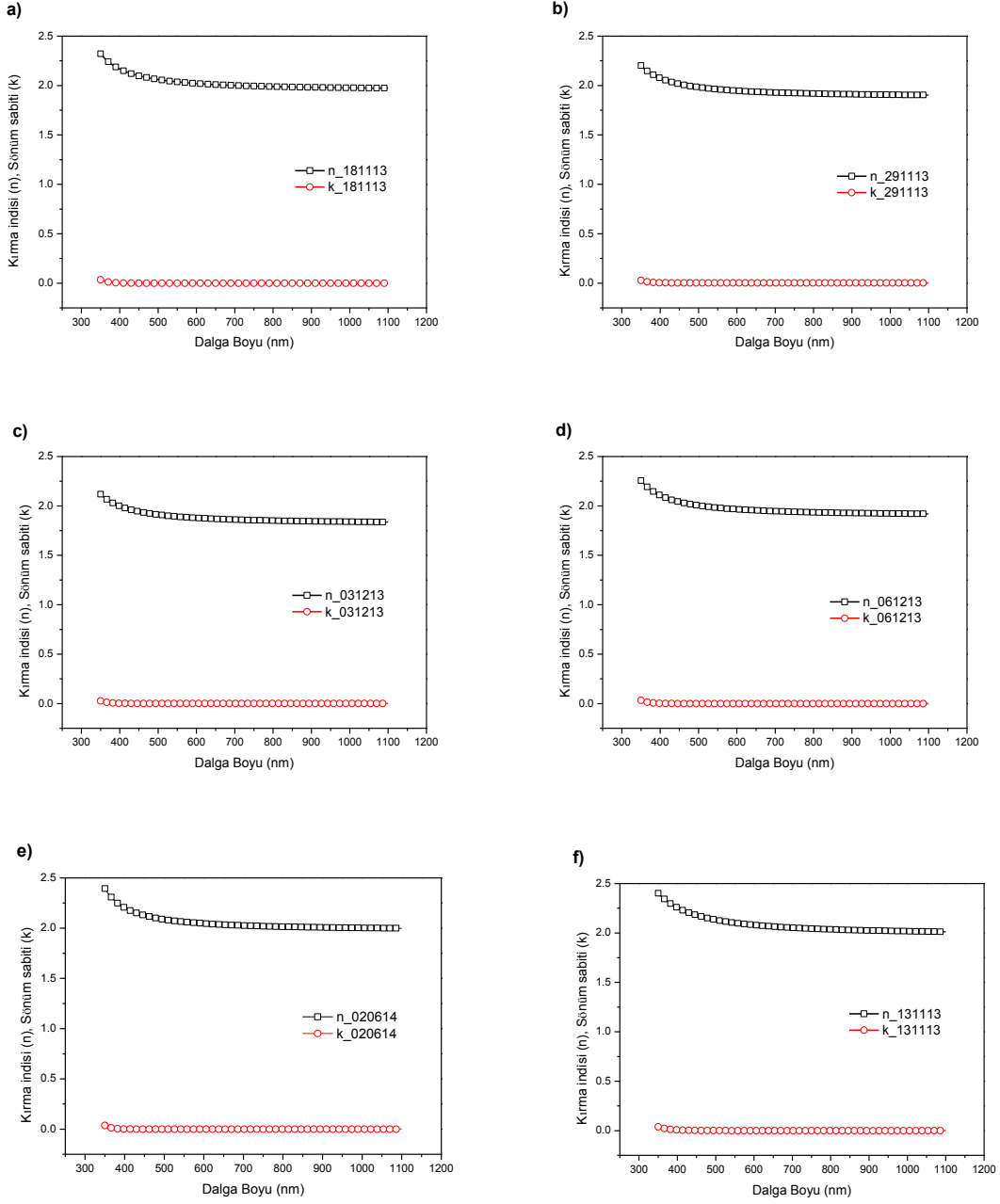


büyütülen örnek için ise %10 oksijen gazı kısmi basıncı fazla gelmiş ve kopartma işlemi gerçekleşmemiştir.



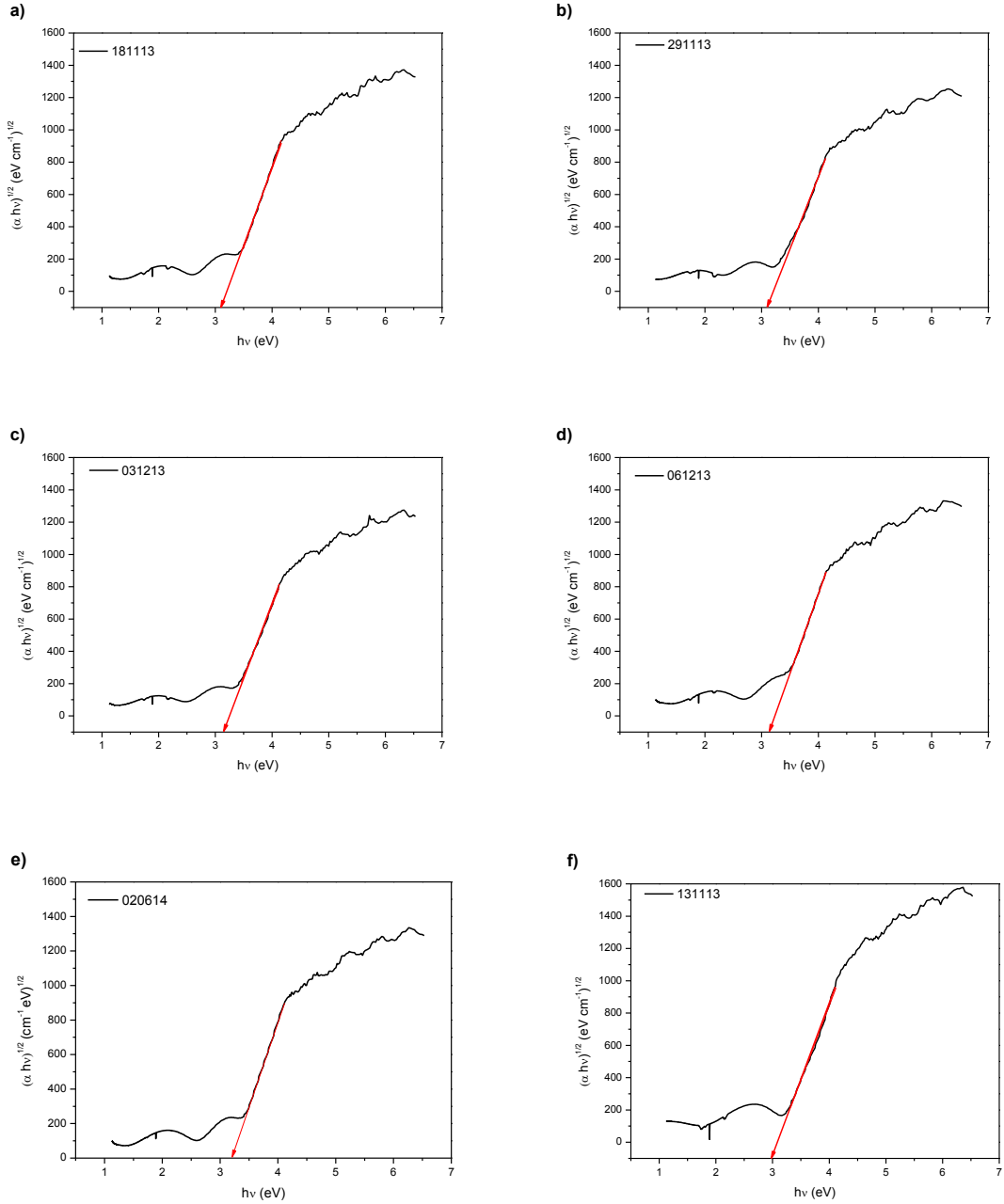
**Şekil 2.5.** 1737F cam alttaş üzerinde farklı toplam basınçlar altında büyütülen ince filmlerin optik geçirgenlik ve yansıtma eğrileri a)  $P_{Ar} = 5.1$  mTorr  $P_{O_2} = \%32$ , b)  $P_{Ar} = 15$  mTorr  $P_{O_2} = \%10$ , c)  $P_{Ar} = 20$  mTorr  $P_{O_2} = \%10$ , d)  $P_{Ar} = 25$  mTorr  $P_{O_2} = \%10$ , e)  $P_{Ar} = 30$  mTorr  $P_{O_2} = \%10$ , f)  $P_{Ar} = 40$  mTorr  $P_{O_2} = \%5$ .

Şekil 2.6' da ise, 1737F cam alttaş üzerinde farklı toplam basınçlar altında büyütülen ince filmlerin uyuşum işlemleri sonucunda elde edilen dalga boyuna bağlı kırma indisi ve sönüm sabiti grafikleri verilmiştir.



**Şekil 2.6.** 1737F cam alttaş üzerinde farklı toplam basınçlar altında büyütülen ince filmlerin dalga boyuna bağlı kırma indisi ve sönüm sabitleri a)  $P_{Ar} = 5.1$  mTorr  $P_{O_2} = \%32$ , b)  $P_{Ar} = 15$  mTorr  $P_{O_2} = \%10$ , c)  $P_{Ar} = 20$  mTorr  $P_{O_2} = \%10$ , d)  $P_{Ar} = 25$  mTorr  $P_{O_2} = \%10$ , e)  $P_{Ar} = 30$  mTorr  $P_{O_2} = \%10$ , f)  $P_{Ar} = 40$  mTorr  $P_{O_2} = \%5$ .

Şekil 2.7' de 1737F cam alttaş üzerinde farklı toplam basınçlar altında büyütülen ince filmlerin Tauc çizimleri verilmiş, bu çizimler yardımı ile filmlerin optik bant aralıkları hesaplanmıştır. Buna göre filmlerin optik bant aralıkları 3.08 ile 3.31 eV aralığında değişmektedir.



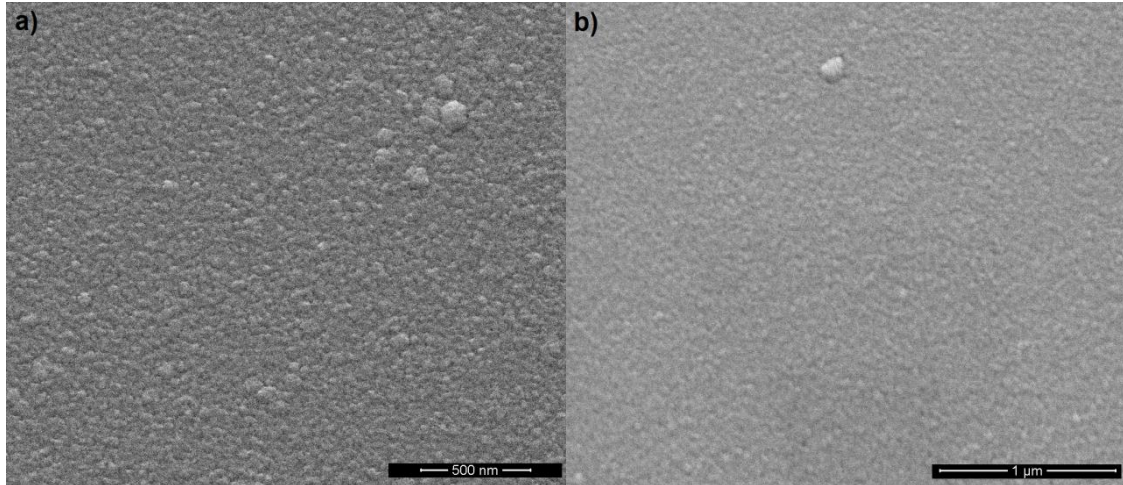
**Şekil 2.7.** 1737F cam alttaş üzerinde farklı toplam basınçlar altında büyütülen ince filmlerin Tauc çizimleri a)  $P_{Ar} = 5.1$  mTorr  $P_{O_2} = \%32$ , b)  $P_{Ar} = 15$  mTorr  $P_{O_2} = \%10$ , c)  $P_{Ar} = 20$  mTorr  $P_{O_2} = \%10$ , d)  $P_{Ar} = 25$  mTorr  $P_{O_2} = \%10$ , e)  $P_{Ar} = 30$  mTorr  $P_{O_2} = \%10$ , f)  $P_{Ar} = 40$  mTorr  $P_{O_2} = \%5$ .

**Çizelge 3.** Farklı toplam basınçlarda büyütülen filmlerin büyütme parametreleri ile film kalınlığı, 550 nm dalga boyu için kırma indisi ve optik bant aralığı değerleri

Örnek No	$P_{Ar}$ (mTorr)	$P_{O_2}$ (%)	$P_T$ (mTorr)	Kalınlık (nm)	$n_{\lambda=550nm}$	$E_g$ (eV)
181113	5.1	32.0	7.6	223	2.04	3.23
291113	15.0	10.0	16.7	267	1.96	3.21
031213	20.0	10.0	22.2	265	1.89	3.22
061213	25.0	10.0	27.5	225	1.98	3.25
020614	30.0	10.0	33.3	228	2.06	3.20
131113	40.0	5.0	42.0	167	2.10	3.08

### 2.3.2. Toplam Basıncın Yapısal Özellikler Üzerindeki Etkisi

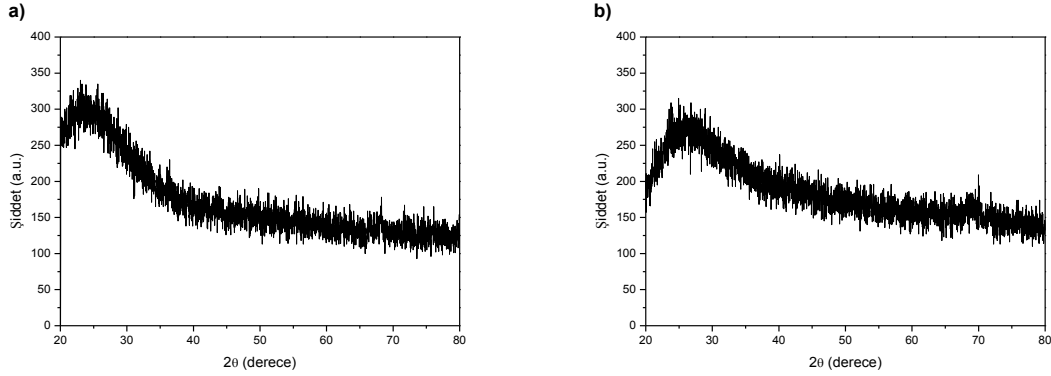
1737F cam alttaş üzerinde büyütülen  $WO_3$  ince filmlerin yüzey özelliklerinin incelenmesi için SEM ölçümleri alınmıştır. 181113 ve 061213 nolu örneklerin SEM görüntüleri Şekil 2.8' de verilmiştir. Verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, örneklerin oldukça homojen yüzeylere sahip olduğu görülmüştür.



**Şekil 2.8.** 1737F cam alttaş üzerinde büyütülen a) 181113 ve b) 061213 nolu ince filmlerin SEM görüntüleri

1737F cam alttaş üzerinde büyütülen  $WO_3$  ince filmlerin yapısal özelliklerinin incelenmesi için XRD desenleri alınmıştır. Şekil 2.9' da 181113 ve 131113 nolu örneklerin XRD desenleri verilmiştir. Verilen XRD desenleri incelendiğinde, ince

filmlerin amorf yapıda büyüdüğü anlaşılmıştır. Diğer tüm örnekler de amorf yapıdadır.



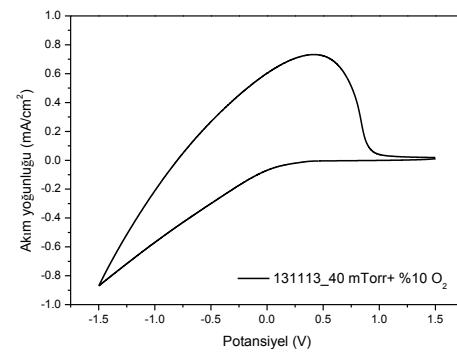
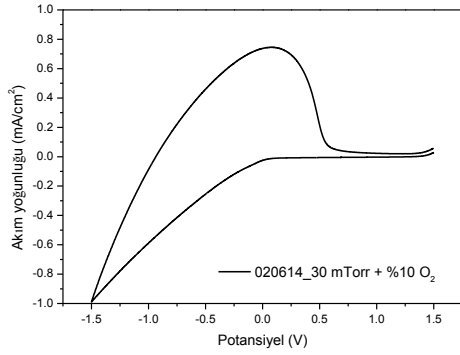
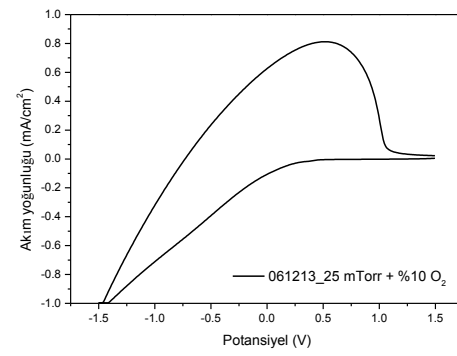
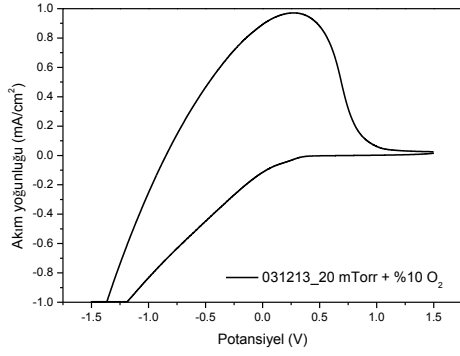
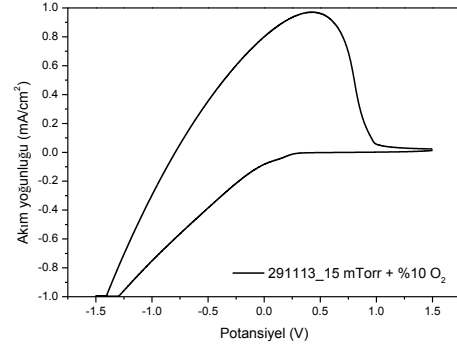
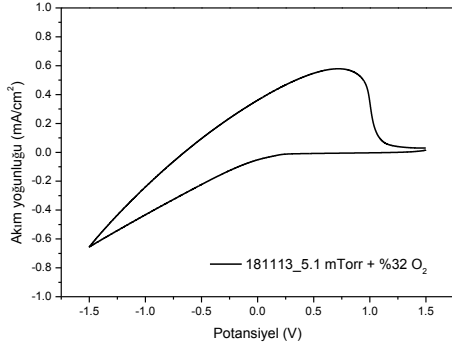
**Şekil 2.9.** 1737F cam alttaş üzerinde büyütülen a) 181113 ve b) 131113 nolu ince filmlerin XRD desenleri

### 2.3.3. Toplam Basıncın Elektrokromik Özellikler Üzerindeki Etkisi

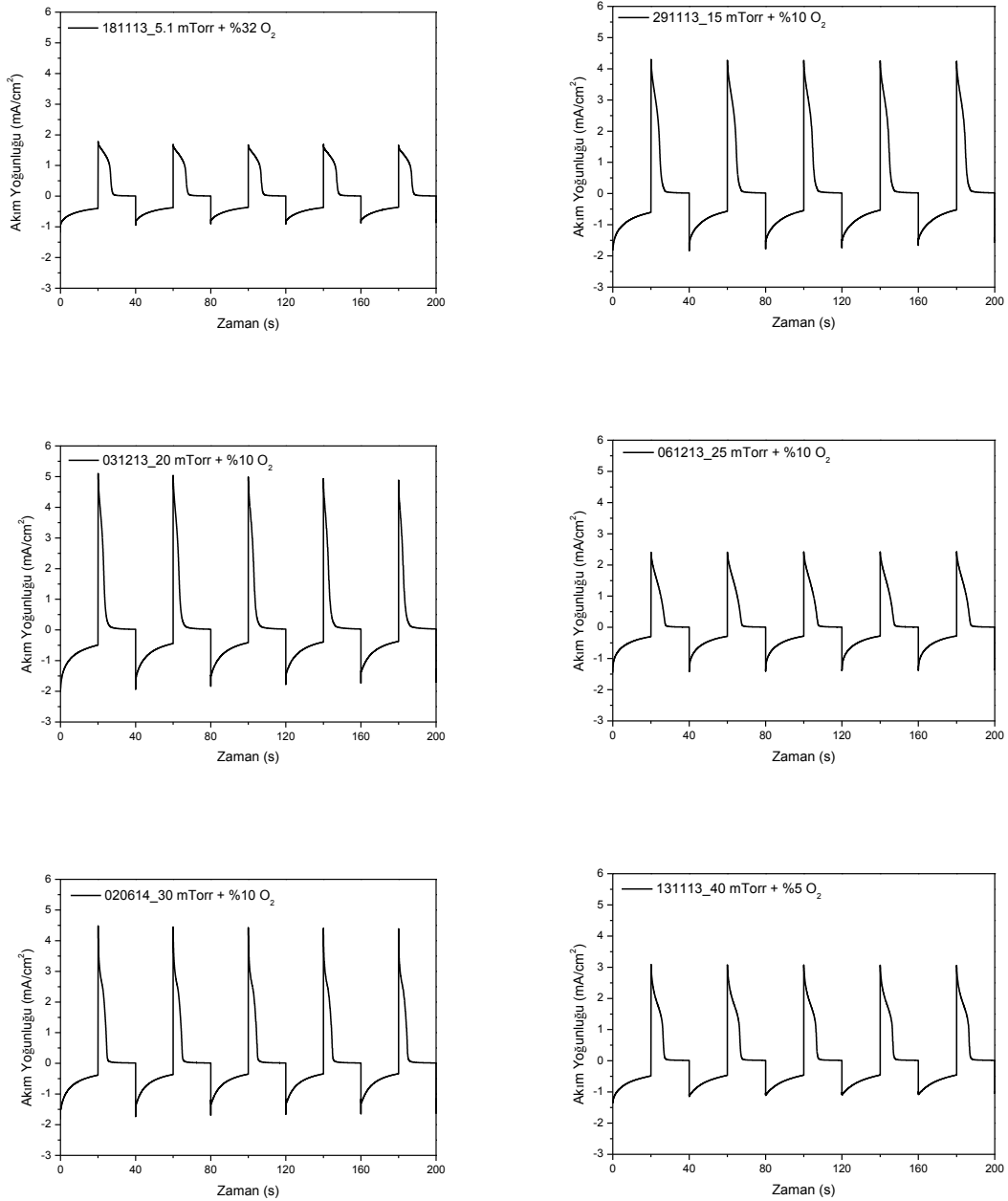
Elektrokromik ölçümlerden çevrimsel voltametri (CV) ölçümü +1.5/-1.5 V aralığında, 0.1 V/s tarama hızında alınmıştır. Örneklerin ilk çevrim için CV eğrileri şekil 2.10' da verilmiştir.

Şekil 2.10' da verilen CV eğrileri incelendiğinde, örneklerin katodik renklenmeye sahip oldukları ve pozitif potansiyel değerlerinde indirgenme piklerine sahip oldukları görülmektedir. CV eğrisi en geniş örnekler 291113 ve 041213 örnekleridir. Düşük basınçta ve yüksek basınçlarda büyütülmüş örneklerin CV eğrisinin daraldığı görülmektedir.

Örneklerin akım – zaman (CA) ölçümleri +1.5/-1.5 V aralığında, 20 saniyelik pulslarla alınmış, Şekil 2.11' de verilmiştir.



**Şekil 2.10.** ITO alttaş üzerinde farklı argon ve oksijen kısmi basınçları altında büyütülen ince filmlerin CV eğrileri

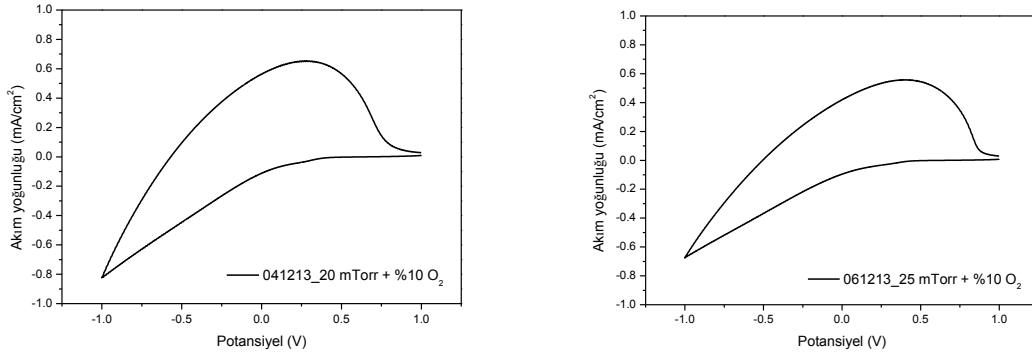


**Şekil 2.11.** ITO alttaş üzerinde farklı argon ve oksijen kısmi basınçları altında büyütülen ince filmlerin +1.5/-1.5 V aralığında alınan CA eğrileri

Akım – zaman ölçümleri, uygulanan potansiyele karşı örneğin cevap verme süresi hakkında bilgi vermektedir. Daha dar ve keskin piklere sahip olan 031213 ve 020614 örneklerinin uygulanan potansiyele cevap verme süresi, diğer örneklere kıyasla daha kısadır. CA eğrilerinde, renklenme esnasında eğrinin altında kalan alan  $\Delta Q$  değerini vermektedir. Renklenme verimliliğinin hesabı için bu değer önemlidir. Renklenme verimliliği, katodik filmler için örneklerin ne kadar yük girişi

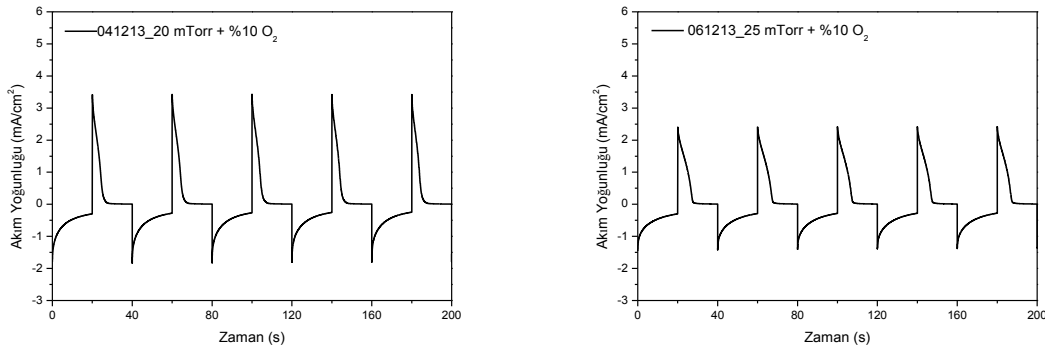
ile renklendikleri anlamına geldiği için, şeffaf ve renkli halleri arasındaki geçirgenlik farkının hesaplanması gerekmektedir.

031213 örneği elektrokromik ölçümlerin sonunda, +1.5/-1.5 V aralığında yeniden ölçülemez derecede yandıği için aynı örnek 041213 olarak tekrar büyütülmüştür. Bu örneğin ölçümleri +1.0/-1.0 V aralığında alınmıştır. Aynı zamanda 061213 nolu örneğin de CV ölçümleri +1.0/-1.0 V aralığında tekrarlanmıştır. Şekil 2.12' de bu örneklerin +1.0/-1.0 V aralığında alınan CV ölçümleri verilmiştir. Şekil 2.12' de verilen CV eğrileri incelendiğinde, 041213 örneğinin daha geniş bir CV eğrisine sahip olduğu anlaşılmıştır.



**Şekil 2.12.** ITO alttaş üzerinde %10 O<sub>2</sub> ile P<sub>Ar</sub> = 20 ve 25 mTorr' da büyütülen 041213 ve 061213 örneklerinin +1.0/-1.0 V aralığında alınan CV eğrileri

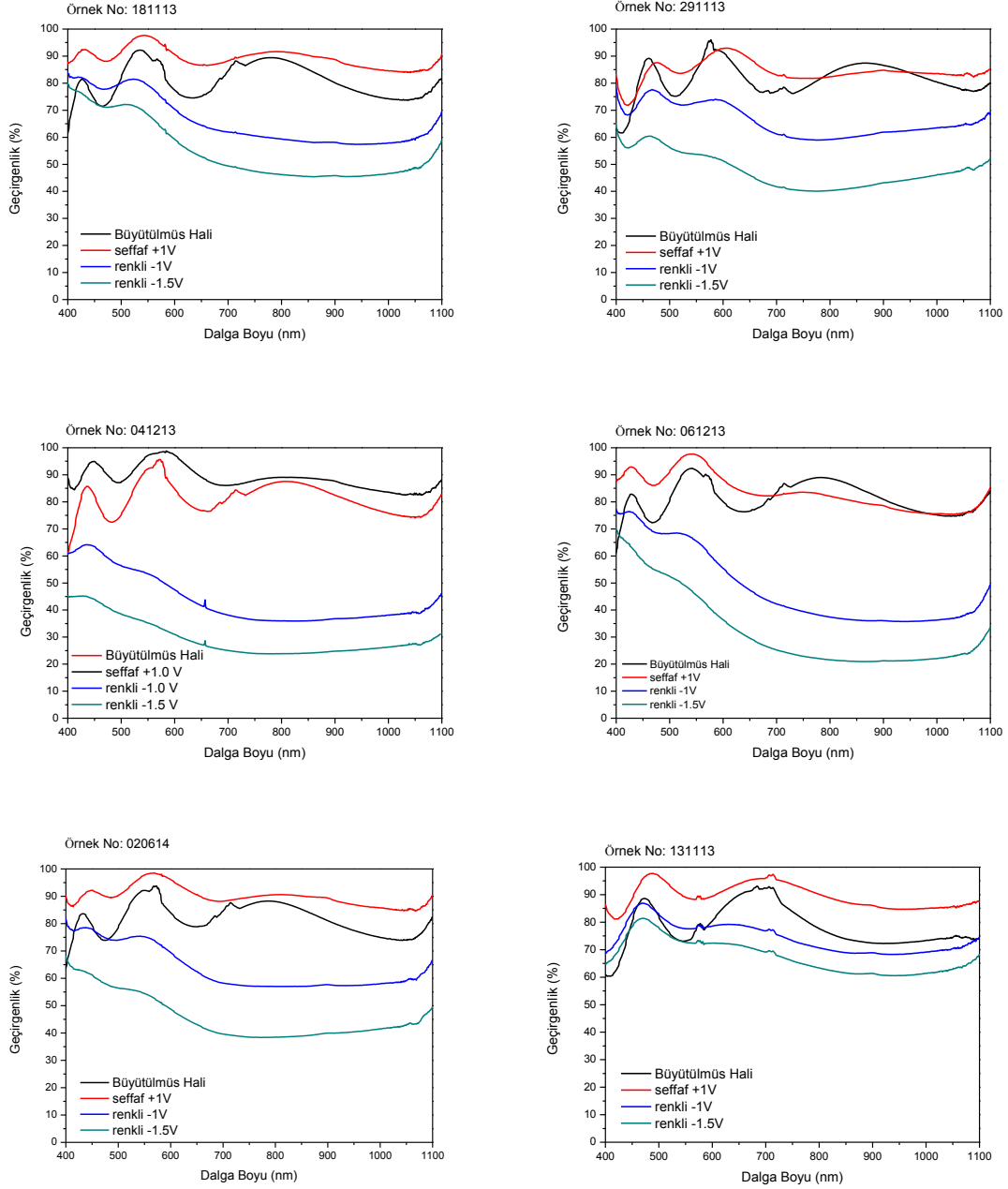
041213 ve 061213 örneklerinin CA ölçümleri ayrıca +1.0/-1.0 V aralığında alınmış ve Şekil 2.13' te verilmiştir.



**Şekil 2.13.** ITO alttaş üzerinde %10 oksijen kısmi basınçta P<sub>Ar</sub> = 20 ve 25 mTorr' da büyütülen ince filmlerin +1/-1 V aralığında alınan CA eğrileri



Örneklerin şeffaf ve renkli halde alınan soğurganlık eğrilerinden hesaplanan geçirgenlik eğrileri Şekil 2.14' te verilmiştir.

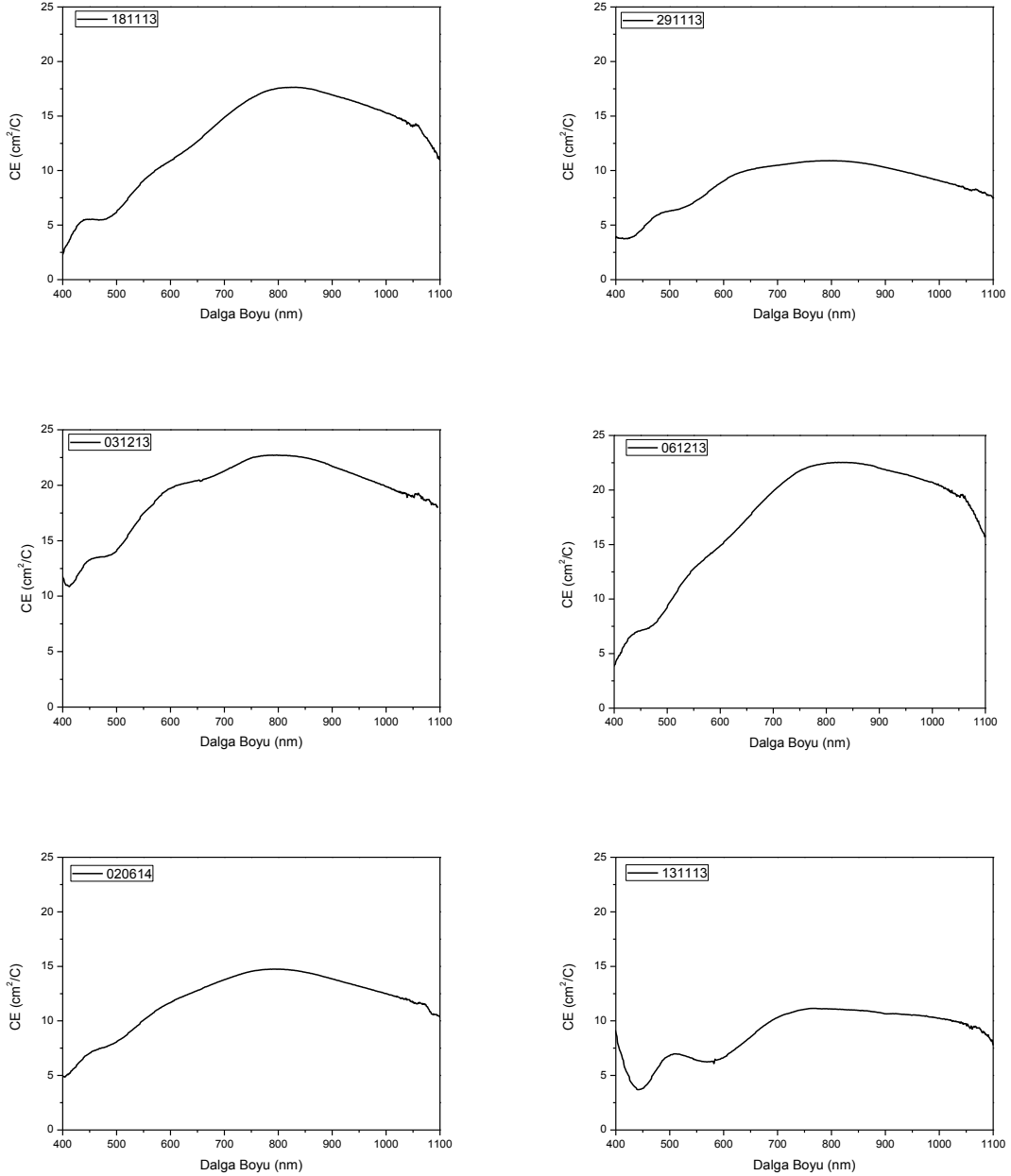


**Şekil 2.14.** ITO alttaş üzerinde farklı toplam basınçlarda büyütülen  $WO_3$  ince filmlerin renkli ve şeffaf hallerinin optik geçirgenlik spektrumları

Şekil 2.14' te verilen geçirgenlik eğrileri incelendiğinde, +1.0 V uygulanarak şeffaf hale getirilen örneklerin, büyütülmüş hallerinden daha yüksek geçirgenlik değerlerine sahip oldukları görülmüştür. En çok renklenen örnekler -1.0 V' da 550

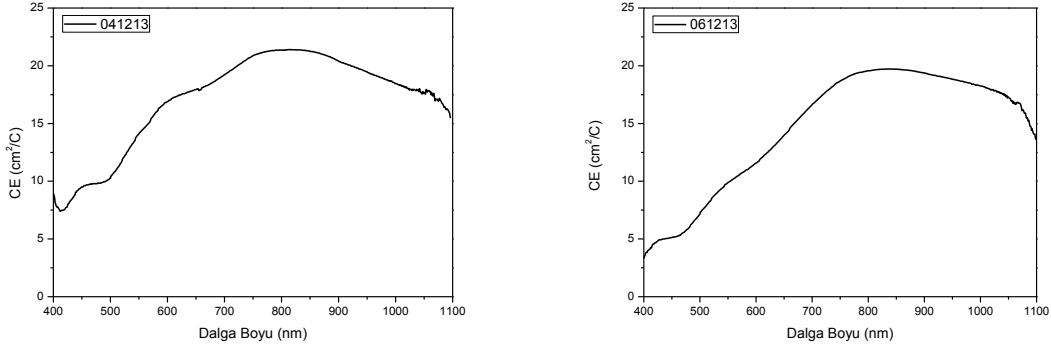
nm dalga boyunda optik modülasyon değeri %43.7 ile 041213 örneği ve %35.1 ile 061213 örneğidir. Örneklerin optik modülasyon değerleri Çizelge 4' te verilmiştir.

Tüm elektrokromik ölçümler alındıktan sonra, renklenme verimliliği Eşitlik 1.2 yardımı ile +1.5/-1.5 V değerleri için hesaplanmıştır. Renklenme verimliliğinin (CE) dalga boyuna göre değişimleri Şekil 2.15' te verilmiştir.



**Şekil 2.15.** ITO alttaş üzerinde farklı toplam basınçlarda büyütülen ince filmlerin renklenme verimlilikleri

+1.0/-1.0 V değerlerinde ölçümleri alınan 041213 ve 061213 örneklerinin dalga boyuna bağlı renklenme verimliliği eğrileri Şekil 2.16' da verilmiştir.



**Şekil 2.16.** ITO alttaş üzerinde %10 oksijen kısmi basıncında büyütülen 041213 ve 061213 nolu örneklerin +1.0/-1.0 V aralığında alınan ölçümler sonucu hesaplanan renklenme verimlilikleri

Çizelge 4' te 550 nm dalga boyunda örneklerin optik modülasyonu ( $\Delta T$ ), renklenme verimliliği (CE) ile renklenirken film yapısına katılan yük miktarı ( $\Delta Q$ ) ve yük depolama etkinliği (ISE) değerleri verilmiştir. +1.5/-1.5 V aralığında yanan, %10' luk oksijen kısmi basıncı ile  $P_{Ar} = 20$  ve 25 mTorr basınçlarda büyütülen 041213 ve 061213 örneklerin +1.0/-1.0 V aralığında alınan ölçümlerinin sonuçları ise Çizelge 5' te verilmiştir.

**Çizelge 4.** Farklı toplam basınçlarda büyütülen filmlerin +1.5/-1.5 V aralığında elektrokromik ölçüm sonuçları değerlendirilerek elde edilmiş özellikleri

Örnek	$\Delta T_{\lambda=550nm}$ (-1V) (%)	$\Delta T_{\lambda=550nm}$ (-1.5V) (%)	$\Delta Q$ (mC/cm <sup>2</sup> )	CE $\lambda=550nm$ (cm <sup>2</sup> /mC)	ISE (%)
181113	18.2	29.1	10.17	9.09	38.2
291113	13.6	32.8	17.09	7.27	43.8
031213	43.7	61.9	15.12	17.49	51.8
061213	35.1	55.1	15.50	13.30	48.7
020614	22.6	43.3	15.14	10.07	54.3
131113	11.4	16.4	13.81	3.83	47.3

**Çizelge 5.** %10' luk oksijen kısmi basıncı ile  $P_{Ar} = 20$  ve  $25$  mTorr basınçlarda büyütülen filmlerin  $+1.0/-1.0$  V aralığında elektrokromik ölçüm sonuçları değerlendirilerek elde edilmiş özellikleri

Örnek	$\Delta Q$ (mC/cm <sup>2</sup> )	CE (cm <sup>2</sup> /mC)	ISE (%)
041213	11.05	14.11	51.2
061213	10.47	10.69	45.1

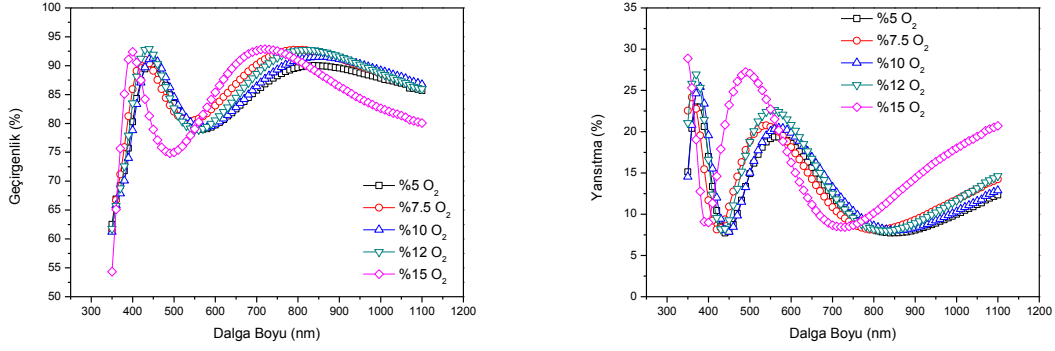
Sonuçlar incelendiğinde, renklenme verimliliği en yüksek olan örneklerin %10' luk oksijen kısmi basınç oranı ile  $P_{Ar} = 20$  ve  $25$  mTorr basınçlarında büyütülen filmler olduğu görülmektedir.  $-1.0$  ve  $-1.5$  V değerlerinde en çok renklenmeyi de bu iki örnek göstermiştir.  $+1.5/-1.5$  V aralığında alınan ölçümlerde ise 061213 örneğinin renklenme verimliliğinin  $+1.0/-1.0$ ' daki değere göre arttığı görülmüştür. Bunun sebebi,  $-1.5$  V değerinde  $-1$  V değerine göre daha fazla renklenmesinden dolayıdır.

## **2.4. OKSİJEN KISMİ BASINCININ FİLM ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ**

Oksijen kısmi basıncının film özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi için  $P_{Ar} = 20$  mTorr' da sabitlenerek, sisteme %5 ile %15 aralığında değişen oranda oksijen gazı gönderilerek ince filmler büyütülmüştür.

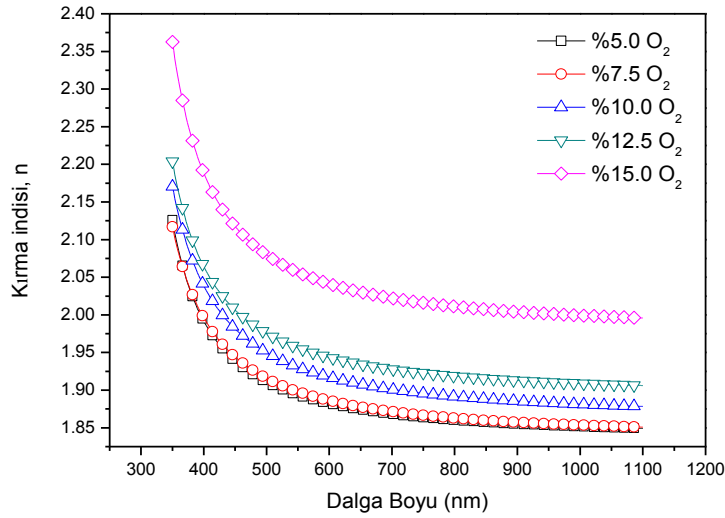
### **2.4.1. Oksijen Kısmi Basıncının Optik Özellikler Üzerindeki Etkisi**

Farklı oksijen kısmi basınçlarında, 1737F cam alttaşlar üzerinde büyütülen filmlerin geçirgenlik ve yansıtma spektrumları Şekil 2.17' de verilmiştir. Uyuşum işlemi sonucunda elde edilen dalga boyuna bağlı kırma indisi değerleri ise Şekil 2.18' de gösterilmiştir. Optik bant aralığı Tauc formülü kullanılarak hesaplanmış ve Şekil 19' da verilmiştir. Büyütülen örneklerin büyütme parametreleri ile uyuşum işlemi sonucunda elde edilen film kalınlığı, 550 nm dalga boyundaki kırma indisi değerleri ve optik bant aralıkları Çizelge 6' da verilmiştir.



**Şekil 2.17.** 1737F cam alttaş üzerinde farklı oksijen kısmi basınçları altında büyütülen ince filmlerin optik geçirgenlik ve yansıtma eğrileri

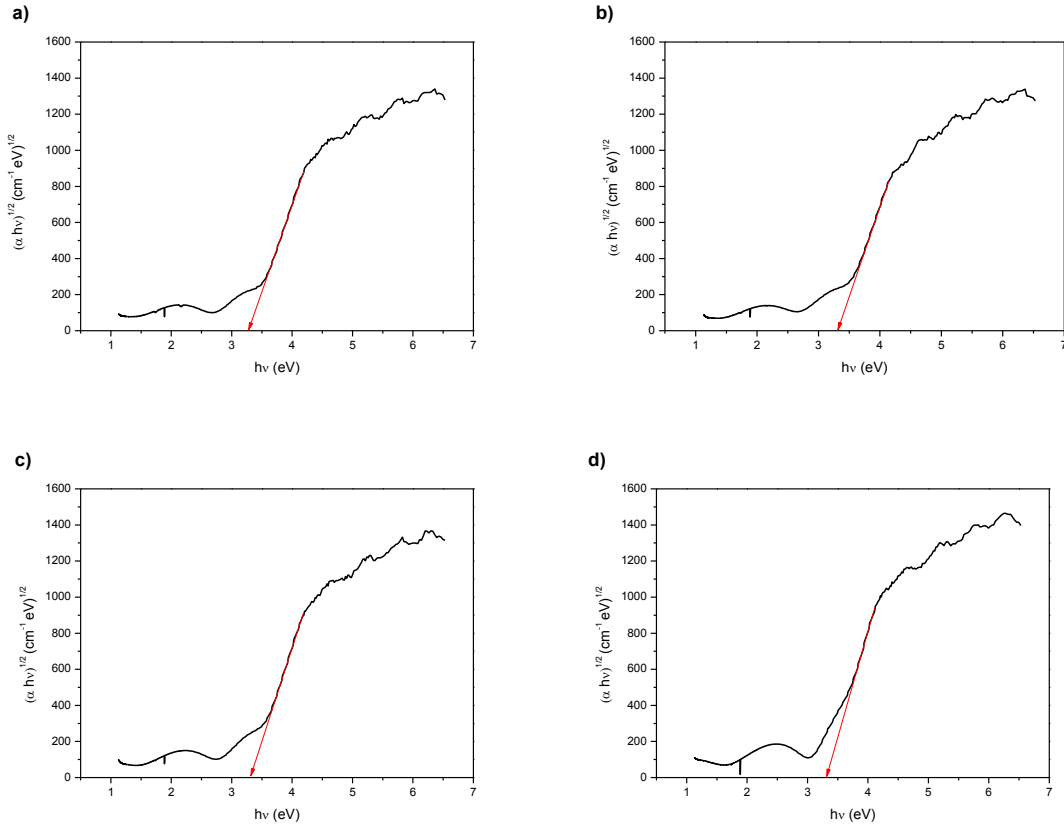
Şekil 2.17’ de verilen optik geçirgenlik ve yansıtma eğrileri incelendiğinde, film büyütme işlemi sırasında sisteme sızdırılan oksijen miktarı arttırıldıkça, elde edilen filmlerin optik geçirgenliklerinin yükseldiği görülmektedir. Böylece iyi oksitlenmiş daha geçirgen filmler hazırlanabilmiştir.



**Şekil 2.18.** Farklı oksijen kısmi basınçlarında büyütülen örneklerin uyuşum işlemi sonucunda elde edilen dalga boyuna bağlı kırma indisi değerleri

Şekil 2.18 incelendiğinde, oksijen kısmi basıncı arttırıldıkça elde edilen filmlerin kırma indislerinin büyüdüğünü görülmektedir. Oksijen miktarının artması ile daha

sıkı paketli filmler elde edilmekte, böylece filmlerin kırma indisi artan oksijen basıncı ile büyümektedir.



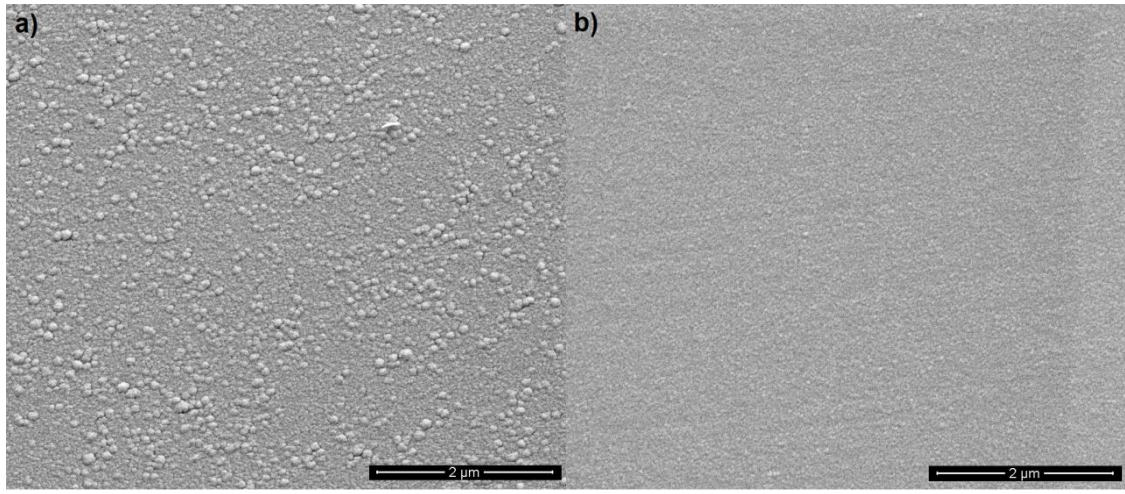
**Şekil 2.19.** 1737F cam alttaş üzerinde a) %5, b) %7.5, c) %12.5 ve d) %15 oksijen kısmi basınçları altında büyütülen ince filmlerin Tauc çizimleri

**Çizelge 6.** Farklı oksijen kısmi basınçlarında büyütülen filmlerin büyütme parametreleri ile film kalınlığı, kırma indisi ve optik bant aralığı değerleri

Örnek	P <sub>Ar</sub> (mTorr)	P <sub>O<sub>2</sub></sub> (%)	P <sub>T</sub> (mTorr)	Kalınlık (nm)	n <sub>λ=550nm</sub>	E <sub>g</sub> (eV)
101213	20	5.0	21.1	235.8	1.89	3.29
220514	20	7.5	21.6	223.6	1.90	3.29
041213	20	10.0	22.1	233.2	1.93	3.25
270514	20	12.5	22.5	222.5	1.96	3.30
070514	20	15.0	23.5	185.1	2.06	3.28

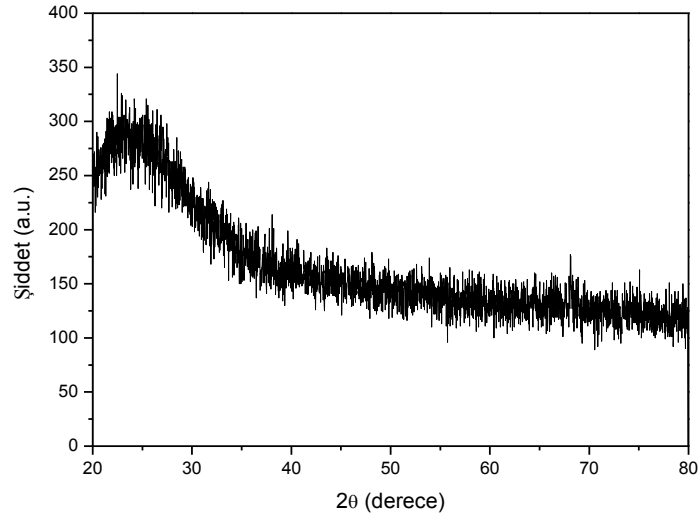
#### 2.4.2. Oksijen Kısmi Basıncının Yapısal Özellikler Üzerindeki Etkisi

1737F cam alttaşı üzerinde büyütülen  $WO_3$  ince filmlerin yüzey görüntülerinin elde edilmesi için SEM ölçümleri alınmıştır. %5 ve %15 oksijen kısmi basınçları ile büyütülen örneklerin SEM görüntüleri Şekil 2.20’ de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, örneklerin oldukça homojen yüzeylere sahip oldukları anlaşılmıştır. Oksijen miktarı arttıkça, düşük oksijen kısmi basıncında büyütülen filmin yüzeyinde belirgin şekilde görülen tanecikli yapının düzeldiği görülmüştür. Bu örnekler için optik geçirgenliğin bir miktar yükselmesinin sebebi, yüzeysel optik saçılmaların azalması olabilir.



**Şekil 2.20.** 1737F cam alttaşı üzerinde a) %5, b) %15 oksijen kısmi basınçlarında büyütülen ince filmlerin SEM görüntüleri

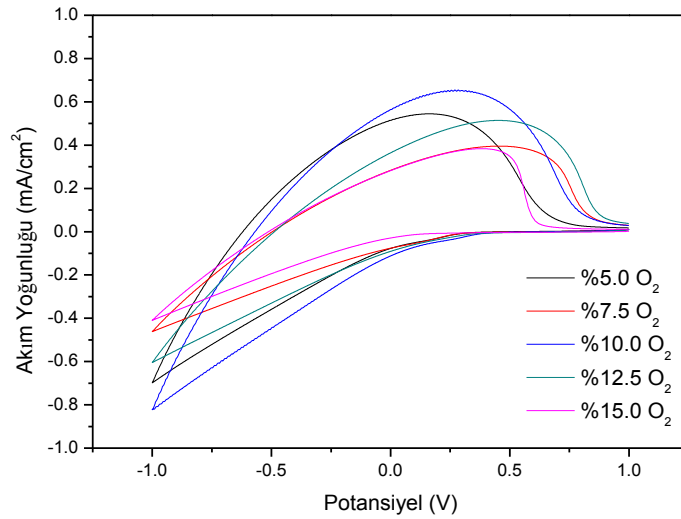
Filmlerin yapısal özelliklerinin incelenmesi için XRD desenleri alınmış ve Şekil 2.21’ de 20 mTorr argon gazı basıncı altında ve %15 oksijen kısmi basıncında büyütülen filmin XRD deseni verilmiştir. Şekil 2.21 incelendiğinde büyütülen örneğin amorf yapıda olduğu görülmektedir. Farklı oksijen kısmi basınçlarında hazırlanan diğer tüm örnekler de amorf yapıdadır. Böylelikle oksijen gazı kısmi basıncının kristal yapı olarak filmlerin özelliğini değiştirmedeği anlaşılmıştır.



**Şekil 2.21.** 1737F cam alttaş üzerinde %15 oksijen kısmi basıncında büyütülen ince filmin XRD deseni

### 2.4.3. Oksijen Kısmi Basıncının Elektrokromik Özellikler Üzerindeki Etkisi

Çevrimsel voltametri (CV) ölçümleri +1.0/-1.0 V aralığında, 0.1 V/s tarama hızında alınmıştır. Örneklerin CV eğrileri Şekil 2.22’ de verilmiştir.

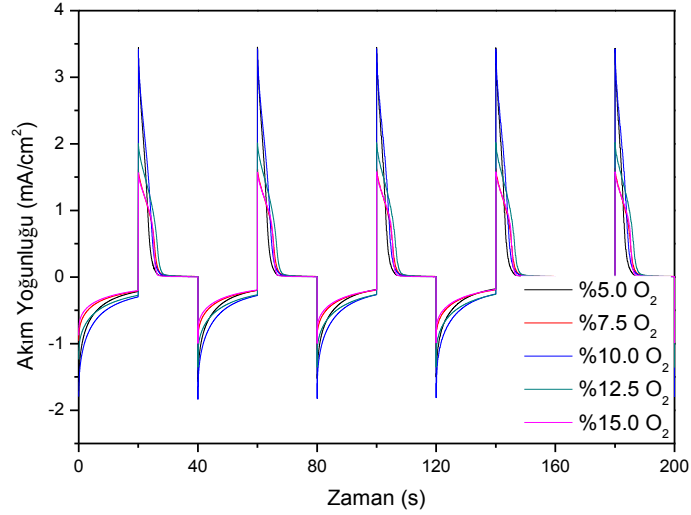


**Şekil 2.22.** ITO üzerinde farklı oksijen kısmi basınçlarında büyütülen  $WO_3$  ince filmlerin CV eğrileri



CV eğrileri incelendiğinde, %10 oksijen kısmi basıncına sahip olan örneğin en geniş CV eğrisine sahip olduğu görülmektedir. Düşük oksijen ve yüksek oksijen miktarının CV eğrisinin alanını küçülttüğü gözlenmiştir.

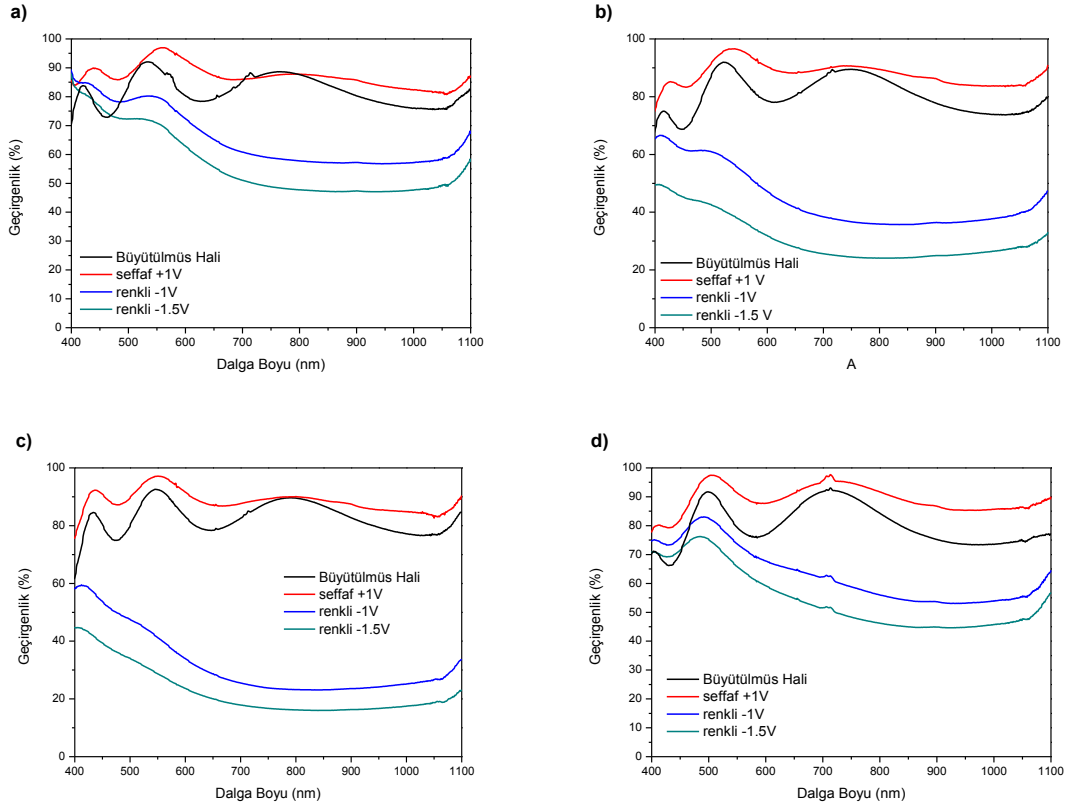
Örneklerin akım – zaman (CA) ölçümleri +1.0/-1.0 V aralığında, 20 saniyelik pulslarla alınmış ve Şekil 2.23' te verilmiştir.



**Şekil 2.23.** ITO üzerinde farklı oksijen kısmi basınçlarında büyütülen ince filmlerin CA eğrileri

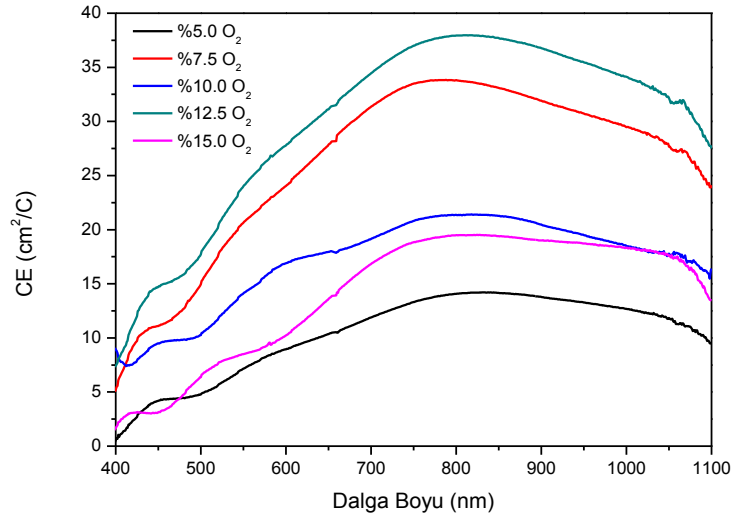
CA eğrileri incelendiğinde, %10 oksijen kısmi basıncında büyütülen örneğin en yüksek akım yoğunluğuna sahip olduğu görülmektedir. En düşük akım yoğunluğuna sahip olan örnek ise, %15 oksijen kısmi basıncında büyütülen örnektir.

Örneklerin renkli ve şeffaf haldeki geçirgenlik spektrumları ise Şekil 2.24' te verilmiştir.



**Şekil 2.24.** ITO üzerinde a) %5, b) %7.5, c) %12.5 ve d) %15 oksijen kısmi basınçlarında büyütülen ince filmlerin renkli ve şeffaf haldeki geçirgenlik spektrumları

Elektrokromik ölçümler sonucunda elde edilen sonuçlardan yararlanılarak hesaplanan renklenme verimliliklerinin dalga boyuna bağlı değişimi Şekil 2.25' te verilmiştir.

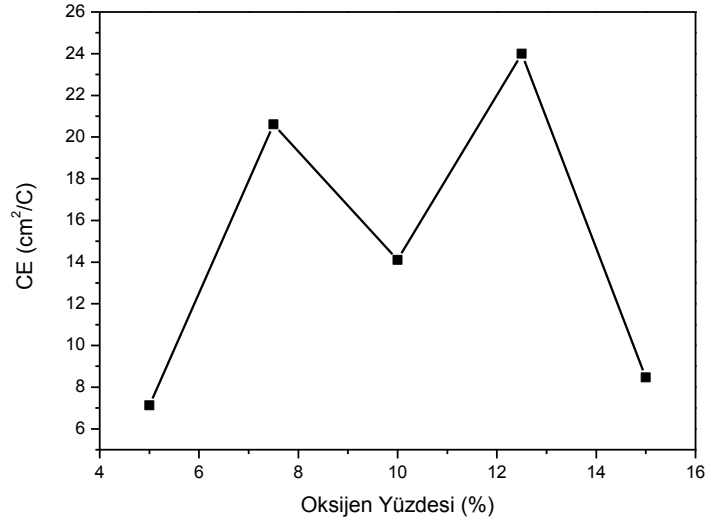


**Şekil 2.25.** ITO üzerinde farklı oksijen kısmi basınçlarında büyütülen ince filmlerin renklenme verimlilikleri

**Çizelge 7.** Farklı oksijen kısmi basınçlarında büyütülen filmlerin elektrokromik sonuçları

Örnek	$\Delta T_{\lambda=550\text{nm}}$ (-1V) (%)	$\Delta T_{\lambda=550\text{nm}}$ (-1.5V) (%)	$\Delta Q$ (mC/cm <sup>2</sup> )	CE (cm <sup>2</sup> /mC)	ISE (%)
101213	21.6	30.7	8.75	7.13	54.1
220514	41.2	58.7	7.04	20.61	41.1
041213	43.7	61.9	11.05	14.11	51.2
270514	55.9	68.4	9.30	24.00	44.0
070414	17.6	25.5	6.59	8.47	40.3

Şekil 2.26' da oksijen yüzdesine karşı renklenme verimliliği değişimi gösterilmiştir. Renklenme verimliliği en yüksek olan örnek %12.5 oksijen kısmi basıncı yüzdesi ile hazırlanan örnektir. Oksijen miktarının %5.0 ve %15.0 olması renklenme verimliliğini düşürmüştür. Ayrıca en çok renklenme gösteren örnek de %12.5 oksijenli örnektir. 220514 nolu %7.5 oksijen kısmi basıncı yüzdesi ile hazırlanan örnek de %10 oksijenli örneğe göre daha az renklenme göstermesine rağmen, çok az miktarda yük girişi sebebiyle renklenme verimliliği %10 oksijen kısmi basıncı yüzdesi ile hazırlanan örnekten yüksek çıkmıştır.



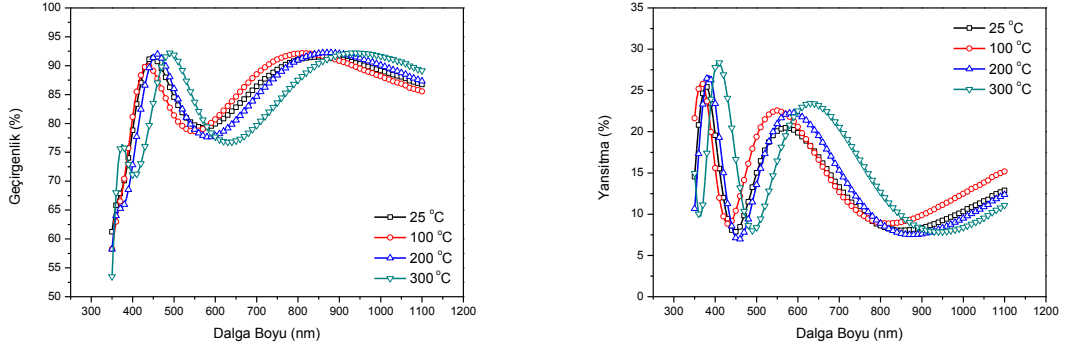
**Şekil 2.26.** Farklı oksijen kısmi basınçlarında büyütülen ince filmlerin oksijen yüzdesine karşı renklenme verimlilikleri

## 2.5. ALTTAŞ SICAKLIĞININ FİLM ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

Alttaş sıcaklığının film özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi için  $P_{Ar} = 20$  mTorr olacak şekilde sisteme argon gazı sızdırılmış, daha sonra toplam basıncın %10' u olacak şekilde oksijen gazı sisteme sızdırılmıştır. Alttaş sıcaklığı 100, 200 ve 300 °C için örnekler büyütülmüştür. Oda sıcaklığında büyütülen örnek olarak 041213 nolu örnek seçilmiştir.

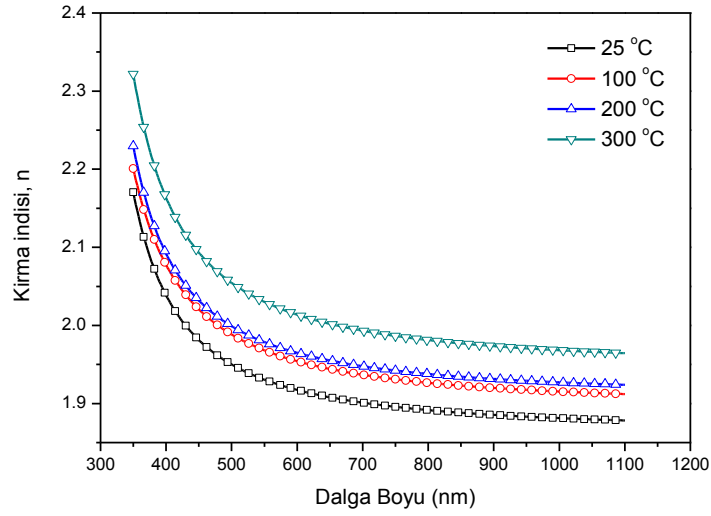
### 2.5.1. Alttaş Sıcaklığının Optik Özellikler Üzerindeki Etkisi

Farklı alttaş sıcaklıklarında  $P_{Ar} = 20$  mTorr ve  $P_{O_2} = \%10$  değerlerinde hazırlanan örneklerin geçirgenlik ve yansıtma spektrumları Şekil 2.27' de verilmiştir. Uyuşum işlemi sonucunda elde edilen dalga boyuna bağlı kırma indisi değerleri ise Şekil 2.28' de gösterilmiştir. Optik bant aralığı Tauc formülü kullanılarak hesaplanmış ve Şekil 2.29' da verilmiştir. Büyütme parametreleri, film kalınlığı, 550 nm dalga boyundaki kırma indisi değerleri ve optik bant aralıkları Çizelge 8' de verilmiştir.

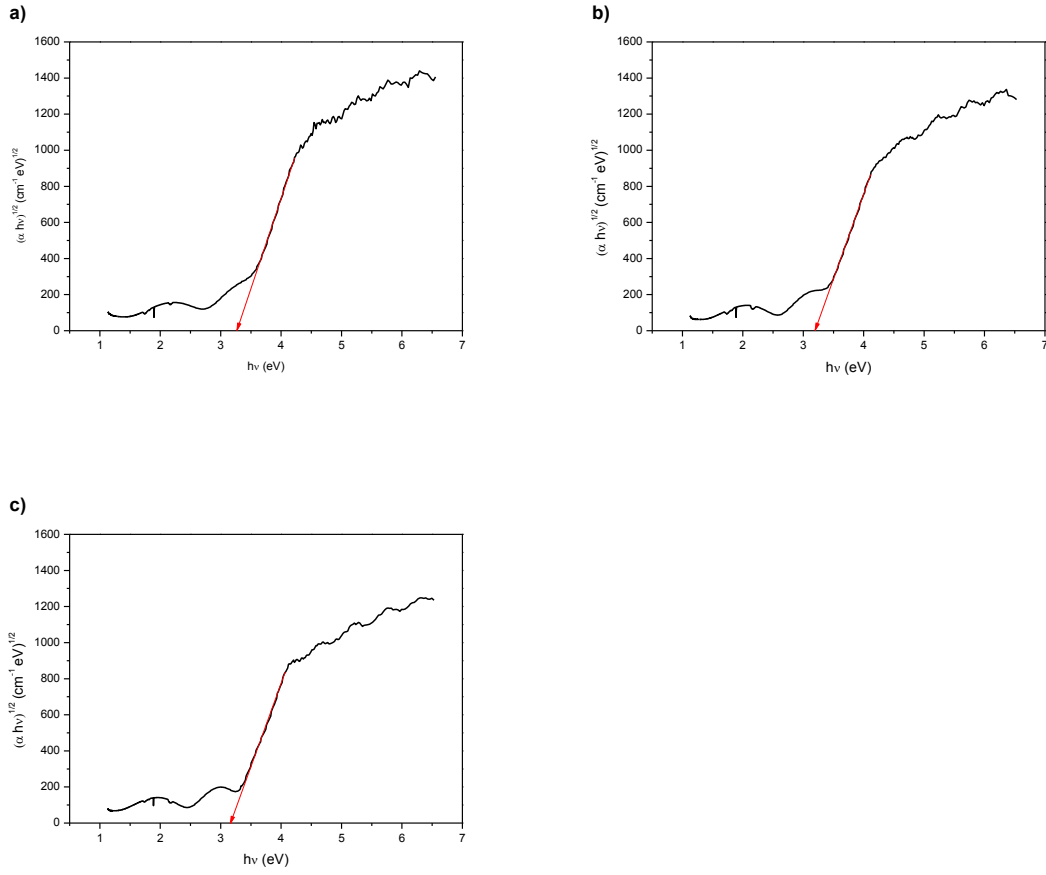


**Şekil 2.27.**  $P_{Ar} = 20$  mTorr için %10 oksijen miktarı ile 1737F cam alttaş üzerinde farklı alttaş sıcaklıklarında büyütülen ince filmlerin optik geçirgenlik ve yansıtma spektrumları

Şekil 2.27' de verilen geçirgenlik eğrileri incelendiğinde, 100 °C alttaş sıcaklığında büyütülen filmin optik geçirgenliğinin düştüğü, 200 °C' ye artırılan alttaş sıcaklığı ile geçirgenliğin tekrar arttığı gözlenmiştir.



**Şekil 2.28.** 1737F cam alttaş üzerinde farklı alttaş sıcaklıklarında büyütülen ince filmlerin dalga boyuna bağlı kırma indisleri



**Şekil 2.29.** 1737F cam alttaş üzerinde a) 100 °C, b) 200 °C ve c) 300 °C alttaş sıcaklıklarında büyütülen ince filmlerin Tauc çizimleri

**Çizelge 8.** Farklı alttaş sıcaklıklarında büyütülen filmlerin büyütme parametreleri ile film kalınlığı, kırma indisi ve optik bant aralığı değerleri

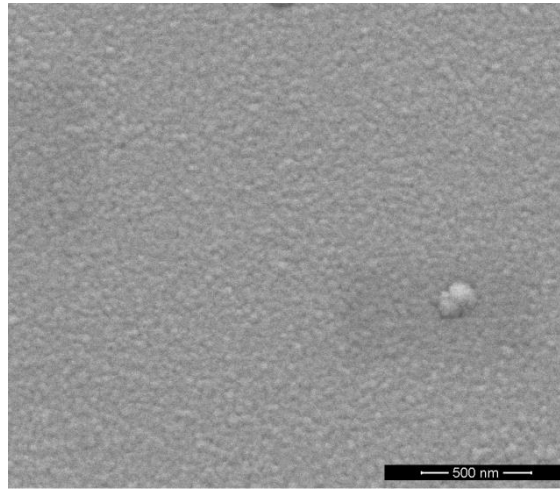
Örnek	$P_{Ar}$ (mTorr)	$P_{O_2}$ (%)	$P_T$ (mTorr)	$T_{alttaş}$ (°C)	Kalınlık (nm)	$n_{\lambda=550nm}$	$E_g$ (eV)
041213	20	10	22.2	25	233.2	1.93	3.25
250414	20	10	22.2	100	219.3	1.97	3.29
261213	20	10	22.2	200	233.2	1.98	3.20
171213	20	10	22.2	300	245.8	2.03	3.15

Şekil 2.28 incelendiğinde, alttaş sıcaklığının artırılması ile filmlerin kırma indisinin büyüdüğü görülmüştür. Daha yüksek alttaş sıcaklıklarında büyütülen ince filmlerde, alttaş üzerine gelen kopartılmış atomlar kendileri için en uygun minimum enerji düzeylerini bulacak yeniden düzenlenme fırsatına sahiptirler. Dolayısıyla alttaş sıcaklığı arttırıldıkça, daha sıkı paketlenmiş filmler elde edilebilmekte, film yoğunluğu artmaktadır. Artan film yoğunluğunun sonucu olarak kırma indisi

değerleri büyümektedir [27]. Buna ek olarak alttaş sıcaklığının artırılması ile, Şekil 2.29' da gösterildiği üzere optik bant aralığının küçüldüğü görülmüştür.

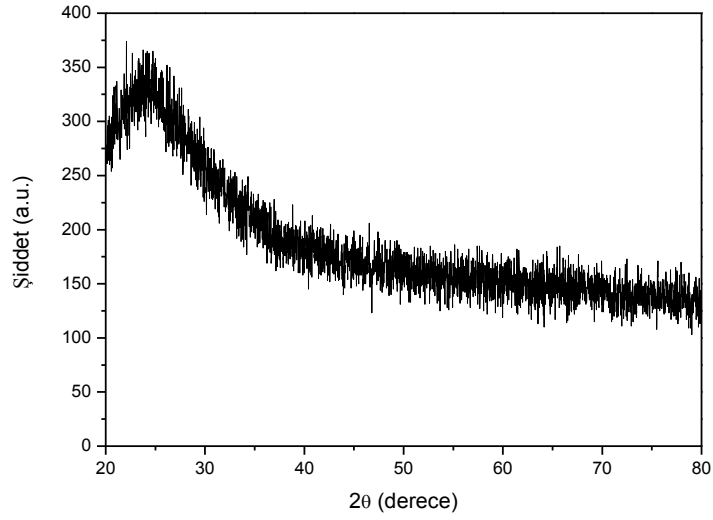
### 2.5.2. Alttaş Sıcaklığının Yapısal Özellikler Üzerindeki Etkisi

1737F cam alttaş üzerinde hazırlanan  $WO_3$  ince filmlerin yüzey görüntüleri SEM ölçümleri ile elde edilmiştir. 300 °C' de büyütülen örneğin SEM görüntüsü Şekil 2.30' da verilmiştir. SEM görüntüsü incelendiğinde, örneğin oldukça homojen ve düzgün bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir.



**Şekil 2.30.** 1737F cam alttaş üzerinde 300 °C' de büyütülen ince filmin SEM görüntüsü

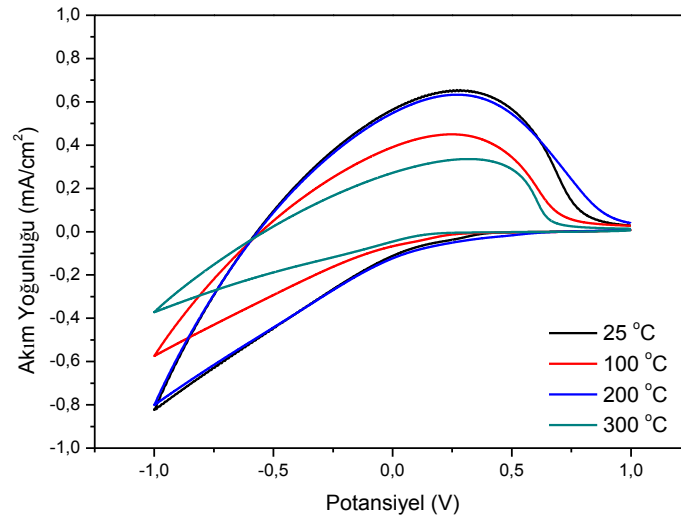
Farklı alttaş sıcaklıklarında hazırlanan ince filmlerin yapısal özelliklerinin incelenmesi için XRD desenleri alınmıştır. Şekil 2.31' de 300 °C' de büyütülen ince filmin XRD deseni verilmiştir. Şekil 2.31' de verilen XRD deseni incelendiğinde, 300 °C' de ince filmin amorf yapıda büyüdüğü görülmüştür. Diğer alttaş sıcaklıklarında büyütülen ince filmler de amorf yapıdadır.



**Şekil 2.31.** 1737F cam alttaş üzerinde 300 °C' de büyütülen ince filmin XRD deseni

### 2.5.3. Alttaş Sıcaklığının Elektrokromik Özellikler Üzerindeki Etkisi

Çevrimsel voltametri (CV) ölçümleri +1/-1 V aralığında, 0.1 V/s tarama hızında alınmıştır. Örneklerin CV eğrileri Şekil 2.32' de verilmiştir.

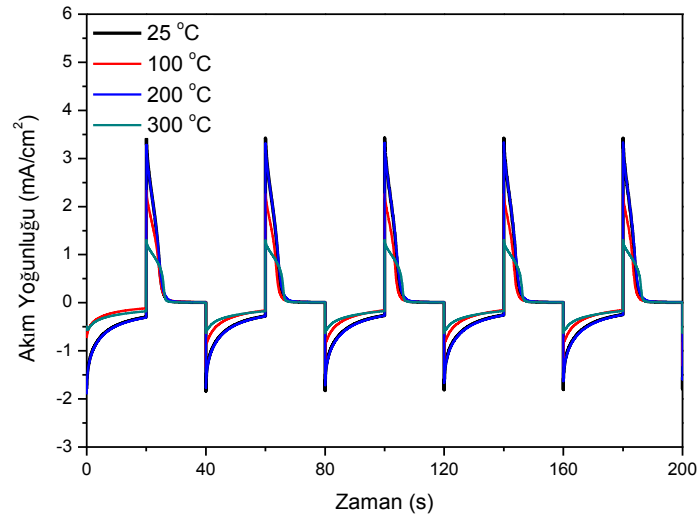


**Şekil 2.32.** ITO ince filmler üzerinde farklı alttaş sıcaklıklarında büyütülen  $WO_3$  ince filmlerin CV eğrileri



Şekil 2.32' de verilen CV eğrileri incelendiğinde, oda sıcaklığında ve 200 °C alttaş sıcaklığında büyütülen filmlerin CV eğrilerinin hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. 100 ve 300 °C alttaş sıcaklıklarında büyütülen filmlerin ise CV eğrilerinde daralma olduğu görülmüştür. Tüm örnekler için indirgenme pik potansiyelleri aynı değerdedir. Bu durum, indirgenme reaksiyonlarının aynı potansiyel değerinde gerçekleştiğini göstermektedir.

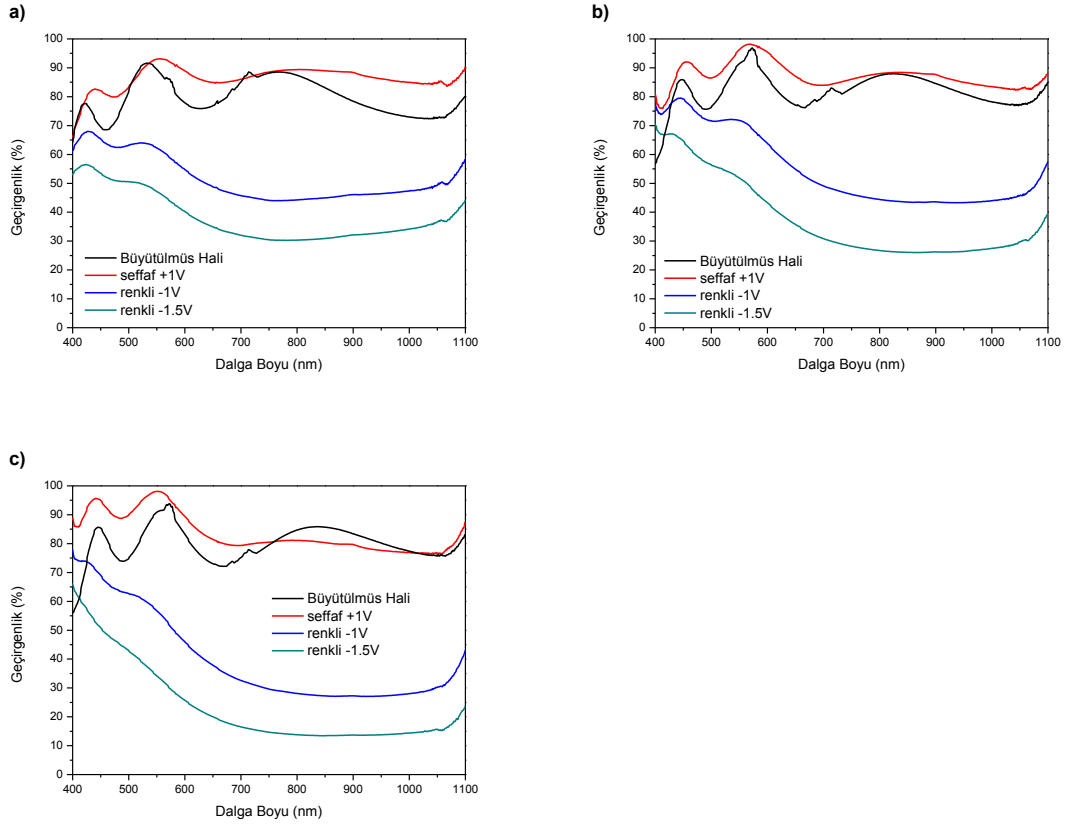
Hazırlanan örneklerin akım – zaman (CA) ölçümleri +1/-1 V aralığında, 20 saniyelik pulslarla alınmış ve Şekil 2.33' de verilmiştir.



**Şekil 2.33.** ITO ince filmler üzerinde farklı alttaş sıcaklıklarında büyütülen WO<sub>3</sub> ince filmlerin CA eğrileri

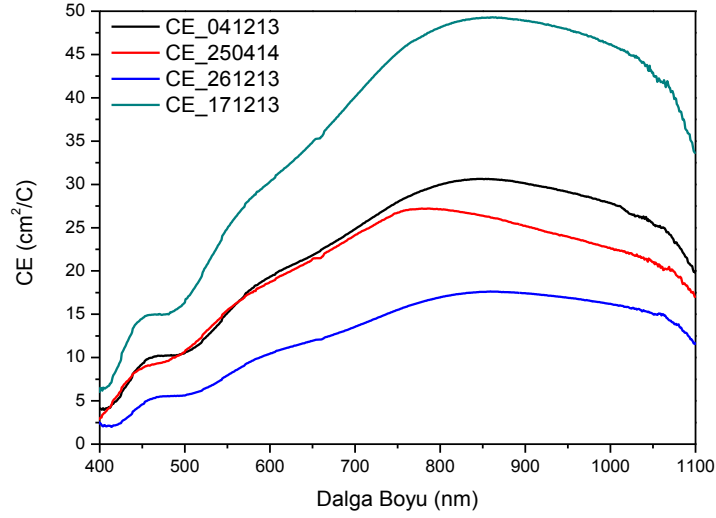
Şekil 2.33' de verilen CA eğrileri incelendiğinde, CV eğrisine benzer şekilde yine oda sıcaklığında ve 200 °C alttaş sıcaklığında büyütülen filmlerin CA eğrilerinin hemen hemen aynı davranış gösterdiği, aynı akım yoğunluğu değerlerine sahip olduğu görülmektedir. 100 ve 300 °C alttaş sıcaklıklarında büyütülen filmlerin ise akım yoğunluğu değerlerinde düşüş olduğu görülmüştür.

Örneklerin renkli ve şeffaf haldeki geçirgenlik spektrumları ise, Şekil 2.34' te verilmiştir.



**Şekil 2.34.** ITO ince filmler üzerinde a) 100 °C, b) 200 °C ve c)300 °C alttaş sıcaklıklarında büyütülen WO<sub>3</sub> ince filmlerin şeffaf ve renkli hallerinin optik geçirgenlik spektrumları

Renkli ve şeffaf haldeki geçirgenlik spektrumları incelendiğinde, en çok renklenen örneğin 300 °C alttaş sıcaklığında büyütülen WO<sub>3</sub> film olduğu görülmüştür. Tüm ölçümler sonrasında renklenme verimlilikleri ve iyon depolama etkinlikleri hesaplanmış, dalga boyuna bağlı renklenme verimliliği değişimleri Şekil 2.35' te, elektrokromik sonuçlara ait değerler ise Çizelge 9' da listelenmiştir.



**Şekil 2.35.** ITO ince filmler üzerinde farklı alttaş sıcaklıklarında büyütülen WO<sub>3</sub> ince filmlerin renklenme verimlilikleri

**Çizelge 9.** Farklı alttaş sıcaklıklarında büyütülen filmlerin elektrokromik sonuçları

Örnek	$\Delta T_{\lambda=550\text{nm}}$ (-1V) (%)	$\Delta T_{\lambda=550\text{nm}}$ (-1.5V) (%)	$\Delta Q$ (mC/cm <sup>2</sup> )	CE (cm <sup>2</sup> /mC)	ISE (%)
041213	31.0	51.3	10.0	9.10	51.2
240414	30.8	45.8	6.76	15.5	51.2
261213	29.4	49.4	11.3	7.92	50.1
171213	41.2	63.8	5.72	24.9	44.4

WO<sub>3</sub> ince filmlerin amorf yapıda kristal yapıya göre daha verimli ve daha iyi elektrokromik özellik gösterdiği bilinmektedir [25]. Yapılan deneyler neticesinde, tüm alttaş sıcaklıklarında büyütülen filmlerin amorf yapıda büyümüş olduğu görülmüştür. Bu filmler arasında renklenme verimliliği en yüksek olan örnek (24.9 cm<sup>2</sup>/C), 300 °C alttaş sıcaklığında büyütülen örnektir. Bu film, CA eğrisinde en düşük akım yoğunluğuna sahip olmasına rağmen, en az yük girişi ile en çok renklenen örnek olmuştur. Bu nedenle renklenme verimliliği yüksek çıkmıştır. Aynı şekilde 100 °C alttaş sıcaklığında büyütülen örneğin de CA eğrisi incelendiğinde, düşük akım yoğunluğuna sahip olmasına rağmen, az miktarda yük girişi ile %30.8 renklendiği gözlenmiştir.

### 3. SONUÇ VE TARTIŞMA

WO<sub>3</sub> ince filmler RF Magnetron Kopartma Sistemi ile W metal hedeften, kopartma gazı olarak argon, reaktif gaz olarak oksijen kullanılarak, farklı toplam basınçlarda, farklı oksijen kısmi basınçlarında ve farklı alttaş sıcaklıklarında büyütülmüştür. Hazırlanan filmlerin aynı noktasından aynı anda p ve s polarize geçirgenlik ve yansıtma spektrumları elde edilmiş, bu spektrofotometrik ölçümler Kim Osilatör Modeli yardımı ile uyuşum işlemine tabii tutulmuş ve filmlerin kalınlık, dalga boyuna bağlı kırma indisi ile sönüm sabiti değerleri elde edilmiştir. Hazırlanan tüm filmlerin sönüm sabiti değerlerinin 10<sup>-5</sup> mertebesinde olduğu görülmüştür. Bu nedenle filmlerin soğurganlıkları neredeyse sıfırdır denilebilir.

WO<sub>3</sub> ince filmler ilk önce farklı argon gazı basınçlarında, %10 oksijen gazı kısmi basıncı ile deneyler yapılmıştır. Bu deneyler esnasında 5.1 mTorr argon basıncı için %10 oksijen gazı kısmi basıncı oranı, W metalini oksitlemeye yeterli gelmemiş ve bu nedenle deney sırasında %32 oksijen gazı kısmi basıncı kullanılmıştır. Benzer şekilde 40 mTorr argon gazı basıncı için %10 oksijen gazı kısmi basıncı kopartma yapamayacak kadar fazla gelmiş, %5 oksijen gazı kısmi basıncı kullanılmıştır. Elde edilen tüm filmlerin optik geçirgenlikleri %90 civarındadır. Kırma indisi en düşük olan film, 20 mTorr argon gazı basıncında, sisteme toplam basıncın %10' u oksijen gazı olacak şekilde büyütülen filmidir. Bu film aynı zamanda en iyi elektrokromik özelliklere de sahiptir. 17.49 cm<sup>2</sup>/C değeri ile en yüksek renklenme verimliliği ve -1.0 V değerinde %43.7 ve -1.5 V değerinde %61.9 ile en yüksek optik modülasyon değeri bu örnek için elde edilmiştir. Düşük kırma indisi daha gevşek bir yapı anlamına geldiği için, yapıya iyon girişi daha da kolaylaşır ve böylelikle elektrokromik özelliklerde iyileşme meydana gelir. Toplam basıncın değiştirilmesi, yapısal özelliklere etki etmemiştir. Farklı toplam basınçlarda büyütülen tüm örneklerin XRD desenleri, örneklerin amorf yapıda büyüdüğünü göstermektedir. SEM ölçümleri incelendiğinde, örneklerin oldukça homojen ve düzgün bir yüzeye sahip olduğu görülmüştür.

Oksijen kısmi basıncının WO<sub>3</sub> ince filmlerin özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi için, farklı toplam basınçlarda büyütülen örnekler arasından elektrokromik olarak en iyi olan P<sub>Ar</sub> = 20 mTorr, %10 oksijen kısmi basıncında büyütülen örnek seçilmiştir. P<sub>Ar</sub> = 20 mTorr' da sabit tutulmuş, oksijen miktarı %5.0, %7.5, %12.5 ve

%15.0 olacak şekilde ayarlanarak filmler büyütülmüştür. Oksijen kısmi basıncının artırılması ile kırma indisinin büyüdüğü görülmüştür. Buna karşın optik bant aralığında kayda değer bir değişim olmamış, 3.25 – 3.30 eV aralığında değerler elde edilmiştir. Oksijen kısmi basıncının artırılması ile filmler daha sıkı paketli olarak büyüdüğü için filmlerin kırma indisinin büyüdüğü bölenebilir. Örneklerin XRD desenleri incelendiğinde tüm örneklerin amorf yapıda büyüdüğü ve artırılan oksijen kısmi basıncının filmin kristal yapısına etki etmediği anlaşılmıştır. SEM ölçümleri incelendiğinde, filmlerin oldukça homojen ve düzgün bir yüzeye sahip olduğu görülmüştür. Farklı oksijen kısmi basınçlarında büyütülen filmlerin elektrokromik özellikleri karşılaştırıldığında, %5.0 ve %15.0 oksijen içeren örneklerin optik modülasyonları ve renklenme verimliliklerinin düştüğü görülür iken, %12.5 oksijen kısmi basıncı yüzdesi ile büyütülen örnek, 24.0 cm<sup>2</sup>/C değeri ile en büyük renklenme verimliliğine ve -1.0 V değerinde %55.9, -1.5 V değerinde %68.4 ile en yüksek optik modülasyon değerlerine sahiptir.

Alttaş sıcaklığının WO<sub>3</sub> ince filmlerin özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi için, P<sub>Ar</sub> = 20 mTorr, %10 oksijen kısmi basıncında 100, 200 ve 300 °C alttaş sıcaklıklarında ince filmler büyütülmüştür. Alttaş sıcaklığının yükseltilmesi ile filmlerin kırma indisi değerlerinin büyüdüğü görülmüştür. Bunun sebebi, yüksek alttaş sıcaklıklarında alttaşa gelen kopartılmış atomların en uygun minimum enerji düzeyine yerleşebilmek için gerekli enerjiye sahip olmaları ve böylece daha sıkı paketli filmler elde edilebilmesidir. Film yoğunluğu arttıkça, kırma indisi değeri büyümektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde, film yüzeylerinin oldukça düz, pürüzsüz ve homojen bir yapıda olduğu görülmektedir. Ayrıca XRD desenlerinden, filmlerin tüm alttaş sıcaklıklarında amorf yapıda büyüdüğü görülmüştür. Farklı alttaş sıcaklıklarında büyütülen WO<sub>3</sub> ince filmlerin elektrokromik özellikleri incelendiğinde, 300 °C alttaş sıcaklığında büyütülen örneğin 24.9 cm<sup>2</sup>/C değeri ile en büyük renklenme verimliliğine ve -1.0 V değerinde %41.2, -1.5 V değerinde %63.8 ile en yüksek optik modülasyona sahip olduğu görülmektedir.

Yapılan bu tez çalışması kapsamında reaktif kopartma yöntemi ile görünür ve yakın IR bölgede yüksek optik geçirgenliğe sahip, yüzeyleri homojen WO<sub>3</sub> ince filmler hazırlanmıştır. Literatürde kopartma yöntemi ile büyütülen WO<sub>3</sub> ince filmlerin optik bant aralıkları 3.0 – 3.4 eV aralığında değerlere sahip iken, yapılan tez çalışması sonucu optik bant aralığı değerleri 3.08 – 3.29 eV aralığında değişen

filmler elde edilmiştir. RF Magnetron kopartma yöntemi ile hazırlanan WO<sub>3</sub> ince filmlerin kırma indisi değerleri literatürde 2.1 – 2.5 aralığında değişiyor iken, yapılan tez çalışması sonucu kırma indisi değerleri 1.89 – 2.10 aralığında değerler elde edilmiştir. Literatürde WO<sub>3</sub> filmler için Li<sup>+</sup> iyonu girişi için elde edilen renklenme verimliliği değerleri 20 – 40 cm<sup>2</sup>/C aralığında olup, hazırlanan filmlerin renklenme verimliliği değerleri 3.83 – 24.9 cm<sup>2</sup>/C aralığında değerler almaktadır. Bu çalışma kapsamında elde edilen optik ve elektrokromik özelliklerinin literatür ile uyumlu olduğu anlaşılmıştır.

## KAYNAKLAR

- [1] Chi-Ping Li, Colin A. Wolden, Anne C. Dillon, Robert C. Tenent, "Electrochromic films produced by ultrasonic spray deposition of tungsten oxide nanoparticles", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 99, 50–55, **2012**.
- [2] C.M. Lampert, "Large-area smart glass and integrated photovoltaics", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 76, 489–499, **2003**.
- [3] G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, "Electrochromics for smart windows: Thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these", *Journal of Materials Chemistry*, 17, 127–156, **2007**
- [4] S. Papaefthimiou, G. Leftheriotis, and P. Yianoulis, "Advanced electrochromic devices based on WO<sub>3</sub> thin films", *Electrochimica Acta*, 46, 2145–2150, **2001**.
- [5] S.E. Selkowitz, M. Rubin, E.S. Lee, R. Sullivan, "A review of electrochromic window performance factors", Lawrence Berkeley National Laboratory, presented at *SPIE International Symposium on Optical Materials Technology for Solar Energy Conversion XIII*, Freiberg, Germany, **1994**.
- [6] Pilkington Presse information PR/15/00, 16/02/00.
- [7] J. Nagai, G.D. McMeeking, Y. Saitoh, "Durability of electrochromic glazing", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 56, 309–319, **1999**
- [8] N. Sbar, M. Badding, R. Budziak, K. Cortez, L. Laby, L. Michalski, T. Ngo, S. Schultz, K. Urbanik, "Progress toward durable, cost effective electrochromic window glazings", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 56, 321–341, **1999**
- [9] G. B. Kaufman, *Inorganic Coordination Compounds: Nobel Prize Topics in Chemistry*, Heyden, Philadelphia, **1981**
- [10] N. Kobosew, N. I. Z. Nekrassow, "Bildung freier Wasserstoffatome bei Kathodenpolarisation der Metalle Zeit," *Electrochemistry*, 36, 529–544, **1930**
- [11] P.M.S. Monk, R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky, "Electrochromism and Electrochromic Devices, Cambridge University Press, **2007**
- [12] C.G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier, 1.Baskı, **1995**
- [13] M. Gillet, K. Aguir, C. Lemire, E. Gillet, K. Schierbaum, "The structure and electrical conductivity of vacuum-annealed WO<sub>3</sub> thin films," *Thin Solid Films*, 467, 239–246, **2004**.
- [14] K. Bange, "Colouration of tungsten oxide films : A model for optically active coatings", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 58, 1–131, **1999**.

- [15] L. Ottaviano, L. Lozzi, M. Passacantando, S. Santucci, "On the electronic structure of polycrystalline  $\text{WO}_3$  investigated with spatially resolved Scanning Tunnelling Spectroscopy", *Surface Science*, 475, 73–82, **2001**
- [16] C. Chananonawathorn, S. Pudwat, M. Horprathum, P. Eiamchai, P. Limnontakul, C. Salawan, and K. Aiempnanakit, "Electrochromic Property Dependent on Oxygen Gas Flow Rate and Films Thickness of Sputtered  $\text{WO}_3$  Films," *Procedia Engineering*, 32, 752–758, **2012**.
- [17] H.H. Lu, "Effects of oxygen contents on the electrochromic properties of tungsten oxide films prepared by reactive magnetron sputtering", *Journal of Alloys and compounds*, 465, 429–435, **2008**
- [18] L.H.M. Krings, W. Talen, "Wet chemical preparation and characterization of electrochromic  $\text{WO}_3$ ", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 54, 27–37, **1998**
- [19] Y. Zhang, J. Yuan, J. Le, L. Song, X. Hu, "Structural and electrochromic properties of tungsten oxide prepared by surfactant-assisted process", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93, 1338–1344, **2009**
- [20] M. Deepa, A.K. Srivastava, S. Lauterbach, G.S.M. Shivaprasad, K.N. Sood, "Electro-optical response of tungsten oxide thin film nanostructures processed by a template-assisted electrodeposition route", *Acta Materialia* 55, 6095–6107, **2007**
- [21] C. G. Granqvist, "Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993–1998", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 60, 201–262, **2000**
- [22] J. S. E. M. Svensson and C. G. Granqvist, "Modulated transmittance and reflectance in crystalline electrochromic  $\text{WO}_3$  films: Theoretical limits", *Applied Physics Letters* 45, 828–830, **1984**.
- [23] R.B. Goldner, D.H. Mendelsohn, J. Alexander, W.R. Henderson, D. Fitzpatrick, T.E. Haas, H. H. Sample, R. D. Rauh, M. A. Parker, T. L. Rose, "High near-infrared reflectivity modulation with polycrystalline electrochromic  $\text{WO}_3$  films", *Applied Physics Letters*, 43, 1093–1095, **1983**.
- [24] A. Hjelm, C. G. Granqvist, and J. M.Wills, Electronic structure and optical properties of  $\text{WO}_3$ , *Phys. Rev. B* 54, 2436–2445, **1996**.
- [25] T.-S. Yang, Z.-R. Lin, and M.-S. Wong, "Structures and electrochromic properties of tungsten oxide films prepared by magnetron sputtering," *Applied Surface Science*, 252, 2029–2037, **2005**.
- [26] G. Leftheriotis, S. Papaefthimiou, P. Yianoulis, and A. Siokou, "Effect of the tungsten oxidation states in the thermal coloration and bleaching of amorphous  $\text{WO}_3$  films," *Thin Solid Films*, 384, 298–306, **2001**.
- [27] Lai F., Li M., Chen K., Wang H., Song Y., Jiang Y., "Substrate temperature effect on the refractive index and a two-step film method to detect small inhomogeneities in optical films", *Applied Optics*, 44, 6181-6185, **2005**



- [28] M. Deepa, M. Kar, S.A. Agnihotry, "Electrodeposited tungsten oxide films: annealing effects on structure and electrochromic performance," *Thin Solid Films*, 468, 32–42, **2004**.

# ÖZGEÇMİŞ

## Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Selen DEMİREL  
Doğum Yeri : Üsküdar  
Medeni Hali : Bekar  
E-posta : selendemirel7@gmail.com

## Eğitim

Lise : İstek Belde Lisesi 2002 – 2006  
Lisans : Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü 2006 – 2011  
Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı 2012 – 2014

## Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce, İleri

## İş Deneyimi

TÜBİTAK 1001 Projesi Bursiyer Proje Asistanı, Proje No: 111T252, 2012 – 2014  
Warrell Corporation, Sipariş Sorumlusu, 2009

## Deneyim Alanları

İnce Film Kaplama Teknolojileri, ince film optiği, elektrokromizm

## Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

-

## Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

### **Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar**

Electrochromic Properties of WO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering, OSA IONS 2014, poster sunumu

### **Yayınlar**

Özlem Duyar Coşkun, Selen Demirel, "The effect of deposition parameters on optical and structural properties of amorphous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films prepared by RF magnetron sputtering", *Applied Surface Science* 277, 15 July 2013, 35