T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TUNGSTEN KATKILI VO_2 ESASLI TERMOKROMİK İNCE FİLM KAPLAMALI CAMLARIN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

MUHAMMED BERKAY GÜVEN

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

DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. ALİ ERÇİN ERSUNDU

İSTANBUL, 2017

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TUNGSTEN KATKILI VO_2 ESASLI TERMOKROMİK İNCE FİLM KAPLAMALI CAMLARIN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Muhammed Berkay GÜVEN tarafından hazırlanan tez çalışması 08.06.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Ali Erçin ERSUNDU

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Ali Erçin ERSUNDU

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Süheyla AYDIN

İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2016-07-02-YL08 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisansa başladığım ilk günden itibaren bana hep destek olan, imkânları sürekli arttıran ve tüm zorluklara rağmen olaylara pozitif bakmamı sağlayan, çok değerli ve sevgili danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Ali Erçin ERSUNDU'ya,

Pozitifliği, enerjisi ve olaylara farklı bakış açısı sayesinde ufkumuzu açan güler yüzlü hocam Yrd. Doç. Dr. Miray ÇELİKBİLEK ERSUNDU'ya,

Lisans eğitimim boyunca birlikte anılar biriktirdiğimiz ve yüksek lisans eğitimimiz boyunca laboratuvarda birlikte çalıştığımız, her türlü zorluğu birlikte aştığımız, yapıcı yorumları ve pratik zekâsı ile çalışmalarımızı kolaylaştıran sevgili arkadaşım Eren DOĞAN'a,

Yüksek lisans eğitimim sırasında laboratuvarımıza yaptığı başkanlık ve samimi arkadaşlığı ile kendisinden her konuda fikir aldığım ve tez çalışmam boyunca her türlü desteğini hiçbir zaman esirgemeyen Orhan KIBRISLI'ya,

Değerli çalışma arkadaşlarım Nuşik GEDİKOĞLU'na ve İpek TUNÇ'a özverilerinden dolayı,

Tez döneminde hayata gözlerini açarak benim ve ailemin neşe kaynağı olan canımdan çok sevdiğim yeğenlerim Alp Eren GÜVEN ve Yusuf Ali GÜVEN'e,

Hayatım boyunca bana her kararımda destek olan sevgili annem Nargül GÜVEN ve babam Faruk GÜVEN başta olmak üzere tüm aileme,

Deneysel çalışmalarım sırasında büyük bir özveriyle benden yardımlarını esirgemeyen Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvar'ına teşekkür ederim.

Haziran, 2017

Muhammed Berkay GÜVEN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ vii

KISALTMA LİSTESİ viii

ŞEKİL LİSTESİ ix

ÇİZELGE LİSTESİ xii

ÖZET xiii

ABSTRACT xv

BÖLÜM 1

ÖZET 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 2
1.3 Orijinal Katkı 2

BÖLÜM 2

TEORİK BİLGİ 4

2.1 Termokromizm 4
2.2 VO_2 İnce Filmler ve Termokromik Dönüşüm Özellikleri 5

BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR 19

3.1 Altlıkların Hazırlanması 19
3.2 Sol Çözeltilerinin Hazırlanması 20
3.2.1 SiO_2 Sol Çözeltisi Hazırlanması 21
3.2.2 VO_2 Esaslı Sol Çözeltisi Hazırlanması 22
3.2.3 Anti-reflektif SiO_2 Sol Çözeltisinin Hazırlanması 24
3.3 Sol Çözeltilerinin Daldırmalı Kaplama Yöntemi ile Kaplanması 25
3.4 Isıl İşlem 26
3.5 Numunelerin Karakterizasyonu 27

3.5.1 İnce Film Numunelerin Kalınlık Ölçümleri 27
3.5.2 Numunelerin Isıl Karakterizasyonu 27
3.5.3 Numunelerin Optik Karakterizasyonu 27
3.5.4 Numunelerin Faz ve Mikroyapı Karakterizasyonu 28

BÖLÜM 4

DENEYSEL SONUÇLAR 29

4.1 Altlık Malzemenin Optik Özellikleri 29
4.1 SiO_2 İnce Film Kaplanan Numuneler 30
4.2 Vtip Numunesi 31
4.3 Vtip-0,5W Numunesi 35
4.4 Vtip-1W Numunesi 39
4.6 Vtip-3W Numunesi 44
4.7 Vtip-5W Numunesi 46
4.8 $VO(acac)_2$ Numunesi 48
4.9 $VO(acac)_2$-0,5W Numunesi 52
4.10 $VO(acac)_2$-1W Numunesi 54
4.11 $VO(acac)_2$-3W Numunesi 56
4.12 $VO(acac)_2$-5W Numunesi 58

BÖLÜM 5

DENEYSEL SONUÇLARIN YORUMLANMASI 60

5.1 Numunelerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi 60
5.2 Numunelerin Isıl Davranışlarının İncelenmesi 62
5.3 Numunelerin Faz Karakterizasyon Sonuçlarının İncelenmesi 64
5.4 Numunelerin Mikroyapı Özelliklerinin İncelenmesi 68

BÖLÜM 6

GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER 72

KAYNAKLAR 75

ÖZGEÇMİŞ 79

SİMGE LİSTESİ

dk	Dakika
L	Litre
µm	Mikrometre
ml	Mililitre
mm	Milimetre
nm	Nanometre
T	Sıcaklık
T_d	Metal-Yarı İletken Dönüşüm Sıcaklığı (Termokromik dönüşüm sıcaklığı)

KISALTMA LİSTESİ

AR	Anti-reflektif (Yansıtmayıcı)
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
EDS	Enerji dispersif X-ışınları spektrometresi
ICDD	International Center for Diffraction Data (Uluslararası Kırınım Veri Merkezi)
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TEOS	Tetraetilortosilikat
$VO(acac)_2$	Vanadyum oksiasetilaseton
Vtip	Vanadyum triisopropoksit
XRD	X-ışını kırınım difraktometresi

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 V_2O_3-V_2O_5 faz diyagramı 6
Şekil 2. 2 a) Yarı iletken monoklinik VO_2 yapısı b) İletken rutil VO_2 yapısı 7
Şekil 2. 3 Termokromik VO_2 ince film kaplamanın davranışı a) dönüşüm sıcaklığının altında b) dönüşüm sıcaklığının üzerinde 8
Şekil 2. 4 a) Düşük sıcaklıkta monoklinik VO_2 yapısındaki vanadyum ikizleşmesi ve yalıtkan bant yapısı b) Yüksek sıcaklıkta rutil VO_2 yapısı ve iletken bant yapısı 9
Şekil 2. 5 Sol-jel yöntemi ile elde edilen son ürünler 10
Şekil 2. 6 Daldırma yöntemi ile kaplama işlemi adımları 14
Şekil 2. 7 a) Monklinik ve rutil fazlarının kristal yapı ilişkisi. Kalın çizgiler: monoklinik birim hücreyi, ince çizgiler: rutil birim hücresiyi temsil etmektedir. Oklar faz dönüşümü sırasında vanadyum iyonlarının yer değiştirmesini abartılı şekilde göstermektedir. b) rutil yapıda vanadyum iyonun yerini almış tungsten atomu 15
Şekil 2. 8 Au-VO_2 nano kompozit filmler. Au/V oranları a) 0 (W-katkılandırılmış) b) 0,09 c) 0,15 d) 0,30 e) 0,36 f) ∞ 18
Şekil 3. 1 a) Cam kesme işlemi, b) Ultrasonik banyoda cam temizleme 20
Şekil 3. 2 SiO_2 sol çözeltisi 22
Şekil 3. 3 Vtip sol çözeltisi 22
Şekil 3. 4 a) Çözeltiye alınan WCl_6 tozu b) 30 dk karıştırma sonrası WCl_6 sol çözeltisi 23
Şekil 3. 5 Farklı oranlarda W katkılı Vtip sol çözeltileri 23
Şekil 3. 6 $VO(acac)_2$ sol çözeltisi 24
Şekil 3. 7 Farklı oranlarda W katkılı $VO(acac)_2$ sol çözeltileri 24
Şekil 3. 8 a) Daldırma, b) Kaplama ve buharlaşma 25
Şekil 3. 9 Tüp fırın ısıl işlem düzeneği 26
Şekil 3. 10 a) UV-Vis spektrofotometre, b) Dahili ısıtma ünitesi 27
Şekil 4. 1 Corning 2947 soda kireç camının dalga boyuna bağlı geçirgenlik sonucu ... 29
Şekil 4. 2 SiO_2 esaslı anti-reflektif kaplamanın dalga boyuna bağlı geçirgenlik sonucu 30
Şekil 4. 3 Tek ve çift katman SiO_2 kaplı cam numunelerin geçirgenlik davranışları 31
Şekil 4. 4 Vtip numunesinin 25 °C ve 100 °C'de geçirgenlik sonucu 32
Şekil 4. 5 Vtip toz numunesinin DSC sonucu 32
Şekil 4. 6 Vtip ince film numunesinin XRD sonucu 33
Şekil 4. 7 Vtip toz numunesinin XRD sonucu 34

Şekil 4. 8 Vtip ince film numunesinin SEM görüntüleri a) 10000x, b) 20000x, c) 40000x, d) kesit görüntüsü 20000x 35
Şekil 4. 9 Vtip ince film numunesinin kesit görüntüsü a) 20000x, b) 30000x 35
Şekil 4. 10 Vtip-0,5W numunesinin 25 °C ve 100 °C'de geçirgenlik sonucu 36
Şekil 4. 11 Vtip-0,5W toz numunesinin DSC sonucu 37
Şekil 4. 12 Vtip-0,5W ince film numunesinin XRD sonucu 38
Şekil 4. 13 Vtip-0,5W ince film numunesinin SEM görüntüleri a) 10000x, b) 20000x .. 39
Şekil 4. 14 Vtip-1W numunesinin 25 °C ve 100 °C'de geçirgenlik sonucu 39
Şekil 4. 15 Molce %1 W katkılı VO_2+AR çok katmanlı kaplamanın 25 °C ve 100 °C'de geçirgenlik sonucu 40
Şekil 4. 16 Vtip-1W toz numunesinin DSC sonucu 41
Şekil 4. 17 Vtip-1W ince film numunenin XRD sonucu 42
Şekil 4. 18 Vtip-1W toz numunenin XRD sonucu 42
Şekil 4. 19 Vtip-1W ince film numunesinin SEM görüntüleri a) 10000x, b) 20000x, c) 40000x 43
Şekil 4. 20 Vtip-3W numunesinin 25 °C ve 100 °C'de geçirgenlik sonucu 44
Şekil 4. 21 Vtip-3W toz numunesinin DSC sonucu 45
Şekil 4. 22 Vtip-3W ince film numunesinin SEM görüntüleri a) 10000x, b) 20000x, c) 40000x 46
Şekil 4. 23 Vtip-5W numunesinin 25 °C ve 100 °C'de geçirgenlik sonucu 47
Şekil 4. 24 Vtip-5W toz numunesinin DSC sonucu 47
Şekil 4. 25 $VO(acac)_2$ numunesinin 25 °C ve 100 °C'de geçirgenlik sonucu 48
Şekil 4. 26 $VO(acac)_2$ toz numunesinin DSC sonucu 49
Şekil 4. 27 $VO(acac)_2$ ince film numunenin XRD sonucu 49
Şekil 4. 28 $VO(acac)_2$ toz numunenin XRD sonucu 50
Şekil 4. 29 $VO(acac)_2$ ince film numunesinin SEM görüntüleri a) 10000x, b) 20000x, c) 40000x 51
Şekil 4. 30 $VO(acac)_2$ ince film numunesinin kesitinden alınan SEM görüntüsü 20000 büyütme 51
Şekil 4. 31 $VO(acac)_2$-0,5W numunesinin 25 °C ve 100 °C'de geçirgenlik sonucu 52
Şekil 4. 32 $VO(acac)_2$-0,5W toz numunesinin DSC sonucu 53
Şekil 4. 33 $VO(acac)_2$-0,5W toz numunenin XRD sonucu 54
Şekil 4. 34 $VO(acac)_2$-1W numunesinin 25 °C ve 100 °C'de geçirgenlik sonucu 55
Şekil 4. 35 $VO(acac)_2$-1W toz numunesinin DSC sonucu 55
Şekil 4. 36 $VO(acac)_2$-1W ince film numunesinin SEM görüntüleri a) 10000x, b) 20000x, c) 40000x 56
Şekil 4. 37 $VO(acac)_2$-3W numunesinin 25 °C ve 100 °C'de geçirgenlik sonucu 57
Şekil 4. 38 $VO(acac)_2$-3W toz numunesinin DSC sonucu 57
Şekil 4. 39 $VO(acac)_2$-5W numunesinin 25 °C ve 100 °C'de geçirgenlik sonucu 58
Şekil 4. 40 $VO(acac)_2$-5W toz numunesinin DSC sonucu 59
Şekil 5. 1 Katkısız ve W Katkılı Vtip numunelerinin DSC sonuçları 63
Şekil 5. 2 Katkısız ve W Katkılı $VO(acac)_2$ numunelerinin DSC sonuçları 64
Şekil 5. 3 Vtip başlangıç malzemesi ile hazırlanan ince film numunelerin XRD sonuçları 65
Şekil 5. 4 Vtip başlangıç malzemesi ile hazırlanan toz numunelerin XRD sonuçları ... 66
Şekil 5. 5 $VO(acac)_2$ ince film numunesine ait XRD sonucu 67

Şekil 5. 6 $VO(acac)_2$ başlangıç malzemesi ile hazırlanan toz numunelerin XRD sonuçları 68
Şekil 5. 7 a) Vtip, b)Vtip-0,5W, c)Vtip-1W, d)Vtip-3W ince filmlerin 20000x büyütmedeki SEM görüntüleri 69
Şekil 5. 8 a)$VO(acac)_2$, b)$VO(acac)_2$-1W ince filmlerin 20000x büyütmedeki SEM görüntüleri 70
Şekil 5. 9 $VO(acac)_2$ ince film numunesinin kesitinden alınan SEM görüntüsü 71

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2. 1 Farklı vanadyum oksitlerin metal-yarı iletken dönüşüm sıcaklıkları (T_d) ... 6
Çizelge 3. 1 Sol çözelti bileşimleri ve numunelerin isimlendirilmesi 21
Çizelge 5. 1 VO_2 ince film numunelerin sıcaklığa bağlı geçirgenlik değişimleri 61

ÖZET

TUNGSTEN KATKILI VO_2 ESASLI TERMOKROMİK İNCE FİLM KAPLAMALI CAMLARIN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Muhammed Berkay GÜVEN

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

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

Günümüzde artan enerji ihtiyacı ve tükenen doğal kaynaklar ile enerjinin daha verimli kullanılması önem kazanmıştır. Enerjinin verimli kullanılmasının bir yolu da enerji kayıplarını önlemekten geçmektedir. Yapılan araştırmalar Dünya'da tüketilen enerjinin büyük bir kısmın bina dış cephelerinden kaybedildiğini ve bu enerji kaybının yarısından fazlasının pencerelerden kaynaklandığını göstermektedir. Pencerelerden enerji kayıplarını azaltmak için cam üzerine ince film uygulamaları konusu günümüzde yoğun olarak araştırılmakta ve değişen dış etkilere otomatik tepki veren dinamik cam sistemler geliştirilmeye çalışılmaktadır. Akıllı camlar olarak da adlandırılan dinamik camlar ışık, sıcaklık, elektrik akımı gibi farklı dış uyaranlara bağlı olarak optik özelliklerini değiştirmektedir. Değişen sıcaklıkla optik özelliklerini değiştirerek sağladıkları ısı ve ışık kontrolü ile enerji tasarrufu sağlayan camlar arasında büyük bir öneme sahip olan termokromik camlar konusunda yapılan çalışmalar son yıllarda büyük hız kazanmıştır.

Termokromik özellik gösteren malzemeler arasında, oda sıcaklığına yakın termokromik dönüşüm sıcaklığı nedeniyle vanadyum dioksit (VO_2) ön plana çıkmaktadır. Oda sıcaklığında monoklinik yapıdaki VO_2 termokromik dönüşüm sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda tetragonal (rutil) yapısına dönüşmektedir. Bu dönüşüm sonrasında kızılötesi bölgedeki geçirgenlik değerlerinde meydana gelen azalma sayesinde ısı kontrolü sağlamaktadır.

Bu tez çalışmasında, enerji tasarrufu uygulamalarına yönelik olarak akıllı camlarda yüksek kullanım potansiyeline sahip VO_2 esaslı termokromik ince film kaplamalı camların geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, VO_2'nin termokromik dönüşüm sıcaklığının düşürülmesi için molce %0,5, 1, 3 ve 5 W^{+6} iyonu katkılı VO_2 esaslı ince film kaplamalar SiO_2 ara katmanlı soda kireç camlar üzerine kaplanmıştır. Vanadyum triisopropoksit (Vtip) ve vanadyum oksiasetilaseton ($VO(acac)_2$) kullanılarak iki farklı başlangıç malzemesi ile vanadyum oksit esaslı sol çözeltileri hazırlanmış ve daldırmalı kaplama yöntemi ile altlık malzeme üzerine kaplanmıştır. +5 değerlikli vanadyum kaynağı olan Vtip başlangıç malzemesi ile hazırlanan numuneler Ar/H_2 (%95/%5 hacimce) redüktif gaz atmosferinde 2,5 saat 525 °C'de ısıl işleme tabi tutulmuştur. +4 değerlikli vanadyum kaynağı olan $VO(acac)_2$ başlangıç malzemesi ile hazırlanan numunelere inert (N_2) gaz atmosferinde kontrollü ısıtma ve soğutma ile 550 °C'de ısıl işlem yapılmıştır. Düşük görünür bölge geçirgenliğine sahip Vtip başlangıç malzemesi ile elde edilen filmlerin görünür bölge geçirgenliğinin iyileştirilmesi için SiO_2 esaslı anti-reflektif (AR) kaplama, seçilen molce %1 W katkılı VO_2 esaslı ince film üzerine yapılmıştır. İnce film kaplamalı camların sıcaklığa bağlı optik analizleri dahili ısıtma üniteli UV-Vis spektrofotometresi ile gerçekleştirilerek elde edilen VO_2 esaslı termokromik ince film kaplamalı camların termokromik akıllı cam uygulamalarında kullanım potansiyelleri değerlendirilmiştir. Faz analizi XRD tekniği kullanılarak ince film ve sol çözeltilerinin kurutulması sonucu elde edilen toz numunelerle gerçekleştirilmiştir. Mikroyapı analizi ince film numunelerin SEM görüntüleri üzerinden yapılmıştır. Termokromik dönüşüm sıcaklıkları toz numuneler kullanılarak DSC tekniğiyle tespit edilmiştir.

İki farklı başlangıç malzemesi ile elde edilen tüm ince film kaplamalı cam numunelerin sıcaklığa bağlı yapılan optik analizleri sonucu termokromik dönüşüm gösterdiği belirlenmiştir. $VO(acac)_2$ başlangıç malzemesi ile elde edilen ince filmlerin görünür bölge geçirgenlikleri Vtip kullanılan numunelere göre daha yüksek değerlerde tespit edilmiş, ancak termokromik dönüşüm verimleri Vtip numunelere kıyasla daha düşük değerlerde kalmıştır. Bunun sebebi, Vtip ince film numunelerin $VO(acac)_2$ numunelere göre daha homojen olarak kaplanması olarak tespit edilmiştir. En yüksek görünür bölge geçirgenliği %84,6 ile $VO(acac)_2$-1W numunesinde elde edilmiş, en yüksek termokromik dönüşüm verimi ise 1100 nm'de %6,8 ile katkısız Vtip numunesinde elde edilmiştir. Tespit edilebilen en düşük termokromik dönüşüm sıcaklığı ise yaklaşık 47 °C ile Vtip-1W numunesine aittir. Vtip başlangıç malzemesi ile elde edilen ince filmlerin düşük görünür bölge geçirgenliğinin iyileştirilmesi için, en düşük termokromik dönüşüm sıcaklığına sahip Vtip-1W numunesi üzerine SiO_2 esaslı anti-reflektif kaplama yapılmıştır. SiO_2 esaslı anti-reflektif kaplama sonucu görünür bölge geçirgenliğinin yaklaşık %3 mertebesinde arttığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Termokromizm, vanadyum dioksit, tungsten katkılandırma, ince film, sol-jel

ABSTRACT

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF TUNGSTEN DOPED VO_2-BASED THERMOCHROMIC THIN FILM COATED GLASSES

Muhammed Berkay GÜVEN

Department of Metallurgical and Materials Engineering
MSc Thesis

Adviser: Asst. Prof. Dr. Ali Erçin ERSUNDU

Recently, energy efficiency has gained importance due to increasing energy consumption amount and depleted natural resources. Therefore, preventing energy losses plays an important role in the efficient use of energy. Studies show that a large portion of the energy consumed in the world is originated from the exterior of the buildings and more than half of this energy is lost from the windows. The application of thin films on glass surfaces to reduce energy losses from windows has been intensively investigated and among these applications dynamic glass systems which have the ability to respond automatically to changing external stimulation has been studied. Dynamic windows, which are called smart windows, change their optical properties depending on different external stimuli such as light, temperature and electric current. Thermochromic glasses provide energy efficiency by changing their optical properties as a function of temperature. Because of these properties, studies on thermochromic glasses has gained great importance in recent years.

Among several thermochromic materials, vanadium dioxide (VO_2) is the most promising one due to its low thermochromic transition temperature which is close to the room temperature (68°C). VO_2 shows a polymorphic transition from monoclinic to tetragonal (rutile) at above the transition temperature. As a result of this phase transition, the decrease observed in the transmittance values in the infrared region provides the control of heat and temperature. However, the phase transition of VO_2 is still quite high for the commercialization of VO_2-based smart glasses. Therefore, in this

dissertation, it is aimed to develop W-doped VO_2 based thermochromic thin films which have a great potential as energy saving smart glasses. For this purpose, 0.5, 1, 3, 5 molar% W^{+6} doped VO_2 based thin films were coated on SiO_2 coated soda lime glasses to reduce the thermochromic transition temperature. VO_2 based sols were prepared and coated on the substrate by dip coating method using two different precursor materials: vanadium(v) triisopropoxide (Vtip) and vanadium oxy acetylacetonate ($VO(acac)_2$). Samples which prepared with 5+ valence Vtip precursor were heat treated at 525 °C for 2.5 hours in Ar/H_2 (95%/5% vol) reductive gas atmospheres. The samples prepared with 4+ valence $VO(acac)_2$ precursor were heat treated at 550 °C for 30 minutes with controlled heating and cooling in an inert (N_2) gas atmosphere. SiO_2 anti-reflective (AR) thin films were coated on 1% W doped VO_2 thin film in order to improve low visible region transmittance of Vtip thin films. Temperature dependent optical behavior of thin film coated glasses was characterized with UV-Vis spectrophotometer having a custom made in-situ temperature attachment to evaluate their use in smart glass applications. Phase characterizations of thin film and powder samples were performed by thin film and powder XRD technique, respectively. Morphology of the thin films was determined by SEM analysis. The thermochromic transition temperatures of samples were determined using DSC technique.

Thermochromic behavior was observed in the light of optical analysis for all thin film samples. The visible transmittance values of the $VO(acac)_2$ based thin films were found to be higher than those of Vtip samples, but the thermochromic transition efficiencies were detected to be lower than those of Vtip samples. Taking this information into account, it was concluded that the Vtip thin film samples were more homogeneously coated on glass substrate than the $VO(acac)_2$ samples. The highest visible transmittance was obtained for $VO(acac)_2$-1W sample with 84.6%, while the highest thermochromic transition efficiency was obtained as 6.8% at 1100 nm for undoped Vtip. The lowest thermochromic transition temperature was found to belong to Vtip-1W sample at around 47 °C. Therefore, it is concluded that Vtip based thin films show better thermochromic properties compared to $VO(acac)_2$ based thin films. However, their visible transmittance was found to be quite low for application. Therefore, in order to improve the low visible transmittance of the Vtip-based thin films, SiO_2 based anti-reflective coating was applied to the selected Vtip-1W sample which shows the lowest thermochromic transition temperature. Finally, it was determined that the SiO_2 based anti-reflective coating increases the visible transmittance about 3%.

Keywords: Thermochromism, vanadium dioxide, tungsten-doping, thin film, sol-gel

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Günümüzde doğal kaynakların hızla azalması, enerji maliyetlerinin artması ve çevresel faktörler gibi nedenlerle enerjinin verimli kullanılması her geçen gün önem kazanmaktadır. Enerji verimliliğini artırmanın önemli bir yolu enerji tüketiminde meydana gelen kayıpları önlemekten geçmektedir. Yapılan araştırmalar, Dünya'da enerji kayıplarının yaklaşık %30'unun binalardaki yalıtım problemlerinden kaynaklandığını ve bu enerji kayıplarının yarısından fazlasının ise pencerelerden olduğunu göstermektedir. Günümüzde, mimari uygulamalarda optik ve estetik özelliklerden dolayı binaların dış cephelerinde cam malzeme kullanım oranı her geçen gün artmaktadır. Mimari uygulamalarda cam malzemelerin kullanımının artışına paralel olarak enerji kayıplarının da gün geçtikçe artacağı öngörülmektedir. Mimari uygulamalarda pencerelerden gerçekleşen enerji kayıplarını önlemek amacıyla günümüze kadar çift camlar, reflektif camlar ve düşük yayınım (Low-E) kaplamalı camlar gibi çeşitli camlar geliştirilmiştir. Çift camların düşük yalıtım özellikleri, reflektif camların düşük görünür bölge geçirgenlikleri dolayısıyla ek aydınlatma gereksinimleri, Low-E kaplamalı camların ise farklı iklim bölgeleri için farklı şekillerde kaplama uygulama zorunluluğu gibi dezavantajları bulunmaktadır.

Günümüze kadar mimari uygulamalarda enerji kayıplarını önlemek amacıyla geliştirilen camların sahip oldukları dezavantajlar nedeniyle değişen çevre koşullarına otomatik tepki veren akıllı camlar üzerine yapılan çalışmalar son yıllarda hız kazanmıştır. Akıllı cam uygulamaları arasında elektrik etkisi ile optik özelliklerini değiştirebilen elektrokromik camlar, geçirgen veya opak hale gelerek ışık kontrolü

sağlayabilmektedir. Elektrokromik camların geçirgen/opak dönüşüm gerçekleştirmesi için elektrik ile uyarılmaya ihtiyaç duymaktadır. Enerji tasarrufu sağlamak amacıyla kullanılan akıllı cam uygulamalarının bina dış cephelerinde kullanılmasından dolayı olumsuz hava koşullarından etkilenebilecek olmaları, elektrokromik camların bu uygulamalarda kullanılması açısından büyük bir dezavantaj oluşturmaktadır. Diğer bir akıllı cam uygulaması olan termokromik camlar ise herhangi bir dış enerji kaynağına ihtiyaç duymadan sıcaklık etkisi ile optik özelliklerinde meydana gelen değişim sayesinde ısı ve ışık kontrolü sağlayarak enerji kayıplarını azaltmaktadır. Organik ve inorganik birçok malzeme termokromik özellik göstermektedir. İnorganik malzemeler arasında vanadyum dioksit (VO_2), oda sıcaklığına yakın değerlerde termokromik dönüşüm göstermesi sayesinde enerji tasarrufu sağlayan akıllı cam sistemlerinde kullanılması ön plana çıkmaktadır.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında, enerji tasarrufu sağlamak amacıyla bina dış cephe cam sistemlerine uygulanabilecek düşük termokromik dönüşüm sıcaklığına ve yüksek görünür bölge geçirgenlik değerine sahip VO_2 esaslı çok katmanlı ince film kaplamalı camların geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, SiO_2 esaslı ince film kaplamalı soda kireç camların üzerine W^{+6} iyonu katkılı VO_2 esaslı ince filmler daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Vanadyum esaslı sol çözeltilerinin hazırlanması için vanadyum triisopropoksit (Vtip) ve vanadyum oksiasetilaseton ($VO(acac)_2$) olmak üzere iki farklı başlangıç malzemesi kullanılmıştır. Elde edilen ince film kaplamalı camların görünür bölge geçirgenliklerinin iyileştirilmesi için seçilen numunelere SiO_2 esaslı anti-reflektif ince film kaplama yapılmıştır. Elde edilen ince film kaplamalı numunelerin optik, faz, ısıl ve mikroyapı özellikleri incelenerek termokromik uygulamalar için uygunlukları değerlendirilmiştir.

1.3 Orijinal Katkı

Enerji tasarrufu sağlamak amacıyla yüksek kullanım potansiyeline sahip termokromik dönüşüm gösteren VO_2 esaslı ince film kaplamaların geliştirilmesi üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır. Literatürde yapılan çalışmalar genel olarak, VO_2 ince film kaplamaların bina dış cephe cam sistemlerinde kullanılabilmesi için termokromik

dönüşüm sıcaklıklarının oda sıcaklığına yakın değerlere düşürülmesi ve görünür bölge geçirgenliklerinin artırılması üzerine odaklanmıştır. Ancak bu amaçla yapılan çalışmalarda termokromik dönüşüm sıcaklığı düşürülse de görünür bölge geçirgenlikleri uygulama için oldukça düşük değerlerde kalmıştır. Bu tez çalışmasında VO_2 ince film kaplamalı camların bina dış cephe cam sistemlerinde uygulanabilirliğinin araştırılması amacıyla sodyum atağını engellemek için SiO_2 ara katman ince film uygulanmış soda kireç cam altlık üzerine VO_2 esaslı ince film kaplamalar yapılmıştır. Vtip ve $VO(acac)_2$ olmak üzere iki farklı başlangıç malzemesi kullanılarak sol çözeltileri hazırlanmış ve daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Termokromik dönüşüm sıcaklığının düşürülmesi için farklı oranlarda W^{+6} metal iyonu katkılandırılması yapılmış VO_2 esaslı ince filmlerin görünür bölge geçirgenlik değerlerinin iyileştirilmesi için SiO_2 esaslı anti-reflektif kaplama yapılmıştır. +4 ve +5 değerlikli iki farklı başlangıç malzemesinden yola çıkarak W^{+6} metal iyonu katkısı ile düşük termokromik dönüşüm sıcaklığı ve SiO_2 esaslı anti-reflektif kaplama ile yüksek görünür bölge geçirgenliğine sahip VO_2 esaslı ince film kaplamalı camların geliştirilmesi ve farklı başlangıç malzemelerinin bu özelliklere etkisinin incelenmesi bu tez çalışmasının orijinal katkısıdır.

BÖLÜM 2

TEORİK BİLGİ

2.1 Termokromizm

Değişen sıcaklığa bağlı olarak malzemenin optik özelliklerinde meydana gelen değişim termokromizm olarak tanımlanmaktadır. Sıcaklıkla optik özelliklerini değiştiren malzemeler ise termokromik malzemeler olarak adlandırılır. Termokromik malzemelerde artan sıcaklıkla optik özellikler kademeli olarak değişiyorsa bu durum sürekli termokromizm, optik özelliklerdeki değişim belirli bir sıcaklıkta gerçekleşiyorsa süreksiz termokromizm olarak tanımlanır. Gerçekleşen değişim sonrası sıcaklık etkisi ortadan kalktıktan sonra malzemelerin optik özellikleri ilk haline dönüyorsa tersinir, sıcaklık etkisi ortadan kalkmasına rağmen optik özellikler ilk haline dönmüyorsa tersinmez olarak tanımlanır [1].

Termokromizmin ilk sistematik incelenmesi Houston tarafından 1871 yılında yapılmıştır. Houston, malzemeleri bunzen alevinde bakır şeritler üzerinde ısıtarak meydana gelen tersinir renk değişimlerini incelemiştir. Bu araştırmalar sonucunda sıcaklık etkisi ile kırmızı renkli bakır ferro siyanür, antimon sülfür, demir oksit, civa sülfür, kurşun kromat, kurşun oksit ve potasyum dikromatın siyah renge, turuncu renkli arsenik sülfür, civa oksit, kurşun iyodürün ise kırmızı renge dönerek termokromik özellik gösterdiklerini tespit etmiştir [2].

Termokromik özellik gösteren malzemeleri inorganik ve organik malzemler olarak iki ana grupta sınıflandırabiliriz. Termokromik organik malzemelere örnek olarak spiropiranlar, spirooksazinler, politiofenler ve polisilanlar verilebilir. Organik

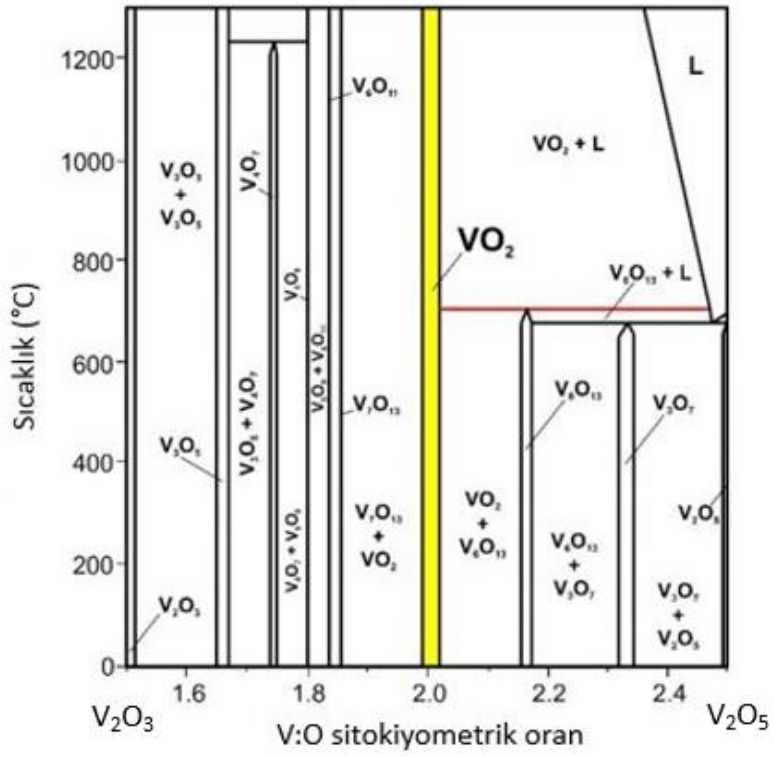
termokromik malzemelerin dönüşüm mekanizması farklı molekül yapıları ile ilişkilidir. Organik termokromik malzemeler fiberler, optik uygulamalarda sensörler, fotoğraf depolama araçları, akıllı pencereler gibi birçok farklı alanda kullanılabilmektedir. Ancak organik esaslı termokromik malzemelerin ışık etkisiyle bozulmalarından dolayı kısa kullanım ömürleri dezavantaj oluşturmaktadır [3], [4]. Termokromik organik malzemelerin yanı sıra birçok inorganik malzemede termokromik özellik göstermektedir. NbO_2, $FeSiO_2$, Ti_2O_3, WO_3, V_2O_5, VO ve VO_2 gibi birçok geçiş metal oksit termokromik özellik göstermektedir [2], [5]. Termokromik inorganik malzemeler arasında yığın (bulk) olarak termokromik özellik gösteren; fosfat camlar, bizmut esaslı camlar, PbO ve TeO_2 içeren camlar, metal oksit içeren tellürit camlar örnek olarak verilebilir.

Termokromik malzemelerin transistörler, anahtarlar (switches), sensörler ve akıllı camlar gibi pek çok uygulama alanı bulunmaktadır. Bu uygulama alanları arasında akıllı camlar, günümüzde artan enerji ihtiyacı ve tükenen doğal kaynaklar ile enerjinin daha verimli kullanılması konusunda önemli bir yere sahiptir [6]. İnorganik termokromik malzemeler arasında vanadyum oksitler sahip oldukları optik ve elektriksel özellikleri sayesinde akıllı pencere sistemlerinde önemli bir kullanım potansiyeline sahiptir. Vanadyum oksitler arasında VO_2 ince film kaplamaların düşük dönüşüm sıcaklığında göstermiş olduğu termokromik özellikleri dolayısı ile daha yoğun olarak çalışılmaktadır.

2.2 VO_2 İnce Filmler ve Termokromik Dönüşüm Özellikleri

Vanadyum; atom numarası 23 olan dördüncü periyot, 5B grubu, [Ar] $3d^3\ 4s^2$ elektronik konfigürasyonuna sahip bir geçiş metalidir. Vanadyum, elektronik konfigürasyonunda tam dolu olmayan d kabuğundan dolayı V^{+2}'den V^{+5}'e kadar farklı değerlikler alabilmektedir. Oda sıcaklığında +2 değerlikli VO kaya-tuzu (NaCl) yapısında, +3 değerlikli V_2O_3 korundum kristal yapısında, +4 değerlikli VO_2 rutil kristal yapısında, +5 değerlikli V_2O_5 ise ortorombik kristal yapısında bulunmaktadır. Vanadyum; VO, VO_2, V_2O_3 ve V_2O_5 gibi tek değerlikli fazda bulunabildiği gibi V_3O_5, V_4O_7, V_6O_{11}, V_6O_{13}, V_7O_{13}, V_8O_{15} gibi iki farklı değerliğe sahip karışık oksidasyon aşamalarında da bulunabilmektedir. İki farklı oksidasyon aşamasında bulunan vanadyum oksitler magneli (V_nO_{2n-1}) fazlar olarak tanımlanmaktadır [7], [8]. Farklı vanadyum oksijen

oranlarına sahip vanadyum oksitlere ait V_2O_3-V_2O_5 faz diyagramı Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Vanadyum oksitlerin farklı vanadyum/oksijen oranından kaynaklı metal-yarı iletken dönüşüm sıcaklıkları birbirinden oldukça farklıdır (Çizelge 2.1).

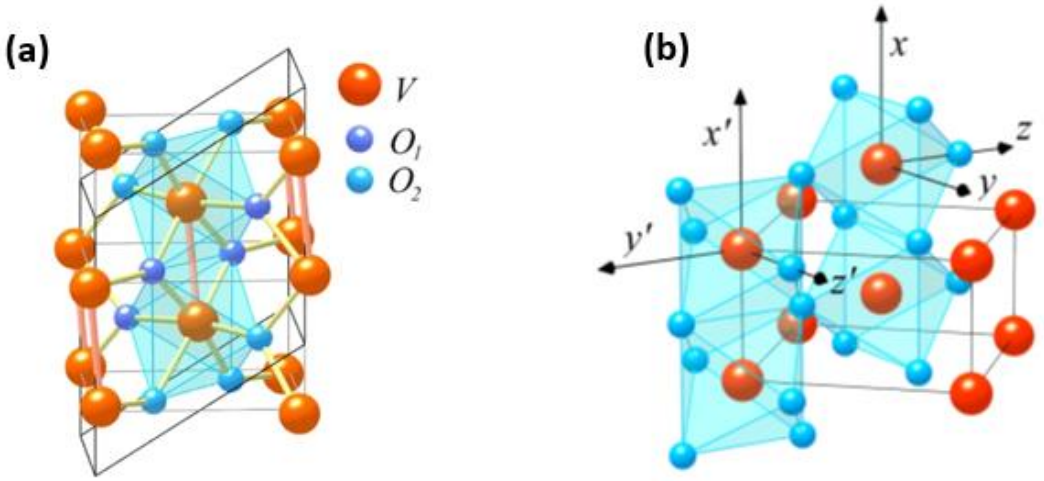


Şekil 2. 1 V_2O_3-V_2O_5 faz diyagramı [9]

Çizelge 2. 1 Farklı vanadyum oksitlerin metal-yarı iletken dönüşüm sıcaklıkları (T_d) [1], [10]

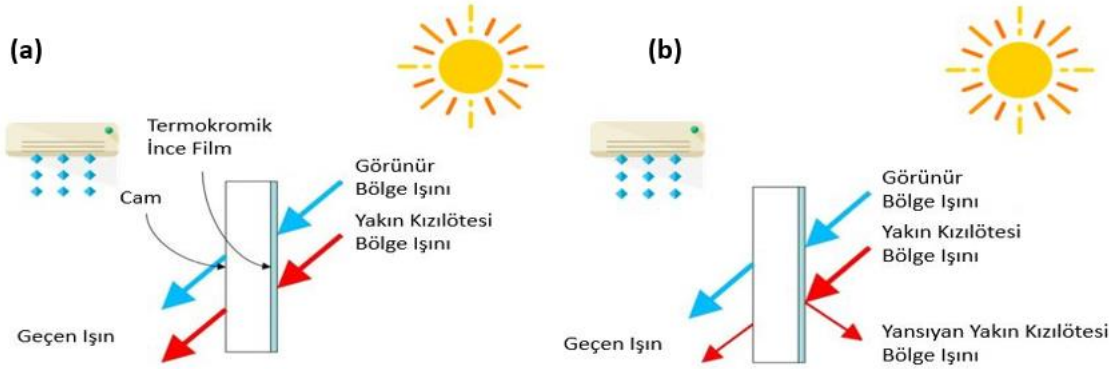
Oksit Faz	**T_d (°C)**
V_2O_3	-118
V_3O_5	157
V_4O_7	-35
V_5O_9	-138
V_6O_{11}	-103
V_8O_{15}	-205
V_9O_{17}	-194
VO_2	68
V_6O_{13}	-123
V_2O_5	257

Vanadyumun farklı oksitleri arasında VO_2'nin VO_2 (A), VO_2 (B), VO_2 (M) ve VO_2 (R) gibi bilinen birçok polimorfu bulunmaktadır. Sahip oldukları güçlü elektron ilişkisi sayesinde ilgi çekici optik, elektriksel ve kimyasal özelliklere sahip VO_2 polimorflarının kimyasal formülleri aynı olup; kristal yapıları ve elektronik yapıları birbirlerinden tamamen farklıdır. VO_2'nin polimorfları arasında rutil VO_2 (R) ve monoklinik VO_2 (M) fazları oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda (68 °C) gösterdikleri tersinir metal-yarı iletken dönüşümü nedeniyle yoğun olarak incelenmektedir. Sıcaklık 68 °C'nin üzerinde ise kristal yapı VO_2 (M) (düşük sıcaklık) yapıdan VO_2 (R) (yüksek sıcaklık) yapısına dönüşür (Şekil 2.2). Bu dönüşüm elektriksel iletkenlik ve yakın kızılötesi bölgedeki geçirgenlik değerlerinde önemli değişikliklere sebep olur [11], [12].



Şekil 2. 2 a) Yarı iletken monoklinik VO_2 yapısı b) İletken rutil VO_2 yapısı [1]

VO_2 düşük sıcaklıklarda monoklinik kristal yapıda yarı iletken gibi davranır ve güneş ışınlarının geçmesine (transmittance) olanak verir. Dönüşüm sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda ise tetragonal(rutil) kristal yapıda metal gibi davranarak güneşten gelen yakın kızılötesi bölgedeki ışınları yansıtır [11]. Göstermiş olduğu bu davranış sayesinde sıcaklık etkisi ile kızılötesi bölgedeki ışınları yansıtarak ısı kontrolü sağlar. Şekil 2.3'te VO_2 termokromik ince film kaplamalı camın dönüşüm sıcaklığının üzerindeki ve altındaki sıcaklıklarda geçirgenlik özellikleri gösterilmiştir.



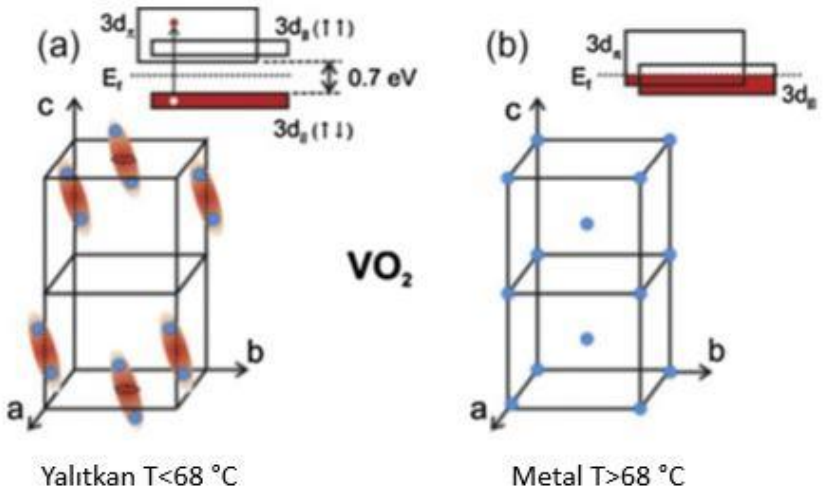
Şekil 2. 3 Termokromik VO_2 ince film kaplamanın davranışı a) dönüşüm sıcaklığının altında b) dönüşüm sıcaklığının üzerinde, Kiri (2010)'dan uyarlanmıştır [1]

Malzemelerin optik ve elektriksel özelliklerinin daha iyi anlaşılması için metal-yarı iletken geçişi üzerine çok sayıda araştırma yapılmıştır. Malzemelerde metal-yarı iletken geçişi, metalden yalıtkana geçerken malzemenin elektrik iletkenliğinde ve büyüklüğünde meydana gelen değişimdir. Bu dönüşüm belirli bir sıcaklık ve basınç altında gerçekleşmektedir. Yalıtkan malzemeler büyük bant boşluğuna sahip olduklarından dolayı dış uyarıcı enerji ile metalik (iletken) hale geçemezler. Yarı iletken malzemeler ise dışardan gelen uyarıcı enerji etkisiyle elektronlarını en dolu elektronik seviyeden düşük ulaşılabilir seviyeye getirerek elektrik akımını iletirler. Elektronik bantlar kısmen dolduğunda ise malzeme metalik davranış sergiler [11].

VO_2 metal-yarı iletken geçişinin teorisi günümüzde hala tartışılmaktadır. VO_2 (M) kristal yapısından VO_2 (R) kristal yapısına geçiş sırasında c ekseninde küçük bir kayma meydana getirir. Bu durum vanadyum iyonlarının d kabuğundaki elektronları yerelleştirir. 68 °C'nin üzerinde ise vanadyumun d kabuğundaki elektronlar iletkenlik bandına geçebilecek şekilde serbest kalır ve malzeme iletken (metalik) hale gelir. Fakat VO_2 metal-yarı iletken geçişi bu yorumla tam olarak açıklanamamaktadır. Araştırmaların devam etmesi ile VO_2'nin metal-yarı iletken geçişinin saf bir Mott geçişi ile spin-Peierls örgü kararsızlığının karışımı olduğu gözlemlenmiştir [10], [13], [14].

VO_2'nin metal-yarı iletken dönüşümünü anlamak için fermi seviyesine yakın olan elektron seviyelerinin yoğunluğunu bilmek önemlidir. VO_2'nin fermi seviyesinin enerji bant yapısı, moleküler orbital seviye diyagramı kullanılarak Goodenough tarafından açıklanmıştır. Goodenough rutil ve monoklinik yapıya sahip iki farklı VO_2 yapısı için

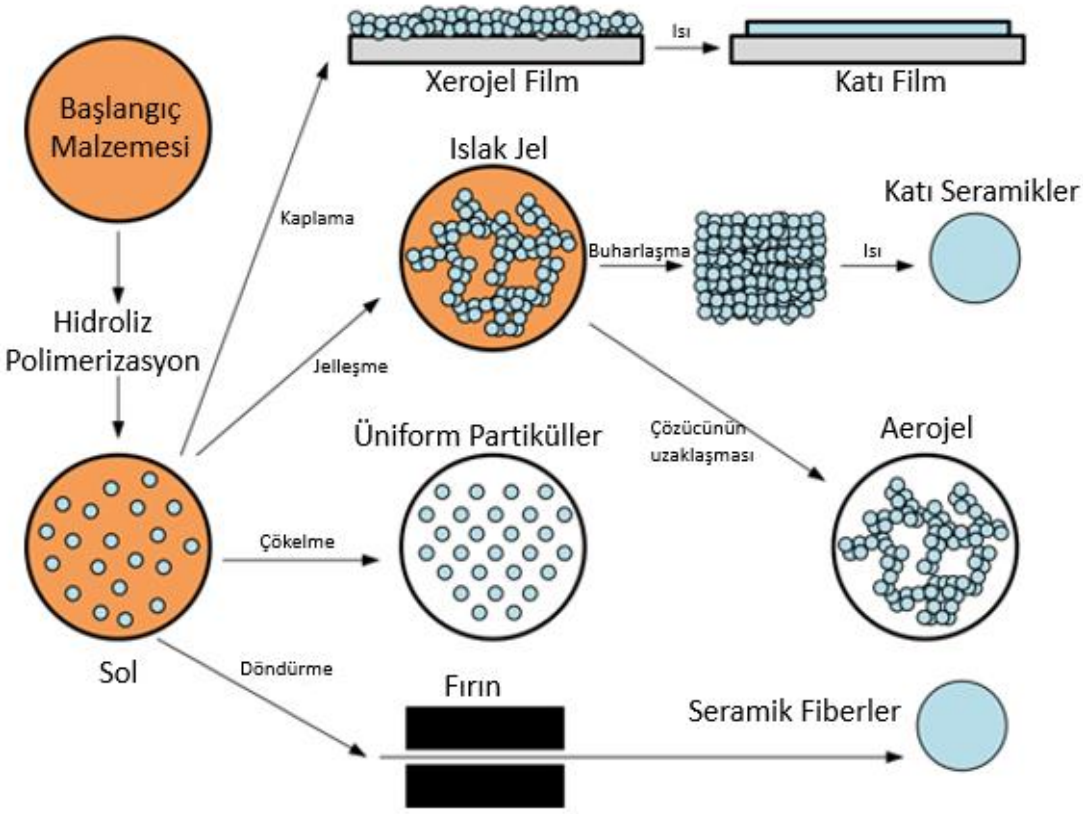
moleküler orbital bant yapısını tanımlamıştır. Buna göre, V 3d ve O 2p seviyelerinin hibritleşmesi ve kristal kafes içindeki atomik düzenin simetrisi sonucu yalıtkan veya iletken bant yapıları meydana gelmektedir. Şekil 2.4'te vanadyum atomu ikizleşmesiyle dönüşüm sıcaklığının üzerindeki ve altındaki bant yapıları gösterilmiştir [14].



Şekil 2. 4 a) Düşük sıcaklıkta monoklinik VO_2 yapısındaki vanadyum ikizleşmesi ve yalıtkan bant yapısı b) Yüksek sıcaklıkta rutil VO_2 yapısı ve iletken bant yapısı [13]

2.3 VO_2 İnce Filmlerin Sol-Jel Yöntemi ile Sentezlenmesi

VO_2 ince filmler başlıca kimyasal buhar biriktirme (CVD), manyetik sıçratma ve sol-jel gibi birçok farklı üretim yöntemi ile sentezlenebilmektedir. Sol-jel yöntemi diğer yöntemlere kıyasla homojen film oluşumu ve ucuz ekipman ihtiyacı gibi bir takım avantajları sayesinde ön plana çıkmaktadır [15], [16],[17]. Sol-jel işlemi, sıvı bir faz içerisinde katı taneciklerin kolloidal süspansiyon (sol) oluşturması, sonrasında bir dizi kimyasal reaksiyon sonucu sıvı faz içerisinde üç boyutlu katı yapılarının (jel) oluşması aşamalarını içerir. Sol-jel teknolojisi seramik ve cam malzemeleri çok çeşitli aralıkta üretmeye imkân sağlar. Buna örnek olarak; ince ve küresel tozlar, ince film kaplamalar, seramik fiberler, mikroporoz inorganik membranlar, monolitik seramikler ya da aşırı gözenekli aerojel malzemeler verilebilir. Sol-jel yöntemi ile SiO_2, TiO_2, VO_2, WO_3, NbO_2, SnO_2 gibi birçok oksit ince film elde edilebilir. Sol-jel yöntemi ile elde edilen ürünler Şekil 2.5'te gösterilmiştir [18], [19].



Şekil 2. 5 Sol-jel yöntemi ile elde edilen son ürünler, Samiey (2014)'ten uyarlanmıştır [20]

Sol-jel yöntemi, hidroliz reaksiyonları ile homojen sol çözeltisi oluşumu ve ardından yoğunlaşma reaksiyonu ile jelleşme sağlanarak sistemde bulunan çözücülerin uçurulması işlemlerini içerir. Şekil 2.5'te görüldüğü gibi bu işlemler sırasında birçok farklı ara ürün ve son ürün elde edilebilir. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen ince filmler yaygın olarak daldırmalı ve döndürmeli kaplama yöntemleri kullanılarak altlık malzeme üzerine kaplanır. Elde edilen jellerin kurutulması ve ısıl işlemiyle ise yoğun seramik veya cam malzemeler elde edilir. Eğer jelin içindeki sıvı faz süper kritik kurutma durumunda ortamdan uzaklaştırılırsa, yüksek poroziteli ve düşük yoğunluklu aerojel elde edilir. Uygun viskoziteli solden seramik fiberler çekilebilmektedir. Ultra ince ve üniform tozlar çökeltme, sprey piroliz yöntemleri ile üretilebilmektedir [6].

Diğer ince film kaplama yöntemlerine kıyasla sol-jel yöntemi aşağıda belirtildiği gibi birçok avantaja sahiptir [7], [8]:

- Basit alet ve teçhizat ile atmosferik koşullarda işlem yapılabilmektedir.

- Düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği için enerji tasarrufu sağlar ve hava kirliliğine neden olmaz.
- Karmaşık geometriye sahip malzemelerin kaplanmasına olanak sağlar ve kaplanan malzemenin her yerinde aynı kalınlık elde edilebilir.
- Farklı metaller içeren başlangıç malzemeleri karıştırılarak homojen ve kontrollü metal katkılandırılmasına imkân vermektedir.
- Yüksek poroziteli ve nanokristalin malzemeler hazırlanmasına olanak sağlar.
- Başlangıç malzemesinin hidroliz ve yoğunlaşma hızı, yaşlandırma ve kurutma koşulları kontrol edilerek mikro yapı kontrol edilebilir.

Bu yöntemin başlıca dezavantajları:

- Sol çözeltisi oluşturmak için kullanılan başlangıç malzemeleri pahalıdır ve işlem sırasında malzeme kaybı fazladır.
- Kimyasallardan gelen karbon ve hidroksiller yapıda kalıntı olarak bulunur.
- Üretim çok aşamalı ve uzun sürelidir.

Sol hazırlama işleminde başlangıç malzemesi olarak genellikle inorganik metal tuzları veya organik metal bileşikler (alkoksitler) kullanılmaktadır. Başlangıç malzemesi olarak metal tuzlarının kullanılması ekonomik olmasına rağmen sol üretimi aşamasında reaksiyonların kontrolü zordur. Metal tuzların genel formülü M_mX_n şeklindedir. Burada M metal, X anyonik grup, m ve n stokiyometrik katsayılardır. Alkoksitlerin genel formülleri ise; $M(OR)_n$ şeklindedir. Bu gösterimde M metali, n metalin değerliğini, OR ise alkoksit grubu temsil etmektedir. Metal alkoksitlerin içerdikleri OR grubundan dolayı reaksiyona girme eğilimleri yüksektir. Sahip oldukları alkil grupları değiştirilerek fiziksel özelliklerde farklılık sağlanır [6], [21].

Sol-jel işlemi birçok adımdan oluşmaktadır. Uygun çözücülerle başlangıç malzemesinin homojen bir çözelti oluşturması bu adımların ilkidir. Sol-jel yönteminde başlangıç malzemesinin çözünmesi için su, alkoller (metanol, etanol, izopropanol) ve alkil halojenürler (etil bromür vb.) kullanılabilmektedir. Alkoller genellikle alkositleri çözmek için kullanılır. Çözücü olarak kullanılacak alkoller alkosit türüne göre seçilir. Sol-jel yönteminde gerçekleşecek hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarını hızlandırmak için katalizör kullanılmaktadır. Katalizörler reaksiyonu hızlandırarak reaksiyona girmeden çıkarlar. Katalizörlerin asit ve baz olmak üzere iki farklı türü vardır. Asit katalizörler

polimerleri zayıf bağlarla bağlarken, baz katalizörler daha kuvvetli bağlarla bağlar. Sol-jel işleminde çözelti oluştuktan sonra hidroliz, yoğunlaşma, polimerizasyon ve jelleşme adımları birbirini takip eder [22].

Solün jele dönüşmesi hidroliz ve yoğunlaşma olmak üzere iki temel reaksiyona dayanmaktadır. Başlangıç malzemesi bir çözücüde çözündükten sonra asidik veya bazik katalizör ilaveli su ile karıştırılarak hidroliz işlemi su ile gerçekleştirilir. Hidroliz reaksiyonunda alkoksit (OR) grupları hidroksit (OH) grupları ile Denklem 2.1 gereğince aşamalı bir şekilde yer değiştirir.

$$M(OR)_4 + H_2O \rightarrow HO - M(OR)_3 + ROH \quad (2.1)$$

Bu reaksiyon su ve katalizör miktarına bağlı olarak tüm OR grupları OH olana kadar devam edebilir. Reaksiyon hızını; çözücü derişimi, su miktarı, katalizör tipi ve sıcaklık belirler. Hidroliz işleminin gerçekleşme oranı birkaç faktöre bağlıdır: M metalinin yük yoğunluğuna, bağ yapmış metal iyonuna ve alkil grubunun büyüklüğüne.

Hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları eş zamanlı olarak gerçekleşir. Yoğunlaşma reaksiyonu Denklem 2.2'de verildiği şekilde gerçekleşir.

$$M(OR)_3 - OH + HO - M(OR)_3 \rightarrow (OR)_3M - O - M(OR)_3 + H_2O \quad (2.2)$$

Hidrolize uğrayan metal alkositler Denklem 2.3 gereğince oksijen köprüsü ile bağlanır.

$$(OR)_3M - OR + HO - M(OR)_3 \rightarrow (OR)_3M - O - M(OR)_3 + ROH \quad (2.3)$$

Bileşenlerden biri hidrolize uğramamış ise Denklem 2.3'te verilen reaksiyon ile reaksiyon ürünleri hidrolize uğramış olur. Reaksiyon ürünleri birleşerek yoğunlaşma reaksiyonu gerçekleşmiş olur. Reaksiyonların devamı ile polimerler meydana gelir ve bu işlem polimerizasyon olarak adlandırılır [18], [23]. Çözeltideki polimerler, yoğunlaşma reaksiyonları sonrasında bağ oluşturarak üç boyutlu büyür ve jel yapısını oluşturur. Jel yapısı son ürün olmadığı için istenilen özelliklerde malzemeyi elde edebilmek için kurutma ve ısıl işlem yapılması gerekmektedir. Kurutma sırasında hacimde meydana gelen küçülme ile çatlak oluşumunu engellemek için yavaş ısıtma rejimi ile çalışılmalıdır. İnce filmlerde ise çatlak oluşumuna mani olmak için film kalınlığı 10 μm'yi geçmemelidir [19].

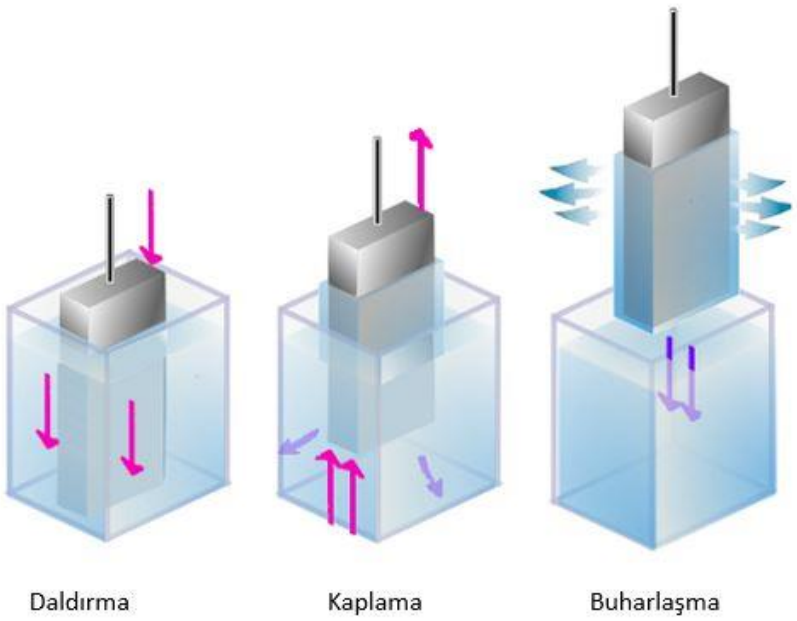
Homojen solün jelleşmeden önce film olarak kaplanması için daldırma yöntemi, döndürme yöntemi, püskürtme yöntemi, akış kaplama ve baskı kaplama yöntemi gibi birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu tezde hazırlanan solün altlık üzerine kaplanması için daldırma yöntemi kullanılmıştır. Daldırma yöntemi, altlığın önceden belirlenmiş sıcaklık ve atmosferik ortamda, belirli bir hızda sol çözeltisi içerisine daldırılıp aynı hızda dışarı çıkartılması olarak tanımlanmaktadır. Daldırma yönteminin başlıca avantajları şu şekilde özetlenebilir:

- Karışık geometrili parçalar kaplanabilmektedir.
- Kaplama kalınlığı kontrol edilebilmektedir.
- Çok katmanlı kaplamalar yapılabilmektedir.
- Ucuz maliyetli bir yöntemdir.
- Aynı anda birçok numune kaplanabilmesine imkân sağlar.
- Kontrollü atmosferde çalışılabilir.
- Katkı miktarı minimum düzeyde tutulabilir.

Daldırma yönteminin başlıca dezavantajları ise:

- Büyük altlıklar için fazla çözelti gerekmesi
- Altlığın tek yüzeyinin kaplanması istenmesi durumunda maskeleme gerektirmesi
- Çok katmanlı sistemlerde altlığın köşelerinde kaplamanın homojen olmaması olarak sayılabilir.

Daldırma yöntemi üç temel aşamadan oluşur. İşleminin aşamaları Şekil 2.6'da gösterilmiştir. Daldırma aşamasında altlık malzeme sabit bir hızla sol çözeltisine daldırılır. Daldırma aşaması bittikten sonra altlık sol çözeltisi içerisinde beklemeden aynı sabit hızla yukarı çekilir ve altlığın sol çözeltisinden çıkan kısmı kaplanmış olur. Buharlaşma aşamasında ise altlığın üzerine kaplanan sol çözeltisi buharlaşarak uçar. Altlığın üzerinde kalan sol çözeltisinin kurutulması ve ısıl işlem ardından film oluşumu gerçekleşir.

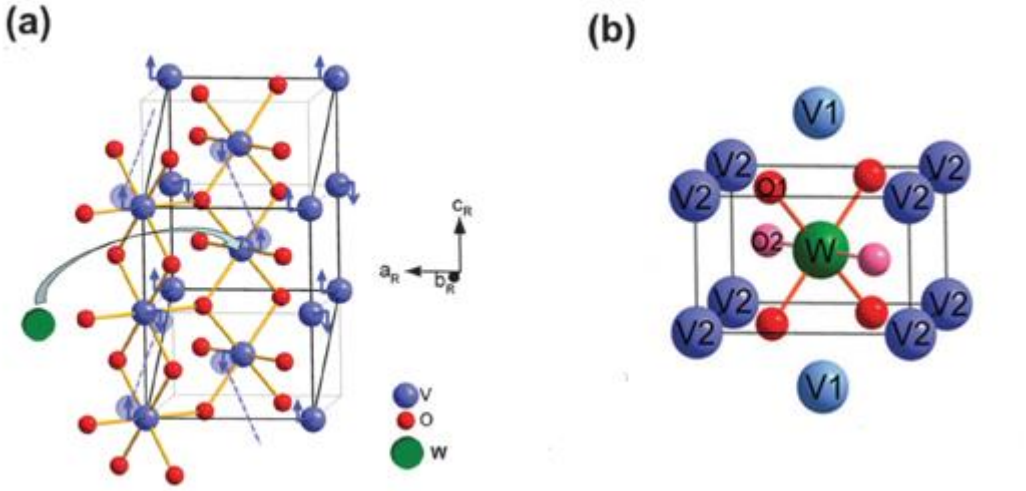


Şekil 2. 6 Daldırma yöntemi ile kaplama işlemi adımları

2.4 Termokromik VO_2 İnce Film Uygulamaları

Modern dış cephe mimari uygulamalarda cam kullanımının her geçen gün artması ile enerji tasarrufu sağlayan camlar üzerine yapılan çalışmalar hız kazanmıştır. Enerji tasarrufu sağlamak amacıyla günümüze kadar cam yüzeyine uygulanan pek çok farklı türde kaplama geliştirilmiştir. Bu anlamda, son yıllarda düşük yayınım değerlerine sahip Low-E camlar ön plana çıkmaktadır. Ancak, farklı iklim koşulları için farklı türde Low-E kaplamaların uygulanması gerekliliği bu kaplamalar için bir dezavantaj oluşturmaktadır. Low-E kaplamaların bu dezavantajlarından ötürü ortam koşullarına otomatik tepki vererek ısı ve ışık kontrolü sağlayan termokromik kaplamalı camlar günümüzde büyük ilgi çekmektedir. Termokromik özellik gösteren VO_2 esaslı ince film kaplamalı camlar henüz ticari bir ürüne dönüşmemiş olmakla birlikte, Raven Window ve Suntuitive gibi markaların organik esaslı termokromik kaplamalı camlar son yıllarda ticarileşmiştir [24],[25]. Henüz ticarileşen bu organik esaslı termokromik kaplamalı camların termokromik dönüşüm sonrası görünür bölge geçirgenliklerini büyük oranda düşürmesi, homojen ve hızlı bir dönüşüm gerçekleştirememesi ve kaplamada kullanılan organik malzemelerin mor ötesi ışınlarla etkileşime girerek zamanla bozulması gibi bir takım dezavantajları bulunmaktadır. Termokromik VO_2 ince film kaplamalı camlar ise homojen ve hızlı bir termokromik dönüşüm gerçekleştirmesi gibi avantajları bulunmaktadır.

Termokromik VO_2 ince film kaplamalı camların ise ticarileşebilmesi adına a) yüksek termokromik dönüşüm sıcaklığı b) kaplama sonrası düşük görünür bölge geçirgenliği c) düşük termokromik dönüşüm verimi d) estetik açıdan tercih edilmeyen renk gibi problemlerinin geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalar hala devam etmektedir. VO_2 esaslı ince filmlerin akıllı pencere sistemlerinde kullanılmaya elverişli olmamasının bir sebebi de termokromik dönüşüm sıcaklığının 68 °C'de olmasıdır. VO_2 ince film kaplamalı camların akıllı pencerelerde kullanılabilmesi için dönüşüm sıcaklığının oda sıcaklığına yakın değerlere (yaklaşık 25 °C) düşürülmesi gerekmektedir. Bu amaçla literatürde yaygın olarak VO_2'nin farklı metal iyonları ile katkılandırılarak dönüşüm sıcaklığının düşürülmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır. VO_2 kristal yapısına küçük oranlarda metal iyonu katkılandırılmasıyla metal iyonları vanadyum atomlarının yerine geçerek VO_2 kristal yapısında iç gerilme oluşturur ve toplam enerjiyi yükselterek dönüşüm sıcaklığını düşürür (Şekil 2.7). Katkı seçiminde metal iyonun elektron taşıma yoğunluğu, büyüklüğü, yükü önemli rol oynar. İyonik yarıçapı V^{+4}'ten büyük olan veya kristal kafeste V^{+5} hataları yaratabilen katkıların dönüşüm sıcaklığını düşürdüğü bilinmektedir [1], [26] . Bu nedenle, literatürde tungsten (W), molibden (Mo) ve niyobyum (Nb) termokromik dönüşüm sıcaklığını düşürmek için en çok tercih edilen metal iyonu katkılarıdır.



Şekil 2. 7 a) Monklinik ve rutil fazlarının kristal yapı ilişkisi. Kalın çizgiler: monoklinik birim hücreyi, ince çizgiler: rutil birim hücresiyi temsil etmektedir. Oklar faz dönüşümü sırasında vanadyum iyonlarının yer değiştirmesini abartılı şekilde göstermektedir. b) rutil yapıda vanadyum iyonun yerini almış tungsten atomu [26]

Literatürde VO_2 esaslı ince film kaplamaların geliştirilmesi konusunda yapılan çalışmaları dört ana gruba toplamak mümkündür. a) dönüşüm sıcaklığının düşürülmesi, b) görünür bölge geçirgenliğinin iyileştirilmesi, c) yüksek termokromik verim ve d) kaplama renginin iyileştirilmesi ile ilgili olan çalışmalar derlenmiştir.

Beteille ve Livage yaptıkları çalışmalarda vanadyum alkoksit başlangıç malzemesi kullanmışlardır. Katkılandırdırma işlemi için Ti, W, Al ve Cr metal tuzları kullanmışlardır. Döndürmeli kaplama yöntemi ile SiO_2, Si, Ge altlıklar üzerine kaplama yapmışlardır. %2 W katkılandırılması ile dönüşüm sıcaklığının 40 °C'nin altına düştüğünü ve %4 W katkılandırılmasıyla kızılötesi bölgedeki geçirgenlik değerlerindeki farkın azaldığını belirtmişlerdir [27].

Pan ve arkadaşları ise yaptıkları çalışmada vanadyum oksiasetilaseton ($VO(acac)_2$) başlangıç malzemesi kullanmış ve termokormik dönüşüm sıcaklığını düşürmek için W ve Cr katlandırmışlardır. Çalışmada, Si altlık üzerine döndürmeli kaplama yöntemi kullanılarak ince filmler elde etmişler ve atomik olarak %1 W katkılandırılmasının dönüşüm sıcaklığını 20 °C düşürdüğünü tespit etmişlerdir [28].

Jiazhen ve arkadaşları yaptıkları çalışmada vanadyum esaslı sol çözeltisi hazırlamak için V_2O_5 tozunu kullanmışlardır. Ayrı ayrı Mo ve W katkılandırması yanı sıra iki katkıyı birlikte katkılandırmıştır. Muskovit (beyaz mika) altlık üzerine daldırmalı kaplama yöntemiyle ince filmleri sentezlemişlerdir. Mo katkılı ve Mo-W katkılı VO_2 ince filmlerin dönüşüm sıcaklığını 36 °C'ye düşürmeyi başarmışlardır [29].

Termokromik dönüşüm sıcaklığının düşürülmesi ile ilgili yapılan başlıca çalışmalar incelendiğinde dönüşüm sıcaklığının tespiti için toz veya ince film numunelerin kullanıldığı görülmektedir. İnce film numuneler için altlık etkisi, numunelerin üretim yöntemleri, film kalınlığı, ısıl işlem sıcaklığı ve süresi gibi birçok faktörün kritik dönüşüm sıcaklığını etkilediği görülmektedir.

Camlara VO_2 ince film kaplama yapılması görünür bölge geçirgenliğini düşürmektedir. Kaplama sonrası görünür bölge geçirgenliğinin iyileştirilmesi için çok katmanlı yansıtmayıcı (anti-reflektif) ince film kaplamalar, gözenekli mikro yapılar ve film kalınlığının düşürülmesi çalışılmaktadır.

Chen ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda vanadyum sol çözeltisi hazırlamak için V_2O_5 başlangıç malzemesi kullanmışlardır. Hazırlanan mavi renkli sol çözeltisine film yapıcı olarak kütlece %6 PVP eklemişler ve fused-silika altlık üzerine döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplama yapmışlardır. SiO_2 ve TiO_2 esaslı iki farklı anti-reflektif sol çözeltisi hazırlayarak döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplama yapmışlardır. Anti-reflektif kaplamalar görünür bölge geçirgenlik değerlerinde artış sağlarken kızılötesi bölgedeki termokromik dönüşüm verimini düşürdüğünü belirtmiştirler [30].

Li ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda vanadyum esaslı sol çözeltisinin hazırlanması için V_2O_5 başlangıç malzemesini benzil alkol ve izopropanolde çözmüşlerdir. Elde edilen transparan organik vanadik sol çözeltisini kuartz altlık üzerine daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplamışlardır. SiO_2 esaslı anti-reflektif sol çözeltisini daldırmalı kaplama yöntemi ile sentezlemiştirler. Görünür bölge geçirgenliğini %14,6 artırmayı başarmışlardır [31].

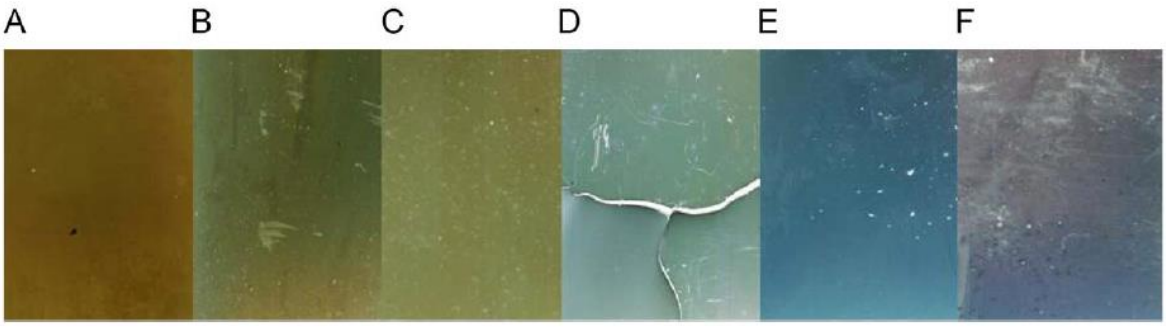
Zhang ve arkadaşları vanadyum sol çözeltisi hazırlamak için vanadyum oksiasetilaseton ($VO(acac)_2$) kullanmışlardır. Kuartz altlık üzerine döndürmeli kaplama ile ince film elde etmiştirler. Yaptıkları deneylerde uyguladıkları ısıl işlem süresini ve sıcaklığını değiştirerek görünür bölgede iyi geçirgenliği olan porlu mikro yapılar elde etmişlerdir [32].

Kang ve arkadaşları $VOCl_6$ sulu sol çözeltisini ağırlıkça %6 PVP katkılandırıp fused-silica altlık üzerine döndürmeli kaplama yapmıştırlar. Görünür bölgedeki geçirgenlik değerlerini iyileştirmek için nano porlu VO_2 ince film üretmek için polivinilpirolidon (PVP) kullanmış ve döndürmeli kaplama yöntemi parametrelerini değiştirerek farklı film kalınlıkları üzerinde çalışmışlardır [33].

VO_2'nin karakteristik özelliği olan sıcaklıkla yakın kızılötesi bölgedeki geçirgenlik değişimi termokromik dönüşüm verimi olarak tanımlanabilmektedir. Yakın kızılötesi bölgedeki geçirgenlik değerlerinin farkının fazla olması yüksek miktarda ısı kontrolü sağlamaktadır. VO_2 ince filmlerin bina cam sistemlerine uygulanması için yapılan optimizasyon çalışmalarının termokromik verime etkisi incelenmektedir. Film kalınlığı ve metal iyonu katkılarıları termokromik dönüşüm verimini etkilemektedir. Film kalınlığının artırılması ile termokromik dönüşüm verimi artarken görünür bölge geçirgenliğinin düşmesine sebep olmaktadır. Dönüşüm sıcaklığının düşürülmesi için

metal iyonu katkılandırılması da termokromik dönüşüm veriminin düşmesine sebep olmaktadır [33].

VO_2 ince filmlerin düşük görünür bölge geçirgenliğinin yanı sıra yeşil-kahverengi karışımı istenmeyen bir renge sahip olması estetik açıdan binaların pencere sistemleri kullanımı için tercih edilmemektedir. Kaplamanın rengi malzemenin optik özelliklerini direk etkilemektedir ve VO_2 kristal kafesine yapılan katkılar ile kaplama renginin değiştirilmesi mümkün olabilmektedir. Saeli ve arkadaşları yaptıkları çalışmada altın (Au) nano parçacıklarının katkılandırılması ile ince filmde göze hoş gelen mavimsi film elde etmiştirler (Şekil 2.8) [34].



Şekil 2. 8 Au-VO_2 nano kompozit filmler. Au/V oranları a) 0 (W-katkılandırılmış) b) 0,09 c) 0,15 d) 0,30 e) 0,36 f) ∞ [34]

VO_2'nin yüksek dönüşüm sıcaklığı, görünür bölge geçirgenliğinin istenilen değerlerde olmaması ve binalarda kullanılan soda kireç camlarına uygulama zorluğu günümüzde ticarileşebilen bir ürünün bulunmasına engel olmuştur. Literatürdeki çalışmalar değerlendirildiğinde vanadyum alkoksit (Vtip), $VO(acac)_2$ ve V_2O_5 başlangıç malzemeleriyle elde edilen farklı formülasyonlara sahip sol çözeltileri üzerine çalışmaların halen devam ettiği görülmektedir. Dönüşüm sıcaklığının oda sıcaklığına yakın değerlere düşürülmesi ve görünür bölge geçirgenliğinin iyileştirilmesi üzerine yoğun olarak çalışılmaktadır. Bu çalışmaların yanı sıra atlık malzeme etkisi, ısıl işlem koşulları, film kalınlığı ve kaplama parametreleri üzerine yapılan çalışmalar devam etmektedir.

BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

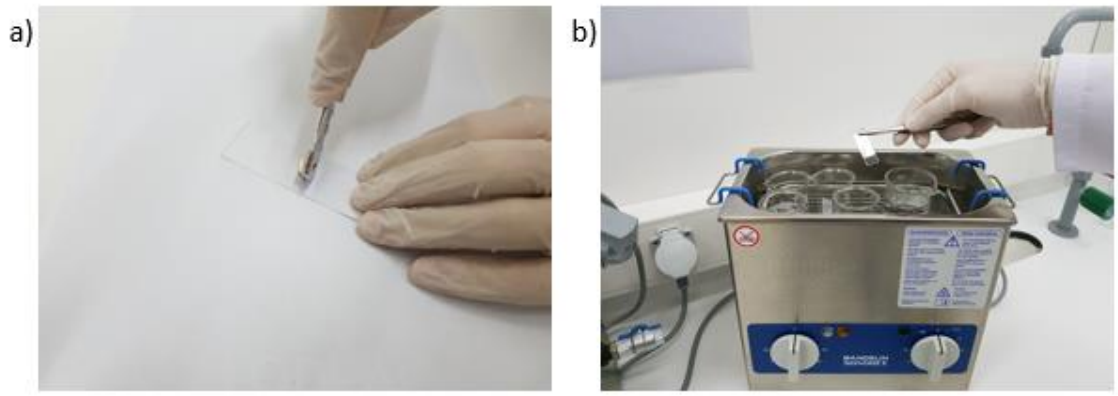
Bu tez çalışmasında, farklı vanadyum oksit esaslı başlangıç malzemeleri kullanılarak sol çözeltileri hazırlanmıştır. Bu amaçla, vanadyum triisopropoksit (Vtip) ve vanadyum oksiasetilaseton ($VO(acac)_2$) başlangıç malzemeleri kullanılmış ve hazırlanan sol çözeltileri W ile katkılandırılarak elde edilen ince film kaplamalı camların termokromik özellikleri incelenmiştir. VO_2 kaplama öncesi altlık olarak kullanılan soda kireç camlarına, ince film kaplamaya sodyum atağının önlemesi amacıyla SiO_2 kaplama yapılmıştır. Daha sonra, katkısız ve farklı oranlarda katkılı olarak hazırlanan VO_2 sol çözeltileri daldırarak kaplama yöntemi ile altlık malzeme yüzeylerine kaplandıktan sonra ısıl işlem uygulanmıştır. Vtip başlangıç malzemesi ile üretilen ince filmlerin düşük görünür bölge geçirgenliklerinin geliştirilmesi amacıyla ayrıca anti-reflektif SiO_2 kaplama yapılmıştır. Isıl işlem sonrası elde edilen VO_2 esaslı ince film kaplamalı camların dönüşüm sıcaklığının altında (25 °C) ve üzerindeki (100 °C) sıcaklıklarda dalga boyuna bağlı geçirgenlikleri tespit edilmiştir. Elde edilen sol çözeltileri kurutma işleminden sonra toz haline getirilerek, katkısız ve farklı oranlarda katkılı VO_2 sol çözeltilerinin ısıl karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve termokromik dönüşüm sıcaklıkları belirlenmiştir. Hazırlanan ince film ve toz numunelerin faz ve mikroyapı karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

3.1 Altlıkların Hazırlanması

İnce film kaplamalarda altlık türü film oluşumu için önemli bir parametredir. Seçilen altlık malzemesi homojen film kaplaması için temiz ve pürüzsüz bir yüzeye sahip olmalı

ve aynı zamanda uygulanacak ısıl işlem sıcaklığına dayanıklı olmalıdır. Soda kireç camlarının altlık olarak kullanılması, dış cephe uygulamalarında yaygın olarak kullanılan ticari camlar üzerine VO_2 ince film kaplamaların uygulanabilirliğinin araştırılması açısından önemlidir.

Bu tez çalışmasında altlık olarak 25 mm x 75 mm x 1 mm boyutlarında Corning 2947 soda kireç camları kullanılmıştır. Camlar, temizleme işleminden önce 12,5 mm boy x 37,5 mm en boyutlarında 4 eşit parça olacak şekilde kesilmiştir. Kaplama öncesi filmin altlık üzerine iyi tutunması ve homojen kaplama eldesi için altlığın kirliliklerinin uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla, altlıklar ultrasonik banyoda sırasıyla aseton, etanol, metanol ve saf su içerisinde 10'ar dakika bekletilmiştir. Ultrasonik banyodaki temizleme işleminin ardından altlıklar hava akışı olmayan bir ortamda kurumaya bırakılmıştır. Kurutma işlemin ardından camlar kaplama işlemi için hazır hale getirilmiştir. Şekil 3.1'de cam kesme ve temizleme işlemleri gösterilmiştir.



Şekil 3. 1 a) Cam kesme işlemi, b) Ultrasonik banyoda cam temizleme

3.2 Sol Çözeltilerinin Hazırlanması

İnce filmlerin sentezi, sol çözeltilerinin hazırlanması, kaplama ve ısıl işlem olmak üzere 3 temel aşamadan oluşmaktadır. Bu tez çalışmasında hazırlanan sol çözelti bileşimleri numune adlandırmalarıyla birlikte Çizelge 3.1'de verilmiştir.

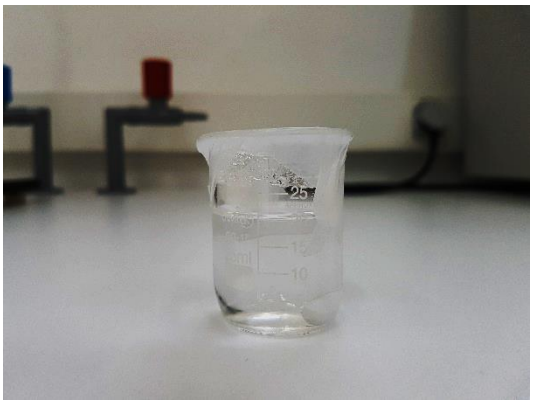
Çizelge 3. 1 Sol çözelti bileşimleri ve numunelerin isimlendirilmesi

Sol Çözeltisi Adı	W Katkılandırma Oranı (%mol)	Numune Adı
Vtip-W	0	Vtip
	0,5	Vtip-0,5W
	1	Vtip-1W
	3	Vtip-3W
	5	Vtip-5W
$VO(acac)_2$-W	0	$VO(acac)_2$
	0,5	$VO(acac)_2$-0,5W
	1	$VO(acac)_2$-1W
	3	$VO(acac)_2$-3W
	5	$VO(acac)_2$-5W

3.2.1 SiO_2 Sol Çözeltisi Hazırlanması

VO_2(M) fazının elde edilmesi için uygulanacak ısıl işlem sırasında altlık olarak kullanılan soda kireç camından sodyum atağı gerçekleşerek NaV_60_{15}, NaV_3O_8, $Na_xV_2O_5$ gibi farklı fazların oluşarak kaplamayı bozduğu literatürde belirtilmiştir [35]. Bu nedenle, ısıl işlem sırasında meydana gelebilecek sodyum atağını engellemek için ilk olarak altlıklara SiO_2 ince film kaplama yapılmıştır.

Ara katman olarak uygulanan SiO_2 esaslı sol çözeltisinin hazırlanması için başlangıç malzemesi olarak tetraetilortosilikat ($Si(OC_2H_5)_4$, TEOS, %99,9 safiyette, Alfa Aesar), etanol, saf su ve hidroklorik asit (HCl) kullanılmıştır. Bu amaçla, TEOS, etanol, su ve HCl sırası ile molce 1 : 4 : 4 : 0,3 olacak şekilde, önce TEOS ve etanol 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılmış daha sonra su ve HCl asit ilave edilerek 90 dakika daha karıştırma işlemine devam edilmiştir. Hazırlanan sol çözeltisi, beherin ağzı hava geçirmeyecek şekilde parafilm ile kapatılarak oda sıcaklığında 2 gün yaşlandırılmıştır. Şekil 3.2'de hazırlanan SiO_2 sol çözeltisi gösterilmiştir



Şekil 3. 2 SiO_2 sol çözeltisi

3.2.2 VO_2 Esaslı Sol Çözeltisi Hazırlanması

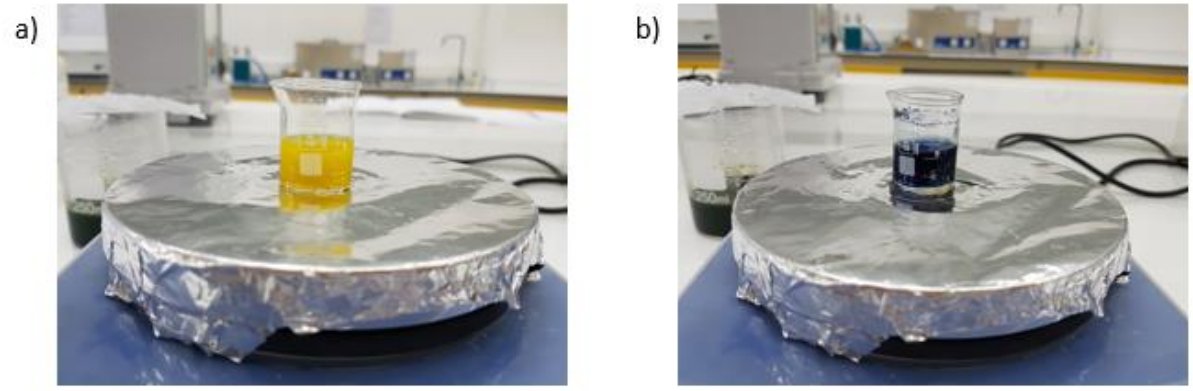
VO_2 esaslı sol çözeltilerin hazırlanması için Vtip ve $VO(acac)_2$ olmak üzere iki farklı başlangıç malzemesi kullanılmıştır. +5 değerlikli vanadyum içeren Vtip (%96 safiyette, Alfa Aesar) başlangıç malzemesi kullanılarak sol çözeltilerin eldesi için çözücü olarak izopropanol ve katalizör olarak nitrik asit kullanılmıştır. +4 değerlikli vanadyum atomuna sahip $VO(acac)_2$ (%98,3 safiyette, Alfa Aesar) kullanılarak sol çözeltilerin elde edilmesi için çözücü olarak metanol kullanılmıştır. Vtip ve $VO(acac)_2$ sol çözeltilerine W katkılandırma işlemi için başlangıç malzemesi olarak WCl_6 (%99,9 safiyette, Sigma Aldrich) kullanılmıştır.

Katkısız Vtip sol çözeltisinin hazırlanması için 1 ml Vtip ile 30 ml izopropanol manyetik karıştırıcıda karıştırılırken katalizör olarak 0,01 ml nitrik asit ilave edilmiş ve 2 saat karıştırma işlemi gerçekleştirildikten sonra çözelti kaplama işlemi içi hazır hale gelmiştir (Şekil 3.3).

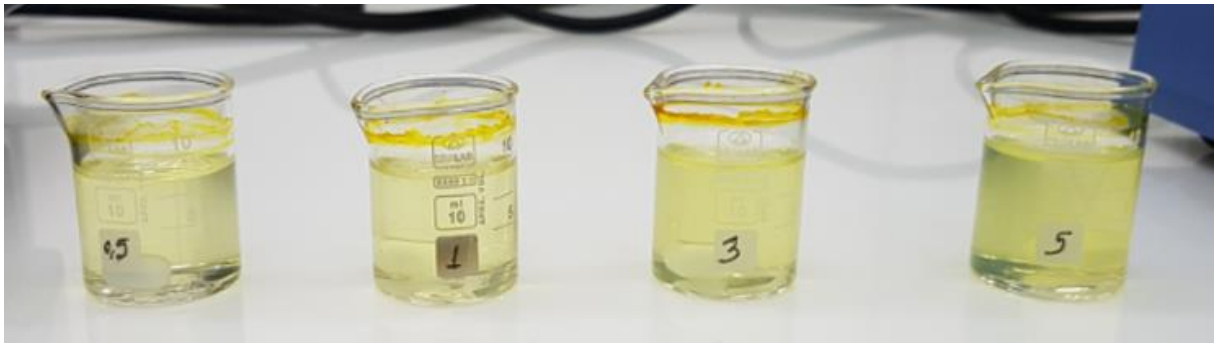


Şekil 3. 3 Vtip sol çözeltisi

Katkılı Vtip sol çözeltilerinin hazırlanması için 0,086 gram WCl_6 tozu 5 ml izopropanol içerisinde çözüldükten sonra sarı renkten mavi renge dönene kadar 30 dakika boyunca karıştırılmaya devam edilmiştir. Şekil 3.4'te WCl_6 sol çözeltisinin karıştırma sırasında sarıdan maviye renk değişimi verilmiştir. Mavi renkli WCl_6 sol çözeltisi molce 0,5, 1, 3 ve 5 olacak şekilde Vtip sol çözeltisine eklenerek 30 dakika daha karıştırılmaya devam edilmiş ve kaplama işlemi için hazır hale getirilmiştir. Karıştırma işleminin ardından farklı oranlarda W katkılandırılmış Vtip sol çözeltileri Şekil 3.5'te gösterildiği gibi kaplama işlemi için hazır hale gelmiştir.



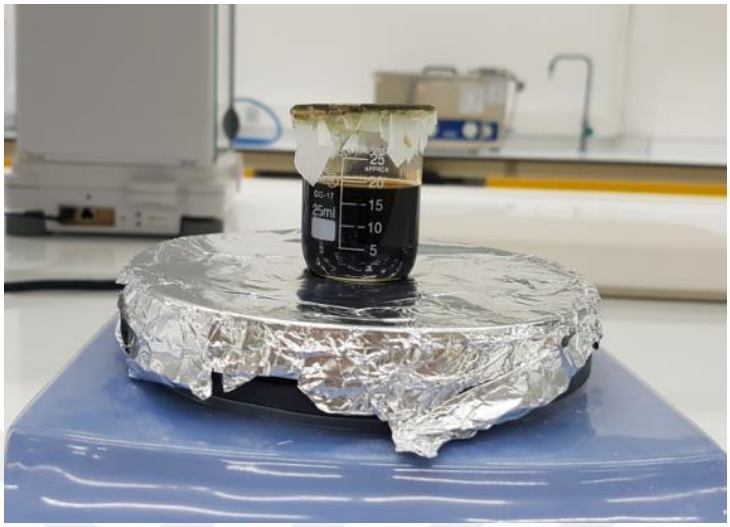
Şekil 3. 4 a) Çözeltiye alınan WCl_6 tozu b) 30 dk karıştırma sonrası WCl_6 sol çözeltisi



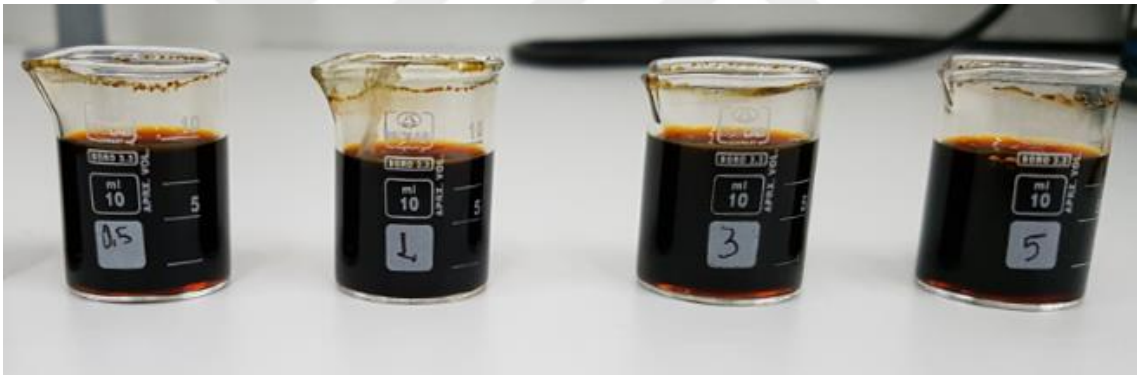
Şekil 3. 5 Farklı oranlarda W katkılı Vtip sol çözeltileri

Katkısız $VO(acac)_2$ sol çözeltisinin hazırlanması için 0,6625 gram $VO(acac)_2$ tozu 25 ml metanol içerisinde sol çözeltisi hacmi 20 ml olana kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya bırakılmıştır. Daha sonra, 20 ml hacmindeki sol çözeltisi, beherin ağızı hava geçirmeyecek şekilde parafilm ile kapatılarak 18 saat daha karıştırılmaya bırakılmıştır. Ardından sol çözeltisi bir hafta oda koşullarında yaşlandırıldıktan sonra kaplanmak üzere hazır hale getirilmiştir (Şekil 3.6). Katkılı $VO(acac)_2$ sol çözeltilerinin hazırlanması için molce 0,5, 1, 3 ve 5 olacak şekilde WCl_6 tozu tartılarak $VO(acac)_2$ tozu

ile metanol içerisinde hacmi 12,5 ml den 10 ml'ye düşene kadar karıştırılmıştır (Şekil 3.7). W katkılı hazırlanan sol çözeltilerine katkısız sol çözeltisinin hazırlanmasındaki benzer adımlar tekrarlanmıştır.



Şekil 3. 6 $VO(acac)_2$ sol çözeltisi



Şekil 3. 7 Farklı oranlarda W katkılı $VO(acac)_2$ sol çözeltileri

3.2.3 Anti-reflektif SiO_2 Sol Çözeltisinin Hazırlanması

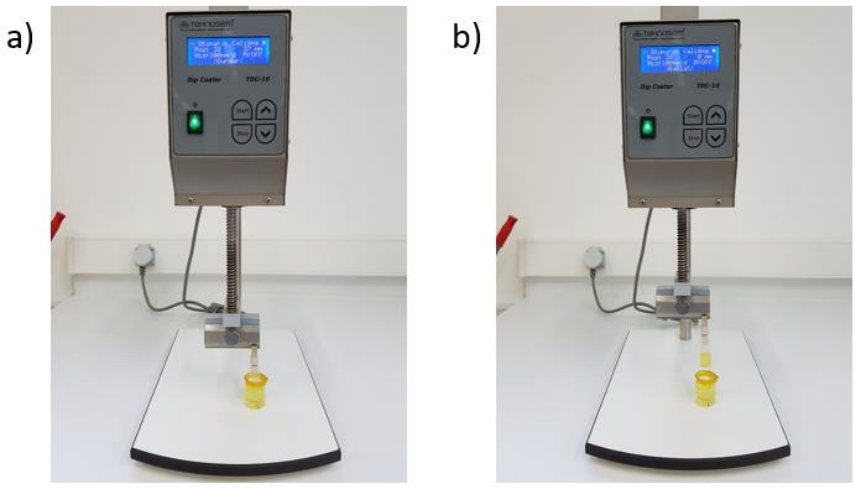
Anti-reflektif (AR) kaplama için kullanılan SiO_2 esaslı sol çözeltisinin hazırlanması amacıyla ise için başlangıç malzemesi olarak tetraetilortosilikat, etanol, su ve amonyak (NH_3) kullanılmıştır. Anti-reflektif sol hazırlanması. 0,745 ml TEOS ile 11,037 ml etanol 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karıştırılan sol çözeltisine 0,58 ml su ve 0,002 ml amonyak ilave edilerek 90 dakika daha karıştırılmaya devam edilmiştir. Beherin ağzı parafilm ile kapatılarak yaşlandırılmaya bırakılmıştır.

3.3 Sol Çözeltilerinin Daldırmalı Kaplama Yöntemi ile Kaplanması

Hazırlanan sol çözeltileri cam altlık yüzeylerine tek yönlü olarak kaplanmıştır. Bu amaçla, temizlenen soda-kireç cam altlıkların tek yüzeyi bant ile kapatılarak daldırmalı kaplama için hazırlanmıştır. Kaplama işlemi için Teknosem marka TDC-10 model daldırmalı kaplama cihazı kullanılmıştır. Tüm sol çözeltileri homojen film oluşumu için 100 mm/dk kaplama hızında kaplanmıştır. SiO_2 ara katman filmler tek ve çift katman olarak uygulanmıştır. Çift katmanlı SiO_2 ara katman ince filmlerin homojen olmadığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle, tez çalışmasında sodyum atağını önlemek için uygulanan SiO_2 sol çözeltisi cam altlık yüzeyine tek katman olarak kaplanmıştır.

Vanadyum oksit esaslı ince filmler ise 1, 2 ve 4 katman olarak cam yüzeyine kaplanmıştır. Çalışmalara, dönüşüm sıcaklığının altında ve üstündeki sıcaklıklarda 1100 nm'deki geçirgenlik farkının gözlemlenebilmesi için 4 katmanlı kaplamalar üzerinden devam edilmesine karar verilmiştir. Tüm vanadyum oksit esaslı ince film kaplamalar SiO_2 ara katmanlı altlıklar üzerine uygulanmıştır. Her katman kaplamadan sonra 80 °C sıcaklıktaki etüvde 10 dakika kurutma işlemi yapıldıktan sonra diğer katmanların kaplama işlemi tekrar edilmiştir.

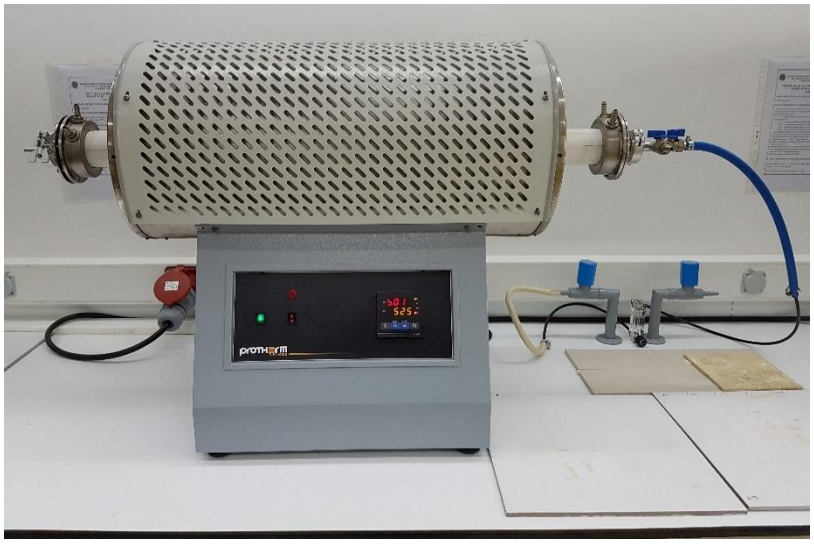
Anti-refelektif SiO_2 kaplama işlemi 40 mm/dk kaplama hızında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. 8 a) Daldırma, b) Kaplama ve buharlaşma

3.4 Isıl İşlem

SiO_2 ara katman ince filmlerin ısıl işlemi Nabertherm marka B180 model kül fırınında 500 °C de 1 saat olarak uygulanmıştır. Kaplama işleminden sonra arta kalan sol çözeltileri 80 °C'deki etüvde kurutularak toz haline getirilmiştir. İnce film ve toz numunelere VO_2 fazının eldesi için ısıl işlem uygulanmıştır. İnce film ve toz numunelerin ısıl işlemi Protherm marka PTF 12/50/600 model tüp fırında gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.9'da görülen tüp fırın kullanılarak kontrollü atmosferde ısıl işlemler gerçekleştirilmiştir. Vtip başlangıç malzemesi ile elde edilen numunelere Ar/H_2 (%5 hacimce) (Linde marka, Varigon5) atmosferi altında 525 °C de 2,5 saat ısıl işlem uygulanmıştır. Isıl işlem sırasında gaz akış hızı debi ölçer ile 1 L/dk olarak ayarlanmıştır. Başlangıç malzemesi içerisindeki vanadyum atomunun +5 değerlikli olmasından dolayı VO_2 fazının elde edilebilmesi için redüktif atmosfer kullanılmıştır. $VO(acac)_2$ başlangıç malzemesi kullanılarak üretilen numunelere N_2 (Linde marka %99,99 yüksek saflıkta) atmosferinde, 10 °C/dk ısıtma hızıyla 550 °C sıcaklığa ısıtılmış fırında 30 dakika ısıl işlem uygulanmış, ardından numuneler fırın içerisinde bekletilerek kontrollü olarak oda sıcaklığına soğutulmuştur. Isıl işlem sırasında gaz akışı debi ölçer ile 0,3-0,4 L/dk olarak ayarlanmıştır. $VO(acac)_2$ başlangıç malzemesinde vanadyum atomunun +4 değerlikli olmasından dolayı oksidasyonunu önlemek amacıyla inert amosferde ısıl işlem yapılmıştır. Anti-reflektif SiO_2 kaplamanın ısıl işlemi için VO_2'nin V_2O_5 fazına oksitlenmemesi için 110 °C'de 3 saat ısıl işleme tabi tutulumuştur.



Şekil 3. 9 Tüp fırın ısıl işlem düzeneği

3.5 Numunelerin Karakterizasyonu

3.5.1 İnce Film Numunelerin Kalınlık Ölçümleri

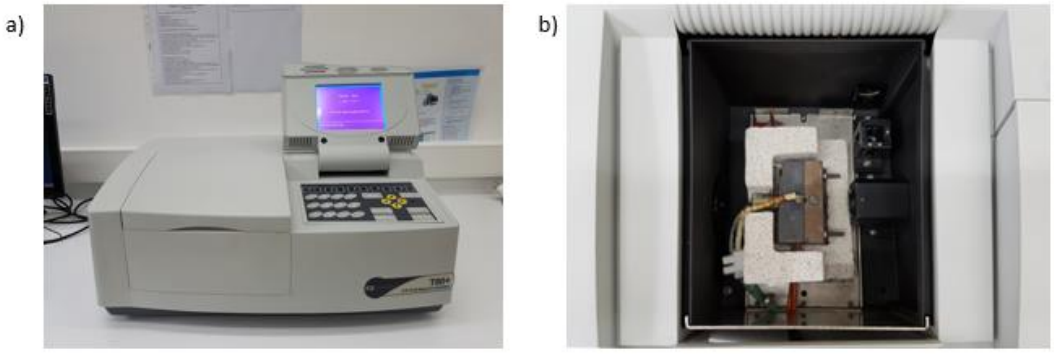
Kaplama sonrası elde edilen ince filmlerin kalınlıklarını belirlemek amacıyla elipsometrik yöntem kullanılmıştır. Bu amaçla, 250-2300 nm dalga boyları arasında ölçüm yapabilen T&T marka TT-90 model elipsometre cihazı kullanılmıştır. Ayrıca, ince film numunelerin kesit yüzeyleri SEM ile de incelenerek elde edilen ince filmlerin kalınlıkları belirlenmiştir.

3.5.2 Numunelerin Isıl Karakterizasyonu

Hazırlanan sol çözeltilerinin termokromik dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi amacıyla diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) tekniği kullanılmıştır. Bu amaçla, toz hale getirilen sol çözeltilerinden alınan 25±1 mg'lık numuneler alüminyum potalar içerisinde Netzsch 204 F1 marka DSC cihazında 100 ml/dk hızındaki Argon atmosferi altında 10 °C/dk ısıtma hızıyla 150 °C'ye kadar ısıtılarak ısıl analizlere tabi tutulmuştur.

3.5.3 Numunelerin Optik Karakterizasyonu

VO_2 esaslı ince film kaplamalı camların termokromik davranışlarının tespit edilmesi için, ayarlanabilir spektral bant genişliğine sahip PG Instruments marka T80+ model UV-Vis spektrofotometre kullanılmıştır. Numunelerin geçirgenlik değerleri 360-1100 nm dalga boyu aralığında 25 °C ve 100 °C'de ölçülmüştür. 100 °C'deki geçirgenlik ölçümleri spektrofotometereye uyumlu el yapımı dahili ısıtma ünitesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.10).



Şekil 3. 10 a) UV-Vis spektrofotometre, b) Dahili ısıtma ünitesi

3.5.4 Numunelerin Faz ve Mikroyapı Karakterizasyonu

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

İnce film XRD çalışmaları, Philips/PANanalytical X'pert PRO ince film ataçmanlı XRD cihazı ile Cu-Kα radyasyonu kullanılarak 45 kV ve 40 mA ayarlarında, 2θ=10°-80° aralığında 0,02° adım aralığı ile grazing açısı 1° olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Toz numunelerin XRD çalışmaları ise Cu-Kα radyasyonu kullanılarak 45 kV ve 40 mA ayarlarında, 2θ=10°-80° aralığında, 0,02° adım aralığı ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan XRD analizleri sonucu elde edilen kristal fazlara ait pik pozisyonları ve şiddetleri ICDD (The International Centre for Diffraction Data) veri dosyaları ile karşılaştırılarak faz analizleri gerçekleştirilmiştir.

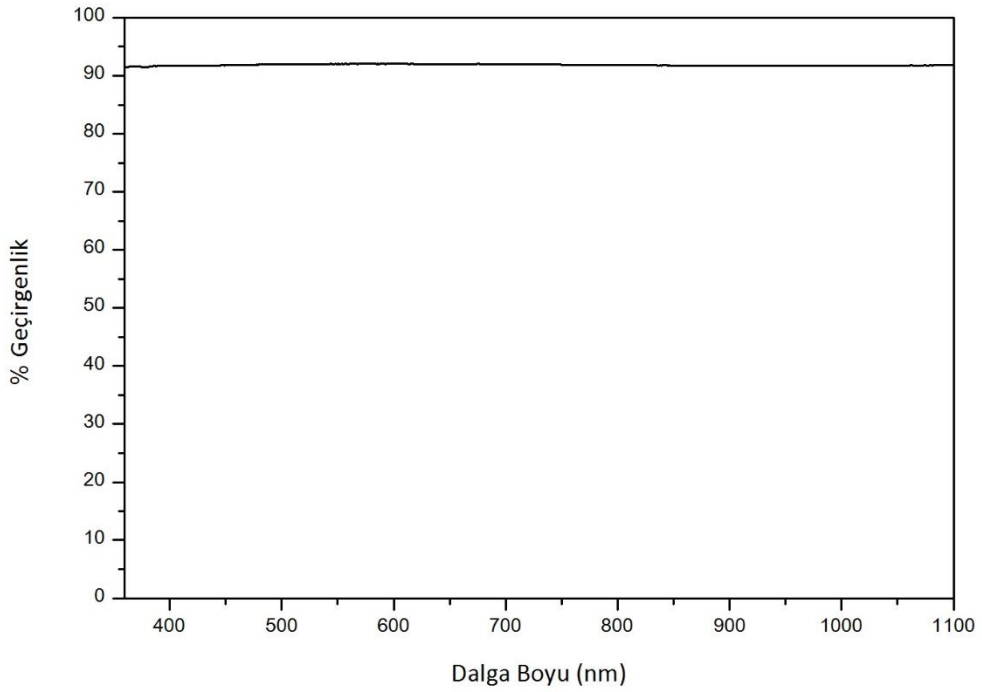
Mikroyapı incelemeleri Zeiss marka EVO® LS 10 model taramalı elektron mikroskobuyla 5 kV'de gerçekleştirilmiştir. X-ışınları spektrometresi (EDS) analizi ise EDAX Element SDD cihazı kullanılarak 5 kV'de gerçekleştirilmiştir. Mikroyapı incelemeleri ve EDS analizleri öncesinde ince filmler Au kaplanarak iletken hale getirilmiştir.

BÖLÜM 4

DENEYSEL SONUÇLAR

4.1 Altlık Malzemenin Optik Özellikleri

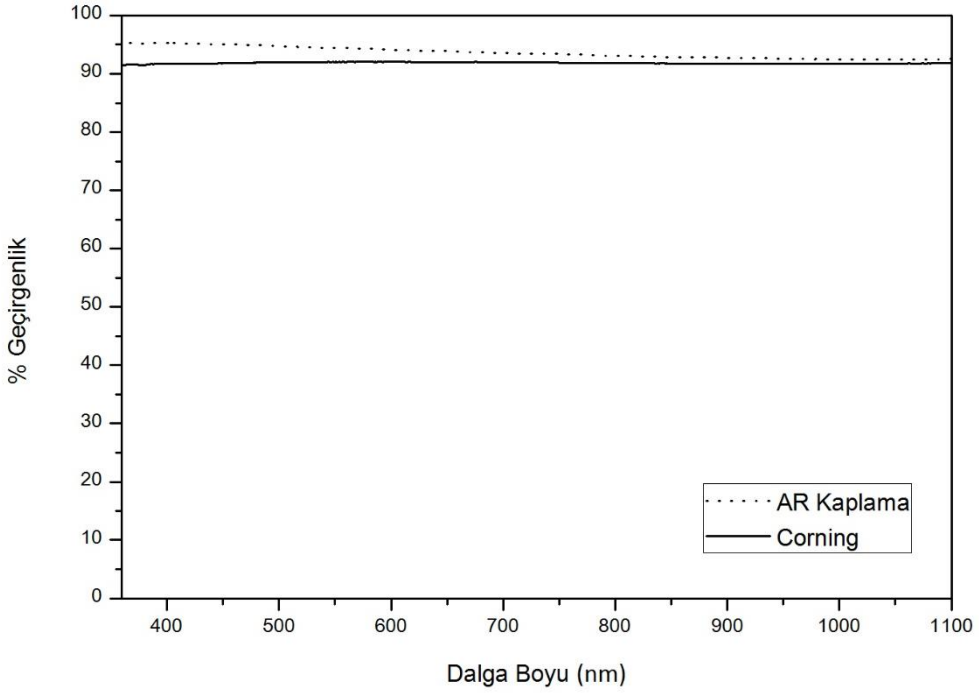
İnce film kaplama işlemlerinde altlık malzemesi olarak kullanılan Corning 2947 soda kireç camına ait dalga boyuna bağlı geçirgenlik grafiği Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4. 1 Corning 2947 soda kireç camının dalga boyuna bağlı geçirgenlik sonucu

Şekil 4.1'de 360-1100 nm arasında geçirgenlik değerleri yaklaşık %92 olarak tespit edilmiştir. Altlık malzeme olarak kullanılan camların ince film kaplama için uygun geçirgenlik değerlerine sahip olduğu görülmüştür.

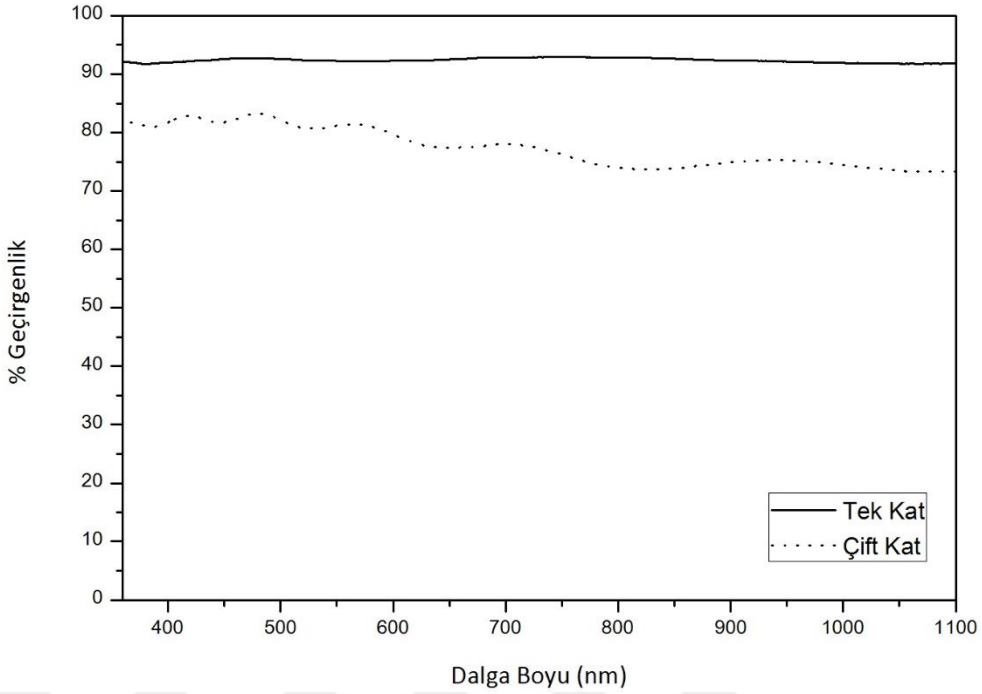
Corning cam üzerine SiO_2 esaslı anti-reflektif (AR) kaplama yapılması ile dalga boyuna bağlı geçirgenlik sonucu Şekil 4.2'de verilmiştir. VO_2 esaslı kaplama yapılmasından önce Corning cam üzerine anti-reflektif (AR) kaplama yapılması ile geçirgenlik değerlerindeki değişim incelenmiştir. Yapılan kaplama sonucunda 400-700 nm arasında görünür bölge geçirgenliğinin arttığı tespit edilmiştir. 550 nm'de geçirgenlik değerinin yaklaşık %3 arttığı saptanmıştır.



Şekil 4. 2 SiO_2 esaslı anti-reflektif kaplamanın dalga boyuna bağlı geçirgenlik sonucu

4.1 SiO_2 İnce Film Kaplanan Numuneler

Cam altlıklardan ısıl işlem sırasında VO_2 ince film kaplamaya sodyum atağının önlenmesi için altlık malzeme üzerine SiO_2 ince film kaplanmıştır. Kaplama hızının belirlenmesi için yapılan çalışmalarda 100 mm/dk hızla kaplanan numunelerde geçirgenlik değerlerinde herhangi bir azalma olmadan homojen kaplamalar elde edilmiştir. Literatürden bilindiği gibi artan kaplama hızı ile film kalınlığı artmakta ve geçirgenlik değerleri azalmaktadır [36]. 100 mm/dk daldırma hızında tek ve çift katman olacak şekilde SiO_2 ince film kaplama yapılmıştır. Şekil 4.3'te, SiO_2 kaplamalı camların UV-Vis spektrofotometrede elde edilen geçirgenlik değişimleri verilmiştir.



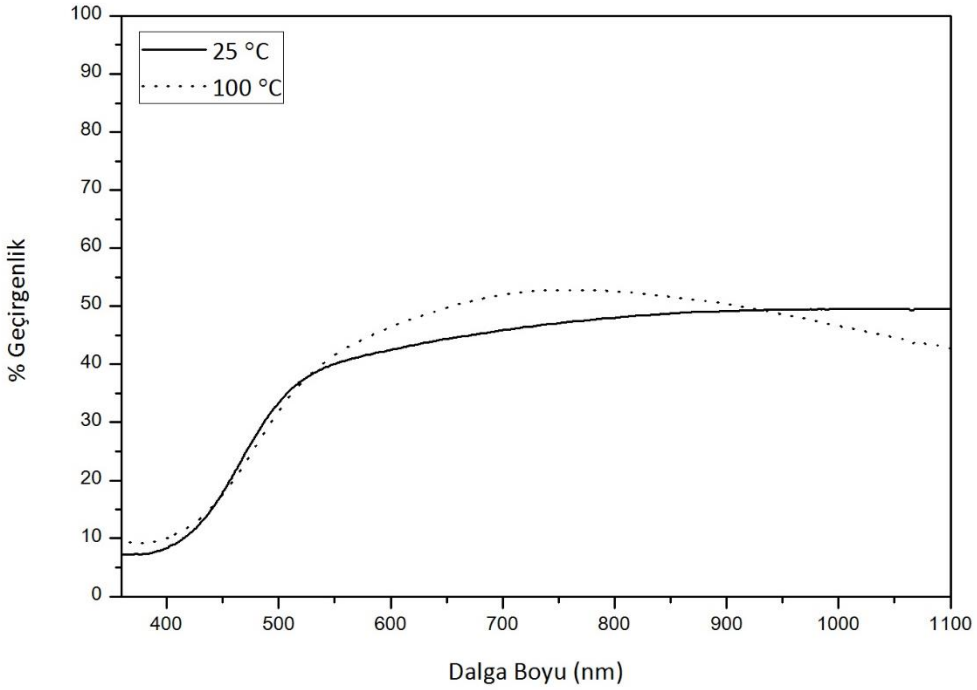
Şekil 4. 3 Tek ve çift katman SiO_2 kaplı cam numunelerin geçirgenlik davranışları

Şekil 4.3'ten çift katmanlı SiO_2 kaplamanın altlığın geçirgenlik değerlerini düşürdüğü görülürken, tek katmanlı SiO_2 kaplamanın geçirgenlik değerlerini önemli şekilde etkilemediği anlaşılmaktadır. Buna göre, çift katmanlı SiO_2 kaplanan numunelerde homojen kaplama elde edilemediği belirlenmiştir. Bu nedenle, tez çalışmasında SiO_2 kaplama işlemleri 100 mm/dk daldırma hızında tek katman olarak gerçekleştirilmiştir.

Elipsometre ile yapılan ölçüm sonrası SiO_2 ince filmin kaplama kalınlığı yaklaşık 70 nm olarak tespit edilmiştir.

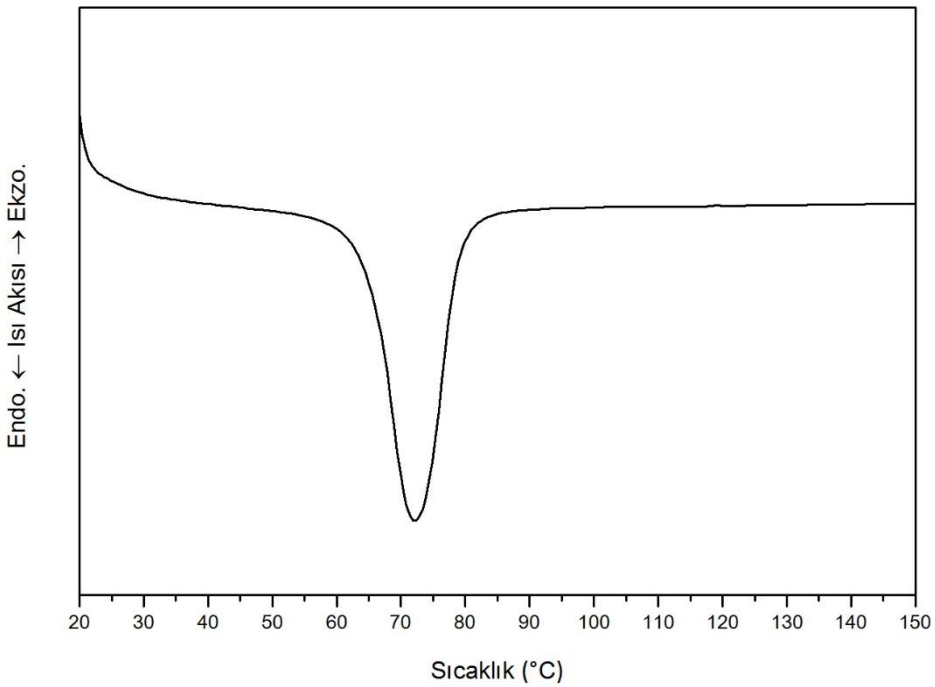
4.2 Vtip Numunesi

Vtip ince film numunesinin ısıl işlem sonrası 25 °C'de ve 100 °C'deki UV-Vis geçirgenlik sonuçları Şekil 4.4'te verilmiştir. Sıcaklığın 25 °C'den 100 °C'ye çıkarılması ile numunenin yakın kızılötesi bölgede (950-1100 nm arasında) geçirgenlik değerlerinde belirgin bir azalmanın olduğu gözlemlenmiştir. 1100 nm'de dönüşüm sıcaklığının üzerindeki sıcaklıkta geçirgenlik değerlerinde %6,8 azalma tespit edilmiştir. Görünür bölge geçirgenlik değerleri 550 nm'de incelenmiş olup 25 °C ve 100 °C'de sırasıyla %40,1 ve %41,6'dır. Artan sıcaklık ile 550 nm'deki geçirgenlik değeri %1,5 oranında artmıştır. Genel olarak artan sıcaklıkla birlikte görünür bölge geçirgenlik değerlerinde artış saptanmıştır.



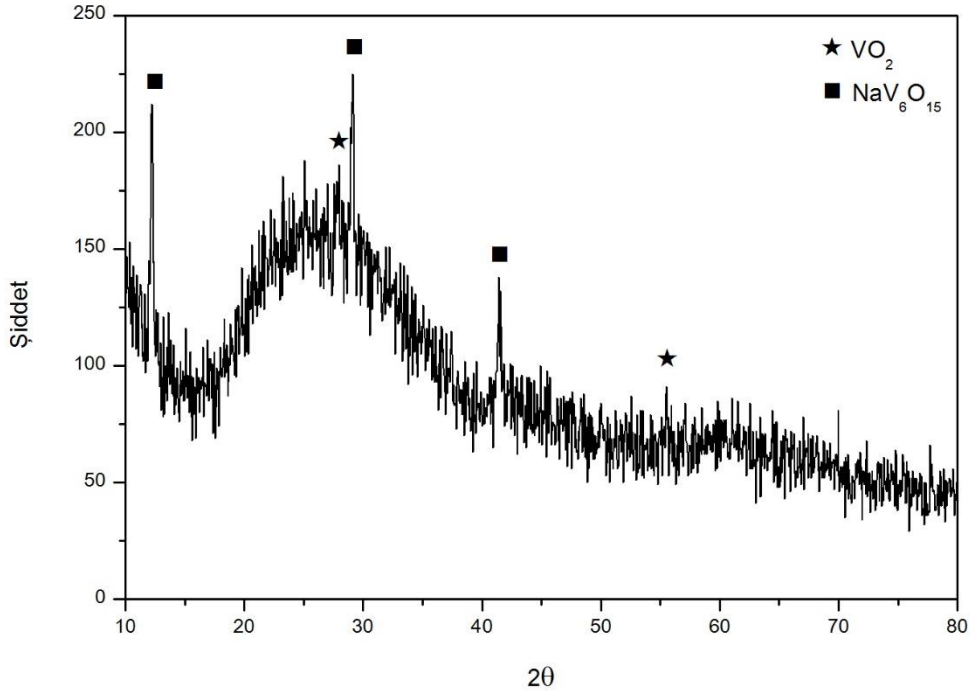
Şekil 4. 4 Vtip numunesinin 25 °C ve 100 °C'de geçirgenlik sonucu

Vtip toz numunesinin ısıl işlem sonrası termokromik dönüşüm sıcaklığının tespit edilmesi için yapılan DSC analiz sonucu Şekil 4.5'te verilmiştir. DSC analizi sonucunda termokromik dönüşümü temsil eden endotermik bir reaksiyon gözlenmiştir. Tespit edilen endotermik reaksiyonun onset sıcaklığı 65°C, pik sıcaklığı ise 72 °C olarak belirlenmiştir.



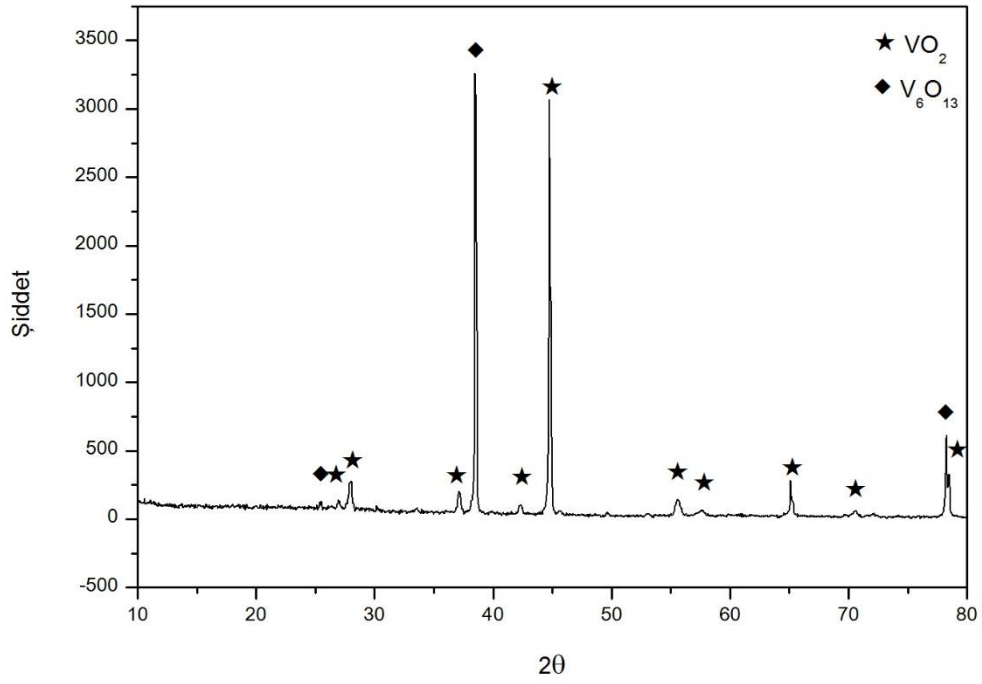
Şekil 4. 5 Vtip toz numunesinin DSC sonucu

Isıl işlem uygulanmış Vtip ince film numunesinin XRD analiz sonucu Şekil 4.6'da verilmiştir. Elde edilen XRD sonucuna göre numunede 2θ = 12°, 28°, 29°, 41° ve 55°'lerde beş adet pik gözlemlenmiştir. 28° ve 55°'deki piklerin VO_2 (M) fazına ait olduğu (ICDD kart no: 03-065-2358) saptanmıştır. 12°, 29° ve 41°'deki piklerin ise NaV_6O_{15} fazına (ICDD kart no: 00-024-1155) ait olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4. 6 Vtip ince film numunesinin XRD sonucu

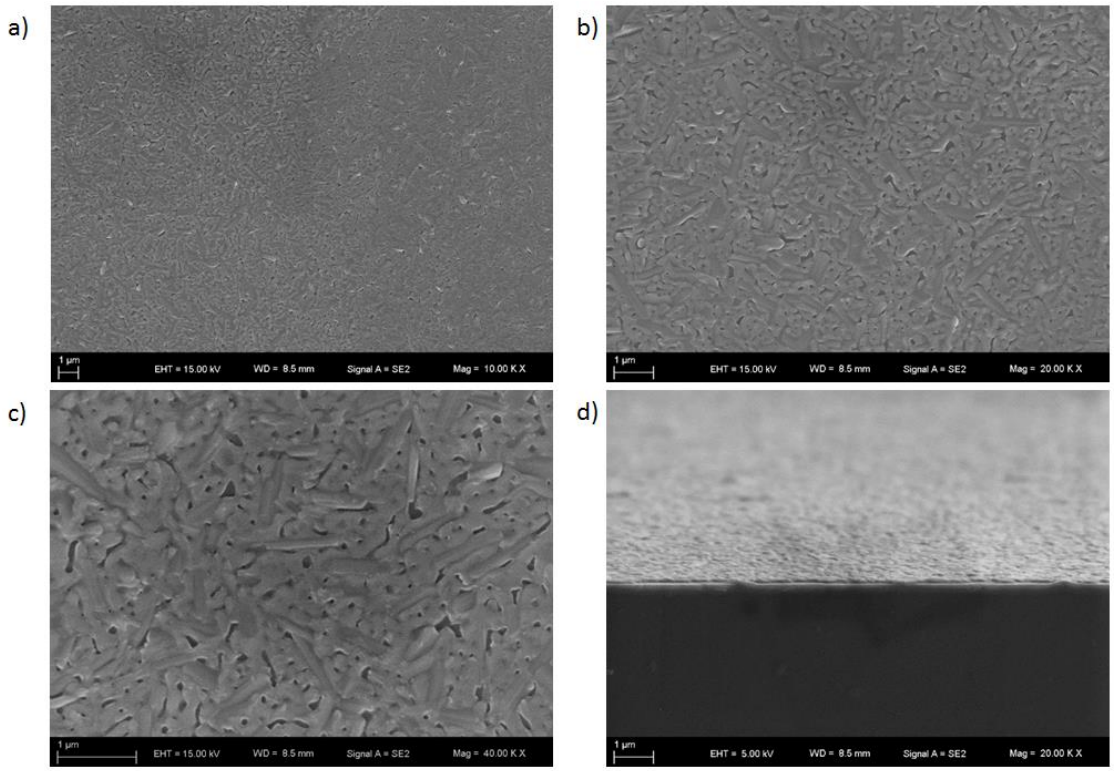
Vtip toz numunesine ait XRD sonucu Şekil 4.7'de verilmiştir. XRD sonucuna göre 2θ = 27°, 28°, 37°, 42°, 44°, 55°, 57°, 65°, 72° ve 78,5°'lerdeki piklerin VO_2 (M) fazına ait olduğu (ICDD kart no: 03-065-2358) tespit edilmiştir. 25, 38 ve 78,2°'deki piklerin ise V_6O_{13} fazına ait olduğu (ICDD kart no: 01-089-0100) saptanmıştır.



Şekil 4. 7 Vtip toz numunesinin XRD sonucu

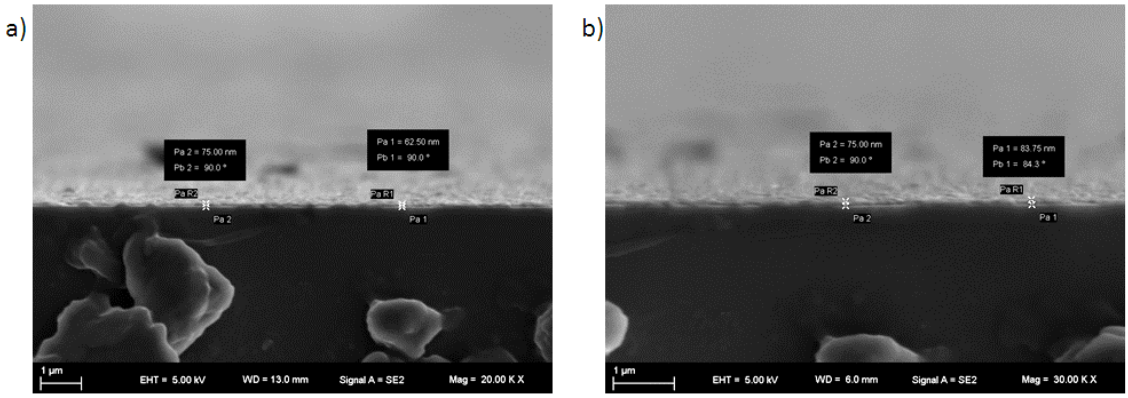
Isıl işlem sırasında SiO_2 ara katmana rağmen altlık soda kireç camından VO_2 ince filme sodyum göçü tespit edilmiştir. İnce film numunelerde sodyum göçü olması ile NaV_6O_{15} fazı saptanmıştır. Toz numunede VO_2 fazının yanında V_6O_{13} fazının tespit edilmesi redüklenme işleminin tamamlanmadığını göstermektedir. İnce film numunelerde düşük pik şiddetleri nedeniyle V_6O_{13} fazına rastlanmamıştır. +5 değerlikli vanadyum başlangıç malzemesinin VO_2 yapısına redüklenmesi sırasında V_6O_{13} fazının geçiş fazı olduğu literatürde de belirtilmektedir [37]. İnce film ve toz numunelere uygulanan ısıl işlem sonucunda saf VO_2 fazı elde edilememiştir.

Vtip ince film numunesinin ısıl işlem sonrası mikroyapı özelliklerini incelemek amacıyla gerçekleştirilen taramalı elektron mikroskobu çalışmalarından elde edilen yüzey ve kesit görüntüleri Şekil 4.8'de verilmiştir. Şekilden numenin homojen olarak kaplandığı ve küresel ve çubuksu tanelerden oluştuğu saptanmıştır. Çubuksu tanelerin boyu yaklaşık olarak 1 µm boyutunda olduğu tespit edilmiştir. 2013 yılında Zhao ve arkadaşları yaptıkları çalışmada çubuksu tanelerin NaV_6O_{15} fazına ait olabileceğini belirtmiştirler [38]. Literatür çalışmaları ve yapılan EDS analizi sonuçlarından yola çıkarak çubuksu tanelerin NaV_6O_{15} fazına, küresel tanelerin ise VO_2 fazına ait olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4. 8 Vtip ince film numunesinin SEM görüntüleri a) 10000x, b) 20000x, c) 40000x, d) kesit görüntüsü 20000x

Vtip ince film numunesinin kesit görüntüsünden hareketle VO_2 ince film kalınlığı belirlenmiştir. Şekil 4.9'da görüldüğü üzere Vtip ince film kalınlığının 60-80 nm aralığında olduğu tespit edilmiştir.

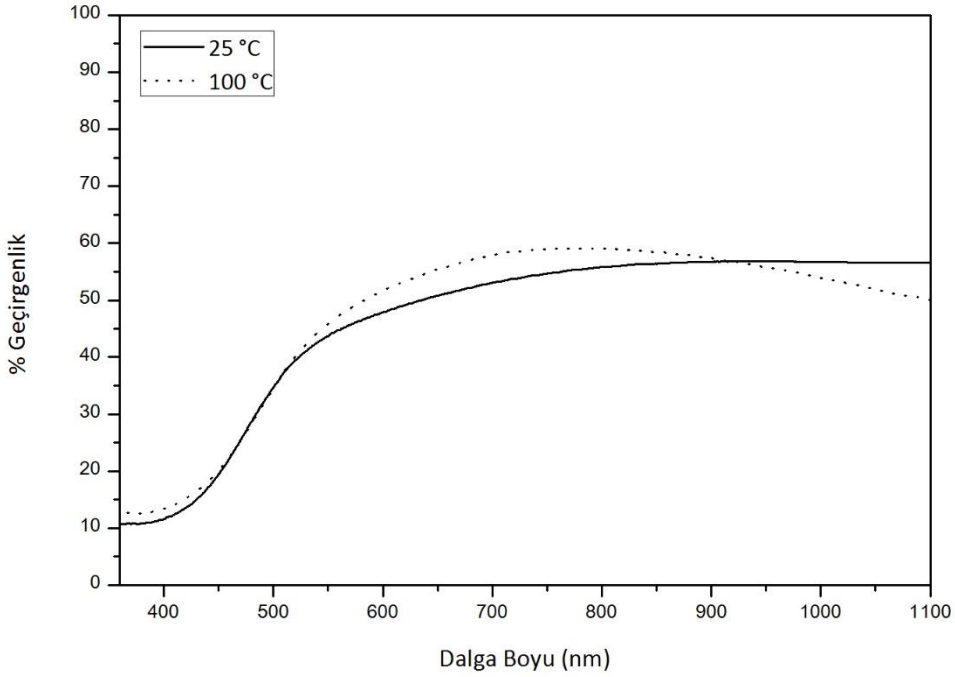


Şekil 4. 9 Vtip ince film numunesinin kesit görüntüsü a) 20000x, b) 30000x

4.3 Vtip-0,5W Numunesi

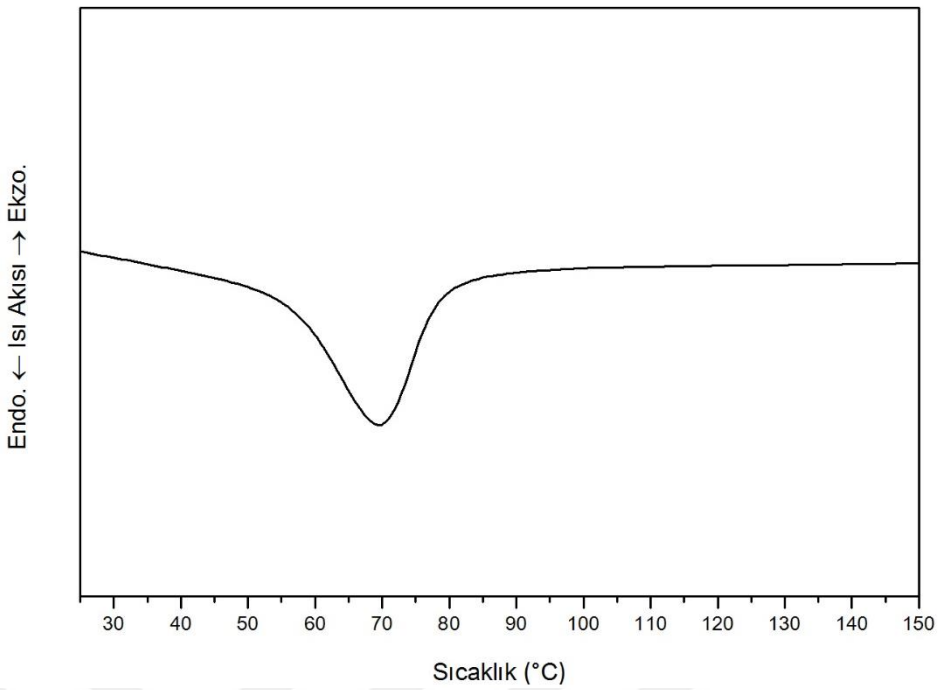
Vtip-0,5W ince film numunesinin ısıl işlem sonrası dönüşüm sıcaklığının altında ve üzerindeki sıcaklıklarda dalga boyuna bağlı geçirgenlik sonucu Şekil 4.10'da verilmiştir. Sıcaklığın 25 °C'den 100 °C'ye çıkarılması ile 25 °C'de 1100 nm'de %56,6 olan

geçirgenlik sıcaklık etkisiyle %6,5 mertebesinde azalmıştır. 550 nm dalga boyunda 25 °C'de %43,7 olan geçirgenlik değeri ise artan sıcaklık ile %2,1 artmıştır. 1100 nm'de geçirgenlik değerlerinde meydana gelen azalmadan numunenin termokromik dönüşüm gösterdiği saptanmıştır.



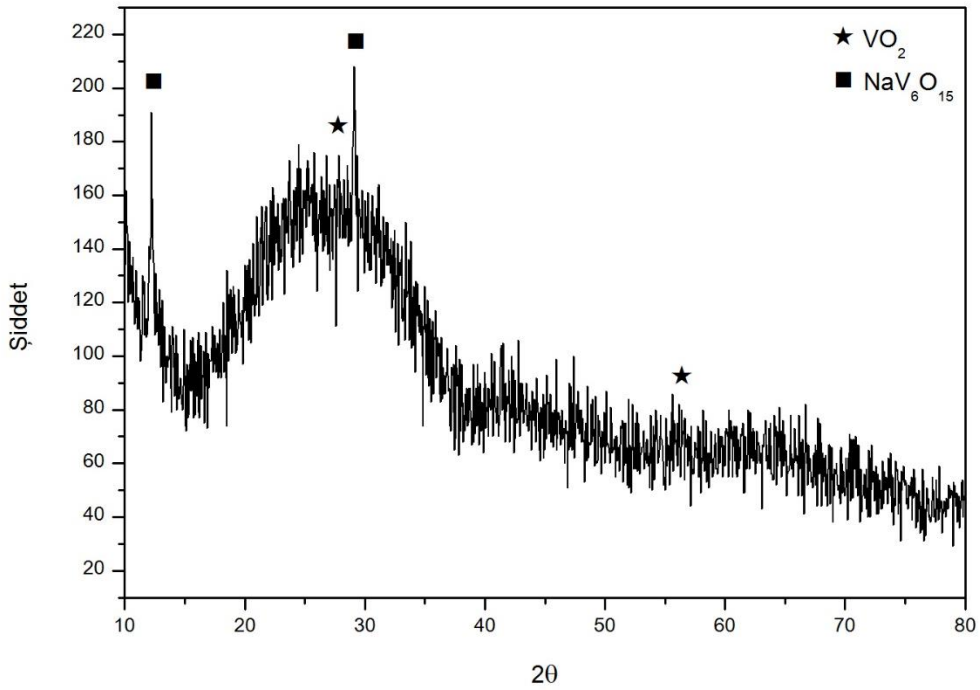
Şekil 4. 10 Vtip-0,5W numunesinin 25 °C ve 100 °C'de geçirgenlik sonucu

Isıl işlem sonrası Vtip-0,5W toz numunesinin termokromik dönüşüm sıcaklığının tespit edilmesi için yapılan DSC analiz sonucu Şekil 4.11'de verilmiştir. DSC analizi sonucunda endotermik bir reaksiyon tespit edilmiştir. Endotermik reaksiyonun onset ve pik sıcaklıkları sırası ile 57 °C, 69 °C olarak tespit edilmiştir.



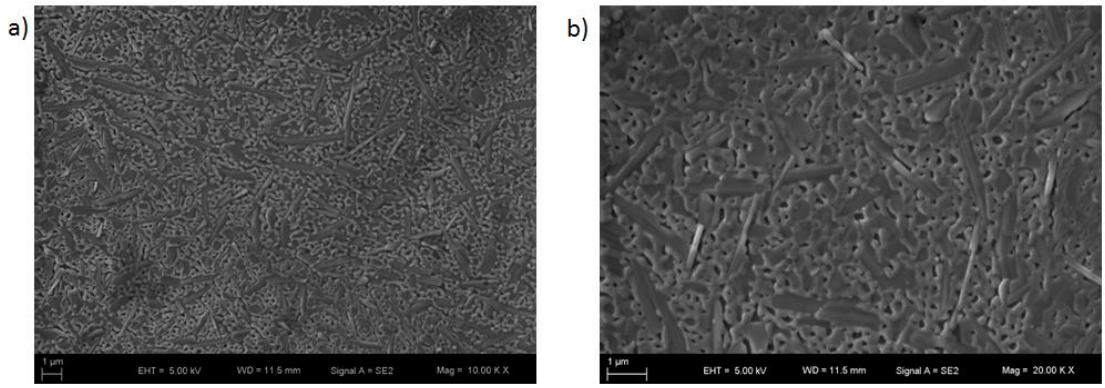
Şekil 4. 11 Vtip-0,5W toz numunesinin DSC sonucu

Isıl işlem yapılmış Vtip-0,5W ince film numunesinin XRD sonucu Şekil 4.12'de verilmiştir. XRD sonucuna göre 2θ = 12°, 28°, 29°, 55°'de dört adet pik gözlemlenmiştir. Bu piklerinden 12° ve 29° açılarında olanlarının NaV_6O_{15} fazına ait olduğu (ICDD kart no: 00-024-1155) tespit edilmiştir. 28° ve 55°'lerdeki piklerin ise VO_2 (M) fazına ait olduğu (ICDD kart no: 03-065-2358) belirlenmiştir. İnce film numunede NaV_6O_{15} fazı tespit edilmesi altlık malzemeden sodyum atağının olduğunu göstermektedir. Vtip-0,5W toz numunesinin XRD analizi yapılmamıştır. Molce %0,5 W katkılandırma yapılmış numunede W fazına ait herhangi bir pik tespit edilmemiştir.



Şekil 4. 12 Vtip-0,5W ince film numunesinin XRD sonucu

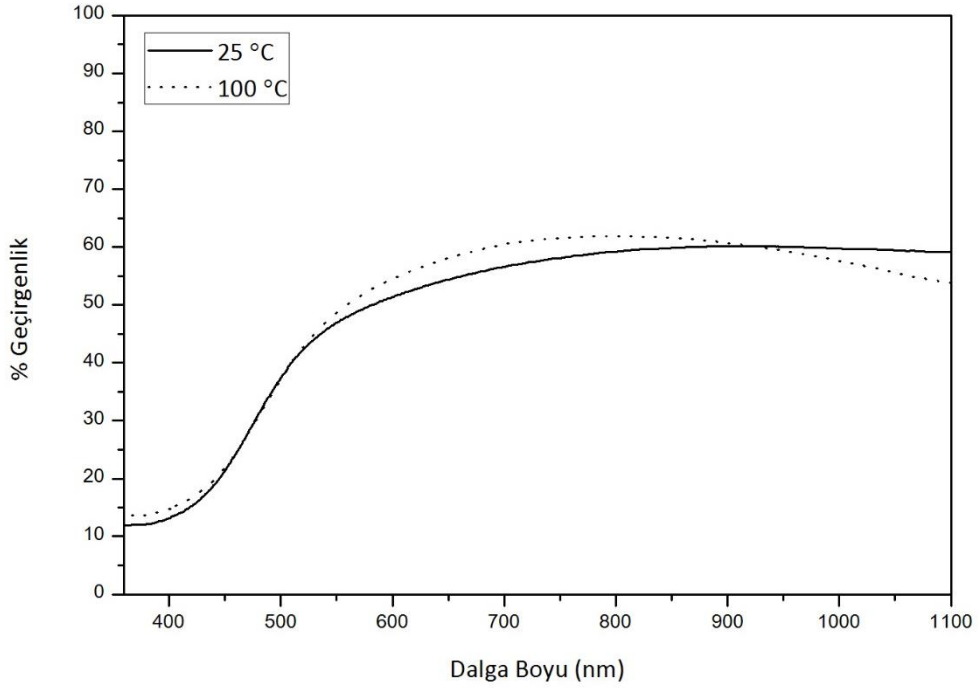
Vtip-0,5W ince film numunesinin mikroyapı özelliklerini incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskobu çalışmalarından elde edilen yüzey ve kesit görüntüleri Şekil 4.13'te verilmiştir. Vtip-0,5W ince film numunesi kaplama ve ısıl işlem sonrası homojen olarak elde edilmiştir. Çubuksu tanelerin boyunun Vtip numunesine göre uzadığı ve 1-1,5 µm boyutları arasında olduğu tespit edilmiştir. Literatür çalışmaları ve yapılan EDS analizleri incelendiğinde küresel tanelerin VO_2 fazına çubuksu tanelerin ise NaV_6O_{15} fazına ait olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4. 13 Vtip-0,5W ince film numunesinin SEM görüntüleri a) 10000x, b) 20000x

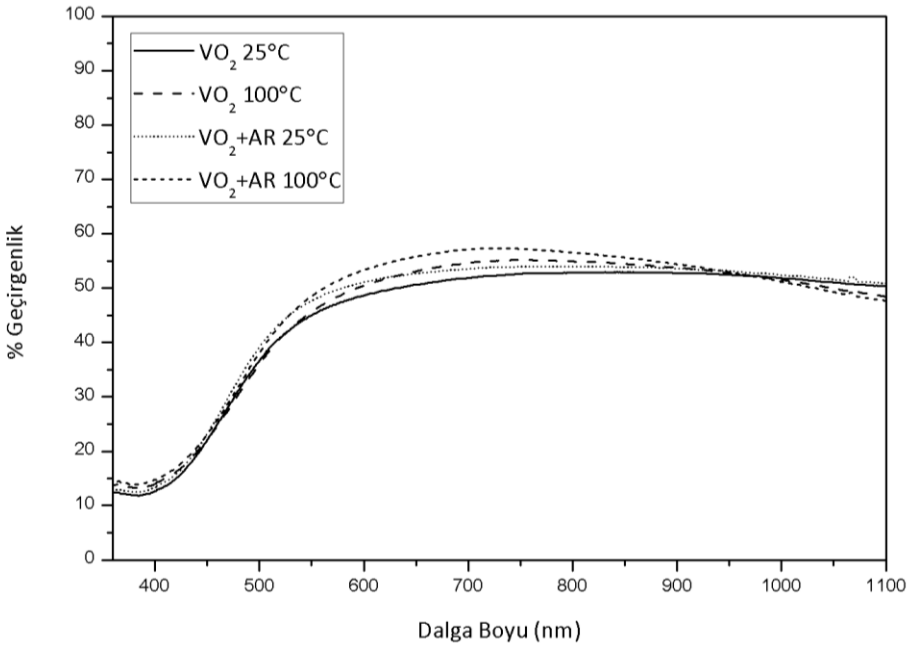
4.4 Vtip-1W Numunesi

Vtip-1W ince film numunesine ait sıcaklığa bağlı geçirgenlik sonuçları Şekil 4.14'te verilmiştir. Oda sıcaklığında (25 °C) 1100 nm'de %59,1 geçirgenliğe sahip numunenin dönüşüm sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda geçirgenlik değeri %5,3 azalarak %53,8'e düşmüştür. Geçirgenlikte meydana gelen bu azalma sonucunda termokromik dönüşüm tespit edilmiştir. 550 nm'de oda sıcaklığında %46,9 geçirgenliğe sahip numune dönüşüm sıcaklığının üzerinde %48,6 geçirgenlik değerine sahiptir. Sıcaklık artışı ile numunenin görünür bölge geçirgenliğinde artış saptanmıştır.



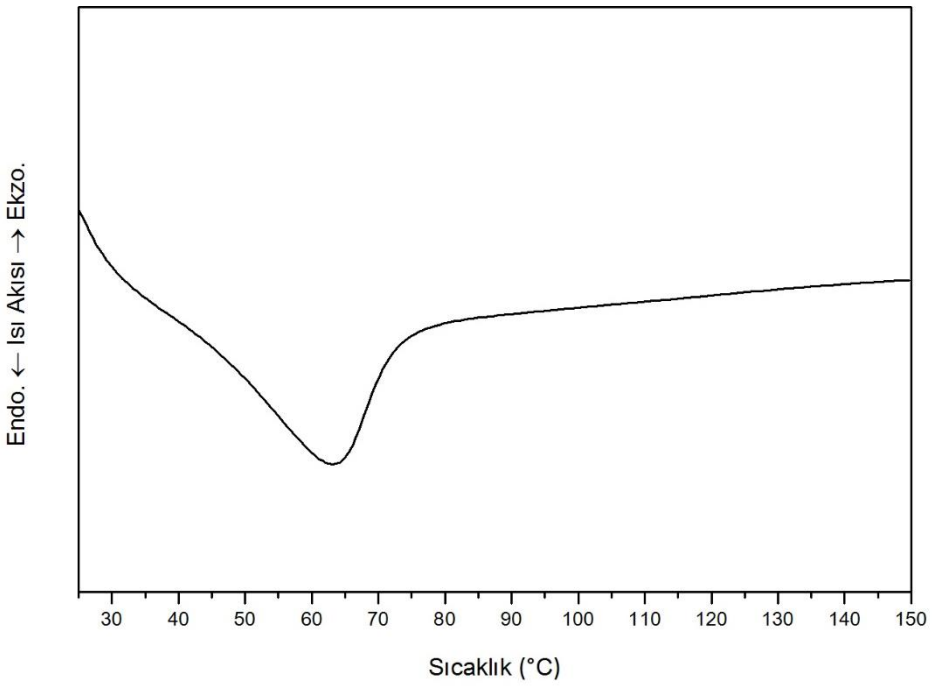
Şekil 4. 14 Vtip-1W numunesinin 25 °C ve 100 °C'de geçirgenlik sonucu

Molce %1 W katkılandırılmış VO_2 esaslı ince film numune üzerine anti-reflektif esaslı SiO_2 kaplama yapılması ile sıcaklığa bağlı geçirgenlik değerleri Şekil 4.15'te verilmiştir. 550 nm'de geçirgenlik değerlerinde yaklaşık olarak %3 artış tespit edilmiştir. Genel olarak anti-reflektif kaplama yapılması ile görünür bölge geçirgenliklerinde artış gözlemlenmiştir.



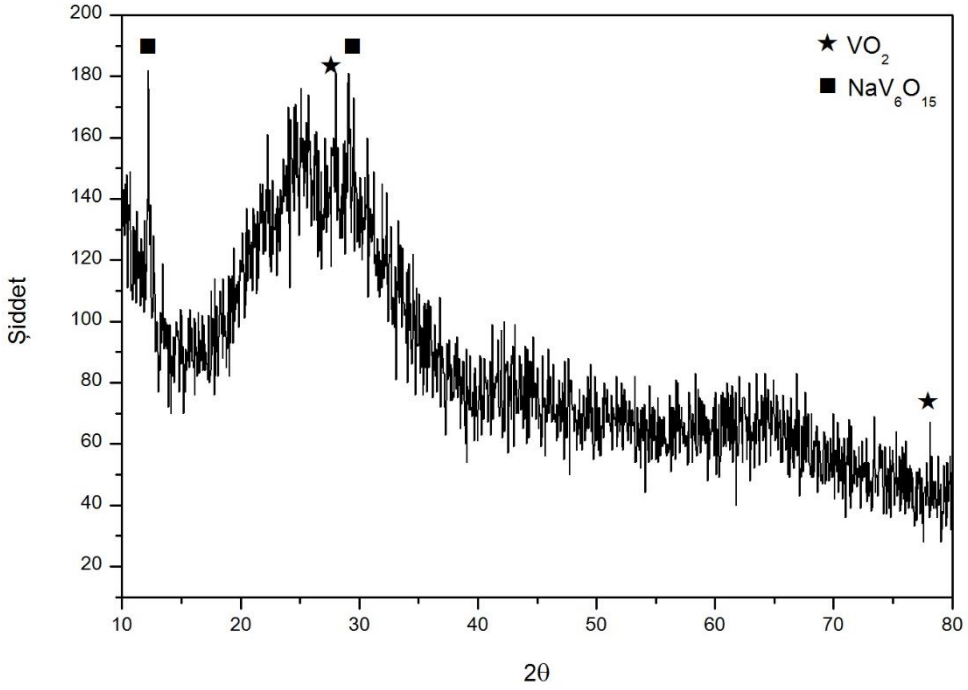
Şekil 4. 15 Molce %1 W katkılı VO_2+AR çok katmanlı kaplamanın 25 °C ve 100 °C'de geçirgenlik sonucu

Vtip-1W toz numunesinin ısıl işlem sonrası termokromik dönüşüm sıcaklığının tespit edilmesi için yapılan DSC analizinin sonucu Şekil 4.16'da verilmiştir. DSC analizi sonucunda endotermik reaksiyon gerçekleştiği belirlenmiş ve bu reaksiyona ait onset sıcaklığı yaklaşık olarak 47 °C, pik sıcaklığı ise 63 °C olarak saptanmıştır.



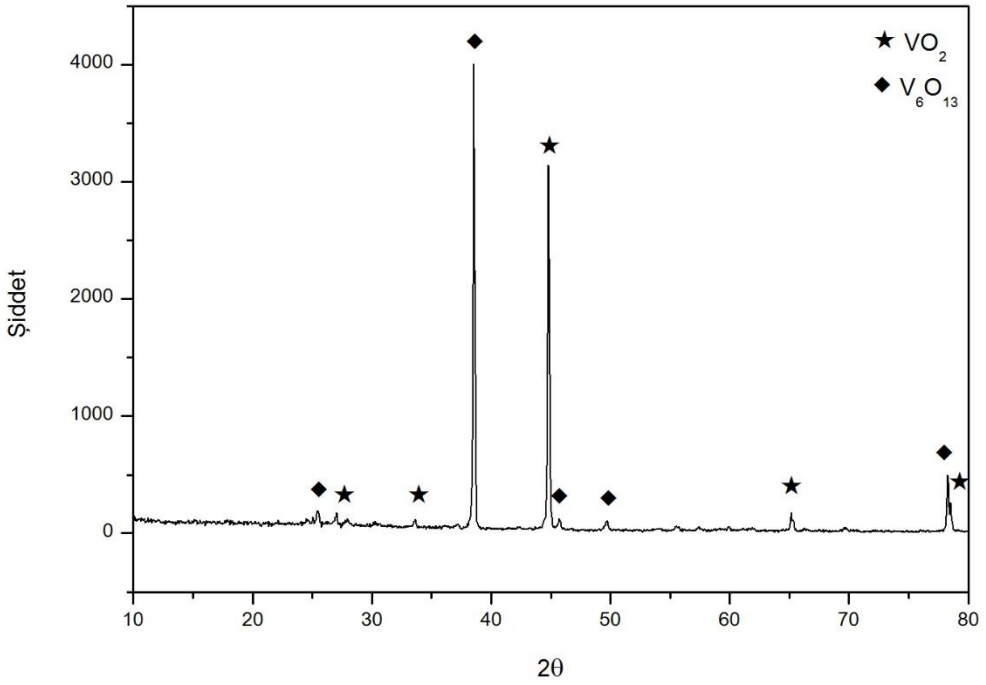
Şekil 4. 16 Vtip-1W toz numunesinin DSC sonucu

Vtip-1W ince film numunesine ait XRD sonucu Şekil 4.17'de verilmiştir. Elde edilen XRD sonucuna göre 2θ = 12°, 28°, 29° ve 78°'lerde dört adet pik tespit edilmiştir. 12° ve 29°'deki piklerin NaV_6O_{15} fazına ait olduğu (ICDD kart no: 00-024-1155) saptanmıştır. 28° ve 78°'deki piklerin ise VO_2 (M) fazına ait olduğu (ICDD kart no: 03-065-2358) belirlenmiştir. Molce %1 W katkılandırılmasıyla ince film XRD sonucunda W fazına ait pik tespit edilmemiştir.



Şekil 4. 17 Vtip-1W ince film numunenin XRD sonucu

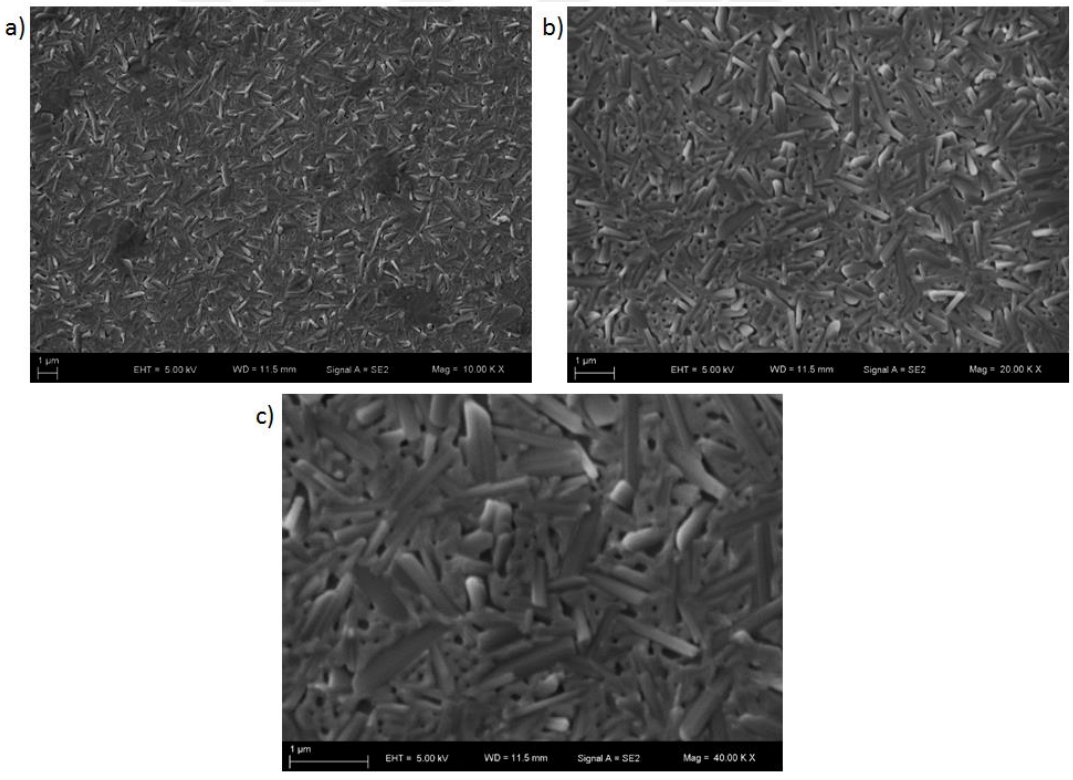
Vtip-1W toz numunesinin XRD sonucu Şekil 4.18'de verilmiştir. 2θ = 27°, 28°, 37°, 44°, 65° ve 78,5°'lerdeki piklerin VO_2 (M) fazına ait olduğu (ICDD kart no: 03-065-2358), 25°, 38°, 45°, 50° ve 78,2°'deki piklerin ise V_6O_{13} fazına ait olduğu (ICDD kart no: 00-034-0187) tespit edilmiştir.



Şekil 4. 18 Vtip-1W toz numunenin XRD sonucu

Vtp-1W ince film ve toz numunesi yapılan XRD analizi sonucu saf VO_2 fazı elde edilemediği tespit edilmiştir. VO_2 fazının yanında V_6O_{13} fazının bulunması redüklenme işleminin tam gerçekleştirilemediğini göstermektedir. Vtip-1W ince film XRD sonucunda NaV_6O_{15} fazı tespit edilmesi cam altlıktan sodyum göçünün olduğunu göstermektedir. İnce film numunelerde düşük pik şiddetleri nedeniyle V_6O_{13} fazına rastlanmamıştır. İnce film ve toz numunede molce %1 W katkılandırılmasyıla W fazına ait herhangi bir pik tespit edilmemiştir.

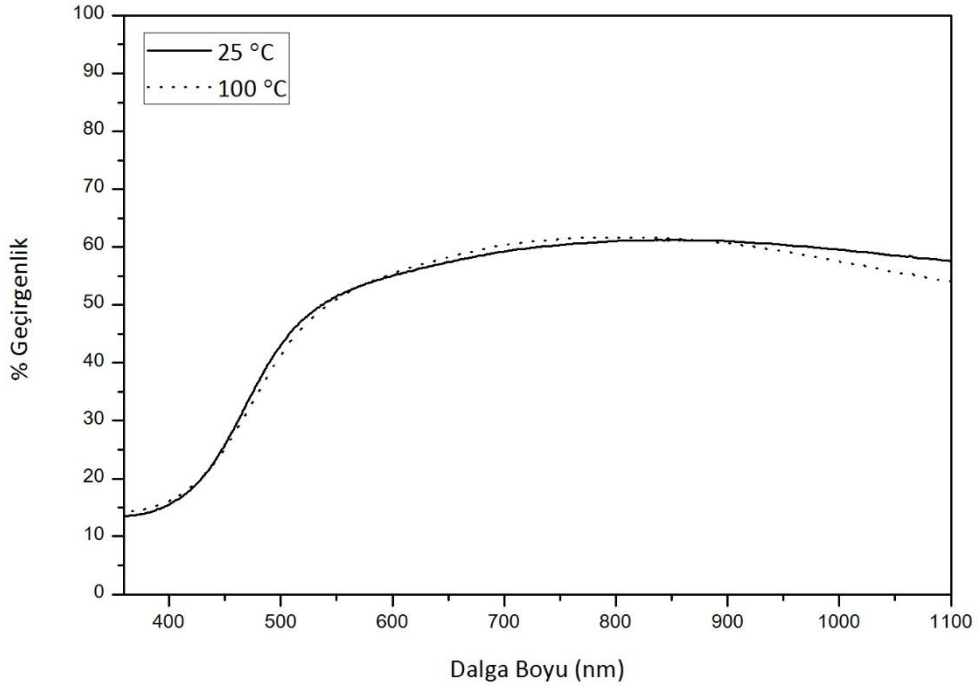
Vtip-1W ince film numunesinin ısıl işlem sonrası mikroyapı özelliklerini incelemek amacıyla SEM çalışmalarından elde edilen yüzey görüntüleri farklı büyütmelerde Şekil 4.19'da verilmiştir. SEM görüntülerinden yüzeyde homojen kaplama elde edildiği tespit edilmiştir. Vtip-0,5W numunesine göre NaV_6O_{15} fazına ait çubuksu tanelerin yapıda daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Çubuksu tanelerin boylarının 0,8-1 µm arasında olduğu saptanmıştır.



Şekil 4. 19 Vtip-1W ince film numunesinin SEM görüntüleri a) 10000x, b) 20000x, c) 40000x

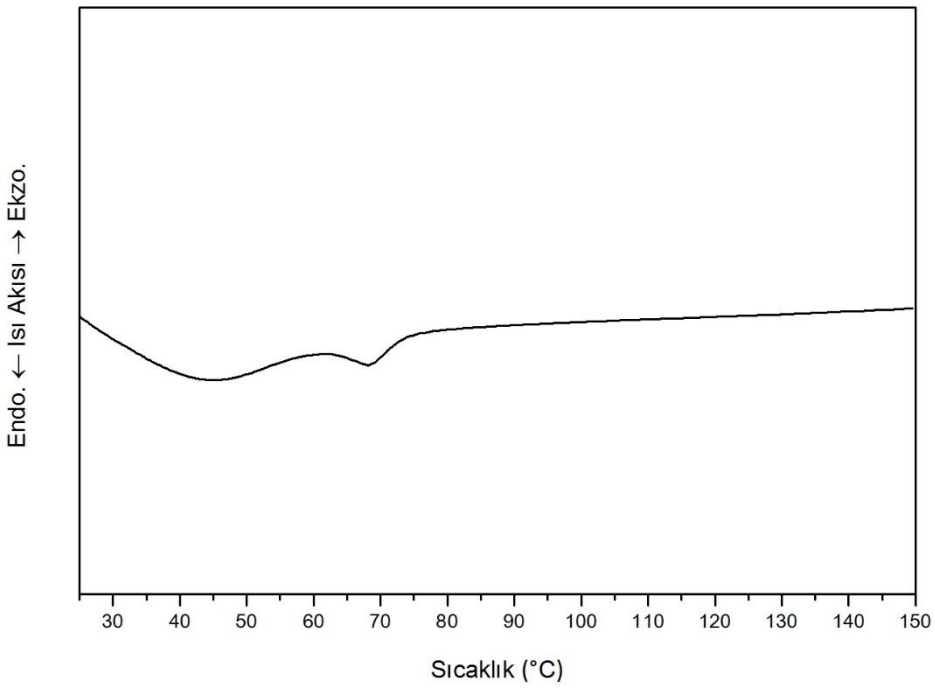
4.6 Vtip-3W Numunesi

Vtip-3W ince film numunesinin ısıl işlem sonrası 25 °C'de ve 100 °C'deki dalga boyuna bağlı geçirgenlik sonuçları Şekil 4.20'de verilmiştir. Sıcaklığın 25 °C'den 100 °C'ye arttırılması ile numunenin 900-1100 nm arasında geçirgenlik değerlerinde belirgin bir düşüşün olduğu gözlemlenmiştir. 1100 nm'de oda sıcaklığında (25 °C) %57,6 geçirgenlik değerinden sıcaklık artışı ile %54'e düşüş olduğu saptanmıştır. Bu durum, numunenin termorkromik davranış sergilediğini göstermektedir. Görünür bölgedeki geçirgenlik değeri için 550 nm dalga boyundaki değerler incelendiğinde geçirgenliğin 25 °C'de %51,4, 100 °C'de %51 olduğu tespit edilmiştir. Artan sıcaklıkla görünür bölge geçirgenliğinde önemli bir değişiklik meydana gelmediği gözlemlenmiştir.



Şekil 4. 20 Vtip-3W numunesinin 25 °C ve 100 °C'de geçirgenlik sonucu

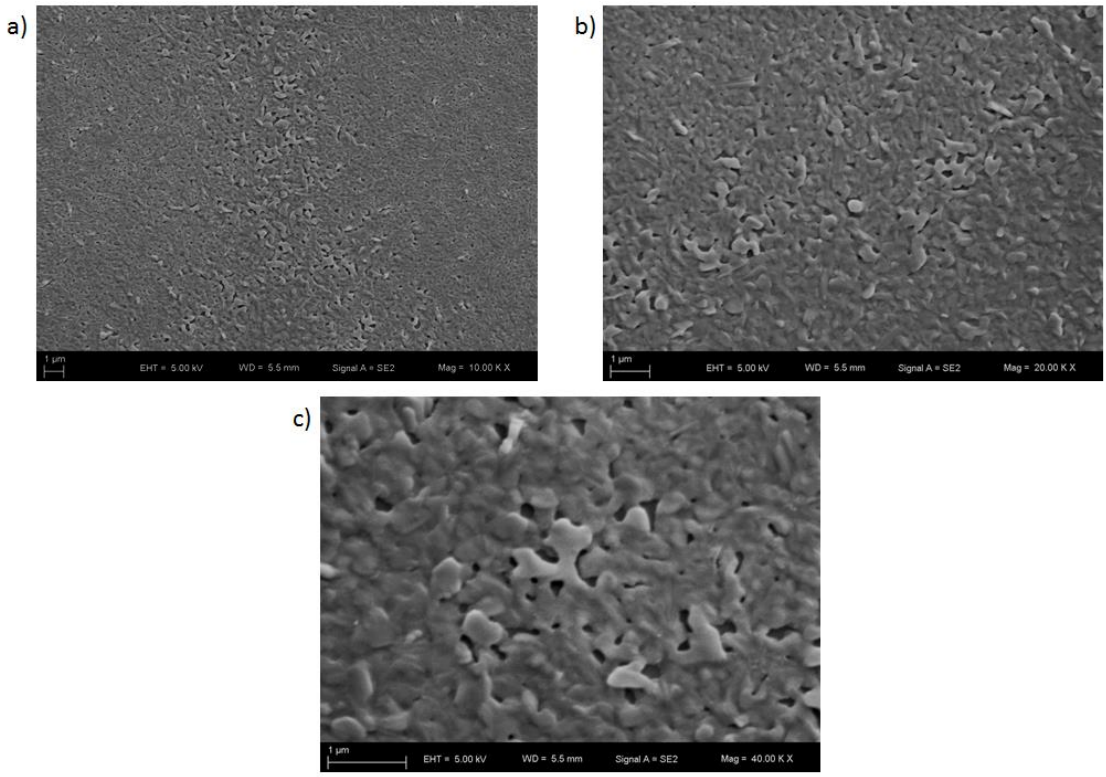
Vtip-3W toz numunesine ait DSC analizinin sonucu Şekil 4.21'de verilmiştir. DSC analizi sonucu 2 endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir. Reaksiyonlara ait onset sıcaklıları belirlenememiştir. Biri yayvan diğeri belirgin 2 endotermik reaksiyon gözlemlenmesinin sebebi W iyonun heterojen olarak katkılandırılmasının olduğu düşünülmektedir. Literatürde benzer DSC sonuçları bulunmaktadır [39].



Şekil 4. 21 Vtip-3W toz numunesinin DSC sonucu

Vtip-3W toz ve ince film numunelerine XRD analizi uygulanmamıştır.

Vtip-3W ince film numunesinin mikroyapı özelliklerini incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskobu çalışmalarından elde edilen farklı büyütmelere ait yüzey görüntüleri Şekil 4.22'de verilmiştir. Şekil 4.22a'da görülen 10000x büyütmede yapılan incelemelerde kaplamanın homojen olarak elde edildiği gözlemlenmiştir. Kaplamanın büyük oranda VO_2 fazına ait küresel tanelerden oluştuğu ve tane sınırlarının belirgin olmadığı tespit edilmiştir. Yüzeyde gözlemlenen NaV_6O_{15} fazına ait çubuksu taneler artan W miktarı ile azalmıştır.

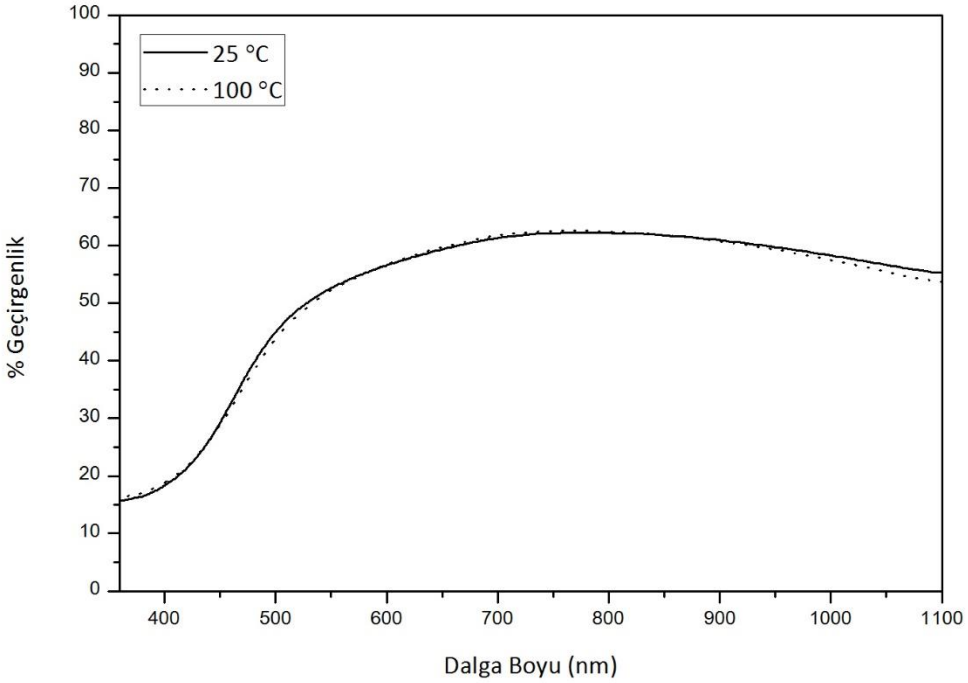


Şekil 4. 22 Vtip-3W ince film numunesinin SEM görüntüleri a) 10000x, b) 20000x, c) 40000x

Vtip-3W ince film numunesine elipsometrik yöntem ile kalınlık ölçümü yapılmıştır. Yapılan ölçüm sonucu kaplama kalınlığının 75 nm olduğu tespit edilmiştir. Bu değer Vtip ince film numunesinin kesitinden alınan SEM görüntüsü ile belirlenen kalınlık ile birbirine oldukça yakındır. İki farklı yöntem ile belirlenen kaplama kalınlığı sonucunda Vtip başlangıç malzemesi ile üretilen ince filmlerin eş kalınlıklarda homojen kaplamalar olduğu belirlenmiştir.

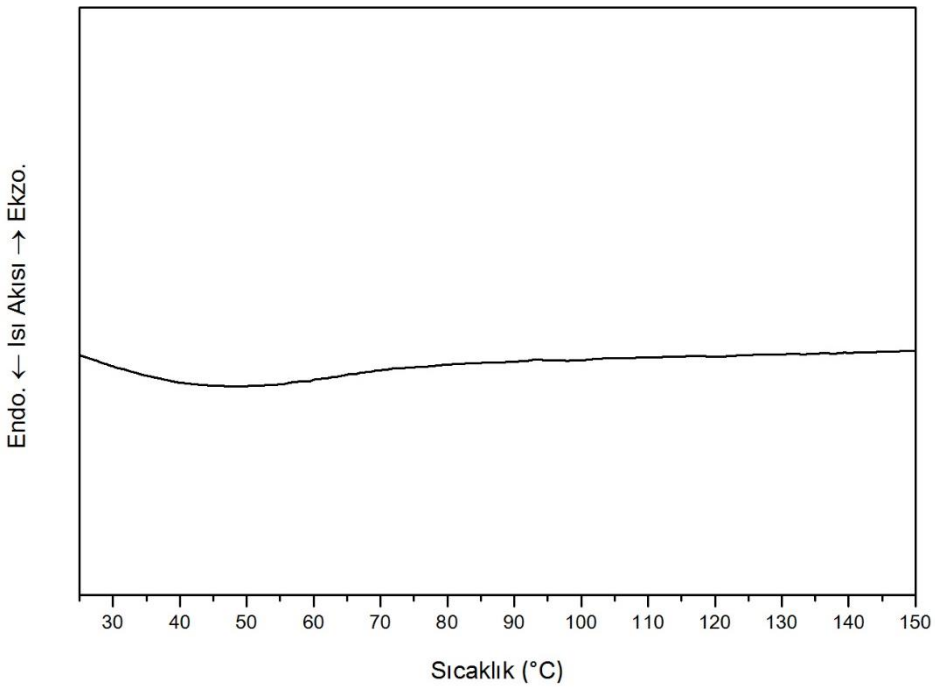
4.7 Vtip-5W Numunesi

Vtip-5W ince film numunesinin 25 °C'de ve 100 °C'deki dalga boyuna bağlı geçirgenlik sonuçları Şekil 4.23'te verilmiştir. Sıcaklığın 25 °C'den 100 °C'ye çıkarılması ile 1100 nm'deki geçirgenlik değeri %55,2'den %53,7'ye düşmüştür. 1100 nm'de gerçigenlik değerlerinde %1,5 azalma meydana gelmiştir. 1100 nm'deki sıcaklığa bağlı meydana gelen bu düşüş W katkılandırılma oranın artması ile azalmıştır. 550 nm'deki geçirgenlik değerinin %55,2 olduğu tespit edilmiştir. W katkılandırılma oranının artmasıyla kızılötesi bölgedeki geçirgenlik farkının azaldığı saptanmıştır. Molce %5 W katkılandırılmasıyla görünür bölge geçirgenliğinin arttığı belirlenmiştir.



Şekil 4. 23 Vtip-5W numunesinin 25 °C ve 100 °C'de geçirgenlik sonucu

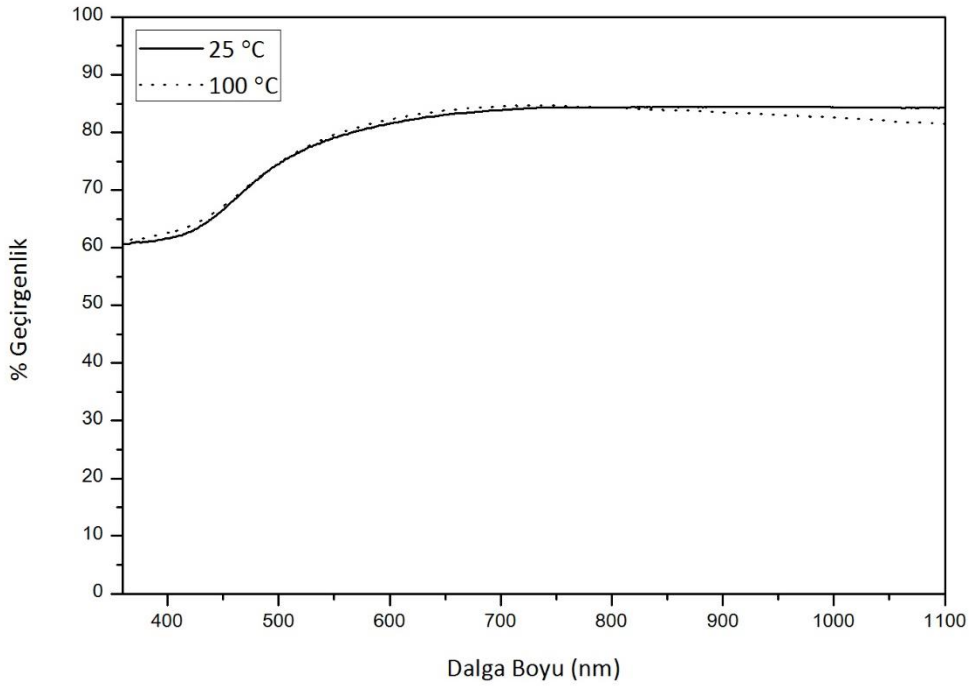
Termokromik dönüşüm sıcaklığının tespit edilmesi için Vtip-5W toz numunesine DSC analizi yapılmıştır. Analiz sonucu Şekil 4.24'te verilmiştir. DSC analizi sonucu yayvan bir endotermik değişim gözlemlenmiş ancak belirgin bir endotermik pik olmadığı tespit edilmiştir. Gözlemlenen yayvan endotermik reaksiyonun heterojen W katkılandırılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4. 24 Vtip-5W toz numunesinin DSC sonucu

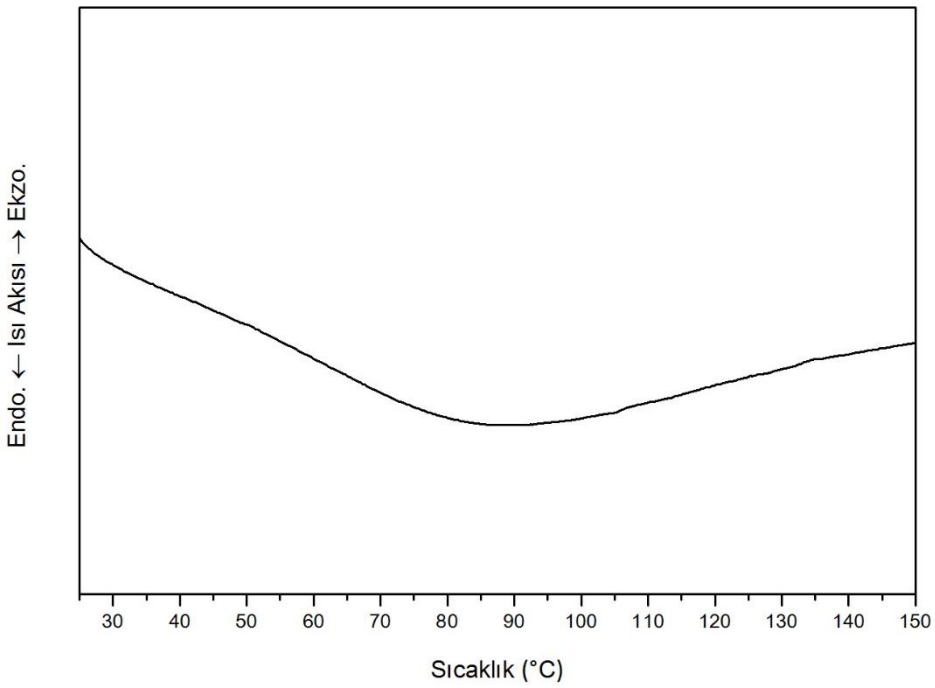
4.8 $VO(acac)_2$ Numunesi

$VO(acac)_2$ ince film numunesinin ısıl işlem sonrası sıcaklığa bağlı geçirgenlik sonuçları Şekil 4.25'te verilmiştir. Sıcaklığın 25 °C'den 100 °C'ye çıkarılması ile numunenin 800-1100 nm arasında geçirgenlik değerlerinde azalma olduğu gözlemlenmiştir. Oda sıcaklığında (25 °C) 1100 nm'de %84,3 geçirgenlik değerine sahip numunenin geçirgenlik değeri sıcaklığın artması ile %2,8 azalarak %81,5'e düşmüştür. 550 nm'de yaklaşık %79,4 ile yüksek görünür bölge geçirgenliğine sahiptir. $VO(acac)_2$ ince film numunesi ile termokromik dönüşüm gösteren yüksek görünür bölge geçirgenliğine sahip ince film elde edilmiştir.



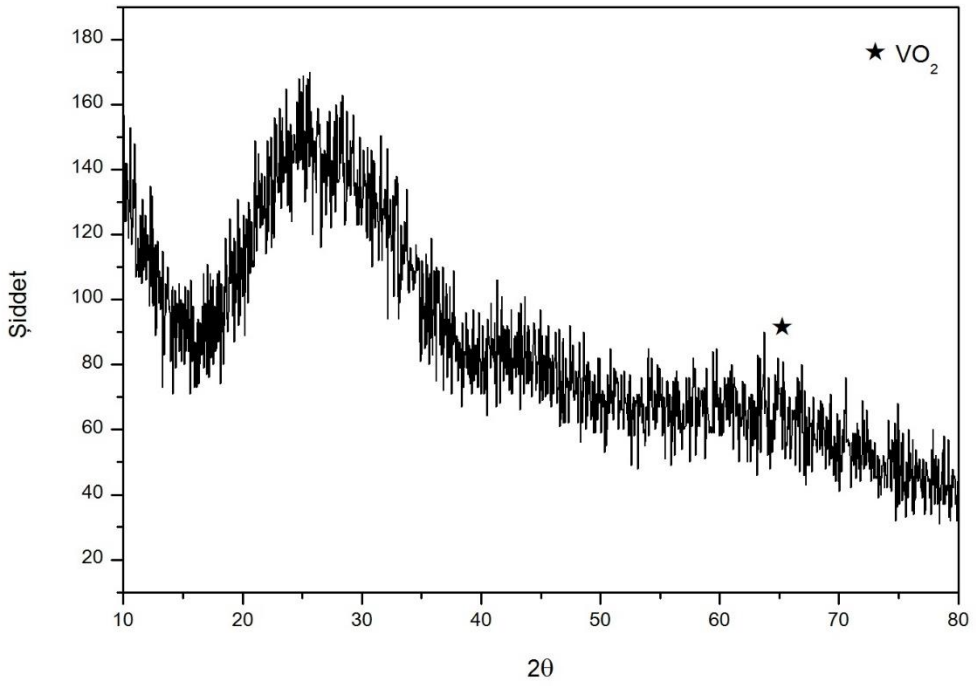
Şekil 4. 25 $VO(acac)_2$ numunesinin 25 °C ve 100 °C'de geçirgenlik sonucu

$VO(acac)_2$ toz numunesinin ısıl işlem sonrası termokromik dönüşüm sıcaklığının tespit edilmesi için yapılan DSC analiz sonucu Şekil 4.26'da verilmiştir. DSC analizi sonucunda endotermik bir reaksiyon gözlenmiş ancak onset ve pik sıcaklıkları saptanamamıştır.



Şekil 4. 26 $VO(acac)_2$ toz numunesinin DSC sonucu

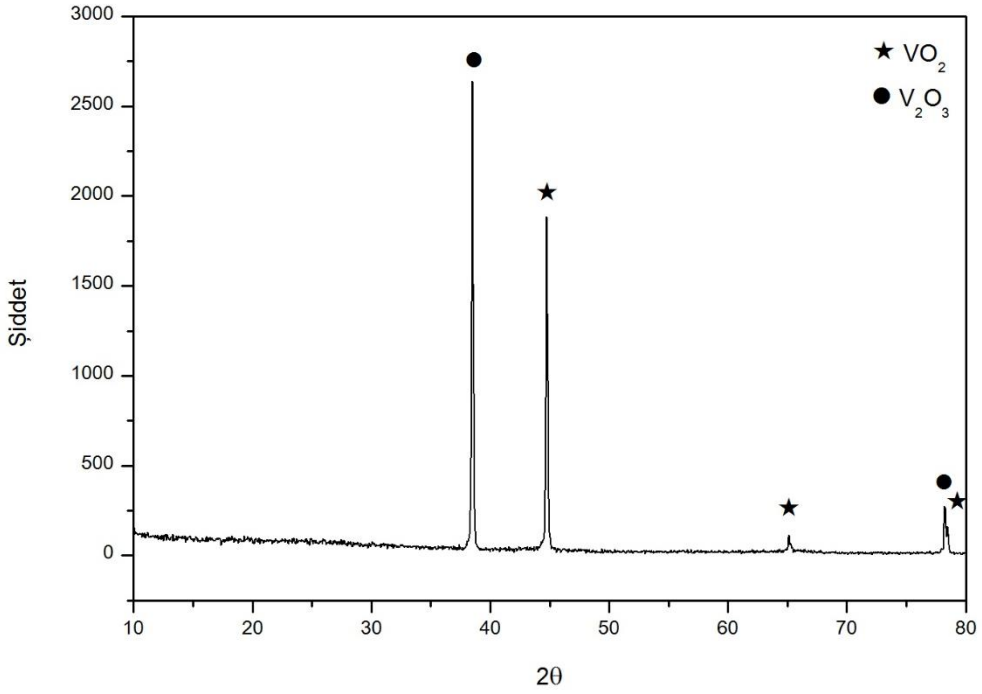
$VO(acac)_2$ ince film numunesine ait XRD analizi sonucu Şekil 4.27'de verilmiştir. XRD analizi sonucu 64°'de tek bir pik tespit edilmiştir. Tespit edilen bu pikin VO_2 (M) fazına ait olduğu (ICDD kart no: 03-065-2358) düşünülmektedir.



Şekil 4. 27 $VO(acac)_2$ ince film numunenin XRD sonucu

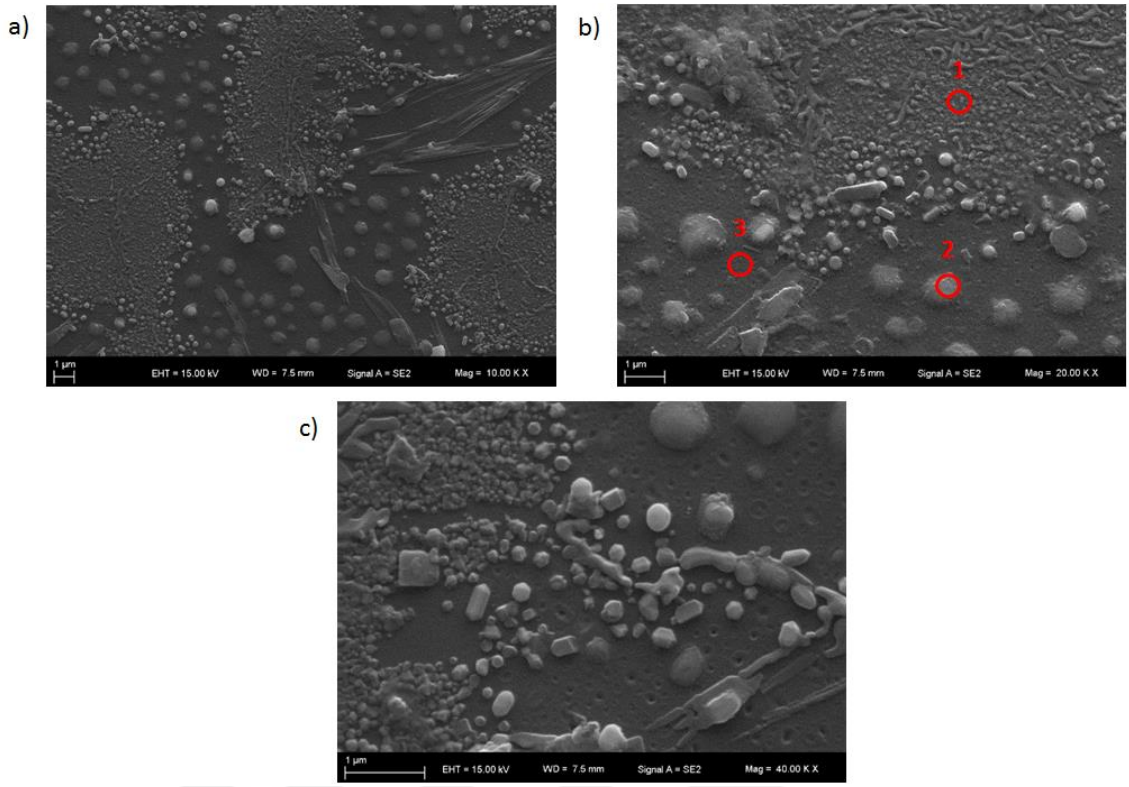
$VO(acac)_2$ ısıl işlem yapılmış toz numunesine ait XRD sonucu Şekil 4.28'de verilmiştir. XRD analiz sonucuna göre 2θ = 38°, 44°, 65°, 78,2° ve 78,5°' de beş adet pik

gözlemlenmiştir. 44° ve 65° ve 78,5°'deki piklerin VO_2 (M) fazına ait olduğu (ICDD kart no: 03-065-2358) tespit edilmiştir. 38° ve 78,2°'deki piklerin ise ısıl işlem sırasında redüklenme sonucu meydana gelen V_2O_3 fazına ait olduğu (ICDD kart no: 01-084-0316) düşünülmektedir. Saf VO_2 fazının elde edilemediği tespit edilmiştir.



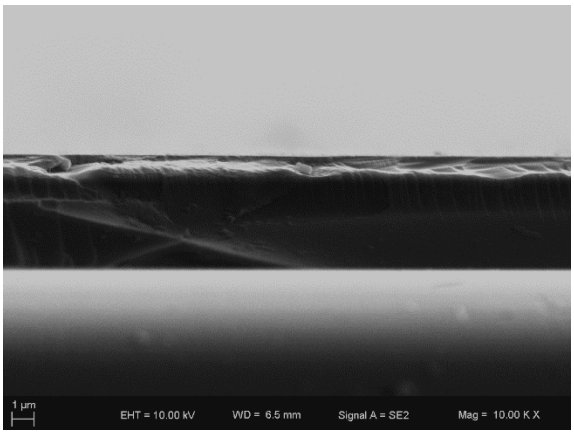
Şekil 4. 28 $VO(acac)_2$ toz numunenin XRD sonucu

$VO(acac)_2$ ince film numunesinin ısıl işlem sonrası mikroyapı özelliklerini incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskobu çalışmalarından elde edilen yüzey görüntüleri Şekil 4.29'da verilmiştir. Elde edilen mikroyapı görüntülerinden homojen bir kaplama elde edilemediği gözlemlenmiştir. EDS sonuçlarına göre Şekil 4.29b'de 3 numaralı işaretli koyu gri renkli bölgenin SiO_2 ara katmana ait olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.29b'de 1 ve 2 numaralı işaretli bölgelerde SiO_2 ara katman üzerinde homojen olmayan VO_2 kaplama ile birlikte sodyum elementi saptanmıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde homojen olmayan ve yüzeyde tam tutunma gerçekleştirilemeyen kaplamanın XRD analizinde düşük şiddet değerlerinin tespit edilmesine sebep olduğu düşünülmüştür.



Şekil 4. 29 $VO(acac)_2$ ince film numunesinin SEM görüntüleri a) 10000x, b) 20000x, c) 40000x

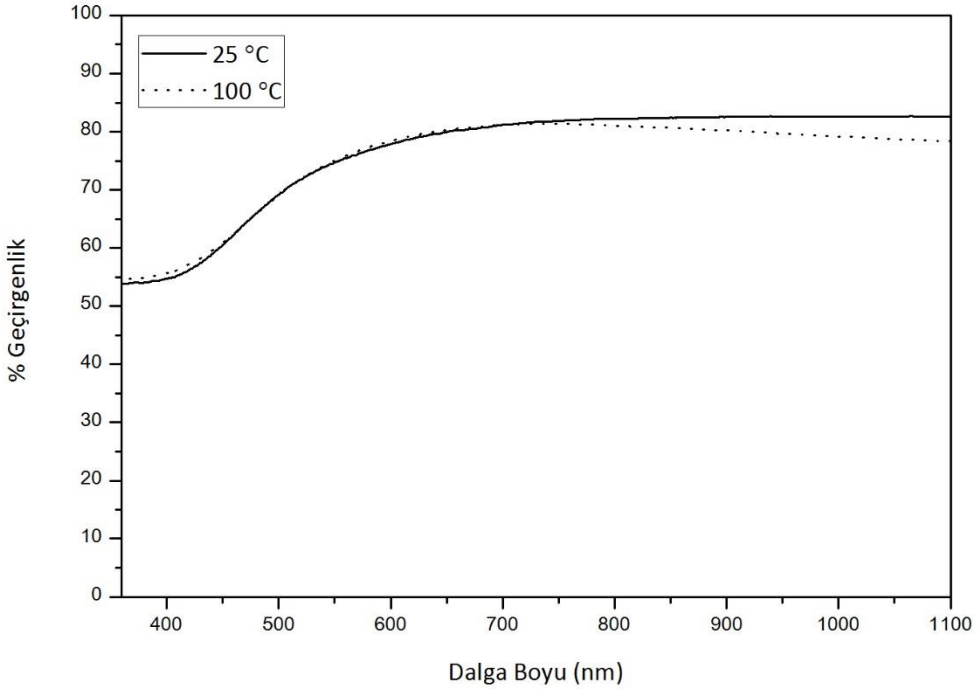
Kaplama kalınlığının tespit edilmesi için $VO(acac)_2$ ince film numunesinin kesitinden alınan SEM görüntüsü Şekil 4.30'da verilmiştir. Yüzey SEM görüntülerinden heterojen kaplama elde edildiği belirlenen numunenin kesit mikroyapı görüntüsü incelendiğinde kaplama ve kaplama kalınlığı tespit edilememiştir.



Şekil 4. 30 $VO(acac)_2$ ince film numunesinin kesitinden alınan SEM görüntüsü 20000 büyütme

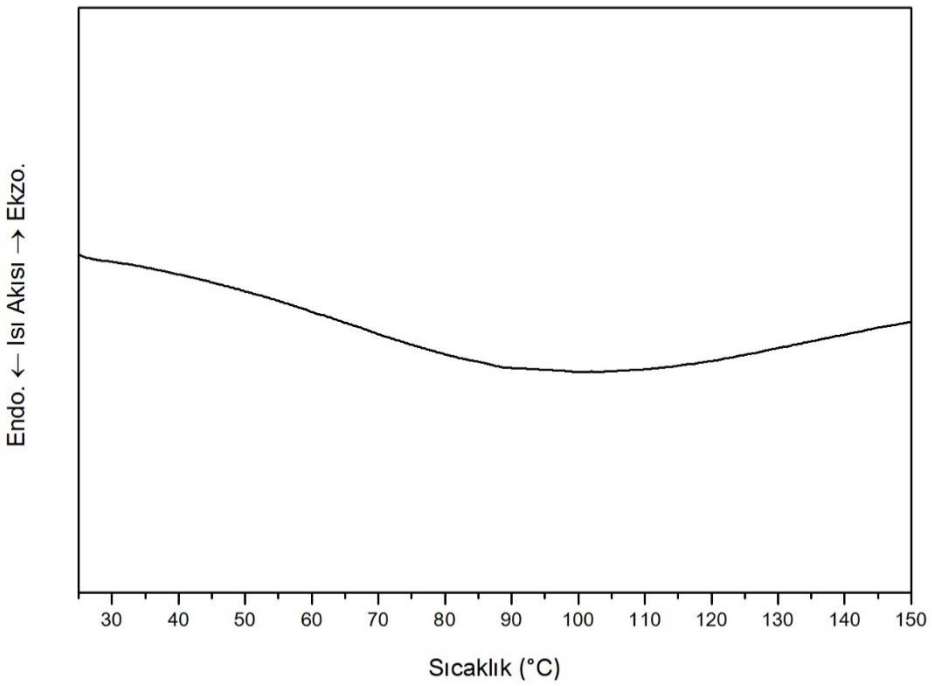
4.9 $VO(acac)_2$-0,5W Numunesi

$VO(acac)_2$-0,5W ince film numunesine ait sıcaklığa bağlı geçirgenlik sonuçları Şekil 4.31'de verilmiştir. Sıcaklığın 25 °C'den 100 °C'ye çıkarılması ile numunenin kızılötesi bölgede (700-1100 nm) geçirgenlik değerlerinde azalma olduğu gözlemlenmiştir. Oda sıcaklığında (25 °C) 1100 nm'de %83,5 geçirgenlik değerine sahip numunenin geçirgenlik değeri dönüşüm sıcaklığının üzerindeki sıcaklıkta (100 °C) %4,4 azalma ile %79,1'e düşmüştür. 1100 nm'de meydana gelen bu azalma $VO(acac)_2$ ince film numunesine göre daha fazladır. Termokromik özellik gösteren $VO(acac)_2$-0,5W ince film numunesi 550 nm'de %77 ile yüksek görünür bölge geçirgenliğine sahiptir.



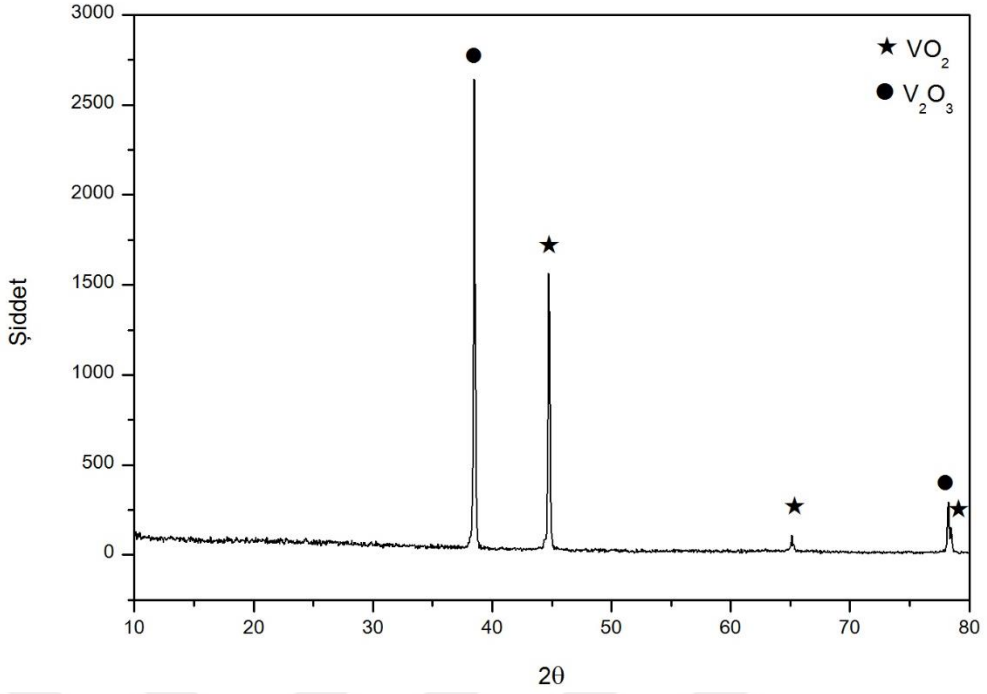
Şekil 4. 31 $VO(acac)_2$-0,5W numunesinin 25 °C ve 100 °C'de geçirgenlik sonucu

Termokromik dönüşüm sıcaklığının belirlenmesi için $VO(acac)_2$-0,5W toz numunesine yapılan DSC analiz sonucu Şekil 4.32'de verilmiştir. DSC analizi sonucunda endotermik bir reaksiyon gerçekleştiği tespit edilmiş ancak reaksiyona ait onset ve pik sıcaklıkları saptanamamıştır.



Şekil 4. 32 $VO(acac)_2$-0,5W toz numunesinin DSC sonucu

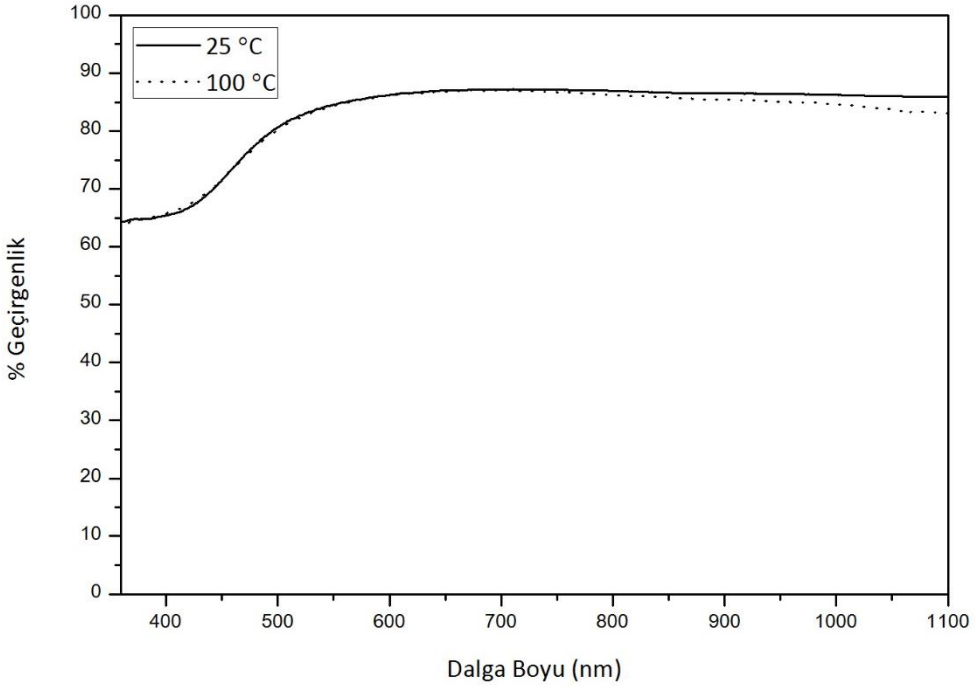
$VO(acac)_2$-0,5W toz numunesine faz karakterizasyonu için yapılan XRD analiz sonucu Şekil 4.33'te verilmiştir. 2θ = 38°, 44°, 65°, 78,2° ve 78,5°'de beş adet pik tespit edilmiştir. 44°, 65° ve 78,5°'deki piklerin VO_2 (M) fazına ait olduğu (ICDD kart no: 03-065-2358) saptanmıştır. 38° ve 78,2°'deki piklerin ise V_2O_3 fazına ait olduğu (ICDD kart no: 01-084-0316) düşünülmektedir. Isıl işlem sırasında redüklenme ile VO_2 fazının yanında V_2O_3 fazının elde edildiği düşünülmektedir. Molce %0,5 W katkılandırılması ile W fazına ait pik tespit edilmemiştir.



Şekil 4. 33 $VO(acac)_2$-0,5W toz numunenin XRD sonucu

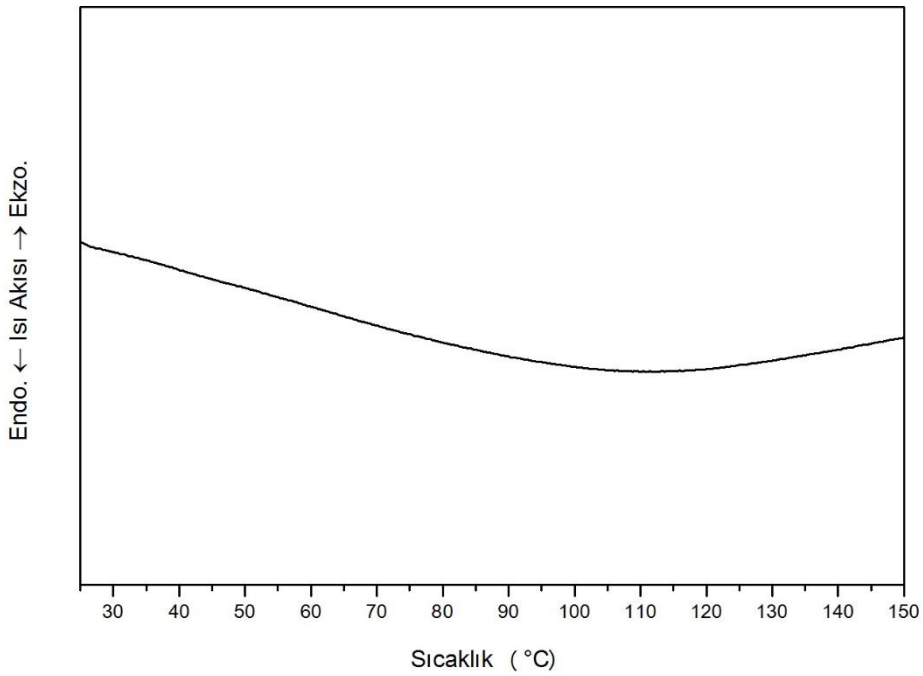
4.10 $VO(acac)_2$-1W Numunesi

Isıl işlem sonrası $VO(acac)_2$-1W ince film numunesinin sıcaklığa bağlı dalga boyu geçirgenlik grafiği Şekil 4.34'te verilmiştir. Sıcaklığın 25 °C'den 100 °C'ye çıkarılması ile numunenin kızıl ötesi bölgede geçirgenlik değerlerinde azalma gözlemlenmiştir. Sıcaklığın artması ile 1100 nm'deki geçirgenlik değeri %2,8 düşerek %83 olmuştur. 550 nm'de %84,5 ile yüksek görünür bölge geçirgenliğine sahiptir. Yüksek görünür bölge geçirgenliğine sahip termokromik dönüşüm gösteren W katkılı ince film elde edilmiştir.



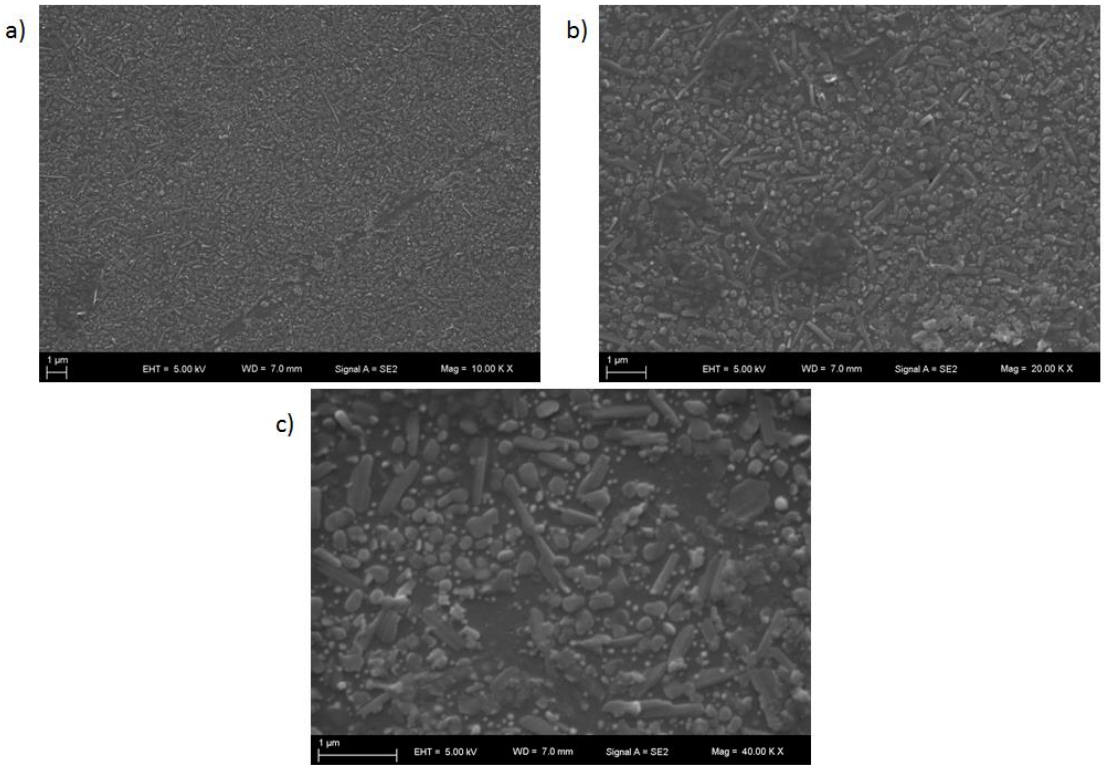
Şekil 4. 34 $VO(acac)_2$-1W numunesinin 25 °C ve 100 °C'de geçirgenlik sonucu

$VO(acac)_2$-1W toz numunesine ait DSC analiz sonucu Şekil 4.35'te verilmiştir. DSC analizi sonucuna göre endotermik reaksiyon tespit edilmiştir. Ancak endotermik reaksiyonun onset ve pik sıcaklıkları tespit edilememiştir.



Şekil 4. 35 $VO(acac)_2$-1W toz numunesinin DSC sonucu

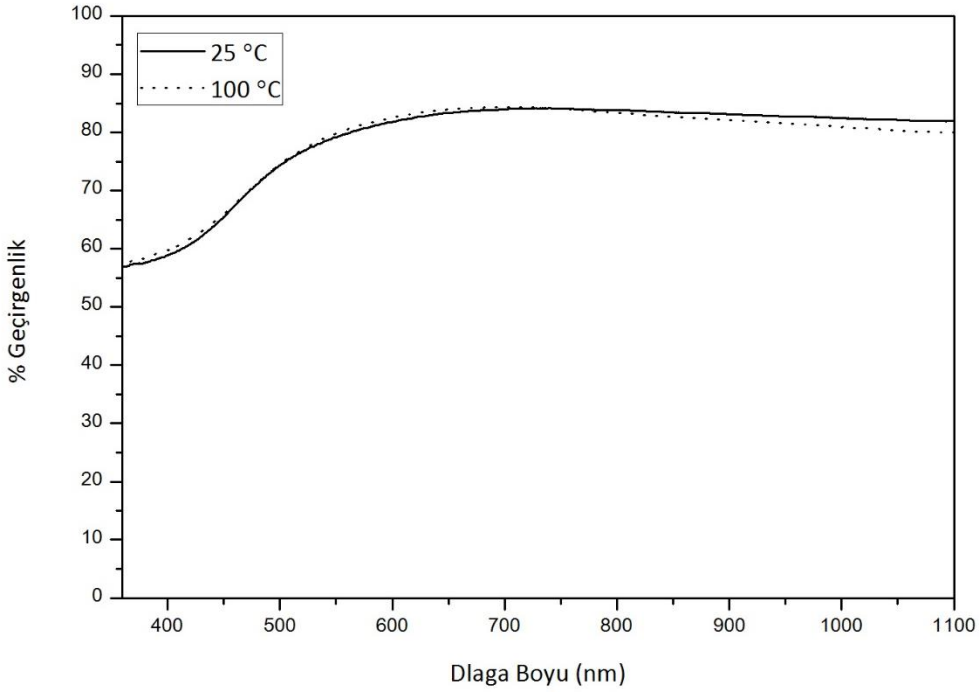
$VO(acac)_2$-1W ince film numunesinin mikroyapı özelliklerini incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskobu çalışmalarından elde edilen farklı büyütmelerdeki yüzey görüntüleri Şekil 4.36'da verilmiştir. Farklı büyütme boylarında incelenen numunede homojen bir kaplama elde edildiği ve tanelerin küresel ve çubuksu olduğu tespit edilmiştir. Çubuksu tanelerin 400-500 nm boyutunda olduğu saptanmıştır. Küresel tanelerin boyutlarının ise 50-200 nm aralığında olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4. 36 $VO(acac)_2$-1W ince film numunesinin SEM görüntüleri a) 10000x, b) 20000x, c) 40000x

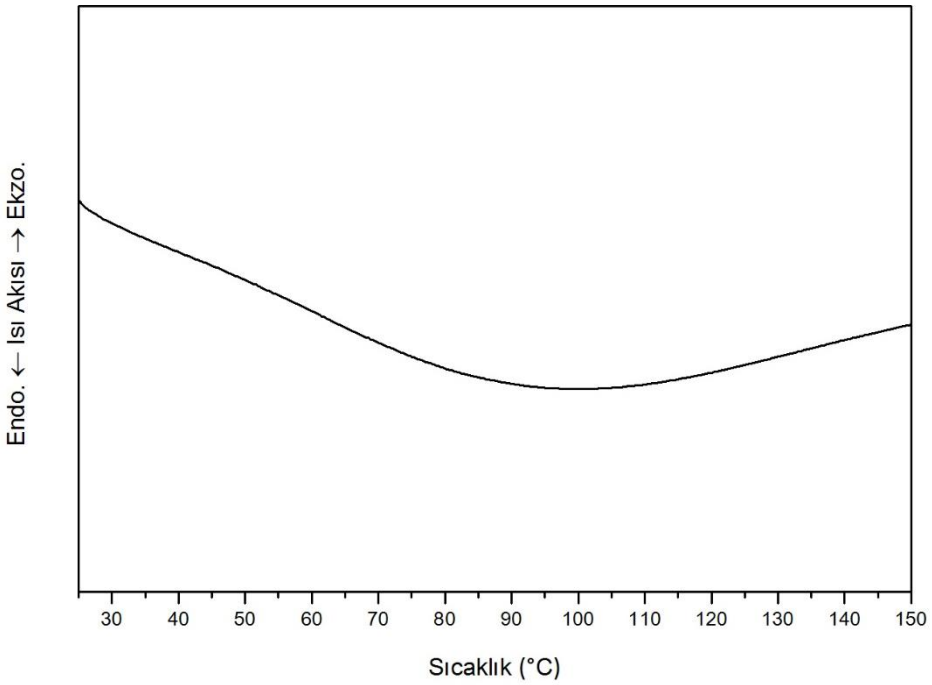
4.11 $VO(acac)_2$-3W Numunesi

$VO(acac)_2$-3W ince film numunesinin ısıl işlem sonrası 25 °C'de ve 100 °C'de ki UV-Vis geçirgenlik sonuçları Şekil 4.37'de verilmiştir. Sıcaklığın 25 °C'den 100 °C'ye çıkarılması ile numunenin 750-1100 nm arasında geçirgenlik değerlerinde azalma olduğu gözlemlenmiştir. 1100 nm'de 25 °C'de %81,9 geçirgenlik değerine sahipken 100 °C'de %2 azalarak %79,9 olmuştur. $VO(acac)_2$-3W ince film numunesinin 550 nm'deki geçirgenlik değeri yaklaşık %80 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4. 37 $VO(acac)_2$-3W numunesinin 25 °C ve 100 °C'de geçirgenlik sonucu

$VO(acac)_2$-3W toz numunesinin ısıl işlem sonrası termokromik dönüşüm sıcaklığının tespit edilmesi için yapılan DSC analiz sonucu Şekil 4.38'de verilmiştir. Gerçekleştirilen DSC analizi sonucuna göre endotermik bir reaksiyon gerçekleştiği belirlenmiş ancak reaksiyona ait onset ve pik sıcaklıkları belirlenememiştir.

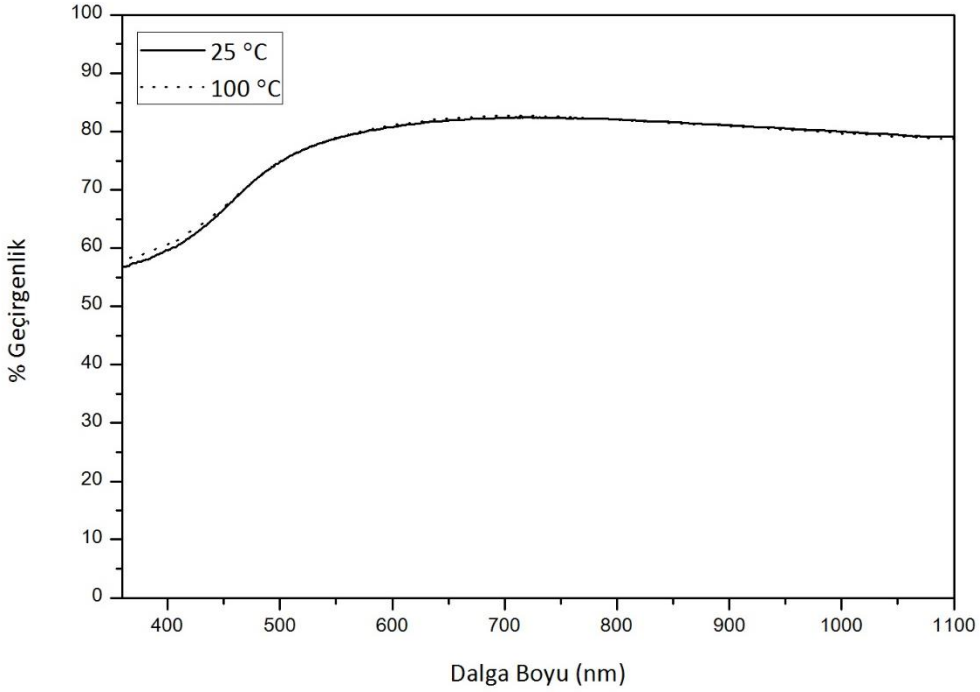


Şekil 4. 38 $VO(acac)_2$-3W toz numunesinin DSC sonucu

$VO(acac)_2$-3W ince film numunesinin kalınlığı elipsometrik yöntem ile ölçülmüş ve yaklaşık 100 nm olduğu belirlenmiştir. $VO(acac)_2$ ince film numunesinin kesit SEM görüntüsü incelendiğinde kaplama kalınlığı tespit edilememiştir. Yapılan bu çalışmalar sonucunda $VO(acac)_2$ başlangıç malzemesi ile elde edilen kaplamaların homojen olmadığı saptanmıştır.

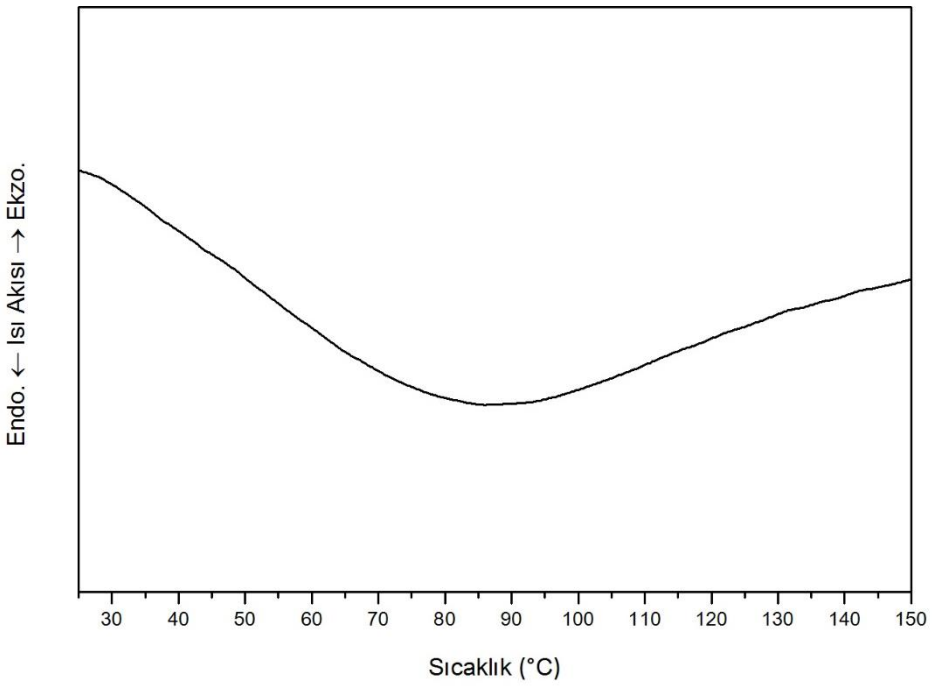
4.12 $VO(acac)_2$-5W Numunesi

$VO(acac)_2$-5W ince film numunesinin ısıl işlem sonrası sıcaklığa bağlı dalga boyu geçirgenlik grafiği Şekil 4.39'da verilmiştir. Sıcaklığın 25 °C'den 100 °C'ye çıkarılması ile numunenin 1100 nm'de %79,1 olan geçirgenlik değeri %0,3 düşerek %78,8 olarak saptanmıştır. 550 nm'deki geçirgenlik değeri ise yaklaşık olarak %78,8'dir. Molce %5 W katkılandırılmasıyla 1100 nm'deki geçirgenlik farkı azalmıştır.



Şekil 4. 39 $VO(acac)_2$-5W numunesinin 25 °C ve 100 °C'de geçirgenlik sonucu

$VO(acac)_2$-5W toz numunesine ait DSC analizi Şekil 4.40'ta verilmiştir. Yapılan analiz sonucunda endotermik bir reaksiyon gerçekleştiği tespit edilmiştir. Reaksiyona ait onset ve pik sıcaklıkları saptanamamıştır.



Şekil 4. 40 $VO(acac)_2$-5W toz numunesinin DSC sonucu

BÖLÜM 5

DENEYSEL SONUÇLARIN YORUMLANMASI

5.1 Numunelerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi

Bölüm 4'te detaylı olarak verildiği üzere VO_2 ince film numunelerin optik özelliklerinin incelenmesi amacıyla 25 °C ve 100 °C'de 360-1100 nm arasında dalga boyuna bağlı geçirgenlik değerleri ölçülmüştür. Vtip ve $VO(acac)_2$ olmak üzere iki farklı başlangıç malzemesine molce 0,5, 1, 3 ve 5 W atomu katkılandırılmasının geçirgenlik değerlerine olan etkisi incelenmiştir. Bu amaçla VO_2 monoklinik fazının dönüşüm sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklıkta (100 °C) ve oda sıcaklığında (25 °C) elde edilen geçirgenlik değerleri 550 ve 1100 nm için Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5. 1 VO_2 ince film numunelerin sıcaklığa bağlı geçirgenlik değişimleri

Numune Adı	% Geçirgenlik (550 nm)		% Geçirgenlik (1100 nm)		% Geçirgenlik Farkı (1100nm)
	25 °C	100 °C	25 °C	100 °C	
Vtip	40,1	41,6	49,6	42,8	**6,8**
Vtip-0,5W	43,7	45,8	56,6	50,1	**6,5**
Vtip-1W	46,9	48,6	59,1	53,8	**5,3**
Vtip-3W	51,4	51	57,6	54,0	**3,6**
Vtip-5W	52,6	52,2	53,7	55,2	**1,5**
$VO(acac)_2$	79,1	79,6	84,3	81,5	**2,8**
$VO(acac)_2$-0,5W	76,5	77,2	83,5	79,1	**4,4**
$VO(acac)_2$-1W	84,6	84,4	85,8	83,0	**2,8**
$VO(acac)_2$-3W	79,2	79,8	81,9	79,9	**2**
$VO(acac)_2$-5W	78,8	78,9	79,1	78,8	**0,3**

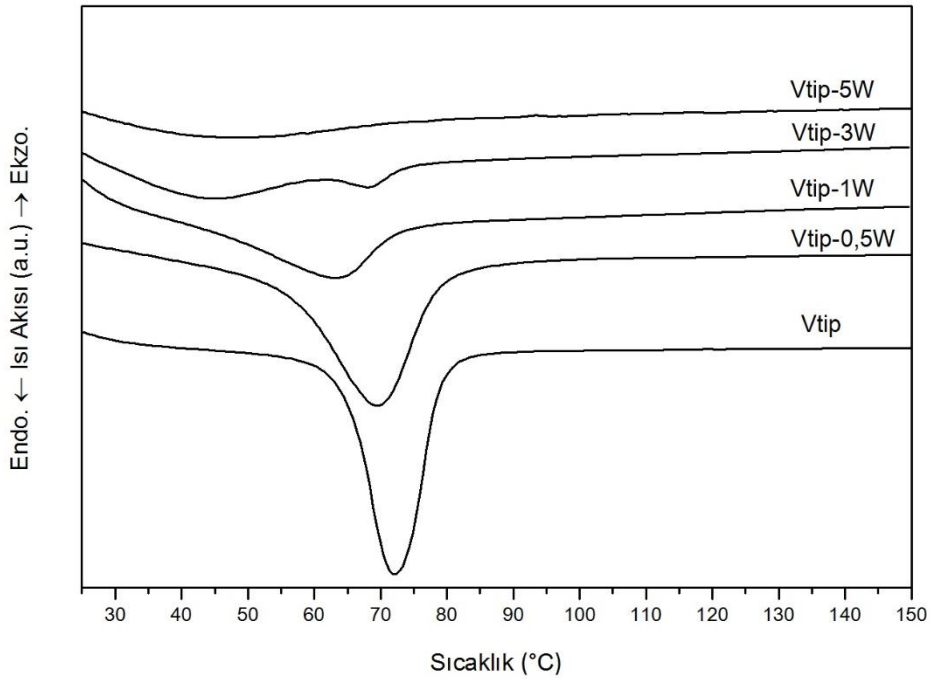
Görünür bölge geçirgenliğinin incelenmesi amacıyla 550 nm dalga boyundaki geçirgenlik değerleri alınmıştır. Kızılötesi bölge geçirgenliğinin incelenmesi amacıyla ise 1100 nm dalga boyundaki geçirgenlik değerleri kullanılmıştır. Sıcaklık etkisi ile 1100 nm'deki geçirgenlik farkı incelenerek termokromik dönüşüm verimi tespit edilmiştir. Literatürde VO_2 ince filmlerin termokromik özellikleri 360 - 2500 nm aralığındaki sıcaklığa bağlı geçirgenlik değerlerindeki değişimler incelenerek tespit edilmektedir [40]. Tez çalışmasında kullanılan UV-Vis spektrofotometrenin 190-1100 nm spektral aralıkta çalışmasından dolayı kızılötesi bölgedeki sıcaklığa bağlı geçirgenlik farkı 1100 nm üzerinden değerlendirilmiştir. Vtip başlangıç malzemesi ile hazırlanan numunelerin W atomu katkı oranın artmasıyla 550 nm'deki geçirgenliklerinin %40,1'den %52,6'ya yükseldiği Çizelge 5.1'de görülmektedir. Fakat 1100 nm'deki sıcaklığa bağlı geçirgenlik değerlerinin farkı artan W katkı oranı ile azalmaktadır. Vtip başlangıç malzemesi ile üretilen ince film numunelerin görünür bölge geçirgenliklerinin iyileştirilmesi için %1 W katkılı ince film seçilmiştir. Bu amaçla, %1 W katkılı VO_2 esaslı ince film üzerine anti-reflektif SiO_2 kaplama yapılarak geçirgenlik değerleri incelenmiştir. Elde edilen anti-

reflektif kaplamayla 550 nm'deki geçirgenlik değerlerinin yaklaşık %3 arttığı tespit edilmiştir. Anti-reflektif kaplamanın daha yüksek görünür bölge geçirgenliği elde etmek amacıyla geliştirilebileceği tespit edilmiştir.

$VO(acac)_2$ başlangıç malzemesi ile hazırlanan numunelerin 550 nm'de Vtip başlangıç malzemesi ile hazırlanan numunelere kıyasla daha yüksek geçirgenlik değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Ancak Vtip numuneler ile karşılaştırıldıklarında 1100 nm'deki sıcaklığa bağlı geçirgenlik farkları daha düşüktür. Bu durum termokromik verimlerinin Vtip numunelere kıyasla daha düşük olduğunu göstermektedir. Sıcaklık etkisi ile geçirgenlik değerlerinde meydana gelen değişim tüm numunelerin termokromik özellik gösterdiğini ispatlamaktadır. W katkılandırma oranının artmasıyla 1100 nm'deki termokromik verim azalmış ve meydana gelen bu azalma literatür bilgileri ile uyum sağlamaktadır.

5.2 Numunelerin Isıl Davranışlarının İncelenmesi

Vtip ve $VO(acac)_2$ başlangıç malzemeleri kullanılarak hazırlanan sol çözeltilerinin ısıl davranışları incelenerek termokromik dönüşüm sıcaklıklarının tespit edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, Vtip başlangıç malzemesi ile hazırlanan katkısız ve W katkılı toz numunelerin elde edilen ısıl analiz sonuçları karşılaştırılmalı olarak Şekil 5.1'de verilmiştir.

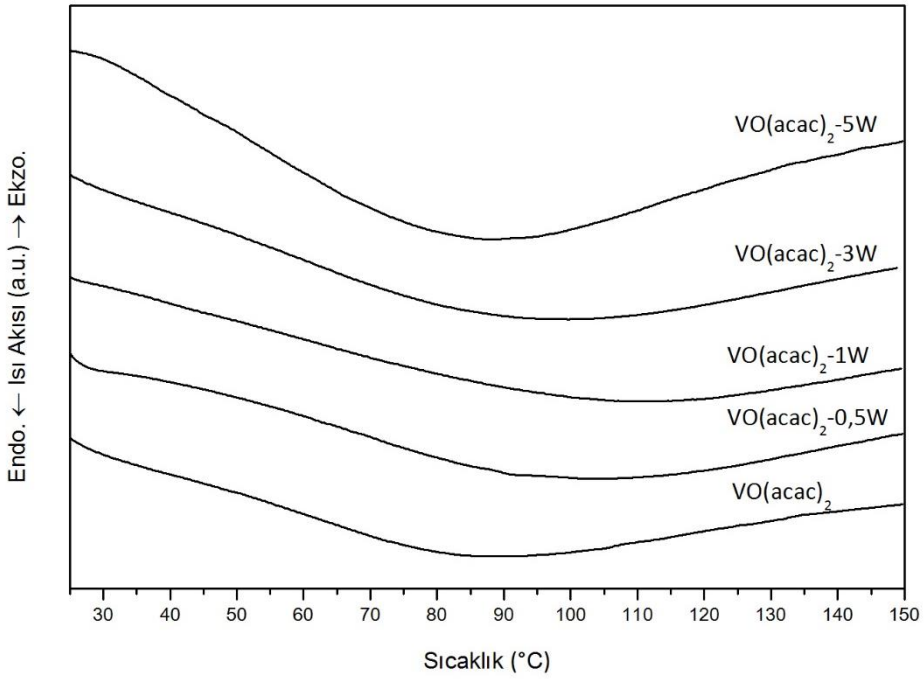


Şekil 5. 1 Katkısız ve W Katkılı Vtip numunelerinin DSC sonuçları

Şekil 5.1'den görüldüğü gibi W katkı oranı arttıkça tespit edilen endotermik reaksiyonlar düşük sıcaklıklara kaymaktadır. Bu sonuç W katkılandırma yapılmasının dönüşüm sıcaklığını düşürdüğünü doğrulamaktadır. Vtip numunesinde onset sıcaklığı 65 °C olarak tespit edilmiştir. Molce %0,5 W katkılandırılması ile onset sıcaklığı 57 °C'ye düşmüştür. Molce %1 W katkılandırılan Vtip-1W numunesinin onset sıcaklığı 47 °C olarak saptanmıştır. %1 W katkılandırılması ile onset sıcaklığında 18 °C düşüş meydana gelmektedir. Endotermik reaksiyonları gözlemlenen Vtip-3W ve Vtip-5W numunelerinin onset sıcaklıkları belirlenememiştir. Vtip-3W ve Vtip-5W numunelerinde W katkı oranın artmasıyla elde edilen DSC sonuçlarına benzer sonuçlar literatürde de bulunmaktadır [26]. %3 W katkılandırılan Vtip-3W numunesinde 2 endotermik reaksiyon tespit edilmesi numunenin heterojen olarak katkılandırılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 2 endotermik reaksiyon tespit edilen sonuçlara literatürde yapılan çalışmalarda da rastlanmıştır [39]. Molce %5 W katkılandırılması ile yayvan endotermik reaksiyon tespit edilmesinin heterojen katkılandırılma işleminden kaynaklanmış olduğu düşünülmektedir.

$VO(acac)_2$ başlangıç malzemesi ile hazırlanan tozların DSC sonuçları karşılaştırılmalı olarak Şekil 5.2'de verilmiştir. $VO(acac)_2$ başlangıç malzemesi kullanılarak elde edilen katkısız ve W katkılı toz numunelerde yayvan endotermik reaksiyonlar gözlemlenmiştir.

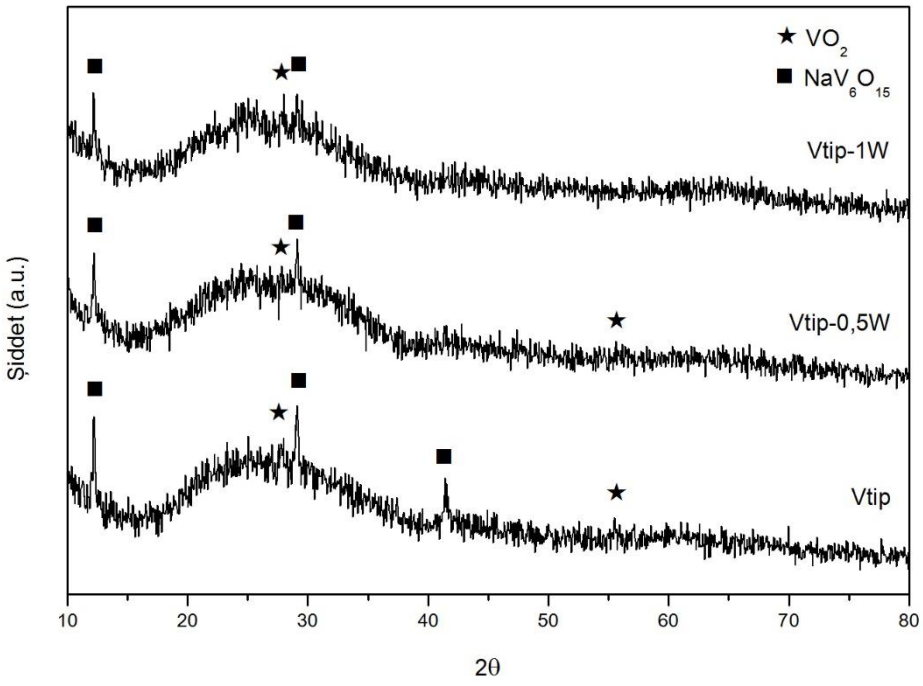
Endotermik reaksiyonlara ait pik ve onset sıcaklıkları tespit edilememiştir. Bu nedenle, W katkılandırılma yapılmasının dönüşüm sıcaklığına etkisi net olarak saptanamamıştır.



Şekil 5. 2 Katkısız ve W Katkılı $VO(acac)_2$ numunelerinin DSC sonuçları

5.3 Numunelerin Faz Karakterizasyon Sonuçlarının İncelenmesi

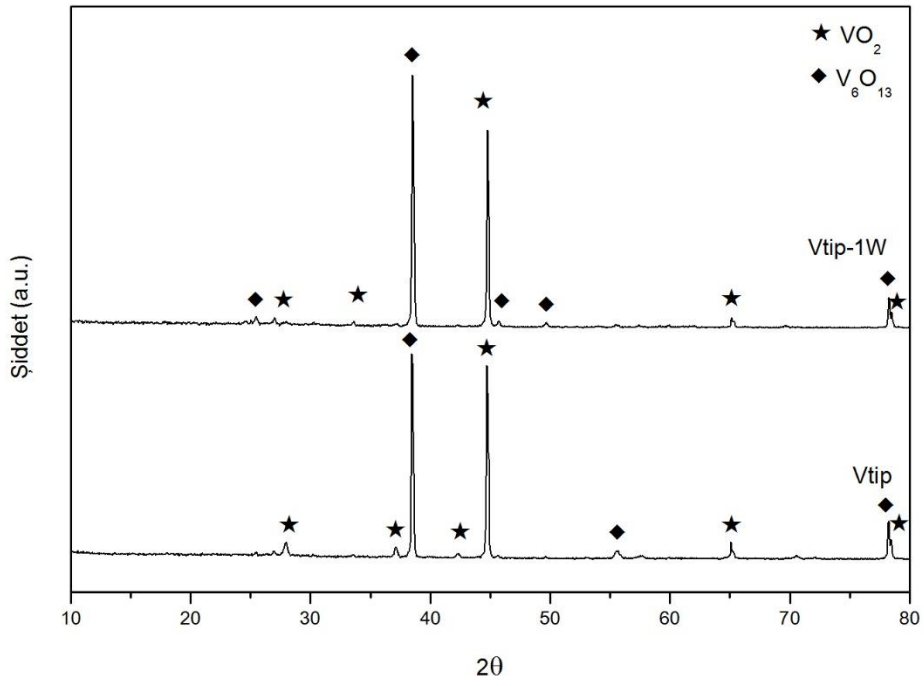
Vtip başlangıç malzemesi kullanılarak sentezlenen katkısız ve molce %0,5 ve 1 W katkılı ince film numunelerinin XRD analiz sonuçları karşılaştırılmalı olarak Şekil 5.3'te verilmiştir.



Şekil 5. 3 Vtip başlangıç malzemesi ile hazırlanan ince film numunelerin XRD sonuçları

28° ve 55°'de tespit edilen piklerin sırasıyla VO_2 (011) ve VO_2 (220) fazına ait olduğu bulunmuştur. 12°, 29°, 41°'lerde gözlemlenen piklerin ise NaV_6O_{15} fazına ait olduğu belirlenmiştir. Bu durum, numunelerde altlık malzeme olarak kullanılan Corning soda kireç camlarından sodyum atağı gerçekleştiğini göstermektedir. Literatürde, Zhao ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda benzer XRD sonuçları bulunmakta ve ısıl işlem sıcaklığının artması ile NaV_6O_{15} fazının yapıda oluştuğunu belirtmişlerdir [38]. Literatürde yapılan başka bir çalışmada sodyum atağını önlediği belirtilen SiO_2 ara katmanın kalınlığının 95 nm olduğu ve 500 °C'de 1 saat boyunca yapılan ısıl işlem ile SiO_2 ara katmana sodyum atomunun yayındığını fakat yüzeye ulaşmadığı belirtilmiştir [22]**.** Bu tez çalışmasında elde edilen yaklaşık 70 nm kalınlığa sahip SiO_2 kaplama, VO_2 fazının elde edilmesi için uygulanan 525 °C'de 2,5 saat ısıl işlem süresince sodyum göçünü önlemek için yetersiz kalmıştır. XRD analizleri sonucu W katkılandırılması ile W fazına ait herhangi bir pik tespit edilmemiştir.

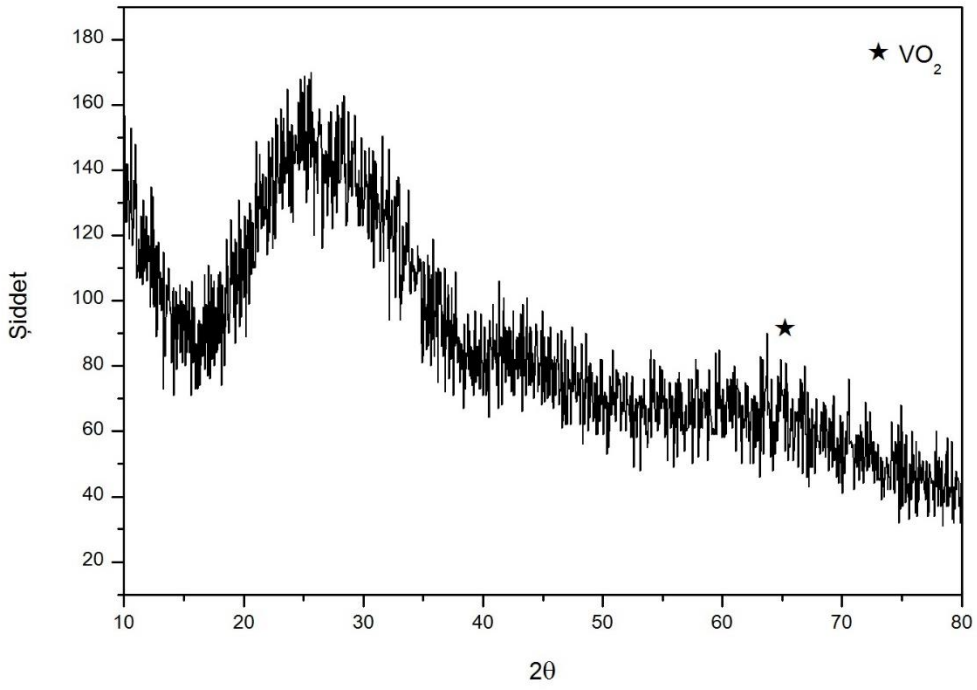
İnce film faz analizlerinde elde edilen düşük şiddet değerleri nedeniyle daha detaylı faz analizi gerçekleştirmek amacıyla Vtip başlangıç malzemesi ile hazırlanan katkısız ve molce %1 W katkılı numunelerin toz formuna getirilmesi ile elde edilen XRD sonuçları karşılaştırılmalı olarak Şekil 5.4'te verilmiştir.



Şekil 5. 4 Vtip başlangıç malzemesi ile hazırlanan toz numunelerin XRD sonuçları

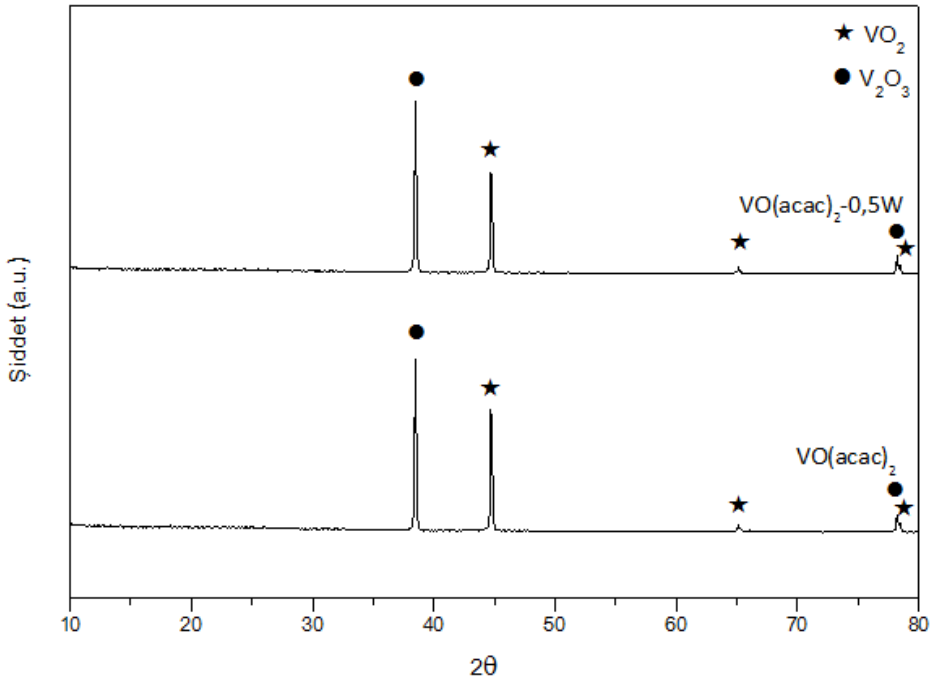
Şekil 5.4'ten görüldüğü gibi +5 değerlikli Vtip başlangıç malzemesi kullanılarak redüktif atmosferde uygulanan kontrollü ısıl işlem sonucunda tüm yapının +4 değerlikli VO_2'ye redüklenmediği ve yapıda VO_2 fazıyla birlikte V_6O_{13} fazının bulunduğu tespit edilmiştir. Toz numunelerde gözlemlenen V_6O_{13} fazı ince film numunelerde düşük pik şiddetleri nedeniyle gözlemlenmemiştir.

$VO(acac)_2$ başlangıç malzemesi kullanılarak sentezlenen ince film numunelerde homojen kaplama elde edilememesi XRD analiz sonuçlarını da etkilemektedir. Yapılan XRD analizi sonucunda çok düşük pik şiddet değerleri elde edilmiş ve bu nedenle faz karakterizasyonu ince film numuneler üzerinden sağlıklı olarak gerçekleştirilememiştir. Şekil 5.5'te verilen XRD analiz sonucuna göre 64°'de VO_2 fazına ait olduğu düşünülen düşük şiddetli bir pik tespit edilmiştir.



Şekil 5. 5 $VO(acac)_2$ ince film numunesine ait XRD sonucu

Bu nedenle, detaylı faz analizi için toz numunelerle çalışılmıştır. $VO(acac)_2$ başlangıç malzemesi ile elde edilen katkısız ve molce %0,5 W katkılı toz numunelerin XRD sonuçları Şekil 5.6'da karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Katkısız ve molce %0,5 W katkılı toz numunelerde VO_2 ve V_2O_3 fazları tespit edilmiştir. +4 değerlikli $VO(acac)_2$ başlangıç malzemesi ile elde edilen toz numunelerde ısıl işlem sırasında redüklenme ile VO_2 fazının yanında V_2O_3 fazı da tespit edilmiştir. W katkılandırılmış numunelerin XRD analiz sonucunda W fazına ait bir pik gözlemlenmemiştir.

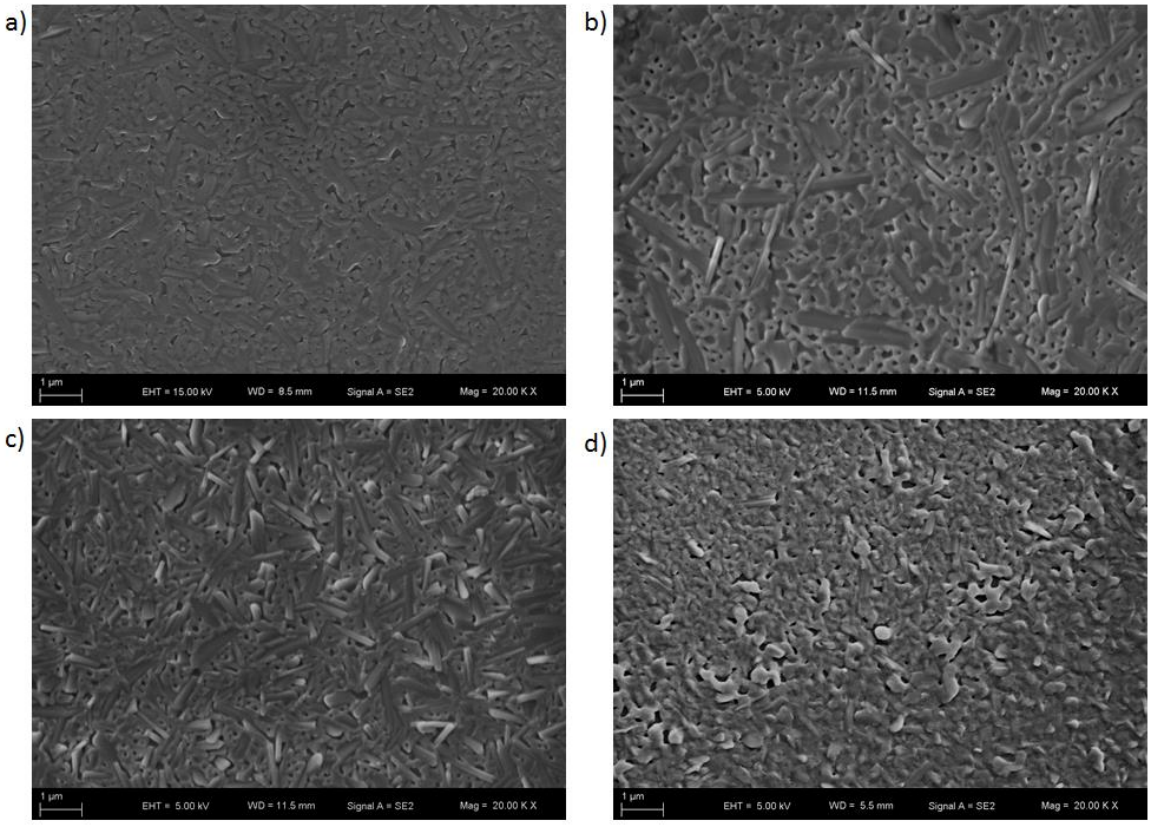


Şekil 5. 6 $VO(acac)_2$ başlangıç malzemesi ile hazırlanan toz numunelerin XRD sonuçları

5.4 Numunelerin Mikroyapı Özelliklerinin İncelenmesi

Vtip ve $VO(acac)_2$ başlangıç malzemeleri ile hazırlanan katkısız ve W katkılı ince film numunelerin mikroyapı özelliklerinin incelenmesi amacıyla SEM/EDS analizleri gerçekleştirilmiştir.

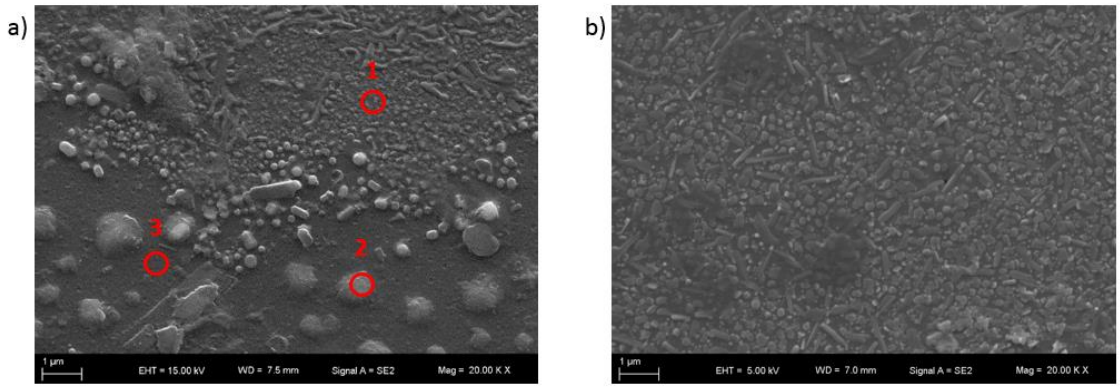
Vtip başlangıç malzemesi ile hazırlanan ince film numunelerin mikroyapılarını incelemek amacıyla katkısız, molce %0,5, 1, 3 W katkılı numunelerin SEM görüntüleri karşılaştırılmalı olarak Şekil 5.7'de verilmiştir.



Şekil 5. 7 a) Vtip, b)Vtip-0,5W, c)Vtip-1W, d)Vtip-3W ince filmlerin 20000x büyütmedeki SEM görüntüleri

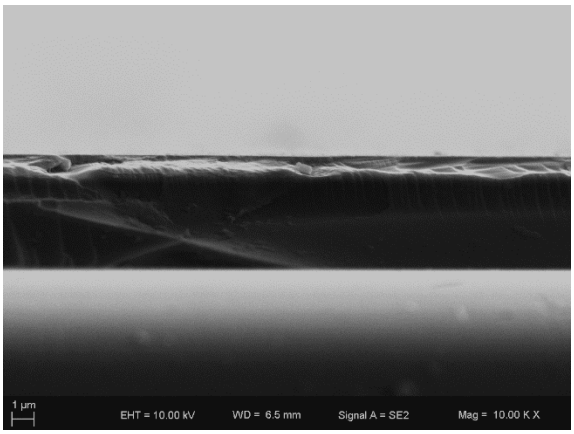
SEM görüntülerinden tüm numunelerin yüzeyinde homojen kaplama elde edildiği görülmüştür. Vtip, Vtip-0,5W ve Vtip-1W numunelerinin çubuksu ve küresel tanelerden oluştuğu, Vtip-3W numunesinin ise küresele benzer birleşik tanelerden oluştuğu tespit edilmiştir. Şekil 5.7'den de görüldüğü gibi tane yapıları arasında gözenekler olduğu tespit edilmiştir. Yapılan EDS analizleri sonucunda yapıda sodyum atomu tespit edilmiş olup; bu durum XRD sonuçlarında VO_2 fazının yanında NaV_6O_{15} fazınında tespit edilmesini doğrulamaktadır. Zhao ve arkadaşları 2013 yılında yaptıkları çalışmada çubuksu tanelerin NaV_6O_{15} fazına ait olabileceğini belirtmişlerdir [38]. Literatür çalışmaları ve EDS analiz sonuçları dikkate alınarak çubuksu tanelerin NaV_6O_{15} fazına, küresel tanelerin ise VO_2 fazına ait olduğu belirlenmiştir.

$VO(acac)_2$ başlangıç malzemesiyle hazırlanan ince film numunelerin mikroyapı özelliklerinin incelenmesi amacıyla katkısız ve molce %1 W katkılı numunelerin elde edilen SEM görüntüleri Şekil 5.8'de verilmiştir.



Şekil 5. 8 a)$VO(acac)_2$, b)$VO(acac)_2$-1W ince filmlerin 20000x büyütmedeki SEM görüntüleri

Şekil 5.8a'da görüldüğü gibi katkısız numuneye ait SEM görüntüsünden yüzeyde homojen bir kaplama elde edilemediği anlaşılmaktadır. Yapılan EDS analizi sonucuna göre Şekil 5.8a'da işaretlenmiş 1 ve 2 numaralı bölgelerin VO_2 kaplamaya ait olduğu, 3 numaralı koyu gri arka planın SiO_2 tabakasına ait olduğu tespit edilmiştir. %1 W katkılı numunenin SEM görüntüsü incelendiğinde ise katkısız numuneye göre daha homojen olarak kaplandığı görülmektedir. Molce %1 W içeren numunede küresel ve çubuksu yapıların eş olarak dağıldığı görülmektedir (Şekil 5.8b). Şekil 5.8b'de görülen SiO_2 ince film tabakası $VO(acac)_2$-1W numunesinde tanelerin eş olarak dağılmasına rağmen arka planda görülebilmektedir. Bu durum $VO(acac)_2$ başlangıç malzemesi ile elde edilen ince filmlerin gözenekli yapılarından dolayı yüksek görünür bölge geçirgenliğine sahip olmasını açıklamaktadır. $VO(acac)_2$-3W numunesine yapılan elipsometrik yöntemle kalınlık ölçümü sonucunda kaplama kalınlığı yaklaşık 100 nm olarak ölçülmüştür. $VO(acac)_2$ ince film numunesinin kesitinden alınan SEM görüntüsüyle kaplama kalınlığı tespit edilememiştir (Şekil 5.9). Bu sonuçlar değerlendirildiğinde $VO(acac)_2$ başlangıç malzemesi kullanılarak hazırlanan katkısız ve katkılı numunelerde homojen kaplamaların elde edilmediği doğrulanmaktadır.



Şekil 5. 9 $VO(acac)_2$ ince film numunesinin kesitinden alınan SEM görüntüsü

BÖLÜM 6

GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında Vtip ve $VO(acac)_2$ başlangıç malzemeleri kullanılarak elde edilen W katkılı VO_2 esaslı ince film kaplamalı camların termokromik özellikleri incelenmiştir.

Bu amaçla, hazırlanan VO_2 esaslı sol çözeltileri SiO_2 ince film kaplı soda kireç camları üzerine daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. İnce film kaplamalı numunelere ve kaplama sonrası arta kalan sol çözeltilerine ısıl işlem uygulanmıştır. İnce film numunelerin termokromik davranışının tespiti için 25 °C ve 100 °C'de UV-Vis spektrofotometre ile optik karakterizasyonlar yapılmıştır. Elde edilen fazların tespiti için ince film ve toz numunelerin XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Termokromik dönüşüm sıcaklığının tespiti için ısıl işlem uygulanmış toz numunelere DSC analizi uygulanmıştır. İnce film kaplamaların mikroyapı özellikleri SEM/EDS analizleriyle incelenmiştir. Yapılan çalışmalar doğrultusunda aşağıdaki genel sonuçlar ortaya çıkmıştır.

1. Altlık soda kireç camından sodyum atağının önlenmesi için yapılan yaklaşık 70 nm kalınlıktaki SiO_2 ince film kaplamaların UV-Vis sonucuna göre camın optik özelliklerini değiştirmediği tespit edilmiştir.

2. Vtip başlangıç malzemesi ile hazırlanan katkısız ve W katkılı ince film numunelerde sıcaklığın 25 °C'den 100 °C'ye çıkarılması ile 1100 nm'deki geçirgenlik değerlerinde düşüş meydana gelmiş ve buna bağlı olarak bütün numunelerin termokromik davranış gösterdiği belirlenmiştir.

3. Vtip ince film numunelerin 550 nm'deki geçirgenlik değerlerinin W katkı oranının artması ile arttığı tespit edilmiştir. W katkı oranın artması ile 1100 nm'deki termokromik verim değerlerinin ise literatürde gözlemlenen davranışa benzer olarak azaldığı görülmüştür.

4. Vtip başlangıç malzemesi kullanılarak hazırlanan katkılı ve katkısız ince filmlerin XRD analizleri sonucunda VO_2 fazının yanında NaV_6O_{15} fazına rastlanmıştır. Sodyum atağını önlemek için uygulanan ve yaklaşık olarak 70 nm kalınlığında olan SiO_2 kaplamanın 525 °C'de 2,5 saat ısıl işlem koşullarında sodyum atağını tam olarak engellemediği tespit edilmiştir. Sonuç olarak, soda kireç camından ısıl işlem sırasında sodyum atağının önlenmesi için geçirgenlik değerlerini düşürmeden daha kalın SiO_2 ara katman ince film kaplama yapılması gerektiği belirlenmiştir.

5. Vtip başlangıç malzemesi ile elde edilen katkısız ve W katkılı toz numunelerin XRD analizi sonucu yapıda V_6O_{13} fazı tespit edilmiştir. V_6O_{13} fazının varlığı saf VO_2 fazının elde edilmesi için yeterli redüksiyon şartlarının sağlanamadığını göstermektedir.

6. W katkılı ince film ve toz numunelerin XRD sonuçlarına göre, yapıda tungsten fazına ait herhangi bir pik tespit edilmemiştir.

7. Vtip başlangıç malzemesi ile elde edilen katkısız ve W katkılandırılmış toz numunelerin DSC sonuçları incelendiğinde molce %0,5 ve %1 W katkılandırılması ile onset ve pik sıcaklıklarında düşüş meydana geldiği gözlemlenmiştir. %3 W katkılı numunenin heterojen olarak katkılandırılması sonucunda çift ve yayvan endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir. %5 W katkılı numenin heterojen olarak katkılandırılması ile yayvan endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir. %3 ve %5 W katkılı numunelerin endotermik reaksiyonlarına ait onset ve pik sıcaklıkları tespit edilememiştir. Tespit edilen en düşük termokromik dönüşüm sıcaklığı yaklaşık 47 °C ile Vtip-1W numunesine aittir.

8. Vtip, Vtip-0,5W, Vtip-1W numunelerinin mikroyapı analizi sonuçlarına göre yapının küresel ve çubuksu tanelerden oluştuğu belirlenmiştir. Vtip-3W numunesinde ise çubuksu yapıların daha az olduğu ve küresel tanelerin birleşmiş oldukları tespit edilmiştir. Elde edilen SEM/EDS sonuçları faz analizi sonuçları ile birlikte

değerlendirildiğinde çubuksu tanelerin NaV_6O_{15} fazına, küresel tanelerin ise VO_2 fazına ait olduğu belirlenmiştir.

9. $VO(acac)_2$ başlangıç malzemesi ile üretilen numunelerin 550 nm'deki geçirgenlik değerlerinin Vtip başlangıç malzemesi ile üretilen numunelere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

10. $VO(acac)_2$ başlangıç malzemesi ile hazırlanan katkısız ve katkılı ince film numunelerde sıcaklık etkisi ile 1100 nm'de belirlenen termokromik verim Vtip başlangıç malzemesi ile üretilen ince film numunelere göre daha azdır.

11. $VO(acac)_2$ ince film numunesine uygulanan XRD analizi sonucunda düşük şiddetli VO_2 fazı tespit edilmiştir. $VO(acac)_2$ ve $VO(acac)_2$-1W toz numunelerine uygulanan XRD analiz sonucuna göre +4 değerlikli vanadyum başlangıç malzemesinin ısıl işlem sırasında redüklenmesi ile VO_2 fazının yanında V_2O_3 fazı tespit edilmiştir.

12. $VO(acac)_2$ başlangıç malzemesi kullanılarak üretilen katkısız ve katkılı toz numunelere uygulanan DSC analizi sonucunda endotermik bir davranış gözlemlenmiş ancak bu endotermik değişimin yayvan karakterinden dolayı onset ve pik sıcaklıkları saptanamamıştır.

13. İnce film numunelerin sıcaklığa bağlı geçirgenlik analiz sonuçlarına göre benzer yapıda değişimler gözlemlenmiş ve tüm numunelerin termokromik özellik gösterdikleri tespit edilmiştir.

14. Vtip başlangıç malzemesi ile elde edilen ince filmlerin düşük görünür bölge geçirgenliğinin artırılması için %1 W katkılı numune üzerine anti-reflektif kaplama yapılmasıyla görünür bölge geçirgenliğinde yaklaşık %3 artış tespit edilmiştir.

15. Vtip ve $VO(acac)_2$ olmak üzere iki farklı başlangıç malzemesi kullanılarak hazırlanan düşük termokromik dönüşüm sıcaklığına sahip W katkılı VO_2 esaslı ince film kaplamaların, enerji tasarrufu sağlamak amacıyla akıllı cam sistemlerinde kullanılabileceği tespit edilmiştir.

16. Termokromik özelliklerin tespiti için 2500 nm dalga boyunda ölçüm yapabilen UV-Vis spektrofotometre kullanılması ve termokromik dönüşüm sıcaklıklarının 2500 nm'de ince filmler üzerinden tespit edilmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Kiri, P., Hyett, G. ve Binionsa, R., (2010). "Solid State Thermochromic Materials", Advanced Materials Letters, 1: 86-105.

[2] Day, J.H., (1968). "Thermochromism of Inorganic Compounds", Chemical Reviews, 68: 9.

[3] John C. Crano, R.J.G., (2002). Organic Photochromic and Thermochromic Compounds, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS.

[4] Bourque, A.N., (2014). Investigations of Reversible Thermochromism in Three-Component Systems, Doktora Tezi, Dalhousie University, Nova Scotia.

[5] Rao, M.C., (2013). "Structure and Properties of WO_3 Thin Films for Electrochromic Device Application", Journal of Non-Oxide Glasses, 5: 8.

[6] Durmuş, O., (2011). Vanadyum Oksit İnce Filmlerin Sol-Jel Yöntemi ile Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[7] Lamsal, C., (2015). Electronic, Thermoelectric and Optical Properties of Vanadium Oxides: VO_2, V_2O_3 and V_2O_5, Doktora Tezi, New Jersey Institute of Technology and Rutgers the State University of New Jersey.

[8] Hébert, C., Willinger, M., Su, D.S., Pongratz, P., Schattschneider, P. ve Schlögl, R., (2002). "Oxygen K-Edge in Vanadium Oxides: Simulations and Experiments", European Physical Journal B, 28: 407-414.

[9] Makarevich, A.M., Sadykov, I.I., Sharovarov, D.I., Amelichev, V.A., Adamenkov, A.A., Tsymbarenko, D.M., Plokhih, A.V., Esaulkov, M.N., Solyankin, P.M. ve Kaul, A.R., (2015). "Chemical Synthesis of High Quality Epitaxial Vanadium Dioxide Films With Sharp Electrical and Optical Switch Properties", Journal of Materials Chemistry C, 3: 9197-9205.

[10] Nag, J. ve Haglund Jr, R.F., (2008). "Synthesis of Vanadium Dioxide Thin Films and Nanoparticles", Journal of Physics Condensed Matter, 20.

[11] Moffat, C. ve Wigstein, A., (2005). Sol-Gel Synthesis of VO_2 Thin Films and The Effects of W and Re doping, Sewdish Defence Research Agency, Sweden.

[12] Lee, S., Ivanov, I.N., Keum, J.K. ve Lee, H.N., (2016). "Epitaxial Stabilization and Phase Instability of VO_2 Polymorphs", Scientific Reports, 6.

[13] Wang, S., Liu, M., Kong, L., Long, Y., Jiang, X. ve Yu, A., (2016). "Recent Progress in VO_2 Smart Coatings: Strategies to Improve the Thermochromic Properties", Progress in Materials Science, 81: 1-54.

[14] Mathevula, L.E., (2014). Deep Space Radiations-Like Effects on VO_2 Smart Nano-Coatings for Heat Management in Small Satelittes, Yüksek Lisans Tezi, University of South Africa.

[15] Zhang, D.-p., Zhu, M.-d., Liu, Y., Yang, K., Liang, G.-x., Zheng, Z.-h., Cai, X.-m. ve Fan, P., (2016). "High Performance VO_2 Thin Films Growth by DC Magnetron Sputtering at Low Temperature for Smart Energy Efficient Window Application", Journal of Alloys and Compounds, 659: 198-202.

[16] Powell, M.J., Quesada-Cabrera, R., Taylor, A., Teixeira, D., Papakonstantinou, I., Palgrave, R.G., Sankar, G. ve Parkin, I.P., (2016). "Intelligent Multifunctional $VO_2/SiO_2/TiO_2$ Coatings for Self-Cleaning, Energy-Saving Window Panels", Chemistry of Materials, 28: 1369-1376.

[17] Zhao, C., Tao, H., Peng, F., Pan, R. ve Zhao, X., (2016). "Thermochromic Performances of Tungsten-Doping Porous VO_2 Thin Films", Journal of Sol-Gel Science and Technology, 78: 582-588.

[18] Binker, C.J. ve Scherer, G.W., (1990). Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, New York.

[19] Marenna, E., (2008). Sol-Gel Synthesis of Functional Nanocomposites Based on Inorganic Oxides, Doktora Tezi, University of Naples Federico II, Naples.

[20] Samiey, B., Cheng, C.H. ve Wu, J., (2014). "Organic-inorganic hybrid polymers as adsorbents for removal of heavy metal ions from solutions: A review", Materials, 7: 673-726.

[21] Aegerter, M.A. ve Mennig, M., (2004). Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users, Kluwe Academic.

[22] Şam, E.D., (2007). Saf ve Katkılı TiO_2 Filmlerin Optik, Yapısal ve Fotoaktivite Özellikleri, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[23] Zayim, E.Ö., (2002). Tungsten Oksit ve Katkılı Tungsten Oksit İnce Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[24] Raven Window, http://www.ravenwindow.com, 2 Mayıs 2017.

[25] Suntuitive, http://www.suntuitive.com, 2 Mayıs 2017.

[26] Wu, Y., Fan, L., Huang, W., Chen, S., Chen, S., Chen, F., Zou, C. ve Wu, Z., (2014). "Depressed Transition Temperature of $W_xV_{1-x}O_2$: Mechanistic Insights from the X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) Spectroscopy", Physical Chemistry Chemical Physics, 16: 17705-17714.

[27] Béteille, F. ve Livage, J., (1999). "Optical Switching in VO_2 Thin Films", Journal of Sol-Gel Science and Technology, 13: 915-921.

[28] Pan, M., Zhong, H., Wang, S., Liu, J., Li, Z., Chen, X. ve Lu, W., (2004). "Properties of VO_2 Thin Film Prepared with Precursor $VO(acac)_2$", Journal of Crystal Growth, 265: 121-126.

[29] Jiazhen, Y., Yue, Z., Wanxia, H. ve Mingjin, T., (2008). "Effect of Mo-W Co-Doping on Semiconductor-Metal Phase Transition Temperature of Vanadium Dioxide Film", Thin Solid Films, 516: 8554-8558.

[30] Chen, Z., Gao, Y., Kang, L., Du, J., Zhang, Z., Luo, H., Miao, H. ve Tan, G., (2011). "VO_2-Based Double-Layered Films for Smart Windows: Optical Design, All-Solution Preparation and Improved Properties", Solar Energy Materials and Solar Cells, 95: 2677-2684.

[31] Li, D., Shan, Y., Huang, F. ve Ding, S., (2014). "Sol–gel Preparation and Characterization of SiO_2 Coated VO_2 Films with Enhanced Transmittance and High Thermochromic Performance", Applied Surface Science, 317: 160-166.

[32] Zhang, Z., Gao, Y., Chen, Z., Du, J., Cao, C., Kang, L. ve Luo, H., (2010). "Thermochromic VO_2 Thin Films: Solution-Based Processing, Improved Optical Properties and Lowered Phase Transformation Temperature", Langmuir, 26: 10738-10744.

[33] Kang, L., Gao, Y., Luo, H., Chen, Z., Du, J. ve Zhang, Z., (2011). "Nanoporous Thermochromic VO_2 Films with Low Optical Constants, Enhanced Luminous Transmittance and Thermochromic Properties", ACS Applied Materials and Interfaces, 3: 135-138.

[34] Saeli, M., Piccirillo, C., Parkin, I.P., Ridley, I. ve Binions, R., (2010). "Nano-Composite Thermochromic Thin Films and their Application in Energy-Efficient Glazing", Solar Energy Materials and Solar Cells, 94: 141-151.

[35] Guzman, G., Morineau, R. ve Livage, J., (1994). "Synthesis of Vanadium Dioxide Thin Films from Vanadium Alkoxides", Materials Research Bulletin, 29: 509-515.

[36] Özdemir, M.C., (2014). Termokromik Özellik Gösteren Vanadyum Oksit Esaslı İnce Film Kaplamaların Sol-Jel Yöntemi ile Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[37] Minch, R., Moonoosawmy, K.R., Solterbeck, C.-H. ve Es-Souni, M., (2014). "The Influence of Processing Conditions on the Morphology and Thermochromic Properties of Vanadium Oxide Films", Thin Solid Films, 556: 277-284.

[38] Zhao, L., Miao, L., Tanemura, S., Zhou, J., Chen, L., Xiao, X. ve Xu, G., (2013). "A Low Cost Preparation of VO_2 Thin Films with Improved Thermochromic Properties from a Solution-Based Process", Thin Solid Films, 543: 157-161.

[39] Zhang, Y., Zhang, J., Zhang, X., Mo, S., Wu, W., Niu, F., Zhong, Y., Liu, X., Huang, C. ve Liu, X., (2013). "Direct Preparation and Formation Mechanism of Belt-Like Doped VO_2(M) with Rectangular Cross Sections by One-Step Hydrothermal Route and Their Phase Transition and Optical Switching Properties", Journal of Alloys and Compounds, 570: 104-113.

[40] Liang, Z., Zhao, L., Meng, W., Zhong, C., Wei, S., Dong, B., Xu, Z., Wan, L. ve Wang, S., (2017). "Tungsten-Doped Vanadium Dioxide Thin Films as Smart

Windows With Self-Cleaning and Energy-Saving Functions", Journal of Alloys and Compounds, 694: 124-131.

ÖZGEÇMİŞ



KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Muhammed Berkay GÜVEN

Doğum Tarihi ve Yeri : 28/09/1992 - KADIKÖY

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : m.berkayguven@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Alan**	**Okul/Üniversite**	**Mezuniyet Yılı**
Lisans	Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2015
Lise	Fen Bilimleri	Hayrullah Kefoğlu Anadolu Lisesi	2010

YAYINLARI

Bildiri

1. Güven M. B., Doğan E., Çelikbilek Ersundu M., Ersundu A. E., “Preparation and Characterization of W-doped Thermochromic VO_2 Thin Films, ” International Conference on Advances and Innovations in Engineering, 2017, Elazığ, Türkiye.
2. Doğan E., Güven M. B., Çelikbilek Ersundu M., Ersundu A. E., “Synthesis of Thermochromic VO_2 Thin Films for Use in Smart Glass Systems,” International Conference on Advances and Innovations in Engineering, 2017, Elazığ, Türkiye.

Proje

1. VO_2 Esaslı Termokromik İnce Film Kaplamalı Camların Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu, YÜLAP, 2016 – 2018