

Sol-Jel Yöntemiyle Hazırlanan TiO₂ Filmlerin Optik ve Elektrokromik Özellikleri

Hasan SARIGÜL, İdris SORAR*

Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 31034, Antakya - Hatay

ÖZ

Bu çalışmada sol-jel kaplama yöntemi kullanılarak Corning cam ve ITO altlıklar üstüne titanyum dioksit (TiO₂) filmleri kaplanmıştır. Kaplama işlemi için oluşturulan çözelti uygun miktarda titanyum (IV) n-bütoksit, asetik asit ve etanol içermektedir. Filmlerin taşıyıcılar üstüne kaplanmasında 2000 devir/dakika hızında döndürerek kaplama yöntemi kullanılmıştır. Filmler çeşitli sıcaklıklarda ısı işleme tabi tutulmuş ve analiz edilmişlerdir. Filmlerin yapısal analizi X-ışınları kırınımı kullanılarak yapılmıştır. 1, 3 ve 5 katlı olarak Corning cam üzerine hazırlanıp 120 °C ve 500 °C' de ısı işleme tabi tutulan TiO₂ filmlerin amorf yapıda olduğu belirlenmiştir. Amorf TiO₂ filmlerin yasak enerji aralığının 3,78 eV ile 4,04 eV arasında değiştiği hesaplanmıştır. Diğer taraftan 7 katlı olarak hazırlanan ve 500 °C' de ısı işleme tabi tutulan filmin ise anataz kristal yapısında olduğu bulunmuştur. Bu filmlerin yasak enerji aralığı 3,82 eV olarak bulunmuştur. Optik ölçümlerde filmlerin yüksek geçirgenliğe sahip olduğu görülmüştür. Elektrokimyasal ölçümler için 1 M KOH elektroliti, karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot ve çalışma elektrotu olarak kaplanan TiO₂ filmler kullanılmıştır. Filmler katodik elektrokromik renklenme göstermiştir.

Anahtar kelimeler: TiO₂, sol-jel, elektrokromik özellikler, optik özellikler

Optical and Electrochromic Properties of TiO₂ Films Prepared by Sol Gel Method

ABSTRACT

In this study thin films of titanium dioxide (TiO₂) were prepared on Corning glass and ITO substrates by sol-gel method. The solution prepared for coating have an amount of mixture of titanium (IV) n-butoxide, acetic acid and ethanol. Preparation of the films on the substrates was made by spin coating method at 2000 rpm. Following a heat treatment at various temperatures, films were characterized. The structural analyses of the films were done through X-ray diffraction. 1, 3 and 5 layers of TiO₂ films prepared on Corning glass and annealed at 120 °C and 500 °C were found to be amorphous. Band gap of amorphous TiO₂ films changes between 3.78 eV and 4.04 eV. However, 7 layer-prepared film annealed at 500 °C was found to be crystalline anatase phase. Band gap of the crystalline films was found to be 3.82 eV. Optical measurement showed that films have high transparency. Electrochemical measurements were made by using Ag/AgCl as reference electrode, platinum wire as counter electrode and TiO₂ as working electrode in 1 M KOH solution. Films showed cathodic electrochromic coloration.

Keywords: TiO₂, sol-gel, electrochromic properties, optical properties

I. GİRİŞ

Elektrokromik malzemeler, elektrik alan uygulandığında optik özelliklerini tersinir olarak değiştirmektedirler [1, 2]. Modern cihazların geliştirilebilmesi ve enerji verimliliği sağlamalarından dolayı elektrokromik malzemeler ilgi çekmektedir. Elektrokromik malzemeler hâlihazırda arabalarda [3], binalarda [4], yolcu uçaklarında [5], uzay

araçlarında ve güneş gözlüklerinde [6] kullanılmaktadırlar.

Geçiş metallerinin oksitleri ince film formunda elektrokromik özellik göstermektedirler. Geçiş metallerinin oksitleri arasında olan titanyum dioksit (TiO₂)'in ince filmlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu, elektrokromik malzemeler arasında popüler bir araştırma konusudur [7-9]. TiO₂ ince filmler yüksek kırma indisine ve yüksek yasak

enerji aralığına sahiptir. Dalgaboyu dağılımının büyük kısmında yüksek geçirgenlik gösterir [10]. TiO₂ ince filmler anataz, brokit ve rutil olmak üzere üç farklı kristal yapıda bulunur [11]. TiO₂, ince film olarak elektrokromik devre elemanı [12], termokromik devre elemanı, elektrokromik film, yansıtmayan kaplama veya yüksek yansıtımlı kaplama olarak [13-15], saydam iletkenler [16] ve güneş pilleri [17,18] gibi alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmakta olup farklı optik özelliklerinden dolayı değişik çalışma alanlarında da yer bulmaktadır [19].

TiO₂ ince filmler hazırlanırken RF saçırma [20], ultrasonik sprej piroliz [21], kimyasal buhar depolama [22], darbeli lazer biriktirme [23], DC magnetron [24], sol-jel [25,26] gibi birçok ince film kaplama yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden biri olan sol-jel yöntemi, homojen yapı elde edilmesi, her aşamanın kontrol altında tutulabilmesi, basit cihazlar gerektirmesi ve düşük sıcaklıklarda uygulanabilir olması sebebiyle metal oksit kaplamalar hazırlamak için kullanışlı bir yöntemdir [27].

TiO₂ ince filmlerin optik, yapısal ve elektronik özellikleri üzerine birçok çalışma vardır. Yapılan çalışmalarda, sol-jel yöntemiyle hazırlanan TiO₂ filmlerin 500 °C' de tavlama sonrası anataz yapı gösterdiği rapor edilmiştir [26]. Niu W. ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise, sol-jel yardımıyla hazırlanmış amorf yapılu TiO₂ ince filmlerin kristal yapıda olanlara [28]. Hosseini A. ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, sol-jel döndürerek kaplama yöntemi kullanarak ITO ve cam taşıyıcılar üzerine TiO₂ filmler üretip, tavlama sonrasında cam taşıyıcı üzerine hazırlanan filmlerin amorf yapılu, ITO üzerine kaplanan filmlerin ise anataz yapıda olduğunu belirtmişlerdir [29]. Bu çalışmada farklı katman sayılarına sahip TiO₂ ince filmler sol-jel yöntemiyle hazırlanmıştır. Optik ve yapısal özellikler için, cam üzerine hazırlanan ve 500 °C de tavlanan filmler kullanılmış, elektrokromik ölçümler için ise ITO üzerine hazırlanan filmler kullanılmıştır. TiO₂'in elektrokromik özellikleri üzerine yapılan çalışmalarda, KOH elektroliti kullanılarak filmin içerisine H⁺ iyonunun sokulup çıkarılmasıyla ilgili çalışmalar kısıtlı olduğundan, bu çalışmada H⁺ iyon giriş-çıkışları ile filmler elektrokromik olarak karakterize edilmiştir.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada sol-jel döndürerek kaplama yöntemi kullanarak TiO₂ ince filmler Corning ve ITO taşıyıcılar üzerine kaplanmıştır. Optik ölçümler için Corning 2947 taşıyıcı; elektrokromik ölçümler için ise, iletken yüzeye

sahip ITO kaplanmış cam taşıyıcı kullanılmıştır. ITO taşıyıcıların iletken yüzeyinin bir kenarına ısıya dayanıklı bant yapıştırılarak maskeleme yapılmıştır.

Çözelti hazırlamak için başlangıç malzemeleri olarak titanyum (IV) bütoksit, asetik asit ve etanol kullanılmıştır. Hacimce 20:1 (etanolün titanyum (IV) bütoksit miktarına hacimce oranı) oranında titanyum (IV) bütoksit çözeltisi için öncelikle 50 mL etanolün 15 mL'si behere alınır. Daha sonra 0,5 mL asetik asit behere yavaşça damlatılarak manyetik karıştırıcıda 10 dakika karıştırılır. Daha sonra, geriye kalan 35 ml etanol bu çözeltinin üstüne eklenir. Karıştırılmakta olan etanol-asetik asit çözeltisinin içine 2,5 mL titanyum (IV) bütoksit yavaşça eklenerek 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edilir. 1 saat karıştırma sonunda şeffaf ve berrak bir çözelti elde edilir [27].

Elde edilen çözelti kullanılarak 2000 devir/dakika döndürme hızında taşıyıcı üzerine filmler oluşturulmuştur. Kaplanan filmler 100°C'de 5 dakika boyunca kurutulmuştur. Eğer 1 kattan fazla film kaplanacak ise kurutma işleminden sonra filmlerin oda sıcaklığına düşmesi beklenip her kat için bu süreç tekrar edilmiştir. En son kurutma işlemi için filmler 120 °C' de 1 saat ısı ileme tabi tutulmuştur. Asetik asidin 118 °C' de ve etanolün 78 °C' de buharlaşmasından dolayı bu sıcaklık değeri seçilmiştir. Optik ölçümler için Corning taşıyıcı üzerine kaplanan filmler 120 °C' de ve 500 °C'de 1 saat boyunca tavlannmıştır. Kristal yapının incelenmesi için ise Corning ve ITO taşıyıcılar üzerine kaplanan filmler fırında 120°C'de kurutulduktan sonra 500 °C'de 1 saat boyunca tavlannmıştır. Elektrokromik ölçümler için amorf TiO₂ filmlerin daha iyi sonuç verdiği bilindiğinden ITO üzerine kaplanan filmler sadece 120°C' de kurutulmuştur. Tavlama ve kurutma işlemleri için Protherm 12/50/450 model tüp fırın kullanılmıştır.

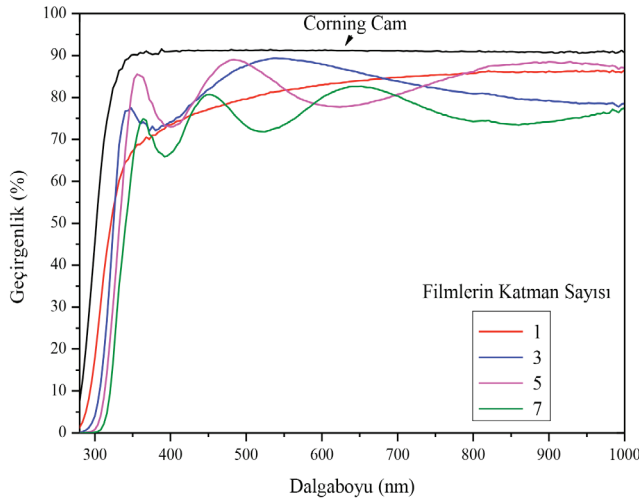
Hazırlanan filmler XRD, SEM ve UV-Vis spektrofotometre ile analiz edilmiştir. Kaplanan filmlerin kristal yapılarının incelenmesi, Rigaku Smartlab X-ışını kırınım cihazı (XRD) ile yapılmıştır. Bu ölçümler 20° ≤ 2θ ≤ 60° tarama aralığında, 4°/dakika tarama hızı ve 0,02°'lik adımlarla 1,54 Å dalgaboylu Cu-K_α ışını kullanılarak yapılmıştır. Film yüzeyinin yapısı, taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM) ile incelenmiştir. Filmlerin geçirgenlik ve soğurma ölçümleri Thermo Evolution 160 cihazıyla 190-1100 nm dalgaboyu aralığında alınmıştır. Elektrokimyasal ölçümler Parstat 2337 galvanostat/potentiostat ölçüm cihazıyla yapılmıştır. Elektrokimyasal ölçümler, H⁺ iyonunun TiO₂ ince filmlere sokulup çıkarılmasıyla yapılmıştır. Ölçümlerde 1 M konsantrasyona

sahip KOH elektroliti, karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak 1 M Ag/AgCl elektrot ve çalışma elektrotu olarak kaplanan TiO₂ filmler kullanılmıştır. Hazırlanan filmlerin kalınlıkları PARAV bilgisayar programıyla [30] hesaplanmıştır.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 TiO₂ Filmlerin Optiksel Özellikleri

Farklı katman sayısına sahip 120°C'de 1 saat kurutulmuş TiO₂ filmlerin geçirgenlik eğrileri Şekil 1'de görülmektedir. 1 katlı filmlerin geçirgenliği ortalama %82 civarındadır. 3 katlı filmlerde ise bir tepe ve bir çukur bölge oluştuğu görülmektedir. 3 katlı filmin maksimum geçirgenliği 540 nm dalgaboyunda olup, değeri %89'dur. 5 katlı filmlerde iki tepe ve iki çukur oluşmuştur. Filmin maksimum geçirgenliği 484 nm'de %88 olmuştur. Film ayrıca 824 nm'den daha büyük dalgaboyları için ortalama %87 civarında yüksek bir geçirgenlik göstermiştir. 7 katlı filmlerde üç tepe ve üç tane çukur bulunmaktadır. Filmin maksimum geçirgenliği 476 nm'de % 88 olmuştur. Filmlerin katman sayısı arttıkça eğrilerde çukur ve tepe noktalarının sayısının arttığı gözlenmektedir. Bu da filmlerin kalınlıklarının arttığının göstergesidir. PARAV programıyla hesaplanan kalınlık değerleri 3, 5 ve 7 katlı filmler için sırasıyla 188±6, 262±10 ve 367±17 nm'dir. 1 katlı filmlerde girişim deseni oluşmadığından film kalınlığı hesaplanamamıştır.

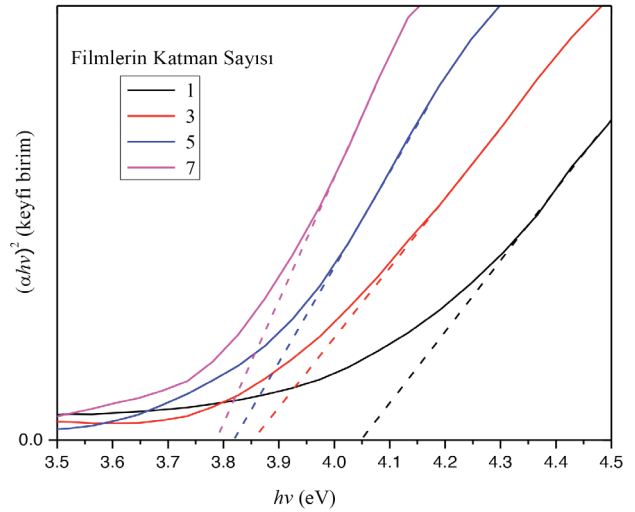


Şekil 1. 120 °C'de 1 saat kurutulmuş filmlerin geçirgenlik eğrileri

Filmlerin yasak enerji aralığı, filmlerin soğurma grafikleri ve Tauc yasası olarak bilinen Denklem 1 ile hesaplanmıştır [31].

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^m \quad (1)$$

Bu denklemde yer alan α , soğurma katsayısını; foton enerjisini; E_g yasak enerji aralığını ifade eder. m üstel bir sabittir ve doğrudan geçişli malzemeler için 1/2, dolaylı geçişli malzemeler için ise 2'dir. Kaynaklarda, TiO₂'in doğrudan geçişli yarıiletken olduğu verilmektedir. Denklem 1'e göre $(hv - E_g)^{\frac{1}{2}}$ ifadesini sıfır yapan değer filmin yasak enerji aralığını vermektedir.



Şekil 2. 120°C'de 1 saat kurutulmuş TiO₂ filmlerin grafiği

Şekil 2'de TiO₂ filmlerin soğurma verileri yardımıyla çizilmiş $(\alpha hv)^2 - (hv)$ grafikleri yer almaktadır. Yüksek enerji bölgesindeki her bir lineer çizgiye paralel çizgiler çizilerek bu çizgilerin x eksenini kestiği nokta, yani yasak enerji aralığı, hesaplanmıştır. Tablo 1.'de farklı katman sayılarına sahip filmler için bulunan yasak enerji aralıkları verilmiştir. Elde edilen verilerden katman sayısı arttıkça yasak enerji aralığının azaldığı görülmüştür. Yasak enerji aralığı en düşük olan film 3,78 eV değerine sahip 7 katlı TiO₂'dir.

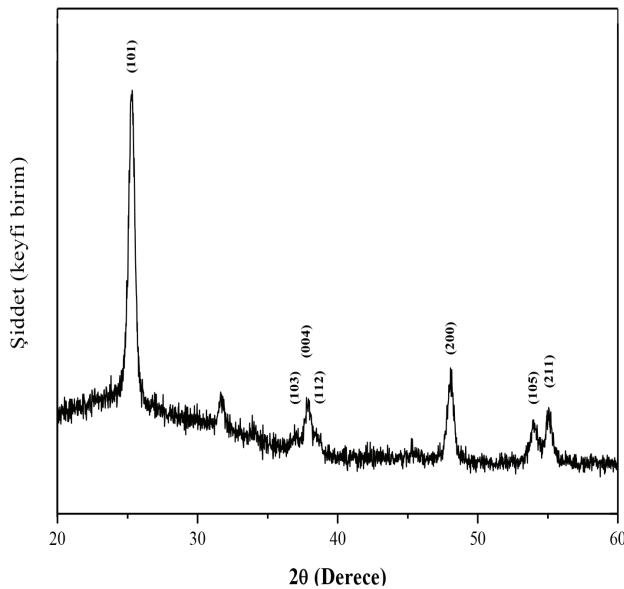
Tablo 1. 120°C'de 1 saat kurutulmuş TiO₂ filmlerin katman sayısına göre yasak enerji aralıkları.

Katman sayısı	Yasak enerji aralığı (eV) (±0,02)
1	4,04
3	3,85
5	3,81
7	3,78

Cam taşıyıcı üstüne kaplanan filmler 120°C’de 1 saatlik kurutma işleminden sonra tavlama işlemine tabi tutulmuştur. 1, 3, 5 ve 7 katman olarak hazırlanan ve 120°C ve 500°C’de tavlanan filmlerin XRD ölçümleri sonucunda sadece 500°C’de 1 saat tavllanmış olan 7 katlı filmin kristal yapıda olduğu, diğerlerinin tamamının ise amorf yapıda olduğu gözlenmiştir. Şekil 3’de XRD grafiği verilen 7 katlı filmde (101), (103), (004), (112), (200), (105) ve (211) tepe düzlemleri gözlenmiştir. Bu değerler ile ICDD (International Centre for Diffraction Data)’nin 01-075-2547 kart numaralı TiO₂ anataz yapısının uyumlu olduğu gözlenmiştir. Anataz yapıdaki bu filmin kristal boyutu, Denklem 2’deki Scherrer Formülü ile hesaplanmıştır:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

Burada D , kristal boyutunu; K , deneysel bir düzeltme katsayısını ($K=0,94$); λ , kullanılan X-ışının dalgaboyunu (1,54 Å); β , X-ışını kırınım desenindeki tepenin yarı yüksekliğindeki tam genişliğinin radyan cinsinden değerini (full width at half maxima, FWHM); ve θ kırınım açısını göstermektedir. Şekil 3’de gösterilen XRD grafiğinden elde edilen veriler Tablo 2’de yer almaktadır. 7 katlı TiO₂ filmin ortalama kristal boyutu yaklaşık olarak 17 nm bulunmuştur.

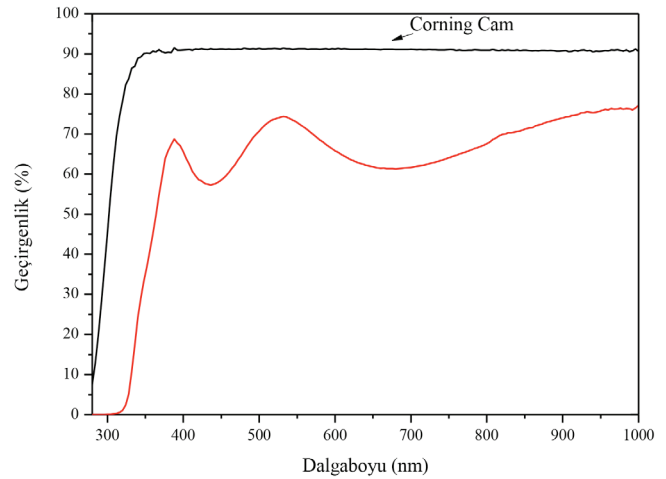


Şekil 3. Cam taşıyıcı üstüne kaplanmış ve 500°C’de 1 saat tavllanmış 7 katlı TiO₂ filmin XRD grafiği

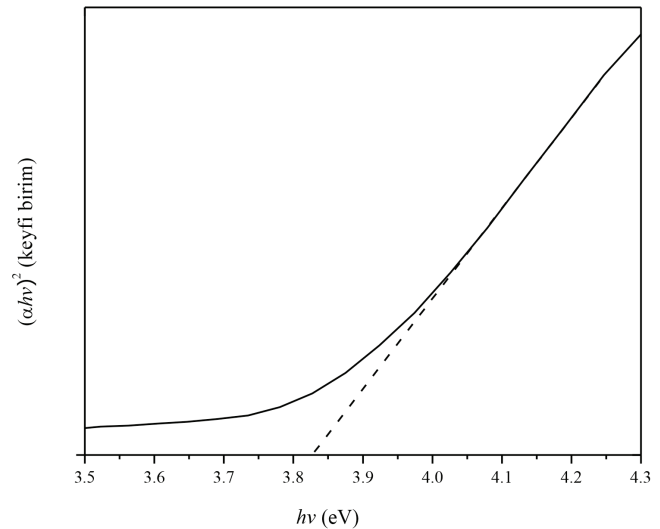
Tablo 2. Cam üstüne kaplanan ve 500°C’de 1 saat tavlanan 7 katlı TiO₂ filmin XRD verileri

Miller indisi (hkl)	Tepenin olduğu açı, 2θ (derece)	FWHM (derece)	Kristal boyutu (nm)
(101)	25,27	0,52	16,68
(004)	37,52	0,45	19,48
(200)	48,04	0,52	17,48
(211)	55,07	0,58	16,14

Anataz kristal yapısına sahip 7 katlı TiO₂ filmin geçirgenlik ve $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$ grafikleri sırasıyla Şekil 4 ve Şekil 5’de gösterilmektedir.



Şekil 4. 500°C’de 1 saat tavlanan 7 katlı filmin geçirgenlik

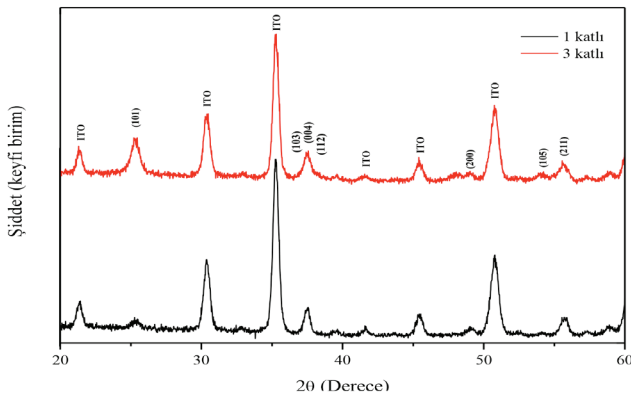


Şekil 5. 500°C’de 1 saat tavlanan 7 katlı filmin $(h\nu)^2 - (h\nu)$ grafiği

Amorf yapıdaki 7 katlı TiO₂ filmler %88 gibi yüksek geçirgenliğe sahip olmalarına karşın kristal yapıdaki TiO₂ filmler yaklaşık %74 geçirgenliğe sahiptir. Soğurma verilerinden yararlanılarak çizilen $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$ grafiğinden filmin yasak enerji aralığı 3,82 ($\pm 0,02$) eV olarak bulunmuştur. Bu sonuç, kaynaklarda yer alan değerlerle uyumludur [32].

TiO₂ filmler, ITO taşıyıcılar üstüne tek katlı ve 3 katlı olarak kaplanmıştır. Kaplanan filmlerden bazıları sadece 120°C'de kurutulmuş, bazıları ise 120°C'de kurutulduktan sonra 500°C'de 1 saat boyunca tavlansmıştır. ITO üstüne kaplanan ve 120°C'de kurutulan tek ve 3 katlı TiO₂ filmlerin XRD ölçümlerinden bu filmlerin amorf yapıda olduğu görülmüştür. 120°C'de kurutulan TiO₂ filmlerde herhangi bir tepe olmamasının sebebi, tavlama sıcaklığının kristalleşme için yeterli olmamasıdır. Bu durum TiO₂ için beklenen bir sonuçtur.

500°C'de tavlanan tek katlı ve 3 katlı TiO₂ filmlerin XRD ölçümleri bu filmlerin kristal yapıda olduğunu göstermektedir (Şekil 6). Bu yapının, ICDD'nin 01-075-2547 kart numaralı TiO₂ anataz yapısı ile uyumlu olduğu görülmüştür. Oluşan tepeler (101), (103), (004), (112), (200), (105) ve (211)'dir. Grafikten 3 katlı filmlere ait tepelerin daha belirgin olduğu görülmektedir. Tepelerin tek katlı olarak kaplanan filmlere göre daha şiddetli ve keskin olması, filmin daha kalın ve daha iyi bir şekilde kristallenmiş olduğunun bir göstergesidir. Cam taşıyıcı üstüne 3 katlı olarak kaplanan TiO₂ ince filmde tepe gözlenmemesine karşın ITO üstüne 3 katlı olarak kaplanan TiO₂ ince filmde tepe gözlenmesi, kristallenmeyi zorlaştıran amorf taşıyıcı etkisinden kaynaklanmaktadır. XRD grafiğinden elde edilen veriler ve Scherrer Formülü ile hesaplanan kristal boyutları Tablo 3'de verilmiştir. Tek ve 3 katlı filmler için ortalama kristal boyutu yaklaşık olarak 15 nm'dir.

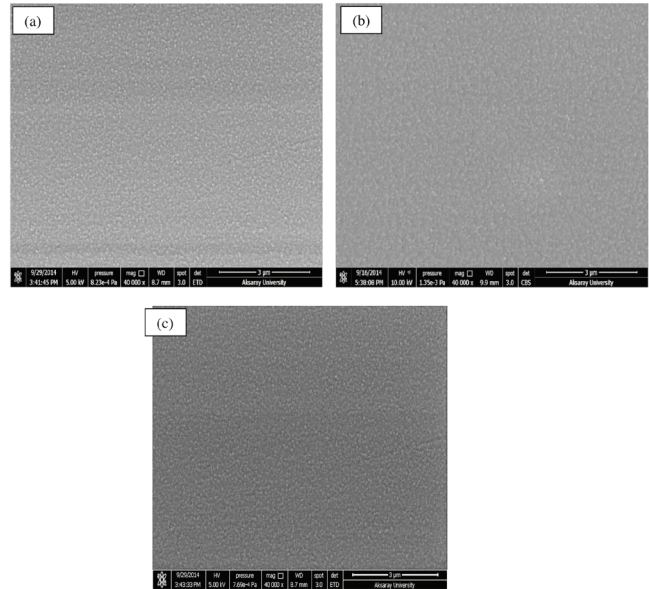


Şekil 6. ITO taşıyıcı üstüne kaplanmış ve 500°C'de 1 saat tavlansmış tek ve 3 katlı filmlerin XRD grafiği

Tablo 3. ITO taşıyıcı üstüne kaplanmış ve 500°C'de 1 saat tavlansmış tek ve 3 katlı TiO₂ filmlerin XRD verileri

Miller indisleri (hkl)	Tepenin olduğu aç, 2θ (derece)		FWHM (derece)		Kristal boyutu (nm)	
	Tek Katlı	Üç Katlı	Tek Katlı	Üç Katlı	Tek Katlı	Üç Katlı
(101)	25,29	25,31	0,72	0,73	11,82	11,65
(004)	37,46	37,52	0,48	0,57	18,26	15,38
(200)	49,13	49,08	0,59	0,52	15,47	17,53
(211)	55,68	55,59	0,58	0,62	16,18	15,13

Filmlerin yüzey yapıları SEM fotoğrafları ile incelenmiştir. Şekil 7a ve 7b'de 120 °C' de 1 saat kurutulmuş tek ve 3 katlı filmlere ait SEM görüntüsü verilmektedir. Şekil 7c'de ise 120 °C' de 1 saat kurutulduktan sonra 500 °C' de 1 saat tavlanan tek katlı filme ait SEM görüntüsü vardır. Her üç filmin yüzeyinin de düzgün olarak kaplandığı ve homojen dağılıma sahip olduğu görülmektedir.



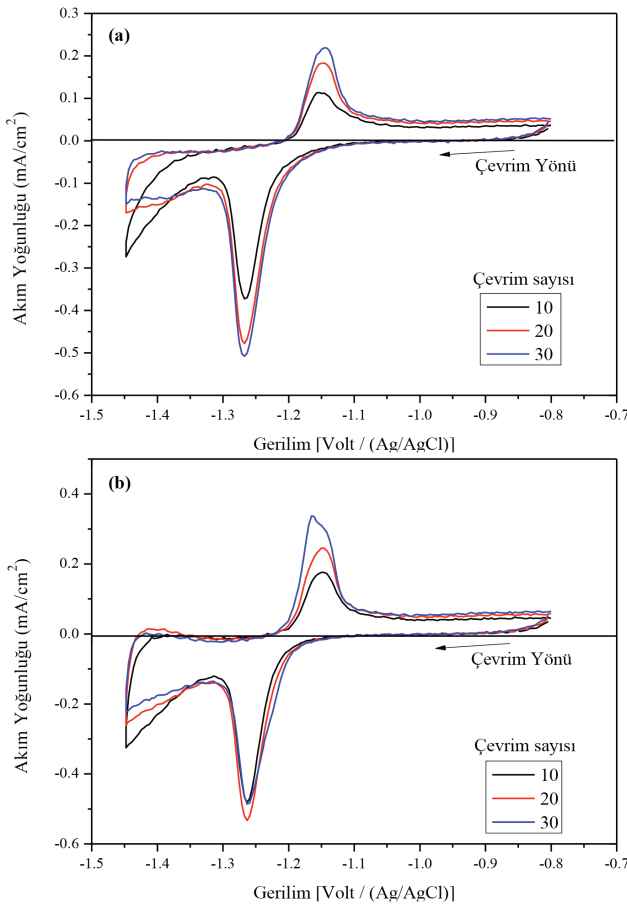
Şekil 7. 120 °C' de 1 saat kurutulmuş (a) tek katlı filmin (b) 3 katlı filmin SEM görüntüsü, (c) 120 °C' de 1 saat kurutulduktan sonra 500 °C' de 1 saat tavlanan tek katlı filmin SEM görüntüsü

3.2 TiO₂ Filmlerin Elektrokromik Özellikleri

ITO taşıyıcı üstüne sol-jel döndürerek kaplama yöntemi ile kaplanan tek ve 3 katlı filmlerin elektrokimyasal ölçümleri için standart üç elektrotlu hücre kullanılmıştır. Bunun için

TiO₂/ITO çalışma elektrotu, platin tel karşıt elektrot olarak ve Ag/AgCl de referans elektrot olarak seçilmiştir. Çalışma elektrotu olan TiO₂ ince filmlerin elektrokimyasal ölçümleri, etanol içinde çözünmüş 1 M KOH elektroliti kullanılarak yapılmıştır. Filmlerin dayanma sınırını ve hangi bölgede renklendiklerini anlamak amacıyla +1,5 V – (-1,5) V aralığında ve 20 mV/s tarama hızında deneme ölçümleri yapılmıştır. Yapılan deneme ölçümleri sonucunda (-0,8) V – (-1,45) V aralığının uygun olduğu görülmüştür. -1,45 V'tan daha düşük değerlerde filmin bozulduğu gözlenmiştir. Genel olarak her numune (-0,8) V – (-1,45) V aralığında 20 mV/s tarama hızında 30 çevrim yapacak şekilde taranmış ve elde edilen veriler, filmin elektrolit içerisine daldırılan yüzey alanına bölünerek standartlaştırılmıştır.

Sol-jel döndürerek kaplama yöntemi kullanılarak hazırlanan filmlerin 120°C'de 1 saat kurutma işlemine tabi tutulduktan sonra elektrokromik ölçümleri alınmıştır. Tek katlı ve 3 katlı filmlerin 1 M KOH içerisinde alınan Dönüşümlü Voltametri (Cyclic Voltammetry, CV) ölçüm sonuçlarından elde edilen verilere ait grafikleri Şekil 8'de görülmektedir.



Şekil 8. (a) Tek katlı filmin, (b) 3 katlı filmin 1 M KOH içerisinde alınan CV ölçüm sonuçlarına ait grafikleri

Elektrokimyasal ölçüm sonuçlarından 10. çevrimden 30. çevrime kadar filmin iyon tutma kapasitesinin (filme giren iyon miktarı) arttığı görülmüştür. TiO₂ filmlerin içerisinde kalan yük miktarları;

$$Q = Q_{Katodik} - Q_{Anodik} \quad (3)$$

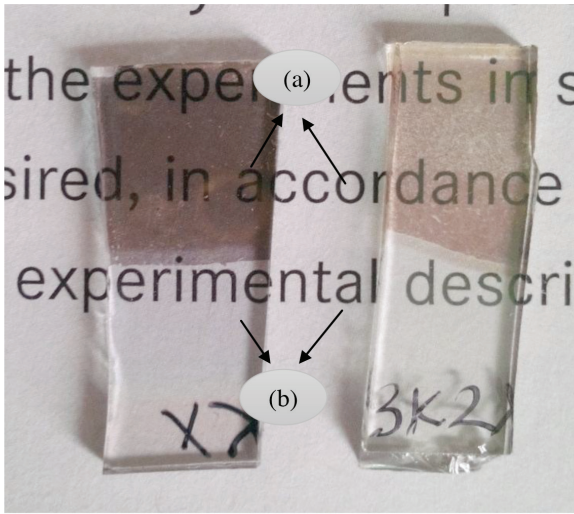
denklemleri ile hesaplanmıştır. Bu denklemlerde $Q_{Katodik}$ ve Q_{Anodik} sırasıyla filme giren ve filminden çıkan yük miktarlarını göstermektedir. Bu denklem kullanılarak hesaplanan sonuçlar Tablo 4.'de gösterilmektedir.

Tablo 4. Tek katlı ve 3 katlı filmlerin 1 M KOH elektroliti içinde 20. çevrim sonundaki yük durumları

Tek Katlı	Üç Katlı	Çıkan yük (mC/cm ²)		Film içerisinde kalan yük (mC/cm ²)	
		Tek Katlı	Üç Katlı	Tek Katlı	Üç Katlı
2,98	2,83	1,11	1,46	1,87	1,37

Filmlerde bir anodik tepe ve bir katodik tepe gözlenmiştir. Katodik tepe -1,26 V'ta oluşmuştur. Çevrim sayısı arttıkça katodik tepeye karşılık gelen akım yoğunluğu da artmaktadır. Filmlere her çevrimde daha fazla H⁺ girdiği, katodik tepenin şiddetinin artmasından ve eğriler arasında kalan alanın büyümesinden anlaşılmaktadır. 3 katlı filmlere giren yük miktarı tek katlı filmlere göre daha az olmuştur. Ancak çıkan yük miktarı tek katlı filminden daha fazladır. CV ölçümlerinde film içerisine giren yüklerin tamamının geri çıkması ideal durumdur. Dolayısıyla filmin içerisinde ne kadar az yük kalırsa çevrimin tekrar edilebilirliği ve filmin kalitesi o kadar fazla olur. Tablo 4.'de görüldüğü gibi 3 katlı film içerisinde kalan yük miktarı tek katlı filmlere göre daha azdır.

TiO₂ filmler kaplandığı anda şeffaf iken; 1 M Ag/AgCl elektrotu ve 1 M KOH elektroliti kullanılarak CV ölçümü yapıldığında filmler koyu gri rengini almaktadır. Şekil 9'da; CV ölçümü yapılmış TiO₂ filmler beyaz bir zemin üzerinde görülmektedir.



Şekil 9. Elektrokromik ölçümü yapılmış TiO₂ ince filmler (a) Ölçüm için sıvıya daldırılan kısım (b) sıvıya daldırılmayan kısım

IV. SONUÇLAR

Bu çalışmada titanyum (IV) bütoksit, etanol, asetik asit başlangıç malzemeleri kullanılarak saf TiO₂ ince filmler üretilmiştir. Film kaplamak için sol-jel döndürerek kaplama yöntemi kullanılmış ve 2000 devir/dakika döndürme hızında 1 dakika boyunca kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Filmler, ITO ve Corning 2947 cam taşıyıcılar üstüne çeşitli katman sayılarına sahip olacak şekilde hazırlanmışlardır.

Yapılan XRD ölçümlerine göre, cam taşıyıcılar üstüne kaplanan ve sadece 500 °C’ de 1 saat tavllanmış 7 katlı filmlerde tepe görülmüştür. Filmler anataz yapıda olup ortalama kristal boyutu yaklaşık 17 nm’dir. ITO üstünde yapılan kaplamaların XRD sonuçları incelendiğinde 500 °C’ de tavllanmış 1 katlı ve 3 katlı filmlerin de anataz yapıya sahip oldukları görülmüştür. Ayrıca 3 katlı filmlerin XRD tepelerinin şiddetinin 1 katlı filmlere göre daha fazla olduğu gözlenmiştir. Bu şiddet farkının (101) düzleminde daha belirgin olduğu bulunmuştur. Tek katlı ve 3 katlı filmlerin ortalama kristal boyutu 15 nm civarındadır. Filmlerin SEM görüntüleri incelendiğinde filmlerin yüzeyinin düzgün olarak kaplandığı ve homojen yapıya sahip oldukları gözlenmiştir.

Cam taşıyıcılar üstüne kaplanmış TiO₂ filmlerin geçirgenlik grafikleri incelendiğinde filmlerin katman sayısı arttıkça grafiklerdeki tepe ve çukur sayısının da arttığı gözlenmiştir. Bu da kalınlığı artan filmler için beklenen bir sonuçtur. Hazırlanan TiO₂ filmler genel olarak yüksek geçirgenliğe sahiptir. Filmlerin geçirgenliğinin ısı işlemin etkisiyle azaldığı, geçirgenlik grafiklerinde yer alan tepe ve çukurların

kaydığı tespit edilmiştir. Yapılan ısı işlem sonucunda 650 nm civarında elde edilen maksimum geçirgenliğin 7 katlı filmler için %83’ten %62’ye düştüğü görülmüştür.

Amorf filmlerin yasak enerji aralığının 3,78 eV ile 4,04 eV arasında değiştiği görülmüştür. Filmlerde katman sayısı arttıkça filmlerin yasak enerji aralığının azaldığı gözlenmiştir. Anataz yapıya sahip 7 katlı filmin yasak enerji aralığı 3,82 eV olarak hesaplanmıştır.

Filmlerin elektrokimyasal özelliklerini incelemek için 1 M KOH elektroliti, karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak 1 M Ag/AgCl elektrot ve çalışma elektrotu olarak TiO₂ filmler kullanılmıştır. 20 mV/s tarama hızında alınan ölçüm sonuçlarına göre TiO₂ filmlerin elektrokromik özellik gösterdiği gözlenmiştir. İyon giriş çıkışı açısından 3 katlı olarak hazırlanan filmin tek katlı filme göre daha verimli olduğu bulunmuştur. Filmlerde test edildikleri 30 çevrim sonunda herhangi bir bozulma görülmemiştir. Sol-jel yöntemiyle elde edilen TiO₂ amorf filmlerin katodik elektrokromik özellik göstererek renginin hızlı bir şekilde şeffaftan koyu griye döndüğü gözlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, birinci yazar tarafından Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı’nda tamamlanmış olan “Sol-Jel Yöntemiyle Hazırlanan TiO₂ Filmlerin Elektrokromik Özellikleri” adlı yüksek lisans tezinden üretilmiş olup; MKU Bilimsel Araştırma Projeleri Kurum Koordinatörlüğü (Proje No: 10260) tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Granqvist, C.G. (1995). Handbook of inorganic electrochromic materials, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands
- [2] Granqvist, C.G. (2000). Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993–1998, Solar Energy Materials and Solar Cells., 60, 201–262.
- [3] Superamerica, http://auto.ferrari.com/en_US/sports-cars-models/pastmodels/superamerica/ (Erişim tarihi: Mayıs 2016)
- [4] Electrochromic windows, <http://www.commercialwindows.org/electrochromic.php> (Erişim tarihi: Mayıs 2016)
- [5] Lampert, C.M. (1998). Smart switchable glazing for solar energy and daylight control. Sol. Energy. Mat. Sol.Cells, 52, 207.
- [6] Ma, C., Taya, M., Xu, C.Y. (2008). Smart sunglasses based on electrochromic polymers. Polym. Eng. Sci., 48, 2224.
- [7] Leftheriotis, G., Syrokostas, G., Yianoulis, P. (2010). Development of photoelectrochromic devices for dynamic solar control in buildings. Sol. Energy Mat. Sol. C., 94, 2313
- [8] Dinh, N.N., Oanh, N.Th.T., Long, P.D., Bernard, M.C., Hugot-Le Goff, A. (2003). Electrochromic properties of TiO₂

- anatase thin films prepared by a dipping sol-gel method. *Thin Solid Films*, 423,70[9]
- [9] Tatsuo, N., Osamu, T., (2010). Optical and electrochemical properties of all-solid-state transmittance-type electrochromic devices. *Thin Solid Films*, 518,1727
- [10] Karunagaran, B., Cchung, S.J., Suh, E.K., Mangalala, J. (2005). Dielectric and transport properties of magnetron sputtered titanium dioxide thin films. *Physica, B*, 369, 129-134.
- [11] Leprince-Whang, Y., Yu-Zhang, K. (2001). Study of the growth morphology of TiO₂ thin films by AFM and TEM. *Surf. and Coat. Tech.*, 140, 155-160.
- [12] Walid, A.D., John, H.X., Yi-He, Z., Kaihong, Q. (2005). Surface characterization of titania films prepared at low temperatures. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, 1486-1490.
- [13] Hensch, G., Deubener, J. (2012). Compatibility of antireflective coatings on glass for solar applications with photocatalytic properties. *Sol. Energy*, 86, 831-836.
- [14] Liu, Z., Zhang, X., Murakami, T., Fujishima, A. (2008). Sol-gel SiO₂/TiO₂ bilayer films with self-cleaning and antireflection properties. *Sol. Energy, Mater. Sol. C.*, 92, 1434-1438.
- [15] Gondek, E., Karasinski, P., (2013). High reflectance materials for photovoltaics applications: analysis and modelling. *J. Mater. Sci., Mater. Electron.*, 24(8), 2934-2943.
- [16] Hitosugi, T., Yamada, N., Nakao, S., Hirose, Y., Hasegawa, T. (2010). Properties of TiO₂- based transparent conducting oxides. *Phys. Status Solidi A*, 207(7), 1529-1537.
- [17] Gondek, E., Djaoued, Y., Robichaud, J., Karasinski, P., Kityk, I.V., Danel, A., Plucinski, K.J. (2012). Influence of TiO₂ nanoparticles on the photovoltaic efficiency of the ITO/PEDOT:PSS/fluorine copolymers/polythiophene:TiO₂/Al architecture. *Mater. Electron*, 23, 2057-2064.
- [18] Senthil, T.S., Muthukumarasamy, N., Thambidurai, M., Balasundaraprabhu, R., Agilan, S. (2011). Light conversion efficiency of flower like structure TiO₂ thin film solar cells. *J. Sol-Gel Sci. Technol*, 58, 296-301.
- [19] Bardakçı, S. (2007). Sol-jel yöntemi ile hazırlanan TiO₂ ince filmlerinin optik özelliklerinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi.
- [20] Hasan, M.M., A.S.M.A. Haseeb, R. Saidur, H.H. Masjuki, M. Hamdi. (2010). Influence of substrate and annealing temperatures on optical properties of RF-sputtered TiO₂ thin films. *Opt. Mater*, 32 (6) 690-695.
- [21] Blesic, M.Dj., Saponjic, Z.V., Nedeljkovic, J.M., Uskokovic, D.P. (2002). TiO₂ films prepared by ultrasonic spray pyrolysis of nanosize precursor. *Mat. Lett.*, 54, 298-302.
- [22] Jung, S-Ch., Kim, B-H., Kim, S-J., Imaishi, N., Cho, Y-I. (2005). Characterization of a TiO₂ photocatalyst film deposited by CVD and its photocatalytic activity. *Chem. Vap. Depos*, 11(3), 137-141.
- [23] Lin, H., Rumaiz, A. K., Schulz, M., Wang, D., Rock, R., Huang, C.P., Shah, S.I. (2008). Photocatalytic activity of pulsed laser deposited TiO₂ thin films. *Mater. Sci. Eng. B-Solid.*, 151, 133-139.
- [24] Sorar, İ., Pehlivan, E., Niklasson, G. A., Granqvist, C. G. (2013). Electrochromism of DC magnetron sputtered TiO₂ thin films: role of deposition parameters. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 115,172-180.
- [25] Gondek, E., Karasin' ski, P., Drewniak, S., (2014). Nano-quantum size effect in sol-gel derived mesoporous titania layers deposited on soda-lime glass substrate. *Phys. E, Low-Dimens. Syst. Nanostruct.*, 62, 128-135.
- [26] Başar Yüncü, F. S. (2012). Sol-jel yöntemiyle katkısız ve boya katkılı TiO₂ ince filmlerin hazırlanması ve karakterizasyonu. SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- [27] Özbey, P.E. (2004). Sol-gel yöntemiyle hazırlanan SiO₂-TiO₂ eşaslı yansıtımayıcı kaplamalar. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [28] Niu, W., Wang, G., Liu, X., Tang, J., Xiao-guoBi. (2015). Preparation and Electrochromic Performance of TiO₂ thin film. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10, 2613 - 2620
- [29] Hosseini, A., Icli, K. C., Güllü, H. H. (2013). Preparation and characterization of porous TiO₂ thin films by sol-gel method for extremely thin absorber-ETA solar cell applications. *Turkish Journal of Science & Technology*, 8(2), 69-79.
- [30] Ganjoo, A., Golovchak, R. (2008). Computer program PARAV for calculating optical constants of thin films and bulk materials: Case study of amorphous semiconductors. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 10(6), 1328-1332.
- [31] Wood, D.L., Tauc, L. (1972). Weak absorption tails in amorphous semiconductors. *Physical Review B*, 5 (8), 3144-3151.
- [32] Verma, A., Kar, M., Agnihotry, S. A. (2007). Aging effect of diethanolamine stabilized sol on different properties of TiO₂ films: electrochromic applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91, 1305-1312.