

**TUNGSTEN OKSİT (WO<sub>3</sub>) İNCE FİMLERİNİN  
ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Mürüvvet ARSLAN**



T.C.  
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TUNGSTEN OKSİT (WO<sub>3</sub>) İNCE FİMLERİNİN ELEKTROKROMİK  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Mürüvvet ARSLAN**  
0000-0002-3136-315X

Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ  
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI

BURSA – 2021  
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ ONAYI

Mürüvvet ARSLAN tarafından hazırlanan “TUNGSTEN OKSİT (WO<sub>3</sub>) İNCE FİMLERİNİN ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Atom ve Molekül Fiziği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman** : Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ

	<b>Başkan</b> :	Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ 0000-0001-5730-9541 Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Anabilim Dalı	İmza
<b>U.Ü.</b>	<b>Üye</b> :	Prof. Dr. Sertan Kemal AKAY 0000-0002-7597-1528 Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Anabilim Dalı	İmza
	<b>Üye</b> :	Doç. Dr. Kadir ERTÜRK 0000-0002-3827-3501 Namık Kemal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Anabilim Dalı	İmza

**Yukarıdaki sonucu onaylarım**

**Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN**  
**Enstitü Müdürü**

.././.....

**Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;**

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

**beyan ederim.**

23/08/2021

**Mürüvvet ARSLAN**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### TUNGSTEN OKSİT (WO<sub>3</sub>) İNCE FİMLERİNİN ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

**Mürüvvet ARSLAN**

Bursa Uludağ Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı

**Danışman:** Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ

Bu çalışmada, Al:WO<sub>3</sub> nanoplak dizileri, basit bir elektrodepozisyon yöntemiyle doğrudan ITO kaplı cam alttaş üzerine büyütüldü. 2 saat boyunca 450 °C'lik argon ortamında tavlandı. Ayrıca bu çalışma, Al katkılamanın WO<sub>3</sub> filminin elektrokromik özellikleri üzerindeki etkisini ayrıntılı olarak göstermektedir. Protonik ekleme/çıkarma yoluyla 1 M LiClO<sub>4</sub>/propilen karbonat içinde, döngüsel voltametri, kronoamperometri ve optik geçirgenlik gibi elektrokromik özellikler analiz edildi. ±1,0 V potansiyel aralığında şeffaftan maviye değişen belirgin tersinir renk açık bir şekilde gözlenmiştir. XRD çalışmaları, üretilen filmlerin yüksek kristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir. EDS sonuçları, Al elementinin WO<sub>3</sub> ağına katkılı olduğunu açıkça doğrulamaktadır. Optik soğurma ölçümünden, doğrudan bant genişliği enerjileri WO<sub>3</sub> ve Al:WO<sub>3</sub> için sırasıyla 3,42 ve 2,62 eV olarak hesaplanmıştır. Sentezlenen WO<sub>3</sub> filmleri ile karşılaştırıldığında, Al:WO<sub>3</sub> filmi, geniş optik modülasyon (% 55,9), yüksek renklenme verimliliği (148,1 cm<sup>2</sup>C<sup>-1</sup>), hızlı reaksiyon kinetiği (renkli ve şeffaf süreleri sırasıyla 1,23 s ve 1,01 s), yüksek hız kapasitesi ve 632,8 nm dalga boyunda döngü kararlılığı dahil olmak üzere yüksek elektrokromik performans sergiler. Yük transfer direncine dayalı EIS ölçümleri, elektrokimyasal olarak aktif yüzeydeki iyileşmenin Al:WO<sub>3</sub> filmi ile elde edildiğini ortaya koymaktadır. Elektroaktif yüzeyin artışı, renklenme verimliliğini arttıran gözenekli metal oksit içinde elektron ve iyon taşıma kinetiğini kolaylaştırır. WO<sub>3</sub> ve Al:WO<sub>3</sub> elektrokromik filmlerinin karşılaştırmalı enerji seviyeleri de sunulmuştur. Mott-Schottky çalışmalarından, filmlerin donör yoğunluğunun 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup> civarında olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuçlar, yalnızca elektrokromik uygulamaları için gelecek vaat eden bir elektrot hakkında önemli bilgiler vermekle kalmayıp, aynı zamanda diğer katkılı metal oksit filmlerin üretimi için ekonomik ve etkili bir strateji de sunar.

**Anahtar Kelimeler:** Al katkılama, elektroaktif yüzey alanı, elektrodepozisyon, elektrokromizm, WO<sub>3</sub> İnce film, yük transferi.

2021, vii + 59 sayfa.

## ABSTRACT

MSc Thesis

### INVESTIGATION OF ELECTROCHROMIC PROPERTIES OF TUNGSTEN OXIDE (WO<sub>3</sub>) THIN FILMS

**Mürüvvet ARSLAN**

Bursa Uludağ University

Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Physics

**Supervisor:** Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ

In this study, Al:WO<sub>3</sub> arrays were grown on ITO glass substrate by three electrode electrodeposition method. After production, Al:WO<sub>3</sub> films were left to annealing in an argon atmosphere at 450 °C for 2h. Electrochromic properties of the films were investigated in a the 1 M LiClO<sub>4</sub> (propylene carbonate) electrolyte. Under the potential bias of ± 1,0 V, the color transformation from transparent to blue was apparently seen. According to XRD analysis results, the films have a good crystalline structure. The EDS analysis show that the incertion of Al element into the lattice of WO<sub>3</sub>. Direct band gap energies are 3,62 and 3,34 eV for the WO<sub>3</sub> and the Al:WO<sub>3</sub>, respectively, according to the optical absorbtion analysis. From the comparision of as-prepared WO<sub>3</sub> and Al:WO<sub>3</sub> films, Al:WO<sub>3</sub> film shows an excellent electrochromic properties. The optical modulation of Al:WO<sub>3</sub> film is 55,9%, the coloration efficiency 148,1 cm<sup>2</sup>C<sup>-1</sup>, response times are 1,23 s for coloring and 1,01 s for bleaching. Al:WO<sub>3</sub> film has a cycle stability at the wavelength of 632,8 nm. The charge transfer resistance based EIS analysis shows that the Al:WO<sub>3</sub> film has an increased electrochemical active surface. Comperable results of WO<sub>3</sub> and the Al:WO<sub>3</sub>'s energy levels can be seen. The Mott-Schottky results gives us the Al:WO<sub>3</sub> film's donor concentration is in the order of 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>. When all these results are estimated together, Al:WO<sub>3</sub> film is a towardly electrode for smart window and display technology, but also suggests a reachable, cheaper and effective way for production of doped metal oxide film researches.

**Key words:** Al-doping, charge-transfer, electroactive surface area, electrochromism, electrodeposition, WO<sub>3</sub> thin film.

**2021, vii + 59 pages.**

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca, çalışmalarımın her safhasında büyük emek harcayan, değerli tecrübe ve desteğiyle bana yol gösteren, sadece akademik yolda değil ayrıca güzel insan olma yolunda da örnek aldığım saygı değer danışman hocam Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Yine bu süreçte büyük tecrübeleriyle bana destek olan ve yol gösteren hocam Arş. Gör. Dr. Yunus Emre FIRAT'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimimin başladığı günden bugüne kadar hem yol göstericiliği hem ekip arkadaşlığı ve çok kıymetli dostluğu için Seyit Rıza TOKGÖZ'e, bütün bu süreçte bana her anlamda destek olan değerli ekip arkadaşlarım Tülin KOSUKOğLU ve Halime SALKIM'a da teşekkür ederim.

Maddi ve manevi destekleriyle yanımda olan ailem, değerli arkadaşlarım ve kıymetli nişanlım Veysel ÇARPAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Mürüvvet ARSLAN  
23/08/2021

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Elektrokromizm.....	3
2.2. Elektrokromizmin Tarihi.....	4
2.3. Elektrokromik Malzemeler.....	5
2.4. Akıllı Camlar.....	5
2.5. Elektrokromik Cihazlar ve Çalışma Mekanizması.....	7
2.5.1. İletken tabaka.....	8
2.5.2. Elektrokromik tabaka.....	9
2.5.3. İyon iletken tabaka, elektrolit.....	9
2.5.4. İyon depolayıcı tabaka.....	9
2.6. Elektrokromik Cihazın Performans Parametreleri.....	10
2.6.1. Optik Yoğunluk (OD).....	10
2.6.2. Renklenme verimliliği, $\eta$ .....	10
2.6.3. Tepki süresi, $\tau$ .....	11
2.6.4. Döngüsel ömür.....	11
2.6.5. İyon depolama etkinliği (ISE).....	12
2.7. Geçiş Metal Oksitler.....	12
2.8. Elektrokimyasal Depozisyon Metodu.....	17
3. MATERYAL, YÖNTEM ve CİHAZLAR.....	18
3.1. Materyal.....	18
3.2. İnce Film Sentezlenmesi.....	18
3.3. Analiz Yöntemleri.....	20
3.3.1. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM).....	20
3.3.2. X-ışınları difraksiyonu (XRD).....	21
3.3.3. Döngüsel voltametri (CV).....	23
3.3.4. Kronoamperometri (CA).....	24
3.3.5. Kronokolometri (CC).....	25
3.3.6. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS).....	26
3.3.7. Mott – Schottky (M-S).....	28
3.4. Cihazlar.....	30
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	32
4.1. Morfolojik Özellikler.....	33
4.2. Elektrokimyasal Özellikler.....	36
4.2.1. Döngüsel voltametri analizi.....	36
4.2.2. Tekrarlı kronoamperometri analizi.....	37
4.2.3. Kronokulometri analizi.....	40
4.3. Optik Özellikler.....	41
4.4. WO <sub>3</sub> ve Al:WO <sub>3</sub> İnce Filmlerinin Elektronik Enerji Seviyeleri.....	43



## Sayfa

4.5. Zenginleştirilmiş Elektrokromik Verimlilik ve Elektroaktif Yüzey Alanının EIS Analizi ile Açıklanması.....	47
KAYNAKLAR.....	52
ÖZGEÇMİŞ.....	60

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
Å	Angstrom
E	Enerji
$E_g$	Yasak enerji aralığı
EF	Fermi enerjisi
F	Farad
I	Akım
C	Kapasitans
C	Coulomb
cm	Santimetre
K	Kelvin
L	Litre
M	Molar
$m_e^*$	Elektron etkin kütlesi
mA	Miliamper
mV	Milivolt
n	Elektron yoğunluğu
$n_i$	Saf taşıyıcı konsantrasyonu
nm	Nanometre
Q	Elektrik yükü
$Q_\varphi$	Çıkan yük miktarıdır
$Q_g$	Giren yük miktarı
q	Elektrik yükü
p	Boşluk yoğunluğu
s	Saniye
R	Direnç
$R_s$	Çözelti direnci
$R_{CT}$	Yük transfer direnci
Z	Empedans
T	Geçirgenlik
t	Zaman
$T_b$	Şeffaflaşma geçirgenliği
$T_r$	Renklenme geçirgenliği
V	Voltaj
W	Warburg empedansı
$\eta$	Renklenme verimliliği
$\lambda$	Dalga boyu
$\omega$	Açısal frekanslarında
<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
AC	Alternatif akım
CA	Kronoamperometri
CC	Kronokolometri

CE	Renklenme verimliliği
CV	Döngüsel voltammetri
CPE	Arayüz sabit faz elemanı
DC	Doğrusal akım
EC	Elektrokromik
ECD	Electrokromik cihaz
EDS	Enerji dağılımlı spektroskopi
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
FTO	Flor katkılı indiyum oksit
ITO	Kalay katkılı indiyum oksit
ISE	İyon depolama etkinliği
LCD	Sıvı kristal gösterge
M-S	Mott - Schottky
OD	Optik yoğunluk
RCA	Tekrarlı kronoamperometri
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
SCE	Doymuş kalomel elektrot
TMO	Geçiş metal oksit
UV	Ultraviyole (morötesi)
VIS	Görünür
VFB	Düz bant potansiyeli
XRD	X-ışını kırınımı

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 2.1. Elektrokromik malzemelerin sınıflandırılması (Xu ve diğerleri, 2019).....	5
Şekil 2.2. a) voltaj kesildiği durumda akıllı camın davranışı, b) voltaj uygulandığı durumda akıllı camın davranışı.....	6
Şekil 2.3. Bazı elektrokromik akıllı cam uygulamaları.....	7
Şekil 2.4. Elektrokromik cihaz yapısı.....	8
Şekil 2.5. Periyodik tabloda anodik ve katodik elektrokromik davranış sergileyen oksit formda bileşikler yapabilecek metal oksitler.....	13
Şekil 3.1. Ultrasonik banyo içerisinde kaplama çözeltisi.....	19
Şekil 3.2. Üretilen ince filmlerin fırınlanması.....	20
Şekil 3.3. SEM çalışma prensibi.....	21
Şekil 3.4. Kristal düzlemlerden yansıyan X-ışınları.....	22
Şekil 3.5. Üç elektrotlu hücre.....	23
Şekil 3.6. Bir CV ölçümünde tipik bir voltamogram gösterimi.....	24
Şekil 3.7. Uyarma ve cevap dalga şekilleri.....	25
Şekil 3.8. Tipik bir CC yük-zaman grafiği.....	26
Şekil 3.9. AC gerilime karşı sinüzoidal akım cevabı ve faz kayması.....	27
Şekil 3.10. Örnek eşdeğer devre elemanları.....	28
Şekil 3.11. Düz bant potansiyeli.....	29
Şekil 3.12. Galvanostatik üç elektrotlu elektrokimyasal hücre ve bileşenleri.....	30
Şekil 4.1. WO <sub>3</sub> ve Al:WO <sub>3</sub> ince filmlerinin X-Ray kırınım grafikleri.....	33
Şekil 4.2. a) WO <sub>3</sub> ve b) Al:WO <sub>3</sub> ince filmlerinin SEM görüntüleri.....	34
Şekil 4.3. WO <sub>3</sub> ve Al:WO <sub>3</sub> ince filmlerinin EDS haritalandırması.....	35
Şekil 4.4. a) WO <sub>3</sub> ve b) Al:WO <sub>3</sub> ince filmlerinin 1., 20., 50., 100., ve 200. döngüleri ve c) 70 mV/s tarama hızında WO <sub>3</sub> ve Al:WO <sub>3</sub> ince filmlerinin 1. döngülerinin karşılaştırması.....	37
Şekil 4.5. a) 20 s aralıklarla uygulanan -1 V ve +1 V potansiyel değerlerinde WO <sub>3</sub> ve Al:WO <sub>3</sub> ince filmlerinin tekrarlı kronoamperometri değişimleri, b) renklenme (tc) ve şeffaflaşma (tb) sürelerinin gösterimi.....	38
Şekil 4.6. Al:WO <sub>3</sub> ince filmi içerisinde renklenme sürecinin şematik bir gösterimi.....	39
Şekil 4.7. a) -1.0 V - +1.0 V voltaj aralığında 1 M LiClO <sub>4</sub> /propilen karbonat içeren elektrolit içerisinde WO <sub>3</sub> ve Al:WO <sub>3</sub> ince filmlerinin kronokolometri eğrileri, b) -1.0 V'ta 20 s'de renlenen ve 1.0 V'ta 20 s'de şeffaflaşan WO <sub>3</sub> ve Al:WO <sub>3</sub> ince filmlerinin transmittans spektrumu.....	40
Şekil 4.8. WO <sub>3</sub> ve Al:WO <sub>3</sub> ince filmlerinin Mott-Schottky eğrileri.....	43
Şekil 4.9. WO <sub>3</sub> ve Al:WO <sub>3</sub> ince filmlerinin Tauc grafikleri.....	46
Şekil 4.10. WO <sub>3</sub> ve Al:WO <sub>3</sub> ince filmlerinin elektronik enerji bant yapıları.....	47
Şekil 4.11. WO <sub>3</sub> ve Al:WO <sub>3</sub> ince filmlerinin Nyquist eğrileri.....	49

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Çizelge 2.1. Kromik olaylar ve sebepleri.....	3
Çizelge 2.2. Anodik ve katodik olma durumlarına göre çeşitli geçiş metal oksitlerin verdiği renkler.....	14
Çizelge 3.1. ITO cam alttaş temizleme adımları.....	18
Çizelge 4.1. WO <sub>3</sub> ve Al:WO <sub>3</sub> ince filmlerinde elementsel dağılım.....	35
Çizelge 4.2. Kronokolumetri, tekrarlı kronoamperometri ve optik geçirgenlik sonuçları.....	42
Çizelge 4.3. WO <sub>3</sub> ve Al:WO <sub>3</sub> ince filmlerinin Mott-Schottky parametreleri.....	46
Çizelge 4.4. Al:WO <sub>3</sub> ve WO <sub>3</sub> ince filmlerinin çözelti direnci (R <sub>S</sub> ), arayüzdeki sabit faz elemanı (CPE), yük transfer direnci(R <sub>CT</sub> ) ve Warburg empedansı(W).....	48
Çizelge 5.1. Bazı katkılı ve katkısız WO <sub>3</sub> çalışmaları ile bu çalışmanın elektrokromik performans karşılaştırması.....	50

## 1. GİRİŞ

Geçtiğimiz birkaç on yılda, elektrokromik cihazlar materyal endüstrisindeki araştırmacılar tarafından önemli ölçüde dikkat çekmeye başladı. Elektrokromizm, düşük bir elektrik alan altındaki malzemenin absorpsiyon ve transmittans gibi tersinir optik özelliklerini tanımlar. Elektrokromik cihazların yansıtıcı ve bilgilendirme ekranları, akıllı camlar ve elektrokromik kağıtları da içeren geniş bir uygulama alanı vardır (Mane ve diğerleri, 2016; Vijayakumar ve diğerleri, 2019). Bir elektrokromik cihaz sandviç benzeri birkaç katmandan oluşur. Bu katmanlar; cam alt taş, şeffaf katman, elektrokromik film, iyonik elektrolit, yardımcı elektrot, şeffaf katman ve yine cam alt taş şeklinde sıralanabilir. Elektrokromik cihazlar organik ve inorganik tabanlı olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Yüksek verimliliğe sahip elektrokromik cihazlar arasında inorganik tabanlı olanlar daha fazla tercih edilir. Bu alandaki çalışmalar başladığından bu yana tungsten oksit ( $WO_3$ ), titanyum oksit ( $TiO_2$ ), niyobyum pentaoksit ( $Nb_2O_5$ ), vanadyum pentaoksit ( $V_2O_5$ ) ve molibdenyum trioksit ( $MoO_3$ ) gibi çeşitli metal oksitler ve bunların farklı iyon kaynaklarıyla katkılı yapıları optik ve elektriksel değişimlerini incelemek için kullanılmıştır (Vijayakumar ve diğerleri, 2019; Martins ve diğerleri, 2019). Bu metal oksitler arasında  $WO_3$  n tipi bir yarı iletken ve yüksek geçirgenlik, iyi renklenme verimliliği ve düşük tepki süresi gibi özelliklerinden dolayı umut verici bir materyaldir (Zhou ve diğerleri, 2017; More ve diğerleri, 2014).  $WO_3$ 'ün elektrokromik performansı büyük oranda parçacık boyutuna, morfolojisine ve yapısal özelliklerine bağlıdır (Poongodi ve diğerleri, 2017).

$WO_3$  malzemesi termal buharlaştırma, elektron demeti, sol-jel, sıçratma ve elektrokimyasal depozisyon gibi çeşitli kaplama teknikleri ile üretilebilir (Vijayakumar ve diğerleri, 2019; Wang ve diğerleri, 2018; Giannouli ve diğerleri, 2011). Bütün bu kaplama teknikleri içinde elektrokimyasal üretim yöntemi en avantajlı olanıdır. Çünkü elektrodpozisyon yöntemi ile film kalınlığı kolayca kontrol edilebilir, büyük alanlara üretim yapılabilir ve diğer yöntemlere oranla daha ucuz bir yöntemdir (Zhou ve diğerleri, 2017; Giannouli ve Leftheriotis, 2011).

Bu çalışmada, çeşitli elektrokimyasal analiz yöntemleri ile  $WO_3$  ince film performansına alüminyum (Al) katkılanmasının etkileri araştırılmıştır. Üretilen ince

filmlerin elektrokromik özellikleri Mott-Schottky (M-S) yaklaşımı, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), kronokolometri (CC), tekrarlı kronoamperometri (RCA) teknikleri ile incelenmiştir. Filmlerdeki yük geçiş direnci etkisi, elektroaktif yüzey alanı ve renklenme verimliliği üzerindeki iyon difüzyonu kavramları tartışılmıştır. Bu araştırma ve incelemelere göre WO<sub>3</sub> malzemesine Al katkısı filmin geçirgenlik, optik modülasyon ve şeffaflaşma/renklenme süreleri gibi özelliklerini zenginleştirmiştir. Elde edilen sonuçlar düşünüldüğünde, elektrodepozisyon yöntemi ile üretilmiş malzemelerin akıllı cam teknolojileri için uygun olabileceği değerlendirilmiştir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Elektrokromizm

Kromizm (Yunanca renk anlamına gelen ‘chromo’ kelimesinden türetilmiştir), malzemelerin mekanik, optik, termal veya elektrik gibi çevresel şartlar altında optik özelliklerinin tersinir şekilde değişimini ifade eder (Ashrit, 2017). Bu tür tersinir optik özellikler çeşitli kromik cihaz teknolojilerine uygulanabilir. Uyarıcı etkene bağlı olarak kromik cihazlar; termokromik (sıcaklığa bağlı), magnetokromik (uygulanan magnetik alana bağlı), fotokromik (UV ışınmasına bağlı), biokromik (patojen varlığına bağlı) ve elektrokromik (uygulanan elektrik alana bağlı) vb. şekilde sınıflandırılabilir (Bamfield ve Hutchings, 2010).

**Çizelge 2.1.** Kromik olaylar ve sebepleri

<b>Kromik Olay</b>	<b>Kromik Etkinin Sebebi</b>
Elektrokromik	Elektrik alan etkisi
Magnetokromik	Uygulanan magnetik alan
Fotokromik	UV ışınması
Termokromik	Sıcaklık değişimi
Solvatokromik	Kimyasal çözücü
Piezokromik	Basınç etkisi
Kemokromik	Kimyasal reaksiyon
Gaskromik	Gazın kimyasal reaksiyonu
Biokromik	Patojen varlığı

Elektrokromizm ise; malzemedeki elektrokimyasal indirgenme (elektron alma)/ yükseltgenme (elektron verme) tepkimeleri sonucu gözlenen tersinir renk değişimlerini ifade eden optik bir olgudur ve bu optik olguya dayalı teknolojiyle üretilen malzemelere de “elektrokromik malzeme” denir. İndirgenme veya yükseltgenme olayları sonucu gerçekleşen renklenme durumu ilk defa 1961 yılında J. R. Platt tarafından “elektrokromizm” olarak adlandırılmıştır (Platt, 1961).



Elektrokromizm dışarıdan bir voltaj uygulanması durumunda meydana gelen spektral ve tersinir değişikliklere dayanır. Elektroaktif bir malzeme elektron alıp verebilir. Bu şekilde elektron transferleri sırasında farklı redoks seviyeleri oluşur. Bu farklı seviyelerinin her biri temel ve uyarılmış enerji seviyeleri arasında elektron geçişi sağlayabilmek için farklı enerjilere ihtiyaç duyarlar ve bu durum spektrumda yeni bantları oluşmasına neden olur. Bu bantlardaki elektronik geçişler görünür bölge dışında infrared bölgeye de kayabilir. (Akpınar, 2011).

Görünür elektrokromizm; eğer renklerden biri diğerinden belirgin bir şekilde farklıysa (i.e. redoks seviyelerinden birinin absorpsiyon bandı görünür bölgedeyken diğerinin mor ötesi (UV) bölgede olması gibi), sadece gösterge ve ekran amacına uygundur. Eğer renkler yeteri kadar yoğun ve farklı ise, bu durumda materyal elektrokromik olarak adlandırılabilir. Viyolojenler ve metal oksitler gibi bir çok organik ve inorganik malzemeler elektrokromik davranış sergileyebilir.

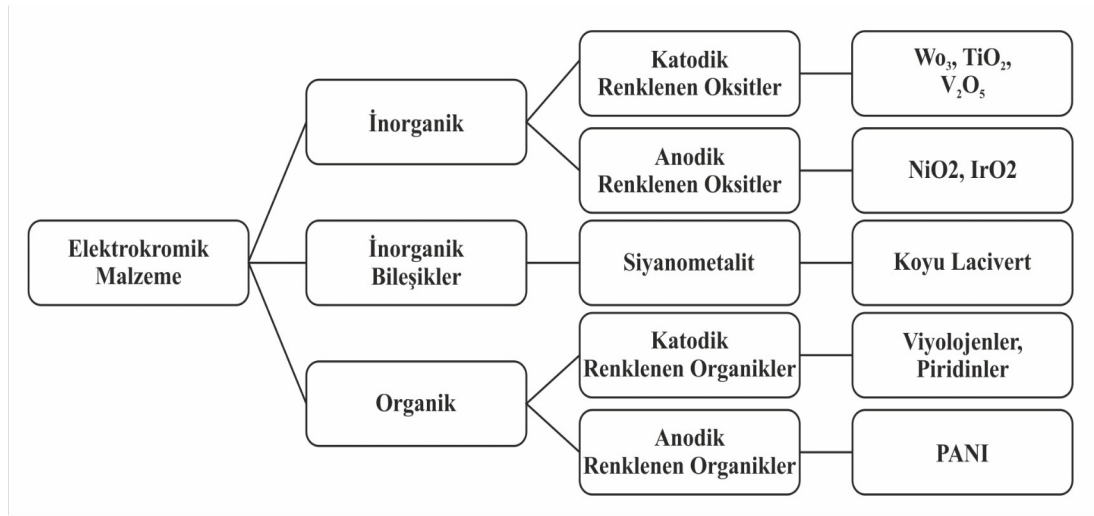
## **2.2. Elektrokromizmin Tarihi**

İlk elektrokromik cihaz (EC) 1969 yılında Deb tarafından belgelenmiştir. Deb,  $WO_3$  kullanarak malzemenin kontrollü ve tersine çevrilebilir bir renk değişimi gösterdiğini göstermiştir (Xu, Chua ve Shah, 2019). O zamandan bu yana, çeşitli elektrokromik malzeme sınıflandırması ve bunlarla uyumlu metal oksitler, viyoljenler ve bağlı polimerler gibi malzemeler içeren cihazlar raporlanmıştır. Görünür bölgedeki belirgin renk değişimlerinden dolayı, elektrokromik malzemeler büyük ilgi görmüşlerdir ve optik ekran uygulamalarında kullanılmışlardır. Amerika, Sovyetler Birliği, Japonya ve Avrupa'da bilgi ekranları çalışmaları bakımından potansiyel uygulamaları ile ilgi görmüş araştırmalar yapılmıştır. 1970'lerin ilk yarısında Amerika'da IBM, Zenith Radio, American Cyanamid Corporation ve RCA, Japonya'da Canon, İsviçre'de Brown Boveri ve Hollanda'da Philips gibi büyük uluslararası şirketler tarafından elektrokromik malzemeler üzerine yoğun araştırmalar yapılmıştır. Yıllar boyunca, elektrokromizm temel araştırmalar alanında ilgi görmeye devam etmiştir. 1980'lerin ortalarında, binalarda daha iyi enerji verimliliği sağlamanın bir yolu olarak görülen pencere teknolojisindeki potansiyel uygulamalar ile beraber elektrokromik malzemelere olan ilgi yeniden arttı (Xu ve diğerleri, 2019). Yeni tasarlanan "akıllı" pencere teknolojisi,

ışık ve güneş enerjisinin geçirgenliğini değiştirerek enerji tasarrufu ve iç mekan konforu sağlayabilmektedir.

### 2.3. Elektrokromik Malzemeler

Elektrokromik malzemeler bazı kaynaklara göre “elektrokrom” olarak ta tanımlanır. Örneğin; yükseltgenme durumunda renklenen malzemelere “anodik renklenen elektrokrom” ve indirgenme durumunda renklenen malzemelere de “katodik renklenen elektrokrom” adı verilir (Granqvist ve diğerleri, 2018; Dong ve diğerleri, 2018).



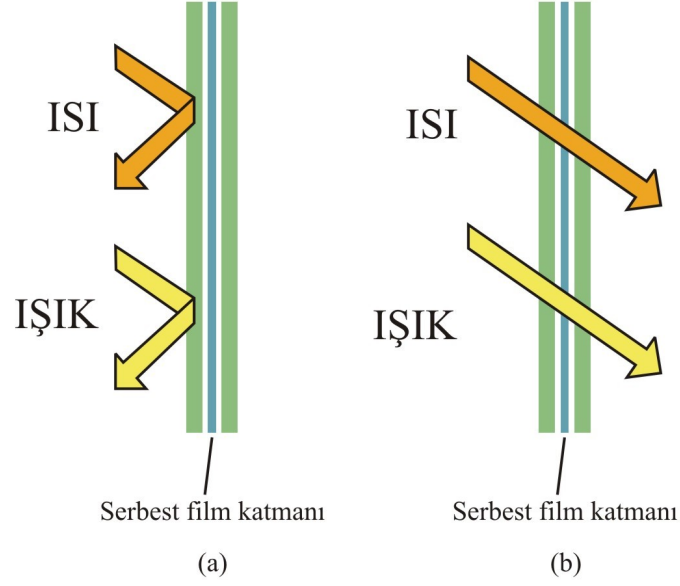
Şekil 2.1. Elektrokromik malzemelerin sınıflandırılması (Xu ve diğerleri, 2019)

Elektrokromik malzemeler son zamanlarda aynalar, elektrokromik e-deri teknolojileri, göstergeler, enerji verimliliği amaçlı kullanımı yaygınlaşan akıllı camlar, elektrokromik süperkapasitörler ve elektrokromik bataryalar başta olmak üzere çok çeşitli alanlarda uygulanabilir olmalarından dolayı büyük bir ilgi görmektedirler (Wu, Wang, Ma, Cao, ve Deng, 2018). Bu da elektrokromik malzemeleri en fazla araştırılan ve geniş alanlarda uygulanabilen kromik malzeme yapmaktadır (Granqvist, 2019).

### 2.4. Akıllı Camlar

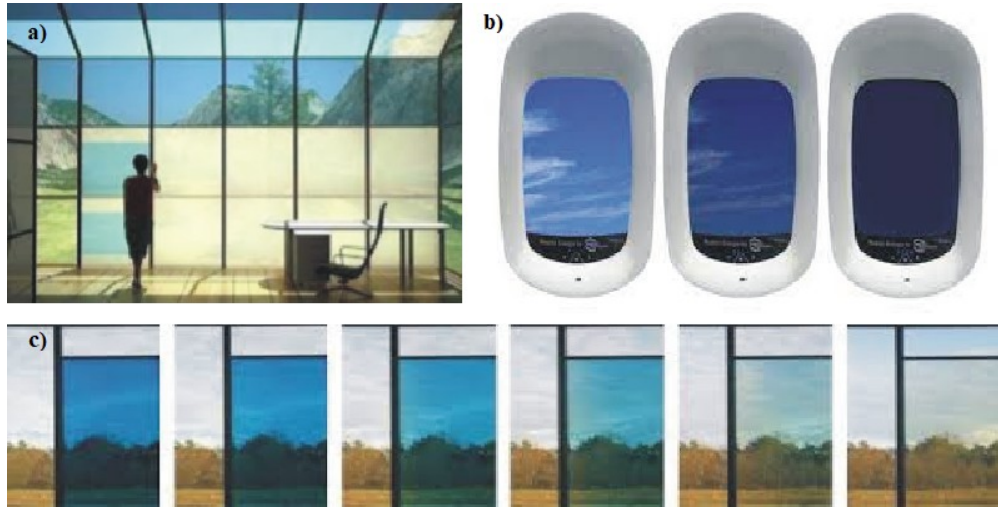
Üzerine en çok araştırmalar yapılan elektrokromik malzeme uygulamalarından biri akıllı camlardır. Akıllı camların çalışma prensibi Şekil 2.1.’de verilmiştir. Akıllı cama

uygulanan voltaj katmanlar arasında kimyasal reaksiyonlara neden olur. Bu kimyasal reaksiyonlar sonucu cam geçirgenliğini kaybeder ve renklenir. Renkli durumdaki cam ışığın ve ısının geçişini büyük oranda engeller. Uygulanan voltaj kesildiğinde kimyasal reaksiyonlar bu sefer tersine gerçekleşir ve cam tekrar şeffaf durumuna döner.



**Şekil 2.2. a)** voltaj kesildiği durumda akıllı camın davranışı, **b)** voltaj uygulandığı durumda akıllı camın davranışı

Bu şekilde renklenme ve şeffaflaşma arası derecelendirilebilir geçişler basitçe bir voltaj kontrolüyle gerçekleşir. Böylece, dışarıdan gelen ısı ve ışık miktarı kolayca modüle edilebilir. Bu da, iç mekan aydınlatmasına ve sıcaklık (örn. klima) kontrolü ile enerji ve maliyet tasarrufuna yol açar. Benzer şekilde, iç mekan mahremiyeti, kullanıcının isteğine bağlı olarak sadece akıllı camın düğmesi ile şeffaftan renkli hale geçerek gölge veya perde ihtiyacını etkili bir şekilde ortadan kaldırır. Akıllı camlar, binalarda, araçlarda ve hatta uçaklarda bile kullanılmaktadır.



**Şekil 2.3.** Bazı elektrokromik akıllı cam uygulamaları

EC akıllı camın en önemli avantajı, yalnızca anahtarlama sırasında elektrik gücü gerektirmesidir. Buna karşılık, asılı parçacık cihazları ve polimer-dağılmış sıvı kristal cihazlar gibi alternatif teknolojiler, camı şeffaf bir durumda tutmak için sürekli güç uygulanmasını gerektirir. Şekil 2.1 akıllı camın basitçe çalışma mekanizmasını göstermektedir. Konfigürasyonda pencere, iki iletken cam panelin bir elektrolit malzeme ile ayrıldığı bir elektrokimyasal hücre olarak işlev görür. Açık devre voltajında, hem çalışma hem de karşıt elektrotlar şeffaftır ve hem ısının hem de ışığın geçmesine izin verir. Akıllı cam bu nedenle “şeffaf modda” bulunur. Akıllı pencere, voltajın orta seviyeye düşürülmesiyle doğal ışığın geçmesine izin verirken ısının engellendiği “soğutma moduna” geçebilir. Son olarak, daha düşük elektrik potansiyellerinde, akıllı cam "karanlık moda" dönüşür ve hem ısı hem de doğal ışığın iletimini etkin bir şekilde engeller (Xu ve diğerleri, 2019).

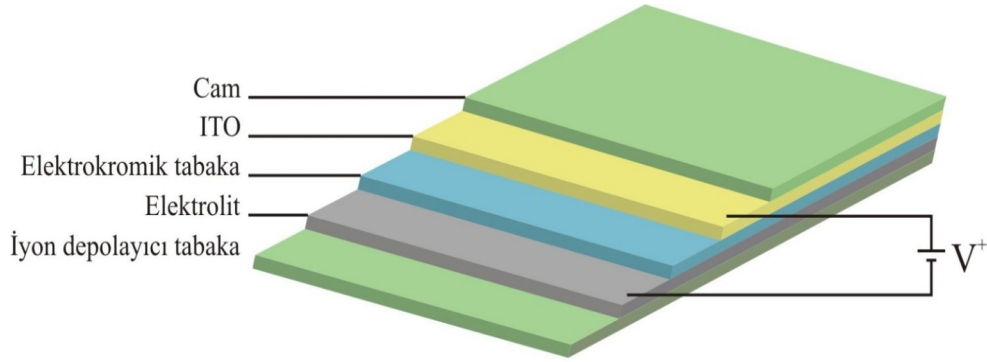
## 2.5. Elektrokromik Cihazlar ve Çalışma Mekanizması

Elektrokromik cihaz teknolojisi sıvı kristalli göstergelerde (LCD) kullanılan teknolojiye çok benzemektedir. Elektrokromik cihaz yapma yöntemlerinden biri iki şeffaf elektrot arasına elektrokromik malzemenin yerleştirilmesidir. Şeffaf elektrot olarak cam üzerine kalay katkılı indiyum oksit (ITO) ve flor katkılı indiyum oksit (FTO) gibi malzemeler kullanılabilir. Elektrokromik cihazın renklenmesi bu elektrotlara voltaj uygulanması ile sağlanır. Yüksek performanslı bir elektrokromik cihaz;

- yüksek elektrkromik verimlilik,
- iyi bir kararlılık,
- kısa tepki süresi,
- açık devre potansiyeli şartları altında renk kararlılığı olarak tanımlanan optik hafıza,
- optik kontrast ve
- renk homojenitesi

gibi özelliklere sahip olmalıdır (De Paoli ve Gazotti, 2002).

Tipik bir elektrokromik cihazın bileşenleri cam katman ile birlikte aşağıdaki gibi sıralanabilir:



**Şekil 2.4.** Elektrokromik cihaz yapısı

### 2.5.1. İletken tabaka

İletken tabaka olarak elektrokromik cihazlarda en çok rastlanan malzemelerden biri kalay katkılı indiyum oksit (ITO)'dur. Cam veya esnek yüzeyler üzerine kaplanabilir. Cam üzerine kaplı ITO darbelerle karşı dayanıklılık gösterir. Ancak isteğe bağlı olarak esnek yüzeylere de kaplanabilir. ITO malzemeyi cam veya esnek yüzeye kaplamak için çeşitli elektrokimyasal kaplama teknikleri kullanılır. Şeffaf, iletkenliğinin yüksek ve direncinin düşük olması ve kaplandığı yüzeye homojen yayılması en önemli avantajlarıdır.

### **2.5.2. Elektrokromik tabaka**

Renklenmenin gerçekte olduğu tabaka olması sebebi ile elektrokromik cihaz bileşenleri içinde en önemli ve dolayısıyla üzerine en çok araştırma yapılan tabakadır. Burada kullanılacak olan malzemenin geçirgenliği ve renklenme verimliliği yüksek, ulaşılabilir, üretimi kolay ve kararlı olması beklenir. Çoğunlukla iletken polimerler ve metal oksitler kullanılır. Her iki gruptan malzemelerin de birbirlerine karşı avantajları ve dezavantajları vardır.

### **2.5.3. İyon iletken tabaka, elektrolit**

Bu tabaka, voltaj uygulanması durumunda iyonların harekete geçerek elektrokromik tabakaya ulaşmasını sağlar. İyon iletken tabaka için kullanılacak malzemenin optik geçirgenliğinin ve iyon iletkenliğinin yüksek, elektrik iletkenliğinin ise düşük olması gerekir. Elektrokromik cihazlarda; inorganik iyon iletkenliği olan ince film veya sıvı elektrolitler gibi farklı tiplerde elektrolitlerin yanı sıra polimer elektrolit de kullanılabilir. Bu tabakada oluşacak  $M^+$  iyonları ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $H^+$ ,  $Li^+$  vb.) küçük çaplı olması, iyonlara hareket kolaylığı ve uygulanan elektrik alan içerisinde kolay iyon alışverişi sağlar (Kraft, 2018).

### **2.5.4. İyon depolayıcı tabaka**

Elektrokromik tabakada renklenmeyi sağlayacak olan iyonların tutulduğu tabakadır. Voltaj uygulandığında buradaki iyonlar iyon iletken tabaka aracılığıyla elektrokromik tabakaya iletilir. Tersine voltaj uygulandığında ise iyonlar yine iyon iletken tabaka aracılığıyla bu tabakaya döner. Bazı kaynaklara göre iyon depolayıcı tabaka olarak elektrokromik malzeme kullanılır. Bu durumda, burada kullanılan elektrokromik malzemenin elektrolitin diğer tarafındaki elektrokromik malzeme ile ters renklenme özelliklerine sahip olması gerekir. Buradaki etken iyon alışverişi döngüsüdür. Bir elektrokromik tabaka iyon aldığı anda renklenirken diğer elektrokromik tabaka iyon verirken renkleniyor olmalıdır.

## 2.6. Elektrokromik Cihazın Performans Parametreleri

Elektrokromik cihazların yüksek performanslı olabilmesi için gerekli şartlar aşağıdaki gibi sıralanabilir (Thakur, Ding, Ma, Lee, ve Lu, 2012; Kraft 2018; Mortimer, Rosseinsky ve Monk, 2015):

### 2.6.1. Optik Yoğunluk (OD)

Elektrokromik (EC) tabakanın geçirgenlik değişiminin bir ölçüsüdür. Tek bir dalga boyu için verilebildiği gibi, bütün görünür bölge spektrumu için de aynı şekilde ifade edilebilir. Optik yoğunluk (optical density);

$$\Delta(OD) = \log \frac{T_b}{T_c} \quad (2.1)$$

denklemleri ile bulunur. Burada  $T_c$  ve  $T_b$  sırasıyla filmin renklenme ve şeffaf durumlardaki geçirgenliğidir.

İdeal bir elektrokromik cihaz veya materyal, düşük bir yükleme ile geniş bir optik modülasyon sergileyebilir. Bu da daha yüksek renklenme verimliliği ve döngüsel stabiliteyi sağlar.

### 2.6.2. Renklenme verimliliği, $\eta$

Belirli bir dalga boyundaki ( $\lambda$ ) optik yoğunluk değişimi ( $\Delta(OD)$ ) ile elektrot birim alan ( $\text{cm}^2$ ) başına eklenen veya çıkarılan yükün ( $\Delta Q$ ) oranıdır. Aşağıdaki formül ile gösterilir:

$$\eta = \frac{\Delta(OD)}{\Delta Q} \quad (2.2)$$

Burada  $\Delta OD$  optik yoğunluk ve  $\Delta Q$  bu optik yoğunluğu elde etmek için birim alan başına film içerisine giren yük miktarıdır.

Tüketilen yükün oluşturduğu elektrokromik renk miktarı, elektrokromik malzemenin karakteristik bir özelliğidir. Bunu değeri, çalışma için seçilen dalga boyuna bağlıdır. Optimum değer, optik absorpsiyon bandının maksimumunda ölçülen birim yük yoğunluğu başına oluşan absorbanstır.

### 2.6.3. Tepki süresi, $\tau$

Şeffaf durumdan renklenmeye, renklenmeden de şeffaf duruma geçişteki süre tepki süresidir. Çoğunlukla bu geçişlerdeki süre birbirinden farklı olur ( $\tau_{\text{renklenme}} \neq \tau_{\text{şeffaflaşma}}$ ). Şu anda, atıf yapılan verilerin raporlanmasında ve belirlenmesinde ve özellikle  $\tau$ 'yi belirlerken farklı kinetik kriterlerin dahil edilmesinde tutarlılık olmadığından, literatürde birkaç güvenilir yanıt süresi vardır. Örneğin, rengin bir kısmının oluşması için gereken süreyi temsil edebilir veya ilgili elektrotta renk oluşturmada tüketilen yük miktarı için gereken süre olabilir.

Elektrokromik cihazın tepki süresinin uzun ya da kısa olması cihazın kullanım amacına göre belirlenir. Çoğu uygulama hızlı bir renk değişimi gerektirmese de, elektrokromik ofis pencereleri gibi bazı uygulamalar, renk çok hızlı değiştiğinde çalışanlar kendilerini hasta hissedebileceklerinden, aslında çok yavaş bir tepki gerektirir. Ancak, görüntüleme cihazları gibi uygulamalar daha hızlı cevap gerektirir.

Tepki süresi uygulanan potansiyelin genliğine, elektrolitin iletkenliğine, filmlerdeki iyonik difüzyona, morfolojiye ve filmlerin kalınlığına bağlıdır (Medina, 2020).

### 2.6.4. Döngüsel ömür

Elektrokromik cihazlarda yüksek döngü sayısı en önemli parametrelerden biridir. Renklenip tekrar şeffaflaşma durumuna geçiş bir döngüyü ifade eder. Döngü sayısı cihazın dayanıklılığı ve dolayısıyla ömrüyle ilgili bilgi verir. Bu bilgiye döngüsel voltammetri metoduyla ulaşılır.

Elektrokromik cihazlar genellikle pencerelerde veya veri görüntüleme ünitelerinde kullanılmak üzere tasarlandığından, bozulma en iyi gözle ve normal hücre çalışması



sırasında kullanılacak olan aynı aydınlatma, çevre ve hücre sürüş koşulları ile ölçülür. Döngü ömrünün bu şekilde belirtilmesi gerektiği açık gibi görünse de, elektrokromizm literatüründeki hücre dayanıklılığının birçok testi, ECD yanıt süresinden çok daha kısa süreli döngüleri içerir.

Elektrokromik cihaz fabrikasyonunda maksimum döngüsel ömür hedeflenir ve minimum  $10^5$  döngü şartı koşulur. Cihaz çok fazla fiziksel veya kimyasal bozunmalara uğramadan ne kadar çok döngü yapabiliyorsa, o kadar dayanıklı ve uzun ömürlü olduğu anlamına gelir.

### **2.6.5. İyon depolama etkinliği (ISE)**

Elektrokromik cihaz renklenirken malzemeye belli bir miktarda yük girişi olur ve tekrar şeffaflaşırken bu yüklerin bir kısmı malzemedan ayrılır. İşte bu giren ve çıkan yüklerin oranı iyon depolama etkinliğini verir. İyon depolama etkinliği aşağıdaki formül ile hesaplanır:

$$ISE = \frac{Q_c}{Q_g} \times 100 \quad (2.3)$$

Burada;  $Q_c$  çıkan yük miktarı,  $Q_g$  ise giren yük miktarıdır.

### **2.7. Geçiş Metal Oksitler**

Çeşitli organik ve inorganik malzemeler elektrokromik davranış göstermektedir. Organik elektrokromik malzemelere polianilin, polipirol ve tiofen ve türevleri; inorganik elektrokromik malzemelere ise  $WO_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $V_2O_5$ , ve  $MoO_3$  gibi geçiş metal oksitleri (TMO) örnek verilebilir.

ELEKTROKROMİK OKSİTLER

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac																	

**Şekil 2.5.** Periyodik tabloda anodik ve katodik elektrokromik davranış sergileyen oksit formda bileşikler yapabilecek metal oksitler

Voltaj uygulanması sonucu elektron-iyon çifti giriş&çıkışlarının olduğu dönüşümlü redoks tepkileri TMO'lerin elektrokromik karakteristiklerini belirler. TMO'ler gibi inorganik malzemelerin elektrokromik performanları çoğunlukla bu dönüşümlü redoks tepkimelerinin özellikleri kontrol edilerek belirlenir. Elektrokromik performansı etkileyen başlıca parametreler; indirgenen ve yükseltgenen metal iyonlarının miktarı ve redoks reaksiyonlarının hızıdır. Voltaj uygulandığında malzemede iki çeşit redoks reaksiyon oluşur; malzeme ve elektrolit arasındaki yüzeyde yük transferi ve malzeme örgüsü içindeki difüzyon sebepli redoks reaksiyonlarıdır. Daha hızlı reaksiyon kinetiği ve yüksek optik kontrastı kazanarak elektrokromik performans iyileştirilebilir. (Thakur ve diğerleri, 2012).

**Çizelge 2.2.** Anodik ve katodik olma durumlarına göre çeşitli geçiş metal oksitlerin verdiği renkler

<b>Katodik renk veren malzemeler</b>	WO <sub>3</sub>	Şeffaf/Koyu Mavi
	MoO <sub>3</sub>	Şeffaf/Koyu Mavi
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Şeffaf/Açık Mavi
	TiO <sub>2</sub>	Şeffaf/Açık Mavi
<b>Anodik renk veren malzemeler</b>	NiO	Şeffaf/Bronz
	IrO <sub>2</sub>	Şeffaf/Siyah
<b>Hem anodik hem katodik renk veren malzemeler</b>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Gri/Sarı
	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sarı/Yeşil

Granqvist ve diğerleri, (2018), iyi bilinen tüm elektrokromik metal oksitler Ce, Co, Cr, Cu, Ir, Ni, Mo, Nb, Ni, Mo, Ta, Ti, V, W'nin katı hal kristallerinin nasıl, çeşitli köşe paylaşımlı ve kenar paylaşımlı düzenlemelerle bir araya getirilmiş MO<sub>6</sub> oktahedradan oluştuğunu açıklar ve bu yapısal birimlerin elektrokromik filmlerde kalıcı olduğunu vurgular. Ayrıca, iyonların koordinasyonunun, bu oksitler tarafından benimsenen sayısız kusurlu perovskit, rutil ve katman yapısında katodik ve anodik elektrokromizm varlığını veya yokluğunu açıklayabilen elektronik bantlara nasıl yol açtığını da açıklar.

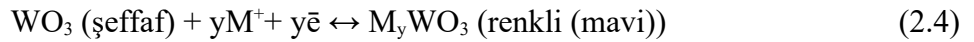
Metal oksitlerde olduğu gibi katı hal elektrokromizmi aşağıdakileri gerektirir:

- i. Elektron yörünge enerjileri (veya uygun olduğunda, bant enerjileri) eylemsiz bir temastan elektron alımına veya kaybına izin veren yapılarda bağlanma, yani "redoks değiştirilebilirliği";
- ii. Redoks renklendirme işlemi sırasında, elektron sıçraması veya iletim bantları aracılığıyla bir tekdüzelik veren yük dağılımı ve tamamlayıcı iyon hareketi;
- iii. Renk çağrışımı veya renk değişiminden sorumlu olan redoks ile değiştirilmiş türleri içeren sonraki foton etkili elektronik geçişler.

(ii)'deki elektron sıçraması bazen küçük polaron hareketi olarak kabul edilir. (iii)'teki geçiş enerjilerinin en olası bir değer etrafında bir yayılım içerdiği, spektroskopide kayda değer bir genişliğe sahip olan absorpsiyon bantları ile gösterilir. (iii)'teki optik yük transferleri, ya aynı elementin farklı yük durumlarında (farklı oksidasyon durumları), homonükleer aralıklı yük transferinde (IVCT) veya farklı elementler tarafından heteronükleer IVCT'de işgal edilen alanlar arasında farklı konumları içerebilir. İlki çoğunlukla tek metal oksitlerde bulunur, ancak bir metal ve bir oksit iyonu arasındaki optik yük transferi de bir olasılıktır. İkili metal oksitlerde, metaller arasında homonükleer veya heteronükleer transfer veya metal/oksid-iyon elektron transferi mümkündür. Atom içi veya bantlar arası geçişler (redoks etkisindeki değişikliklerden kaynaklanan) ayrıca, belki daha az sıklıkla, bir miktar renk verebilir, ilki nadiren yoğundur.

Yukarıdaki elektrokromik oksitlerin çoğu, d-blok metallerin bileşikleridir. p-blok elementlerinin bazı oksitleri (bizmut oksit, kalay oksit veya indiyum-kalay oksit (ITO) gibi karışık katyon) aynı şekilde elektro-indirgemedede yeni bir renk (yani absorpsiyon bandı) gösterir (Mortimer ve diğerleri, 2015).

Tungsten trioksit en iyi bilinen katodik elektrokromik malzemelerdendir. Tek başına doğada nadir bulunur. Çeşitli oksitli bileşikleri vardır ancak; WO<sub>3</sub> bileşiği elektrokromik cihazlar için büyük ilgi görmektedir. Tungsten trioksitin yüksek renklenme verimliliği ve tersinirliği bu malzemenin en büyük avantajlarından. Renklenme sırasındaki tepkime ifadesi aşağıdaki gibi yazılabilir (Shen, Luo, Zheng ve Xu, 2018):



Burada M bir katyon, proton (H<sup>+</sup>), lityum (Li<sup>+</sup>), sodyum (Na<sup>+</sup>) (elektrolite bağlı olarak değişkenlik gösterir.) ve x<1'dir.

İndirgeyici bir potansiyel uygulandığında, elektronlar WO<sub>3</sub> filmine iletken elektrot aracılığıyla girerken, katyonik karşı yükler aynı anda WO<sub>3</sub> filminin diğer (elektrolite bakan) tarafından girer. İndirgeme reaksiyonları sonucu proton H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> veya Na<sup>+</sup> eklenmesiyle WO<sub>3</sub> kaplı film, şeffaf renkten mavi renge dönüşmektedir ve tungsten

bronz oluşmaktadır. Potasyum, sodyum veya gümüş iyonlarıyla da bronz oluşabilmektedir. Fakat, iyonların büyüklüğü arttıkça difüzyon oranı azalmakta ve bu nedenle optik modülasyon oranı azalmaktadır.

Tungsten trioksit, kusurlu bir perovskit yapıya sahiptir.  $WO_3$ 'ün kalın ve ince filmlerin bir XRD kristalografik çalışması ile  $WO_3$  nano tozunun iki monoklinik faza sahip olduğu anlaşılmıştır (Khatko, Guirado, Hubalek, Llobet, ve Correig, 2005). In, Bi ve Ag gibi metal katkı maddelerinin, faz oranı üzerinde farklı etkileri vardır. Hücre parametreleri ve kristalit boyutları (yaklaşık 50 nm) büyük oranda bu içeriklerden etkilenmiştir ve ayrıntılı olarak, katkı maddesine bağlıdır.

Bir ince film olarak tungsten trioksit amorf ya da mikrokristal, a- $WO_3$  ya da c- $WO_3$ , ve hatta bu iki faz ve kristal formların karışımı bir yapıda olabilir.  $WO_3$  ince filmi üretim yöntemleri filmin yapısını önemli oranda etkiler. Örneğin; termal buharlaştırma ve elektrodepozisyon yöntemleri ile amorf yapı, a- $WO_3$ 'ün tavlama ile veya sıçratma yöntemi ile mikrokristal yapı elde edilir.

Tavlama işlemi  $WO_3$  malzemesinin kristalleşmesine ve bu artan kristal yapı oranı ise üretilen filmin cevap süresinin iyileşmesine neden olur. Termal ağırlık analizinin (TGA) tanımlamasına göre, amorf yapıdan kristal yapıya geçiş yaklaşık olarak 90 °C civarlarında gerçekleşmektedir. Buna karşılık, Deepa ve diğerleri ve Bohnke ve diğerleri kristal yapıya ulaşmak için örneklerini 250 °C'de tavlama yapmışlardır. Antonaia ve diğerleri tavlama işleminin 400 °C'de başlatıldığını belirtirken, Deb ve çalışma arkadaşları ise termal buharlaştırma yöntemi ile ürettikleri  $WO_3$  malzemesinin kristalleşme sürecinin 390 °C'de başlayıp 450 °C'de bittiğini söylemişlerdir (Deepa Kar ve Agnihotry, 2004; Bohnke ve Bohnke, 1988; Antonaia ve diğerleri, 1999).

Tungsten trioksiti kaplamak için bilinen çok fazla metod vardır. Bunlardan en çok tercih edilenlerden biri elektrokimyasal depozisyon yöntemidir.

## **2.8. Elektrokimyasal Depozisyon Metodu**

Şimdiye kadar arzu edilen kalitede nano yapılı ince film elde etmek için kimyasal buhar biriktirme, sol-jel, hidrotermal metod ve elektrodepozisyon gibi çeşitli kaplama

metodları kullanılmıştır. (Poongodi ve diğçerleri, 2017). sıkça kullanılan metodlardan biri hidrotermal kaplama metodudur. Çünkü bu metotla büyük alanlara kolay kaplama yapılabilir, kolay opere edilebilir ve ucuzdur. Ancak; bu metodun en önemli dezavantajı, çeşitli alttaşlar üzerine farklı nano yapılı malzemeler kaplanmak istendiğinde moleküller arası iyi bir bağ oluşturmak için ilave işlemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Diğçer bir taraftan, elektrodepozisyon malzemenin istenen iletken alttaş üzerine belirli bir elektrik alan altında oda şartlarında kaplanabildiğı çok yönlü ve kolay bir metottur. Bu metotla film istenen yaygınlıkta ve kalınlıkta elektrik alan, pH ve depozisyon süreleri kontrol edilerek kaplanabilir (Poongodi ve diğçerleri).

Elektrokimyasal kaplama metodu film parametrelerinin kolay kontrol edilebilir olması ve herhangi bir karmaşık deney düzeneğine ihtiyaç duyulmadan oda koşullarında da uygulanabilir olması gibi önemli avantajlara da sahiptir.

### 3. MATERYAL, YÖNTEM ve CİHAZLAR

Bu bölümde kullanılan malzemelerden, altaş temizliğinden, alüminyum kaplı tungsten oksit malzemesinin elektrodepozisyon yöntemi ile üretilmesinden, üretim sonrası karakterizasyon yöntemlerinden ve kullanılan cihazlardan bahsedilecektir.

#### 3.1. Materyal

Alüminyum katkılı tungsten oksit ( $Al:WO_3$ ) üretimi için tungsten kaynağı olarak sodyum tungstat dihidrat ( $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ ), alüminyum kaynağı olarak ise alüminyum klorür ( $AlCl_3$ ) kullanılmıştır. Elektrolitik bir çözelti elde etmek için hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) eklenmiş ve pH dengesi sülfirik asit ( $H_2SO_4$ ) ile sağlanmıştır.

Kullanılan bütün malzemeler Sigma-Aldrich firmasından alınmış ve temel elektrolit kaynağı olarak ultra saf su kullanılmıştır. İletken altaş olarak 1cm x 1cm boyutlarında indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam malzeme kullanılmıştır.

#### 3.2. İnce Film Sentezlenmesi

ITO kaplı cam malzemeler ultrasonik banyoda sırasıyla saf su, aseton, isopropilen ve tekrar saf su içerisinde toplamda 45 dakika boyunca temizlenmiştir. Son olarak hava ortamında kurumaya bırakılmıştır. Çizelge 3.1'de ITO temizleme adımları sıralı bir biçimde gösterilmiştir.

**Çizelge 3.1.** ITO cam altaş temizleme adımları

Malzeme	Süre (dk)
Saf su	10
Aseton	15
Saf su	5
İzopropilen	10
Saf su	5

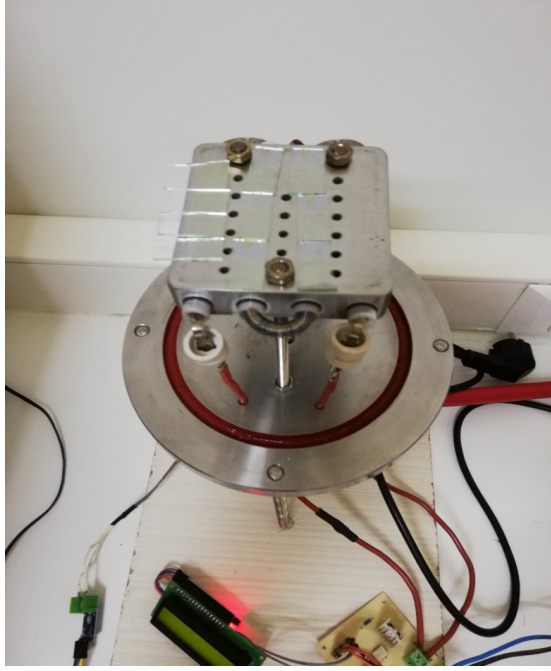
Al:WO<sub>3</sub> ince filmler galvanostatik elektrodepozisyon yöntemi ile ITO cam alttaş üzerine 2 adımda kaplanmıştır. 10 mM Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, 0.5 mM AlCl<sub>3</sub>, 0.05 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ultra saf suya eklenmiştir. Kaplama öcesi hazırlanan elektrolit ultrasonik banyoda 70 °C sıcaklıkta 10 dakika boyunca karıştırılarak homojen bir çözelti elde edilmiştir (Şekil 3.1).



**Şekil 3.1.** Ultrasonik banyo içerisinde kaplama çözeltisi

İki adımlı galvanostatik elektrodepozisyon yöntemi ile kaplama sırasında ilk adımda 600 s süre ile -0,6 V, ikinci adımda ise 60s süre ile -1,2 V sabit voltaj uygulanmıştır. Filmler, kaplama işleminden sonra akış hızı 0,5 L/dk argon olan fırında 2 saat süre boyunca 450 °C sıcaklıkta kurumaya bırakılmıştır.



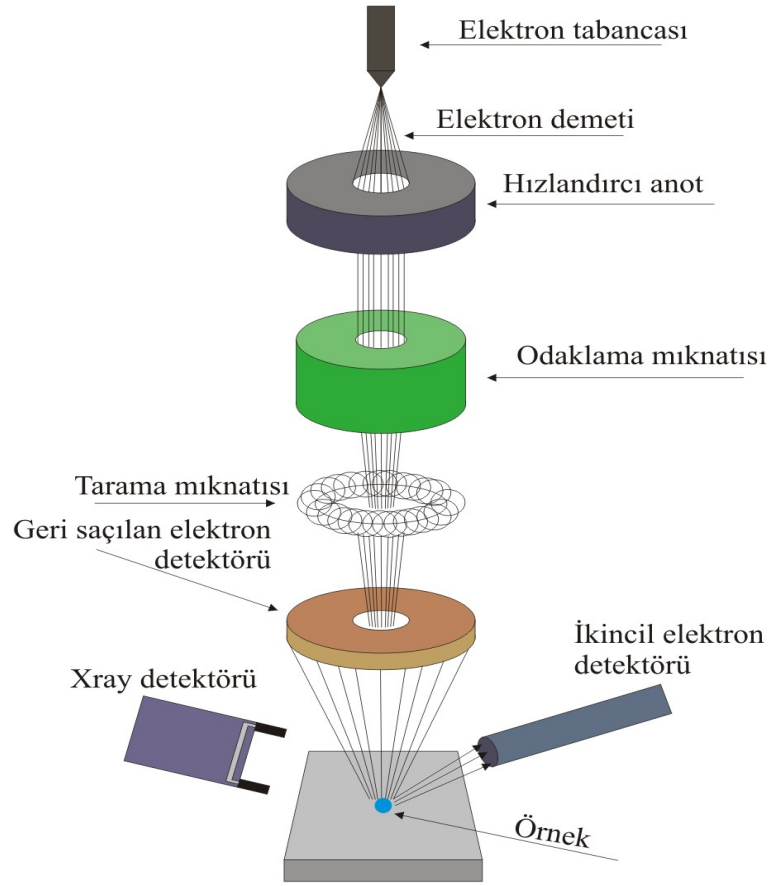


**Şekil 3.2.** Üretilen ince filmlerin fırınlanması

### **3.3. Analiz Yöntemleri**

#### **3.3.1. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)**

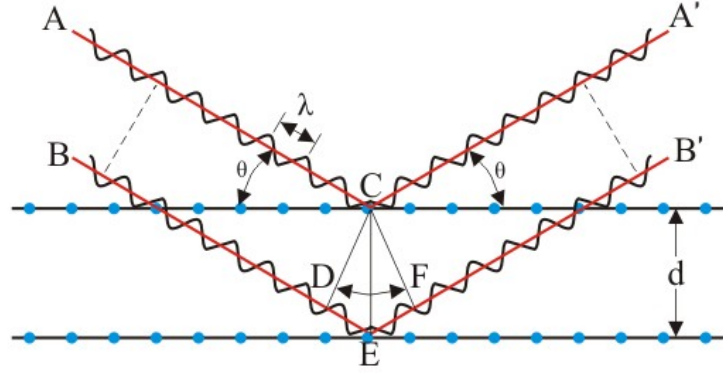
SEM son zamanlarda malzemelerin morfolojik karakterizasyonlarda kilit rol oynayan bir teknoloji olmuştur. SEM metodu ile ince filmlerin tanecik sınırları, gözenekliliği ve yüzey morfolojisi gibi özelliklerinin karakterizasyonunda kullanılmaktadır. (Moorthy, 2015). SEM'in temel ilkesi hızlandırılmış elektronların madde ile etkileşime girmesi ve geri saçılan elektronların algılanarak sinyal güçlendiriciler aracılığıyla görüntüye çevrilmesidir. Kaynağı tungsten filaman ya da yüksek vakum alan yayımlı katod olan elektron tabancasından elektronlar üretilir ve üretilen elektronlar bir anot yardımı ile hızlandırılır. Hızlandırılmış elektronların ortalama enerjisi genellikle 1–30 keV aralığındadır (Inkson, 2016; Moorthy). Elektronlar malzeme ile etkileşime girdiğinde malzeme ikincil elektronlar ve karakteristik X-ışınları üretir. İkincil elektronlar ve karakteristik X-ışınları dedektör tarafından yüzeyin her bir noktasından sinyal olarak algılanır. Toplanan bu sinyaller sinyal yükselticiler ile güçlendirilerek görüntüye dönüştürülür.



**Şekil 3.3.** SEM çalışma prensibi

### 3.3.2. X-ışınları difraksiyonu (XRD)

Malzemelerin kristal yapısını tanımlamada en çok kullanılan yöntemlerden biri XRD'dir. Bu yöntem sayesinde malzemenin kristal yapısıyla birlikte; atomlar veya düzlemler arası mesafeler, örgü şekli ve boyutu gibi bilgilere de ulaşılabilir. Elektromanyetik spektrumda X-ışınlarına karşılık gelen dalga boyu aralığı 0,1-100 Å'dur (Moorthy, 2015). XRD'de kullanılan dalga boyları ise 1 Å'dur ve bu değer kristal atomları arasındaki mesafeye eşittir. Bu sebeple kristal yapı tayininde X-ışınları kullanılır.



**Şekil 3.4.** Kristal düzlemlerden yansıyan X-ışınları

Kristal yapı üzerine düşen X-ışınları, atomlar tarafından bütün yönlerde saçılır. Şekil 3.4'te gelen A ve B ışınları ile yansıyan A' ve B' ışınlarının arasında kalan açının  $2\theta$  olduğu görülmektedir. Bu açığa difraksiyon açısı denir. İki komşu düzlem arasındaki mesafe farkı nedeniyle A' ve B' ışınları birbirinden hafifçe farklı yollar kat eder. Bu yol farkı nedeniyle bazı ışınlar yıkıcı girişim yaparak birbirlerini zayıflatırken bazıları da yapıcı girişim yaparak birbirlerini kuvvetlendirir. Yol farkı ancak dalga boyunun tam katları şeklinde olduğunda yapıcı bir girişim meydana gelir. Bu olay Bragg Yasası ile açıklanır:

$$EF = d \sin\theta \quad (3.1)$$

$$DE = d \sin\theta \quad (3.2)$$

$$DE + EF = 2d \sin\theta \quad (3.3)$$

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.4)$$

Burada;  $d$  yol farkı,  $\theta$  gelme ve yansıma açısı,  $\lambda$  dalga boyu ve  $n = 1, 2, 3, \dots$  olmak üzere bir tam sayıdır.

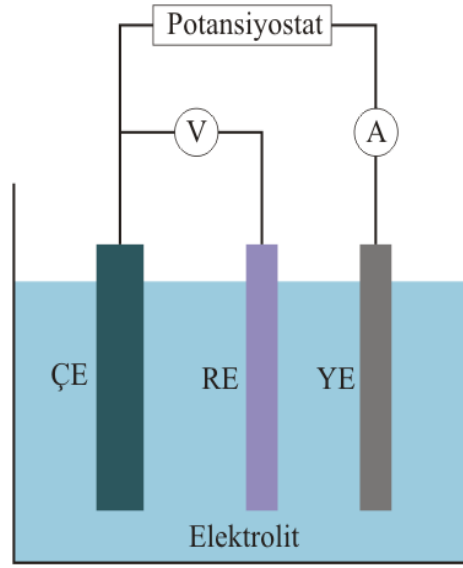
Bragg Yasası'na göre yansıma ancak

$$n\lambda \leq 2d \quad (3.5)$$

dalga boyu şartında meydana gelir. Kristal yapı tayininde X-ışınları kullanılmasının bir başka sebebi de bu şartı sağlamanın görünür ışık dalga boyu ile mümkün olmamasıdır.

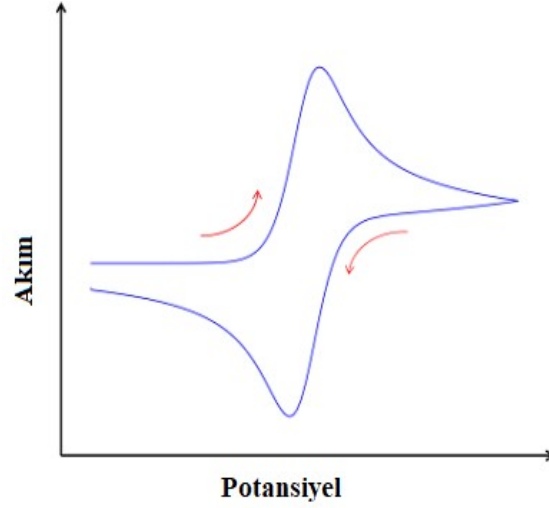
### 3.3.3. Döngüsel voltametri (CV)

Döngüsel voltametri (CV), elektrokimyasal sistemlerin indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları üzerine çalışmak için kullanılan popüler ve güçlü bir elektrokimyasal metottur (Elgrishi ve diğerleri, 2017). Döngüsel voltametri ölçümlerinde genellikle üç elektrotlu hücre kullanılır (Şekil 3.5). Çalışma elektrodunda kimyasal reaksiyonlar gözlenir.



Şekil 3.5. Üç elektrotlu hücre

Basitçe döngüsel voltametri, çalışma elektroduna başlangıç potansiyel değeri  $V_1$ 'den son potansiyel değeri  $V_2$ 'ye kadar sabit tarama hızıyla lineer olarak uygulanan potansiyel değişikliği,  $V(t)$  temeline dayanır. Potansiyel değeri  $V_2$ 'ye ulaştığında, tarama tersine döner ve potansiyel aynı tarama hızıyla  $V_1$ 'e kadar devam eder. Bu döngü sırasında elektrokimyasal tepki akım  $I(t)$  olarak kaydedilir ve döngü gerek görüldüğü kadar tekrar ettirilir (Napporn ve diğerleri, 2018).

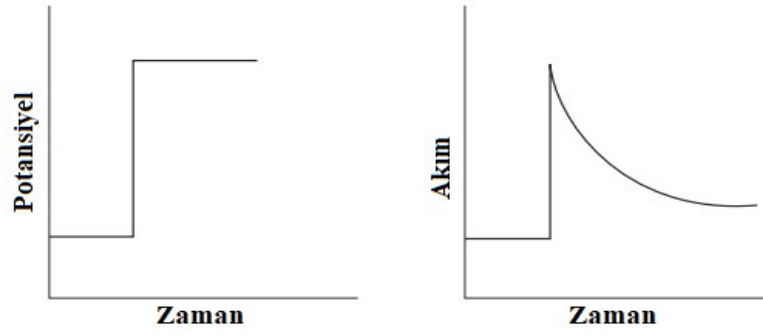


**Şekil 3.6.** Bir CV ölçümünde tipik bir voltamogram gösterimi

Döngüsel voltametri de  $V.s^{-1}$  ile gösterilen tarama hızı, deneyde uygulanan potansiyelin ne kadar hızlı tarandığını kontrol eder. Gerilim – akım grafiği, elektrolit içindeki malzemeye özel bilgiler verir ve bu grafik "voltamogram" olarak adlandırılır (Şekil 3.6). Yüksek tarama hızı, difüzyon katmanında azalma olmasından dolayı daha yüksek akım verir. Döngüsel voltametri tekniği, indirgenme ve yükseltgenme tepkimelerinin tersinirliği hakkında temel ve nitelikli bilgiler verdiği için, elektrokromik malzemelerin tersinir indirgenme ve yükseltgenme çalışmalarında yaygın biçimde kullanılır.

### 3.3.4. Kronoamperometri (CA)

Bir potansiyel basamak tekniği olan kronoamperometri (CA), belirli bir potansiyel aralığını taramak yerine sabit bir voltajla çalışır (Medina, 2020). Çalışma elektrotu potansiyeli aniden  $V_1$ 'den  $V_2$ 'ye geçiş yapar. Bu ani voltaj geçişlerine tepki olarak gözlenen akımın, zamana bağlı bir fonksiyon olarak sürekli değiştiği gözlenir. Şekil 3.7'de Kronoamperometri elektroliz, metal depozisyonları ve elektrokimyasal sistem analizleri ve bunların zamana bağlı kararlılıklarının araştırılmasında kullanılır. Kronoamperometri ölçümlerinde uygulanacak olan voltaj, döngüsel voltametri (CV) ölçümlerinden elde edilir. Elektrokromik materyal ve cihaz çalışmalarında farklı redoks potansiyelleri arasındaki tepki süresi, döngüsel dayanıklılık ve tersinirlik gibi bilgilere kronoamperometri ölçümleri ile ulaşılır.



Şekil 3.7. Uyarma ve cevap dalga şekilleri

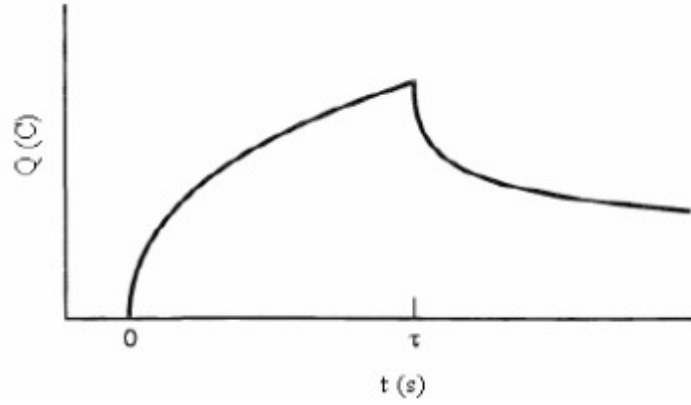
### 3.3.5. Kronokolometri (CC)

Kronoamperometri (CA) gibi kronokolometri (CC) de bir potansiyel basamak tekniğidir. Kronokolometride, yük–zaman ilişkisi incelenir. Ölçüm sırasında akım - zaman grafiği elde edilir. Akım – zaman grafiğinin integralinin alınması sonucunda anodik ve katodik yük miktarları bulunur. Anodik ve katodik yük miktarlarının yüzdelik oranları renk verimliliği denklemindeki  $\Delta Q$  değerini verir. Toplam yük ile zaman arasındaki ilişki aşağıdaki denklemlerle bulunur (Medina, 2020):

$$Q(t) = \frac{2nFAD_0^{(1/2)}C_0t^{(1/2)}}{n^{(1/2)}} \quad (3.6)$$

Burada;  $Q(t)$  difüzyonla elektrot yüzeyine ulaştıktan sonra indirgenen maddenin yük miktarı,  $n$  elektron sayısı,  $F$  Faraday sabiti,  $A$  elektrodun yüzey alanı,  $D_0$  maddenin difüzyon katsayısı,  $C_0$  elektrolit içindeki maddenin derişimi, ve  $t$  zamanı göstermektedir.

$Q-t^{1/2}$  grafiğinin eğiminden elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayısı ve difüzyon katsayısı hesaplanabilir. Şekil 3.8’de yük zaman ilişkisi görülmektedir.



**Şekil 3.8.** Tipik bir CC yük-zaman grafiği

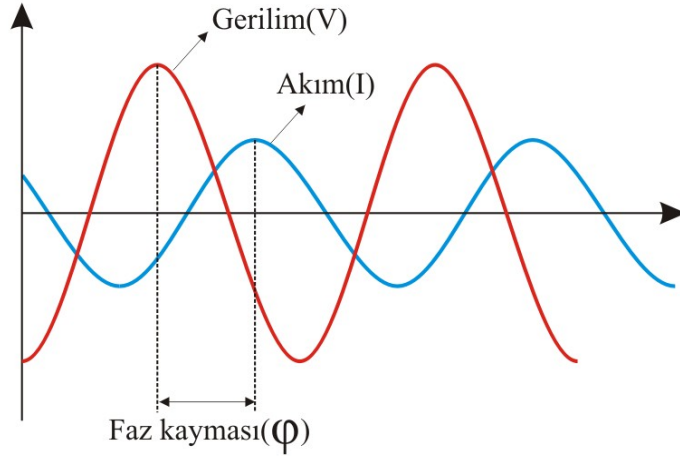
### 3.3.6. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Bir devrede elektrik akımının akışına direnç gösterebilen devre elemanı elektriksel direnç olarak adlandırılır. Ohm Yasasının göre  $E$  gerilim ve  $I$  akım olmak üzere direnç;

$$R \equiv \frac{V}{I} \quad (3.7)$$

ile ifade edilir. Bu denklem yaygın bir biçimde kullanılmasına rağmen sadece bir tek devre elemanı ile sınırlıdır. Gerçekte ise devreler çok daha kompleks yapıda devre elemanları içerir. Kompleks yapılu devreler için klasik direnç tanımı yetmez. İdeal olmayan devrelerdeki toplam dirence “empedans” denir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ya da AC empedans metotları son zamanlarda elektrokimyasal araştırmalarda büyük bir popülerite kazanmıştır. EIS metodu sistemlerin periyodik küçük genlikli AC sinyallerine tepkisini ölçmede kullanılır. Ölçümler, farklı AC frekanslarında alınır. Bu sebepten bu ölçüm tekniği “empedans spektroskopisi olarak adlandırılır. EIS metodu ile arayüz, sistemin yapısı ve sistemde meydana gelen tepkimelerle ilgili bilgilere ulaşılır.

Küçük bir uyarma sinyali uygulandığında devrenin endüktif ve kapasitif davranışından dolayı devrenin akımında bir faz kayması meydana gelir. Şekil 3.9’da uygulanan AC gerilime karşı devreden geçen akımın faz kayması,  $\phi$ , görülmektedir.



**Şekil 3.9.** AC gerilime karşı sinüzoidal akım cevabı ve faz kayması

Bir sistemde uyarma sinyali zamana bağlı bir fonksiyon olarak  $E_t$  t anındaki potansiyel,  $E_0$  sinyalin genliği ve  $\omega$  da açısal frekans olmak üzere aşağıdaki formül ile ifade edilir:

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (3.8)$$

Açısal frekans ile frekans arasındaki ilişki;  $\omega = 2\pi f$  şeklindedir. Bu uyarma sinyaline karşı cevap sinyali,  $I_t$ , faz kayması ile farklı bir genliğe sahip olur:

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (3.9)$$

Ohm Yasasından referansla, sistemin empedansı aşağıdaki formül ile hesaplanır:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} \quad (3.10)$$

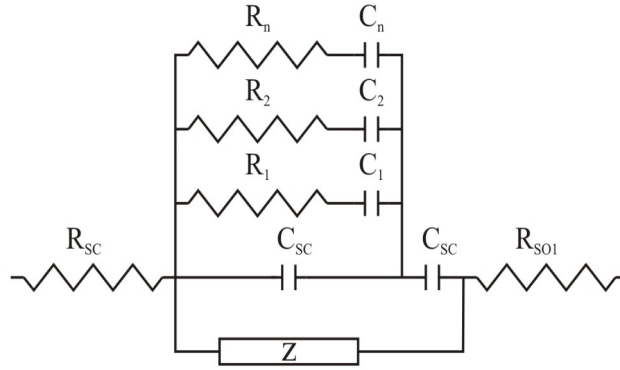


$$Z_0 = \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} \quad (3.11)$$

Böylece empedans,  $Z_0$  genliği ve  $\varphi$  faz kayması ile ifade edilmiş olur.

### 3.3.7. Mott – Schottky (M-S)

Mott – Schottky, (M – S) ölçümleri ince filmin yarı iletken doğasını tanımlar. Bir metal yarı iletkenle temas ettirilirse, ısı denge kuruluncaya kadar bu iki madde arasında taşıyıcı geçişleri olur. Bu durum elektrokimyasal ölçümlerde elektrolit ile yarı iletken elektrot arayüzünde gerçekleşir. Arayüzdeki bir iyon hem yarı iletken elektrotta bulunan iyonların hem de elektrolit iyonlarının etkisi altındadır. Elektrolit ve yarı iletken arayüzünün elektriksel eş değer devresi birden fazla kapasitans içerir.



**Şekil 3.10.** Örnek eşdeğer devre elemanları

Şekil 3.10.'da her bir "n" yüzey durumu, bir kapasitans (C) ve bir direnç (R) ile gösterilmektedir. Bu yüzey durumları yarı iletken uzay yük kapasitansına ( $C_{sc}$ ) paralel durumdadır. Bu nedenle elektrodun toplam kapasitansı  $C_{sc} = \sum C_i$  olarak tanımlanır. Buradaki ölçümler sonucunda uzay yük tabaka kapasitansının bulunması, yarı iletken ve elektrolit arayüzü hakkında bilgilerin elde edilmesinde önemli bir yere sahiptir.  $C_{sc}$ , uzay yük kapasitansı;  $C_H$  helmholtz tabaka kapasitansı ve  $C_G$  gouy tabaka kapasitansı olmak üzere eşdeğer devre kapasitansı aşağıdaki gibi ifade ile hesaplanır (Fırat, 2019):

$$\frac{1}{CT} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G} \quad (3.12)$$

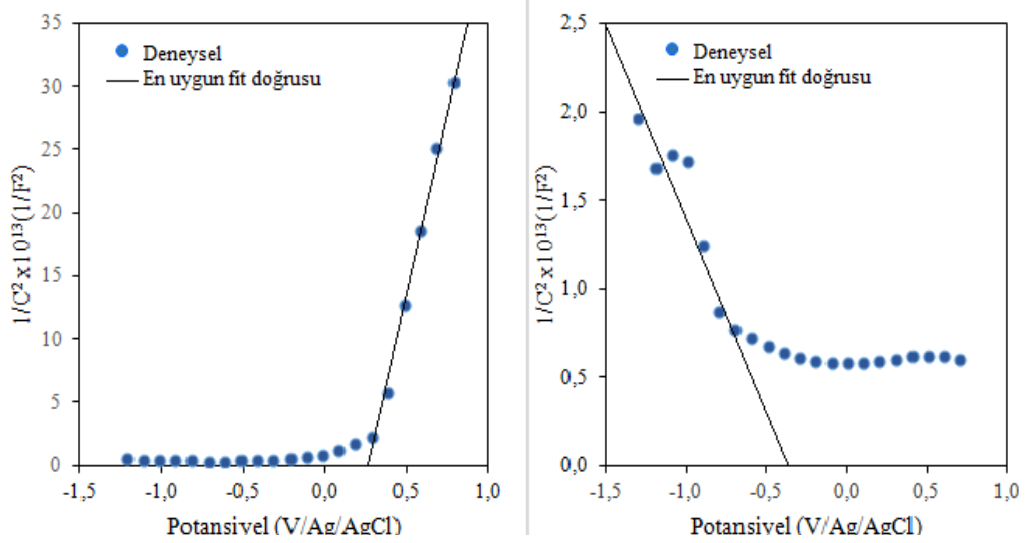
Sisteme uygulanan potansiyele karşı  $1/C^2$  grafiği elde edilir. Bu değer n ve p tipi yarı iletkenler için ayrı ayrı;

$$\text{n tipi için} \quad \frac{1}{C^2} = \left( \frac{2}{e \epsilon_0 \epsilon_r N_D} \right) \left( V - V_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (3.13)$$

$$\text{p tipi için} \quad \frac{1}{C^2} = \left( \frac{-2}{e \epsilon_0 \epsilon_r N_A} \right) \left( V - V_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (3.14)$$

denklemleri ile hesaplanır. Burada  $C$  kapasitans,  $e$  elektron yükü,  $\epsilon_0$  boşluğun dielektrik sabiti,  $\epsilon_r$  depozit edilmiş yarı iletkenin dielektrik sabiti;  $k$  Boltzmann sabiti;  $T$  mutlak sıcaklık (K);  $N_D$  ve  $N_A$  sırasıyla yarı iletkenin donör ve alıcı yoğunlukları;  $V$  uygulanan voltaj ve  $V_{FB}$  düz bant potansiyelidir.

Şekil 3.11'de örnek bir potansiyel -  $1/C^2$  grafiği verilmiştir. Bu grafikte  $1/C^2 = 0$  eğrisinin doğrusal kısmının x eksenini kestiği nokta düz bant potansiyeli  $V_{FB}$ 'yi verir.

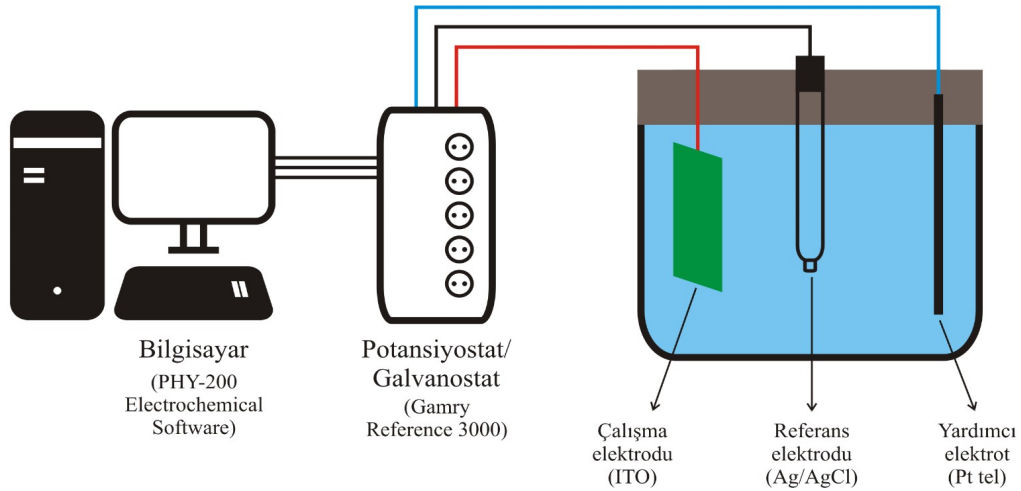


Şekil 3.11. Düz bant potansiyeli

Yukarıda verilen eşitlik kullanılarak düz bant potansiyeli ve dolayısıyla yarı iletken ince filmin fermi seviyesi,  $E_F = -e \cdot V_{FB}$ , hesaplanabilir. N tipi yarı iletken filmlerdeki donör (elektron) yoğunluğu, p tipi yarı iletken filmlerdeki alıcı yoğunluğu, değerlik (valans) bandındaki boşluk yoğunlukları, iletkenlik bandındaki durum yoğunlukları,  $N_{CB}$ , iletkenlik bant değeri,  $E_{CB}$ , ve valans band,  $E_{VB}$ , değerleri de yine bu denklemlerle hesaplanabilir.

### 3.4. Cihazlar

Üretilen ince filmlerin yüzey morfolojisi ve element oranları SEM, FESEM FEI Quanta 200 FEG, enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDX) taramalı elektron mikroskopuyla belirlenmiştir. Kristal yapı tayini Shimadzu XRD-6000 X-ışını kırınım cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Bu cihazda 1,544 Å dalga boyuna sahip bakır  $K_\alpha$  X-ışını kullanılmıştır. Optik spektrum ölçümler Shimadzu UV-2600 spektrofotometresi ile 200-1100 nm arasında alınmıştır.



**Şekil 3.12.** Galvanostatik üç elektrotlu elektrokimyasal hücre ve bileşenleri

Elektrokimyasal depozisyon ile kaplama ve sonrasındaki analizler üç elektrotlu Gamry Reference 3000 Potentiostat/Galvanostat elektrodpozisyon sistemi ile oda sıcaklığında yapılmıştır. Sistemde (Şekil 3.12); çalışma elektrodu olarak ITO kaplı cam alttaş,

yardımcı elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) kullanılmıştır.

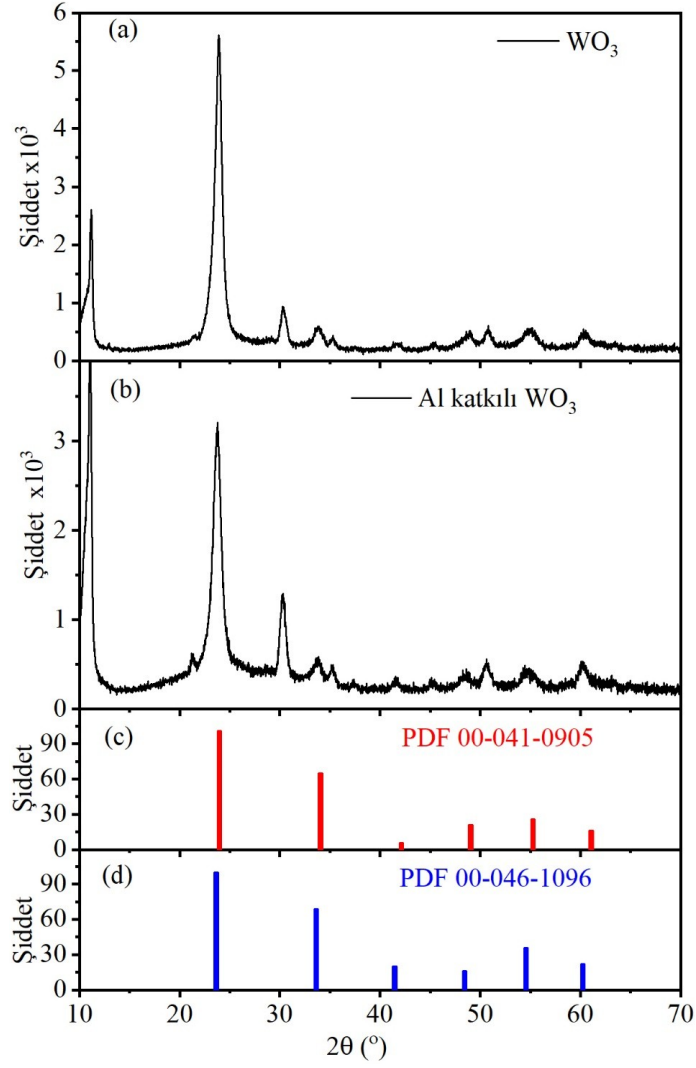
#### 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

WO<sub>3</sub> ve Al:WO<sub>3</sub> ince filmlerinin XRD desenleri sırasıyla Şekil 4.1.a ve b'de gösterilmektedir. 00-041-0905 ve 00-046-1096 numaralı Toz Kırınım Standartları Ortak Komitesi (JCPDS) kartları WO<sub>3</sub> kristallerinin varlığını doğrulamıştır (Şekil 4.1.c ve 4.1.d). 00-041-0905 numaralı JCPDS kartına göre  $2\theta = 23,9^\circ, 33,8^\circ, 48,9^\circ, 54,9^\circ$  ve  $60,5^\circ$  değerlerinde sırasıyla (1 0 0), (1 1 0), (1 1 1), (2 0 0), (2 1 0) ve (2 1 1) düzlemleriyle ilişkili pikler gözlenmiştir (Şekil 4.1). Tuichai, Karaphun ve Ruttanapun, (2020) ve Ng, Abdul Razak ve Lockman (2015)'a göre  $2\theta=11,2^\circ$  'de gözlemlenen pik WO<sub>3</sub>'ün monoklinik yapısından dolayı (0 1 0) düzlemi ile ilişkilidir. Kristal yapının örgü parametreleri  $a=3,714 \text{ \AA}$  ve  $b=c=1,000 \text{ \AA}$ 'dur. WO<sub>3</sub> ve Al:WO<sub>3</sub> ince filmlerinin XRD spektrumları karşılaştırıldığında (Şekil 4.1.a ve b),  $2\theta = 23,9^\circ$ 'deki pik yoğunluğu Al:WO<sub>3</sub> için azalmaktadır.

Scherrer denklemi (Tuichai ve diğerleri, 2020) kullanılarak ortalama kristal boyut hesaplanabilir:

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

$D$ , WO<sub>3</sub> taneciklerinin kristal boyutudur.  $K$  şekil sabitini (0,9),  $\lambda$  X-ray dalga boyunu ( $1,54056 \text{ \AA}$ ),  $\beta$  maksimum değer yarisındaKİ tam genişliği (FWHM) ve  $\theta$  ise Bragg sabitini göstermektedir. WO<sub>3</sub> ve Al:WO<sub>3</sub> malzemelerinin ortalama kristalit boyutu sırasıyla 9,05 nm ve 8,62 nm olarak ölçülmüştür.

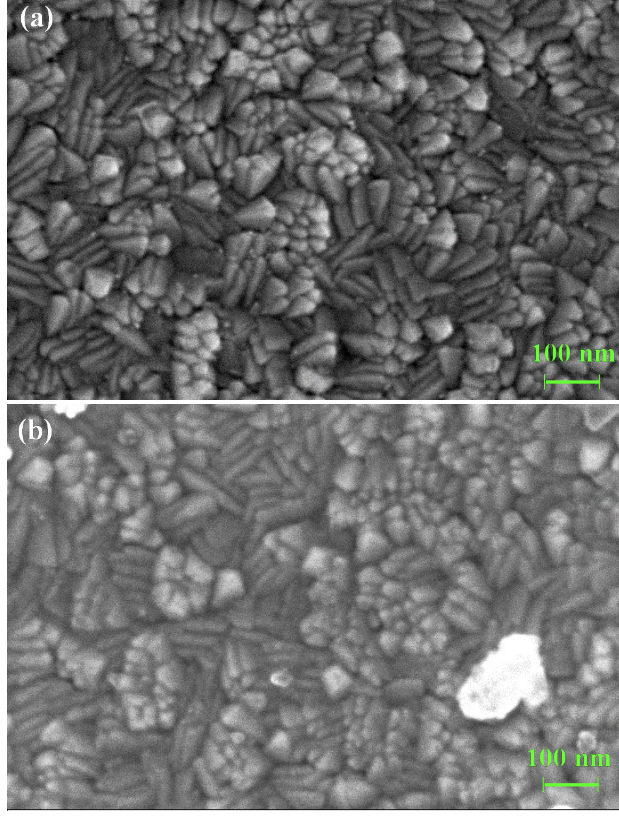


**Şekil 4.1.**  $\text{WO}_3$  ve  $\text{Al:WO}_3$  ince filmlerinin X-Ray kırınım grafikleri

#### 4.1. Morfolojik Özellikler

Üretilen ince filmlerin genel morfoloji ve homojenitesi SEM analizi ile incelenmiştir. Örneklerin kristal yapılarının nasıl elde edildiği argon ortamında  $450^\circ\text{C}$ 'de tavlandıktan sonra açıkça görülebilmektedir (Şekil 4.2). Şekil 4.2.a, ITO yüzeyine neredeyse tam dikey olarak düzensiz dizilmiş nano seviyedeki tabakaları göstermektedir ve bu yapılar arasında gözenekler bulunmaktadır. Bu şekildeki gözenekler, film içerisine  $\text{Li}^+$  iyon ekleme çıkarma işlemlerini kolaylaştırır. Ng ve diğerleri (2015) radyo frekanslı sıçratma sistemi ile FTO alttaş üzerine  $\text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  sentezlemişlerdir ve ardından  $100^\circ\text{C}$ 'den  $450$

°C'ye kadar tavlama sıcaklığı uygulayarak benzer nano tabaka yayılımı elde etmişlerdir.



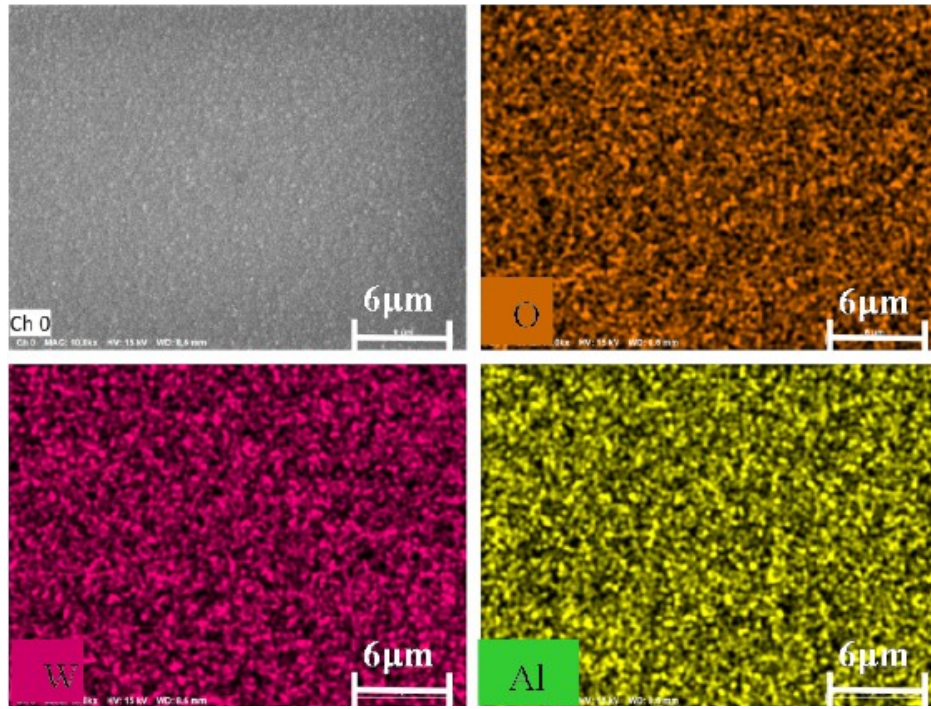
**Şekil 4.2. a) WO<sub>3</sub> ve b) Al:WO<sub>3</sub> ince filmlerinin SEM görüntüleri**

Al katkılanması sonrası, filmin kristal morfolojisi ve şeklinde önemli ölçüde bir değişim gözlemlenmemiştir (Şekil 4.2.b). Bununla birlikte Al:WO<sub>3</sub> film yüzeyindeki gözeneklerin ve dikey yapıların dağılımı, katkısız WO<sub>3</sub>'tekenden biraz farklıdır. Al:WO<sub>3</sub> ve WO<sub>3</sub> filmlerinin yüzey yapılarının benzerliği düşük miktarda Al katkılanmasından kaynaklanmaktadır. Shen ve diğerleri Al konsantrasyonuna bağlı olarak değişen WO<sub>3</sub> örneklerinin özellikleri üzerine çalışmışlardır ve ulaştıkları sonuç; düşük Al konsantrasyonunda saf WO<sub>3</sub> ve Al:WO<sub>3</sub> örneklerinin yüzey morfolojilerinin birbirine çok yakın olduğunu göstermektedir (Shen, Luo, Zheng ve Xu, 2018).

**Çizelge 4.1.** WO<sub>3</sub> ve Al:WO<sub>3</sub> ince filmlerinde elementsel dağılım

Üretilen Film	Al (%)	W (%)	O (%)
WO <sub>3</sub>	-	69,1	30,9
Al:WO <sub>3</sub>	1,9	70,5	27,6

Üretilen filmlerin elementsel yüzdeleri EDS (Enerji Dağılımlı Spektroskopi) analizi ile belirlenmiştir. Çizelge 4.1'den anlaşılacağı gibi, her iki film de W ve O elementlerini içerir, bu da her iki filmde WO<sub>3</sub> oluşumunu ispatlamış olur. Ayrıca, katkılı filmde Al (% 1,9) varlığı, Al elementinin WO<sub>3</sub> örgü ağına başarılı bir şekilde dahil edildiğini doğrulamaktadır. Şekil 4.3, Al katkılı WO<sub>3</sub> ince filmler için elementlerin EDS haritalandırmasını göstermektedir. Al, W ve O elementleri film yüzeyinde homojen olarak dağılır (Şekil 4.3).



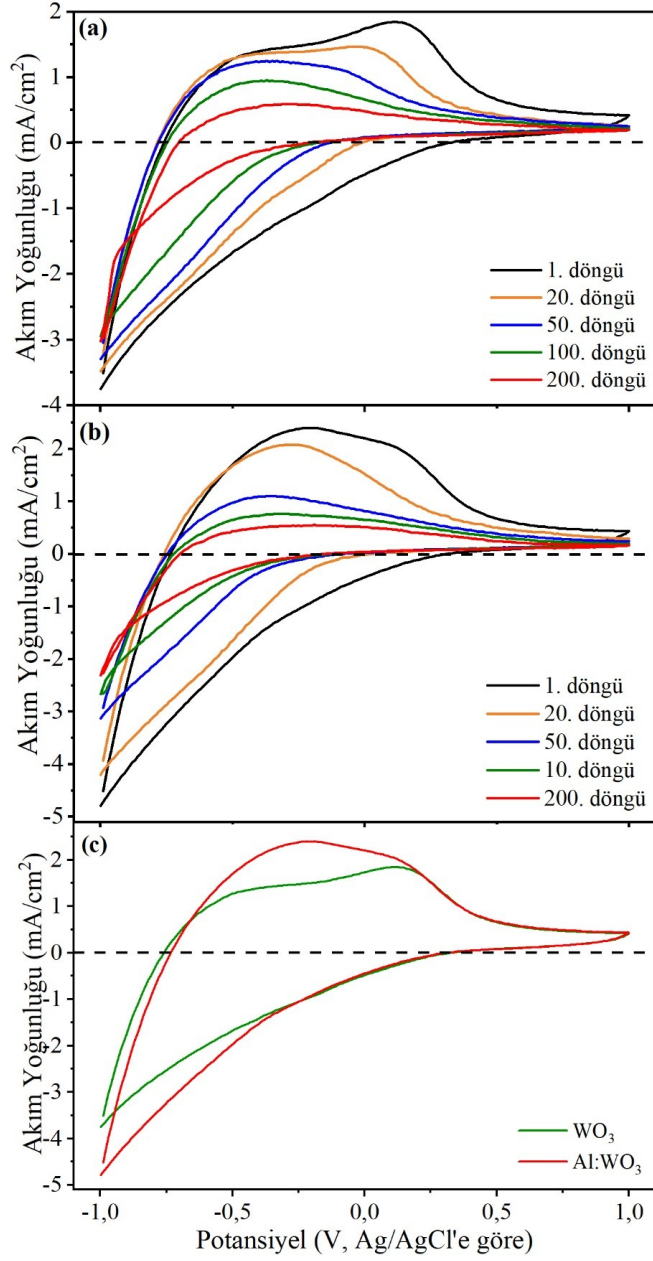
**Şekil 4.3.** WO<sub>3</sub> ve Al:WO<sub>3</sub> ince filmlerinin EDS haritalandırması



## 4.2. Elektrokimyasal Özellikler

### 4.2.1. Döngüsel voltametri analizi

Üretilen malzemelerin kararlılığını incelemek için üç elektrotlu elektrokimyasal hücre içerisinde  $WO_3/ITO$  ve  $Al:WO_3/ITO$  elektrotları üzerinde döngüsel voltametri uygulanmıştır. Döngüsel voltametri tekniği,  $WO_3$  ve  $Al:WO_3$  elektrotlarının renklenmesi ve şeffaflaşması sırasında yük ekleme/çıkarma kinetiği hakkında bilgi sağlar. 70 mV/s'lik bir tarama hızında 1,0 V ile -1,0 V (renklenme) ve tekrar 1,0 V (şeffaflaşma) arasında bir üçlü voltaj uygulanmıştır. CV deneyleri sırasında, -0,75 V altındaki katodik taramada filmin renginin maviye, -0,5 V'un üzerinde anodik taramada ise filmin şeffaflaştığı bir döngü gözlenmiştir. CV eğrileri, elektroda  $H^+$  iyonlarının eklenmesi ve çıkarılması nedeniyle katodik ve anodik piklere sahiptir. Şekil 4.4.a ve b,  $WO_3$  ve  $Al:WO_3$  ince filmleri için 200 CV döngüsünü göstermektedir. Şekil 4.4.c, karşılaştırma yapabilmek adına,  $WO_3$  ve  $Al:WO_3$  elektrotlarının 1. döngüsünü göstermektedir. Al katkısı, Şekil 4.4.c'de görüldüğü gibi  $WO_3$  elektrodunun CV'sini iyileştirir.

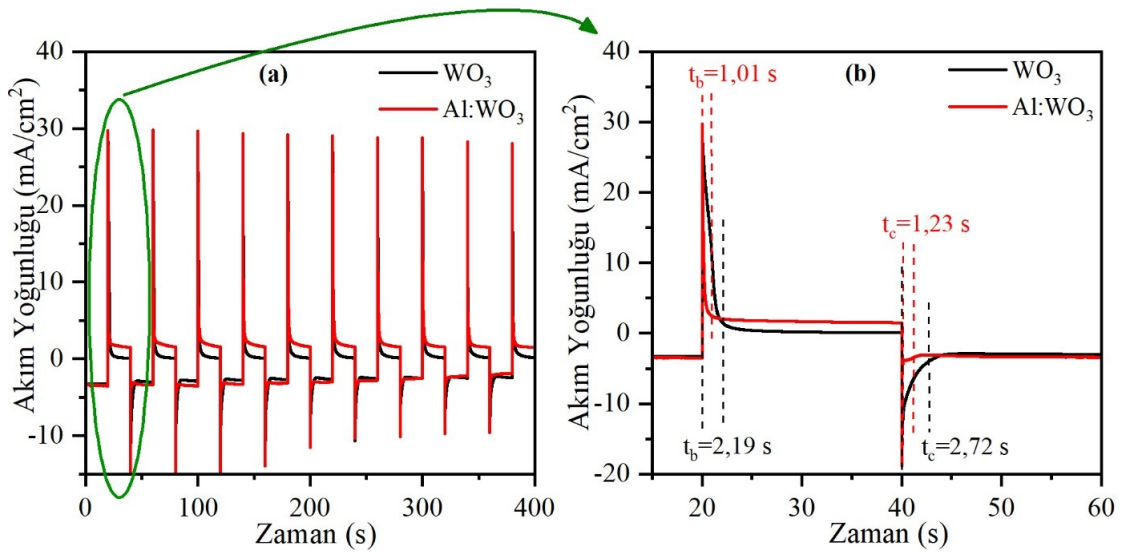


**Şekil 4.4. a)** WO<sub>3</sub> ve **b)** Al:WO<sub>3</sub> ince filmlerinin 1., 20., 50., 100., ve 200. döngüleri ve **c)** 70 mV/s tarama hızında WO<sub>3</sub> ve Al:WO<sub>3</sub> ince filmlerinin 1. döngülerinin karşılaştırması.

#### 4.2.2. Tekrarlı kronoamperometri analizi

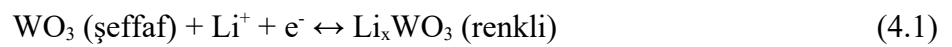
Elektrokromik cihazlarda, bir durumdan diğerine anahtarlama kinetiği, cihaz performansının uygunluğunu değerlendirmek adına önemli bir özelliktir. Şekil 4.5.a, 1 M LiClO<sub>4</sub>/PC elektrolit içinde 20 saniyelik aralıklar ile 10 döngü için  $\pm 1,0$  V'ta kademeli sabit voltajda kaydedilen kronoamperometri (CA) eğrilerini göstermektedir.

Üretilen filmler için renklenme ve şeffaflaşma süreleri CA eğrilerinden hesaplanmıştır (Şekil 4.5.b). Kristal yapılı WO<sub>3</sub> filminin renk değişimi, Drude-benzeri bir serbest elektron emilim teorisi ile ilişkilidir ve W elementinin valans durumunun değişmesiyle gerçekleşir (Kamal, Akl ve Abdel-Hady 2004). WO<sub>3</sub> filmi sabit -1,0 V potansiyel ile uyarıldığında, film mavi renk alır. Bunun nedeni, elektrolitteki hem elektron hem de Li<sup>+</sup> iyonunun, WO<sub>3</sub>'ün W<sup>+6</sup>'dan W<sup>+5</sup>'e bir elektron transferine neden olan uygulanan voltaj ile WO<sub>3</sub> matrisinin ara bölgelerine eklenmesidir (Şekil 4.6). Öte yandan, WO<sub>3</sub>'ten Li<sup>+</sup> ve elektron çıkarılmasıyla, oksidasyon durumunun W<sup>+5</sup>'ten daha yüksek bir valans durumu olan W<sup>+6</sup>'ya değişmesinden dolayı voltajın tersine çevrilmesiyle beraber filmin rengi maviden şeffaf duruma döner (Mehmood, Long, Haidry ve Zhang, 2020).

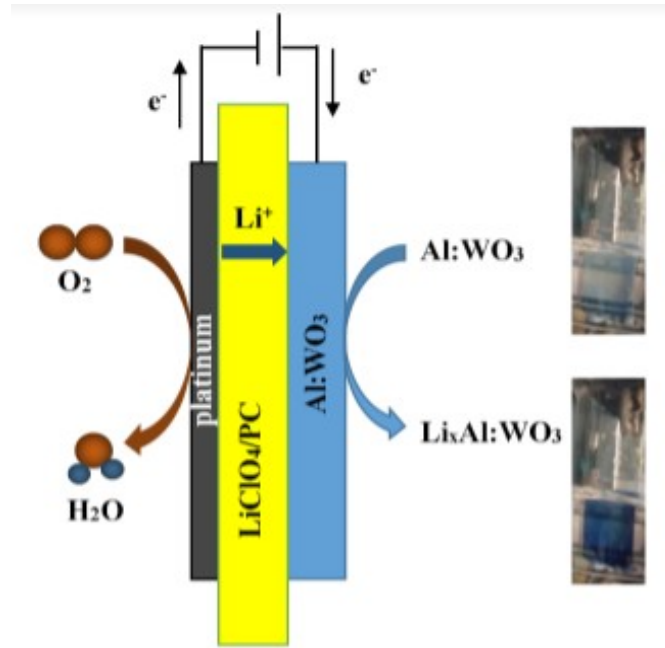


**Şekil 4.5.** a) 20 s aralıklarla uygulanan -1 V ve +1 V potansiyel değerlerinde WO<sub>3</sub> ve Al:WO<sub>3</sub> ince filmlerinin tekrarlı kronoamperometri değişimleri, b) renklenme (t<sub>c</sub>) ve şeffaflaşma (t<sub>b</sub>) sürelerinin gösterimi.

Yang ve diğerleri, (2020) WO<sub>3</sub>'teki renklenme ve şeffaflaşma durumu şu şekilde ifade etmiştir:



Tipik bir CA analizinde, belirli bir elektrot için anahtarlama süreleri maksimum akım yoğunluğunun %90'ına kadar azalması için geçen süre olarak tanımlanabilir (Akkurt, Pat, Elmas ve Korkmaz, 2020). 2,72 s renklenme süresi ve 2,19 s şeffaflaşma süresi olan katkısız  $WO_3$  ince filme kıyasla  $Al:WO_3$  ince filmi 1,23 s renklenme ve 1,01 s şeffaflaşma süreleri ile daha yüksek cevap hızına sahip olduğu gözlenmiştir. Genel olarak tüm  $WO_3$  elektrokromik çalışmalarında,  $Li_xWO_3$ 'ün yüksek iletkenliğe sahip olmasından dolayı şeffaflaşma cevap hızınının renklenme cevap hızına göre çok daha yüksek olduğu kabul edilir (Bathe ve Patil, 2020).

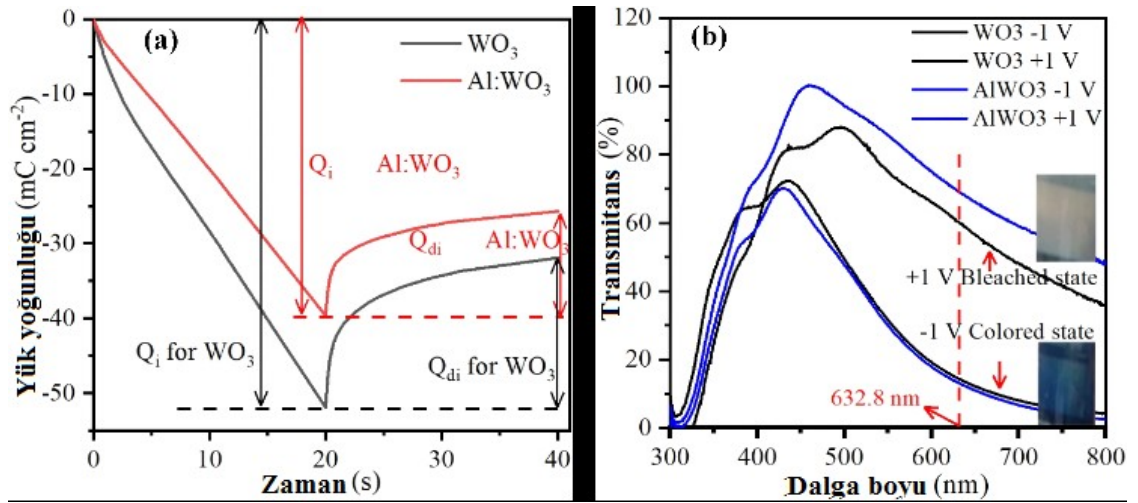


**Şekil 4.6.**  $Al:WO_3$  ince filmi içerisinde renklenme sürecinin şematik bir gösterimi

Ayrıca, anahtarlama hızınının dikkate değer başarısı, muhtemelen Al katkılı  $WO_3$ 'ün nispeten daha yüksek iletkenliği ile ilişkilidir. Böylece uygulanan voltaj nedeniyle filmlerdeki hem elektron hem de  $Li^+$  iyon ekleme/çıkarmalarında daha kolay aktarıma katkıda bulunur. Bir önceki literatüre (Thongpan ve diğerleri, 2019) kıyasla;  $Al:WO_3$  ince film için elde edilen cevap süreleri rekabet edebilir değerlerdir. (Thongpan ve diğerleri). ITO kaplı cam alttaş üzerinde gözenekli  $CuWO_4/WO_3$  ince film sentezlemişlerdir ve şeffaflaşma sürelerini 0,8-2,6 s aralığında, renklenme sürelerini ise 0,8-2,5 s aralığında bildirmişlerdir (Thongpan ve diğerleri).

### 4.2.3. Kronokulometri analizi

Kronokulometri (CC) grafiği,  $\text{Li}^+$  iyonlarının zamana bağlı olarak ekleme/çıkarma surecini anlamak için kullanılabilir. CC grafiği, 20 saniye sureyle -1,0 V ve +1,0 V potansiyel adımlarında kaydedilmiştir. Şekil 4.7.a,  $\text{WO}_3$  ve Al katkılı  $\text{WO}_3$  elektrokromik filmlerin CC eğrisini gösterir. Bu alışmadaki CC eğrisi, More ve diğerleri ve Kadam tarafından bildirilen CC eğrilerine benzerlik göstermektedir (More ve diğerleri, 2014; Kadam, 2017).



**Şekil 4.7. a)** -1,0 V - +1,0 V voltaj aralığında 1 M  $\text{LiClO}_4$ /propilen karbonat içeren elektrolit içerisinde  $\text{WO}_3$  ve Al:WO<sub>3</sub> ince filmlerinin kronokulometri eğrileri, **b)** -1,0 V'ta 20 s'de renlenen ve +1,0 V'ta 20 s'de şeffaflaşan  $\text{WO}_3$  ve Al:WO<sub>3</sub> ince filmlerinin transmittans spektrumu

Kalan yük miktarı ( $\Delta Q$ ) şu şekilde verilebilir:

$$\Delta Q = Q_i - Q_{di} \quad (4.2)$$

Burada  $Q_i$  ve  $Q_{di}$  sırasıyla eklenen ve çıkarılan yük yoğunluğunu gösterir.  $Q_i$  ve  $Q_{di}$ 'nin belirlenmesi Şekil 7.a'da gösterilmektedir.  $\text{WO}_3$  ve Al:WO<sub>3</sub> elektrokromik malzemelerin elektrokromik tersinirlik yüzdesi aşağıda verilen denklem ile hesaplanabilir. (More ve diğerleri, 2014).

$$Tersinirlik = \frac{Q_{di}}{Q_i} \times 100 \quad (4.3)$$

$Q_i$ ,  $Q_{di}$  ve EC tersinirlik değerleri izelge 2'de listelenmiştir. EC tersinirliği,  $WO_3$  ve Al katkılı  $WO_3$  ince filmler için %61,1 ve %65,1 olarak hesaplanmıştır.

### 4.3. Optik zellikler

$WO_3$  ve Al katkılı  $WO_3$  elektrokromik filmlerin renklenme şeffaflaşma geçirgenlik spektrumları şekil 4.7.b'de gösterilmektedir. 20 saniye boyunca -1,0 V ile renklendirilen  $WO_3$  filmi, sırasıyla yeşil-mavi ve mavi-menekşe karşılık gelen 495 ve 435 nm'de iki maximum geçirgenlik sergiler. 20 saniye boyunca -1,0 V'ta renklendirilen Al: $WO_3$  ince film, maviye karşılık gelen 461 nm'de maksimum geçirgenlik gösterir. 632,8 nm dalga boyu genellikle tungsten oksit ince filmler için maksimum emilimin olduğu dalga boyu olarak tanımlanır (Ng ve diğerleri, 2015). Renklenmiş  $WO_3$  ve Al katkılı  $WO_3$  elektrokromik filmler 632,8 nm'de sırasıyla %14,2 ve %12,9 geçirgenliğe sahiptir (şekil 4.7.b). şeffaflaştırılmış  $WO_3$  ve Al katkılı  $WO_3$  ince filmler sırasıyla 632,8 nm'de %59,9 ve %68,8 geçirgenliğe sahiptir (şekil 4.7.b). Bu sonuçlar, 20 saniye boyunca -1,0 V'ta renklendirilmiş Al: $WO_3$  elektrokromik filmin, daha dşuk geçirgenliğe sahip olmasından dolayı katkısız  $WO_3$ 'e oranla daha yüksek optik modülasyona sahip olduğunu göstermektedir.  $\Delta T = T_{\text{şeffaf}} - T_{\text{renkli}}$  632,8 nm'de  $WO_3$  ve Al: $WO_3$  ince filmler için sırasıyla %45,7 ve %55,9'dur. Renklenme verimliliği (CE), optik yoğunluktaki (OD) yükün, eklenen yüke ( $Q_{in}$ ) oranı olarak tanımlanır. CE sırasıyla (4), (5) ve (6) numaralı denklemler ile bulunabilir (Yin, Lan, Guo ve Li 2016; El-Nahass, Saadeldin, Ali ve Zaghllol, 2015; Firat, 2019):

$$CE(\eta) = \frac{(\Delta T) \lambda = 632.8 \text{ nm}}{Q_{in}} \quad (4.4)$$

$$\Delta OD = \log \left( \frac{T_{\text{şeffaflaşma}}}{T_{\text{renklenme}}} \right) \quad (4.5)$$

$$Q_{in} = \int_{t_1}^{t_2} I(t) \cdot dt \quad (4.6)$$

burada " $T_{\text{şeffaflaşma}}$ " ve " $T_{\text{renklenme}}$ " sırasıyla 632,8 nm'de şeffaf ve renkli durumlardaki geçirgenliği gösterir.  $Q_{in}$ , kronoamperometri grafiklerinden zamana karşı akım yoğunluğu eğrisinin altındaki alanın integrali ile hesaplanabilir. Elde edilen optik parametreler Çizelge 4.2'de verilmiştir.

**Çizelge 4.2.** Kronokolumetri, tekrarlı kronoamperometri ve optik geçirgenlik sonuçları

Üretilen Filmler	Cevap süresi (s)		Geçirgenlik (%) (at 632,8nm)		$\Delta OD = \log(T_b/T_c)$
	$t_c$	$t_b$	$T_c$	$T_b$	
WO <sub>3</sub>	2,72	2,19	14,2	59,9	0,63
Al:WO <sub>3</sub>	1,23	1,01	12,9	68,8	0,73

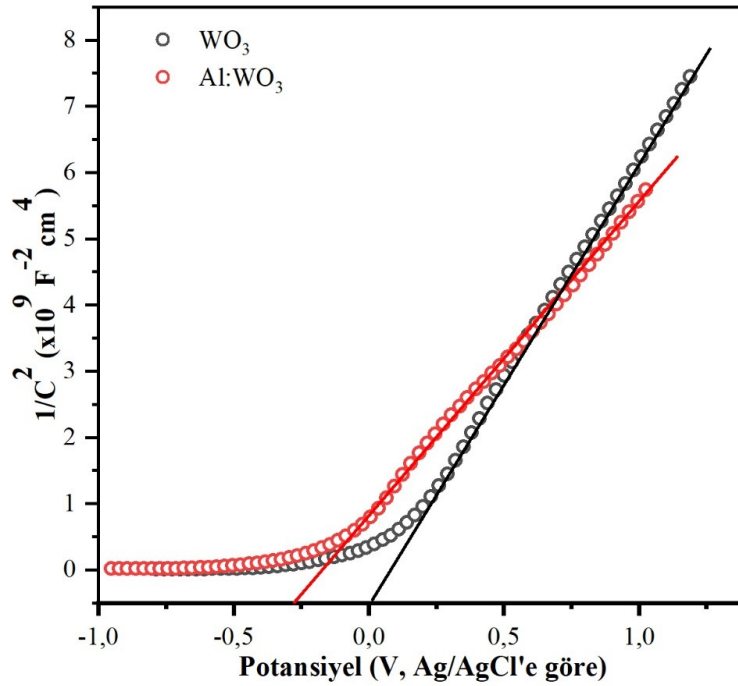
  

Üretilen Filmler	$Q_i(C)$	$Q_{di}(C)$	Tersinirlik(%)	$Q_{in}(C/cm^2)$	CE( $cm^2C^{-1}$ )
WO <sub>3</sub>	0,05	0,03	61,8	0,01	53,4
Al:WO <sub>3</sub>	0,04	0,03	65,1	0	148,1

WO<sub>3</sub> ince filmin hesaplanan renklenme verimliliği 53,4  $cm^2C^{-1}$ 'dir ve bu değer literatürdeki eski CE verileriyle kıyaslanabilir durumdadır (14,9-140,8  $cm^2C^{-1}$ ) (More ve diğerleri, 2014; Ng ve diğerleri, 2015; Yin ve diğerleri, 2016; El-Nahass ve diğerleri, 2015; Meenakshi, Sivakumar, Perumal ve Sanjeeviraja 2016). Al katkılı WO<sub>3</sub> ince film 148,1  $cm^2C^{-1}$  renklenme verimliliğine sahiptir. Bu da, WO<sub>3</sub> bazlı malzemeler için bildirilen CE değerlerinden daha yüksektir. Örneğin; 28,3  $cm^2C^{-1}$  Ag katkılı WO<sub>3</sub> ile modifiye edilmiş Al katkılı ZnO nanoteller için 69,0  $cm^2C^{-1}$  (Bi ve diğerleri, 2015), karbon nanotüpler yüklü WO<sub>3</sub> ince filmler için 79,2  $cm^2C^{-1}$  (Liu ve Wang, 2016), WO<sub>3</sub>/çift katmanlı ZnB'ler için 18,3  $cm^2C^{-1}$  (Yang ve Yang, 2020), vanadyum oksit-WO<sub>3</sub> kompozit filmi için 66,8  $cm^2C^{-1}$  (Meenakshi ve diğerleri, 2016), fosfotungstik asit (Ti<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) (WO<sub>3</sub>)<sub>12</sub> ince film için 139,9  $cm^2C^{-1}$  (Mane ve diğerleri, 2016) şeklindedir.

#### 4.4. WO<sub>3</sub> ve Al:WO<sub>3</sub> İnce Filmlerinin Elektronik Enerji Seviyeleri

Üretilen filmlerin elektronik bant yapısı ve yarı iletken özellikleriyle ilgili bilgi edinmek için Mott-Schottky (MS) ölçümleri alınmıştır. MS ölçümleri, 1 M LiClO<sub>4</sub>/PC çözeltisinde ve 20 kHz'lik sabit bir frekansta gerçekleştirilmiştir. Uygulanan potansiyel -1,0 V ile 1,0 V aralığında 20 mV/s'lik hızla taranmıştır. MS grafiği, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak C<sup>-2</sup> değişimini verir (Şekil 4.8.). MS eğrisinin pozitif eğimi, WO<sub>3</sub> ve Al:WO<sub>3</sub> ince filmlerinin n-tipi yarı iletken olduğu anlamına gelir (Şekil 4.8.).



Şekil 4.8. WO<sub>3</sub> ve Al:WO<sub>3</sub> ince filmlerinin Mott-Schottky eğrileri

Düz bant potansiyeli ( $V_{FB}$ ), şarj transfer reaksiyonunu başlatmak için gereken en düşük potansiyeldir.  $V_{FB}$ , MS eğrisinin doğrusal kısmından çekilen fit çizgisinin  $C^{-2}=0$ 'a eşit olduğu noktadan bulunur.  $V_{FB}$  değerleri, WO<sub>3</sub> ve Al katkılı WO<sub>3</sub> film için sırasıyla 0,0110V ve -0,2784V olarak bulunmuştur. Al katkılama, WO<sub>3</sub>'ün düz bant potansiyel değerinin pozitif yönde kaymasına neden olmuştur (Şekil 4.8.). WO<sub>3</sub> filminin MS eğimi, Al katkılı WO<sub>3</sub> ince filminkinden daha yüksektir (Şekil 4.8.). Bu, WO<sub>3</sub> filminin donör



yoğunluğunun Al:WO<sub>3</sub> ince filminin donör yoğunluğundan daha az olduğunu göstermektedir.

Kapasitans ile n-tipi yarı iletkenler için uygulanan potansiyel arasındaki ilişki Denklem (4.8)'de verilmiştir (Murali, Vinothini ve Srinivasan 2012):

$$\frac{1}{C} = \frac{2}{\epsilon_s \epsilon_0 e N_D} \left( V - V_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (4.7)$$

$C$ ; tüketim bölgesi kapasitansı,  $\epsilon_s$  yarı iletken malzemenin dielektrik sabiti,  $\epsilon_0$  vakumun dielektrik geçirgenliği ( $8,854 \times 10^{-14}$  F/cm),  $e$  temel elektrik yükü,  $k$  boltzmann sabiti,  $N_D$  donör yoğunluğu,  $V$  ise elektrokimyasal hücreye uygulanan potansiyeldir.

Filmlerin donör yoğunluğu, MS grafiğinin fit çizgisinin eğimi ile hesaplanır. Denklem (4.8) kullanılarak, bir n-tipi yarı iletken için donör (veya taşıyıcı) yoğunluğu hesaplanabilir (Sze ve Ng, 2007);

$$N_D = \frac{2}{\epsilon_s \epsilon_0 e \check{g}im} \quad (4.8)$$

Burada  $\epsilon_s$ , WO<sub>3</sub> malzemeler için literatürde 20 olarak verilmektedir (Zhou ve diğerleri, 2017). Donör yoğunluğu WO<sub>3</sub> ve Al:WO<sub>3</sub> film için sırasıyla  $4,28 \times 10^{20}$  ve  $6,11 \times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup> olarak hesaplanmıştır. WO<sub>3</sub> malzemesinin donör yoğunluğu Al katkılması sonrası artmıştır.

N-tipi yarı iletkenler için iletkenlik bandı kenarındaki durum yoğunluğu ( $N_{CB}$ ), denklem (9) ile gösterilmiştir (Sze ve Ng, 2007).

$$N_{(CB)} = 2 \left( \frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{(3/2)} \quad (4.9)$$

$m_e^*$  elektronun etkin kütleini gösterirken ( $\text{WO}_3$  malzemeleri için 2,4  $m_0$  (Regan, Koenigsmann, Sheehan, Konezny ve Schmuttenmaer, 2016),  $h$  Planck sabiti,  $k$  Boltzmann sabiti ( $1,38 \times 10^{-23}$  J/K) ve  $T$  ise oda sıcaklığıdır (300 K).  $\text{WO}_3$  film için durum yoğunluğu  $9,33 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  olarak bulunmuştur.

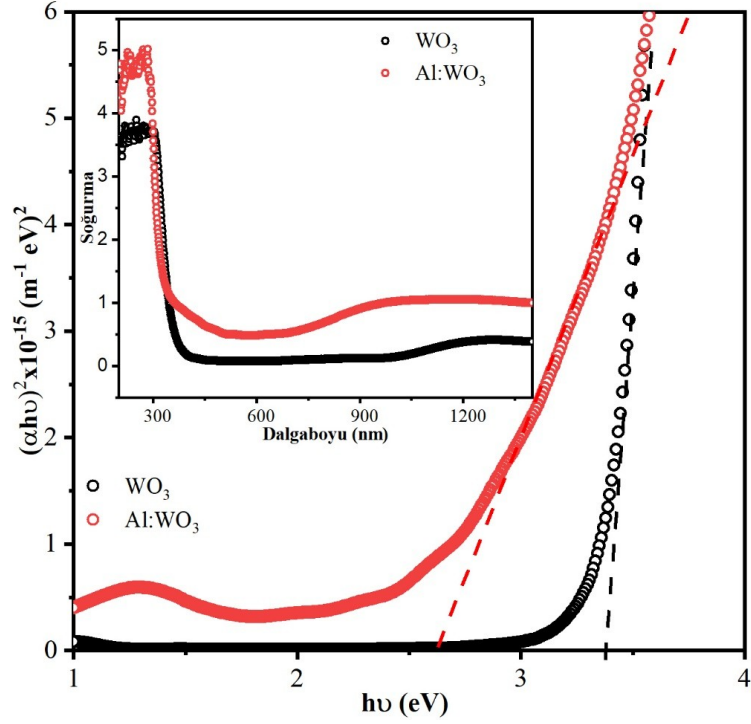
**Çizelge 4.3.**  $\text{WO}_3$  ve Al: $\text{WO}_3$  ince filmlerinin Mott-Schottky parametreleri

Üretilen filmler →		
Fiziksel parametreler ↓	$\text{WO}_3$	Al: $\text{WO}_3$
Film kalınlığı (nm)	103	121
Düz bant potansiyeli (V/Ag-AgCl)	0,0110	-0,2784
Donör yoğunluğu, $N_D$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$4,28 \times 10^{20}$	$6,11 \times 10^{20}$
$E_{CB}-E_F$ (eV)	0,0394	0,0486
İletkenlik bant sınırı (V/Ag-AgCl)	0,0504	-0,2297
Enerji bant aralığı, $E_g$ (eV)	3,36	2,63
Valans bant sınırı (V/Ag-AgCl)	-3,3095	-2,8600

İletkenlik bandı sınır değerleri  $\text{WO}_3$  ve Al: $\text{WO}_3$  ince filmler için Ag/AgCl referans elektroda göre sırasıyla 0,0504 ve -0,2297 V olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.3). Üretilen filmlerin enerji bant aralığı ( $E_g$ ) değerleri, mor ötesi-görünür (UV-VIS) soğurma spektrumları (Şekil 4.8.b eki) ve Tauc eğrisi (Şekil 4.9) kullanılarak aşağıdaki denklemlerle hesaplanabilir (Tauc, Grigorovici ve Vancu, 1966):

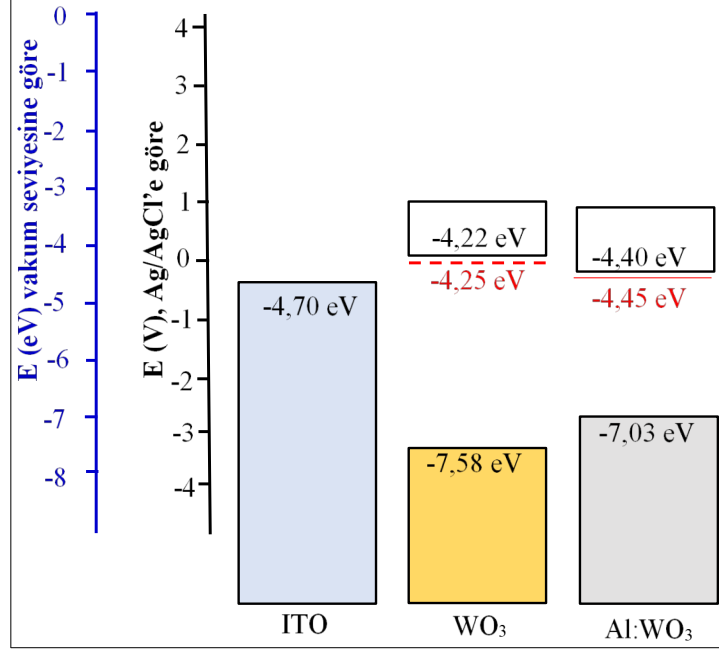
$$(\alpha h\nu)^{1/2} = C(h\nu - E_g) \quad (4.10)$$

Burada  $\alpha$  optik absorbans sabiti (2,303 a/d),  $d$  film kalınlığı,  $A$  absorbans,  $h\nu$  gelen foton enerjisi,  $C$  bir sabit ve  $E_g$  direkt olmayan bant aralığı enerjisidir.  $\text{WO}_3$  ve Al: $\text{WO}_3$  ince filmlerinin doğrudan olmayan optik bant aralığı gelen foton enerjisine ( $h\nu$ ) karşılık  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  ifadesinin lineer kısımları kullanılarak hesaplanmıştır (Şekil 4.9).



**Şekil 4.9.**  $\text{WO}_3$  ve  $\text{Al:WO}_3$  ince filmlerinin Tauc grafikleri

Enerji bant aralığı  $\text{WO}_3$  ve  $\text{Al:WO}_3$  ince filmler için sırasıyla 3,36 ve 2,63 eV olarak bulunmuştur. N-tipi yarı iletken filmlere ait valans bant sınırları  $E_{VB} = E_{CB} - E_g$  bağıntısı ile elde edilir. Valans bant sınırları  $\text{WO}_3$  ve  $\text{Al:WO}_3$  ince filmler için  $\text{Ag/AgCl}$  referans elektroda göre sırasıyla -3,3095 ve -2,8600 V olarak hesaplanmıştır. Elde edilen veriler Çizelge 4.3'te özetlenmiştir.



**Şekil 4.10.** WO<sub>3</sub> ve Al:WO<sub>3</sub> ince filmlerinin elektronik enerji bant yapıları

Şekil 4.10, Mott-Schottky ve optik çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre WO<sub>3</sub> ve Al:WO<sub>3</sub> malzemelerinin ilgili bant görüntülerini vermektedir. Şekil 4.10'de görülen kesikli kırmızı çizgiler, filmlerin Fermi enerji seviyelerini temsil etmektedir. N-tipi yarı iletkenlerdeki Fermi enerji seviyesi, iletkenlik bandı sınırına daha yakındır. Bu çalışmadaki Fermi enerji seviyeleri, WO<sub>3</sub> ve Al:WO<sub>3</sub> ince film için sırasıyla -4,25 ve -4,45 eV olarak hesaplanmıştır. Al:WO<sub>3</sub> ince filminin  $E_g$  değeri, WO<sub>3</sub> filminin  $E_g$  değerinden daha küçüktür. Al katkılama, WO<sub>3</sub> malzemesinin elektriksel iletkenliğini, taşıyıcı yoğunluğunu ve yük transfer kabiliyetlerini arttırmıştır. Bu sonuçlar, WO<sub>3</sub> malzemesine Al katkılmasının daha gelişmiş tersinirlik, yüksek optik modülasyon ve elektrokromik verimliliğe katkıda bulunduğunu göstermektedir.

#### 4.5. Zenginleştirilmiş Elektrokromik Verimlilik ve Elektroaktif Yüzey Alanının EIS Analizi ile Açıklanması

Üretilen ince filmlerin arayüz yük transfer özelliklerini değerlendirmek için EIS ölçümleri yapılmıştır. Katkısız WO<sub>3</sub> ve Al katkılı (%1,9) WO<sub>3</sub> filmlere karşılık gelen Nyquist grafikleri Şekil 4.11'de gösterilmektedir. Nyquist eğrilerinin şekilleri, Kalanur ve diğerleri tarafından çalışmanın Nyquist eğrileriyle benzerlik göstermektedir

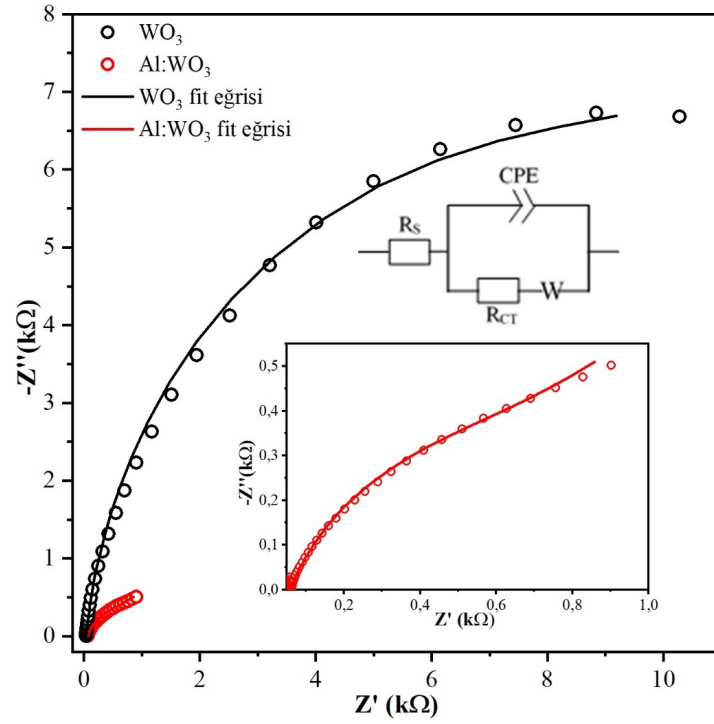
(Kalanur, Yoo ve Seo, 2017). WO<sub>3</sub> ve Al:WO<sub>3</sub> ince filmlerinin Nyquist grafikleri birbirlerine benzemektedir fakat Al:WO<sub>3</sub> ince filminin Nyquist eğrisi, WO<sub>3</sub> ince filminin Nyquist eğrisinden çok daha küçüktür (Şekil 4.11). Bu sonuç, Al:WO<sub>3</sub> ince filmin daha hızlı yük transferi ve daha geniş yüzey alanına sahip olduğu anlamına gelir. Elektroaktif yüzey alanı, elektrolit erişilebilir alanı ve iletkenliğin bir kombinasyonu olarak tanımlanmaktadır (Wu, Huang ve Yang, 2008). Wu'ya göre, elektroaktif yüzey alanı yük transfer direnci (R<sub>CT</sub>) ile ters orantılıdır. Şekil 4.11'deki ek görsel, ölçülen Nyquist verilerine uyan eşdeğer elektronik devreyi temsil etmektedir. Çizelge 4.4, çözelti direncinin (R<sub>S</sub>), arayüzdeki sabit faz elemanının (CPE), yük transfer direncinin (R<sub>CT</sub>) ve Warburg empedansının (W) uygun değerlerini vermektedir. Al:WO<sub>3</sub> ince filmin elektrot/çözelti arayüzündeki şarj direnci (0,8 kΩ), katkısız WO<sub>3</sub> ince filme (10,1 kΩ) kıyasla daha düşüktür. Bu sonuca göre, elektrokromik renklenme verimliliği elektrot/elektrolit arayüzündeki şarj aktarımı tarafından yönetilmektedir. Eğer Nyquist verileri Warburg empedansı olmadan fit edilmezse, elektrolit ve elektrot arasında iyon difüzyonu meydana gelir. Warburg empedansı, WO<sub>3</sub> ve Al:WO<sub>3</sub> ince film için sırasıyla 0,288x10<sup>-3</sup> ve 2,27x10<sup>-3</sup>'tür (Çizelge 4.4). WO<sub>3</sub> ince filmi ile karşılaştırıldığında, Al:WO<sub>3</sub> ince filmi daha yüksek iyon difüzyonuna sahiptir. Bu nedenle, yüksek elektroaktif yüzey alanı ve iyon difüzyonu, yüksek renklendirme verimliliği, optik modülasyon ve kısa renklenme ve şeffaflaşma süreleri gibi arzu edilen elektrokromik özellikler sağlar.

**Çizelge 4.4.** Al:WO<sub>3</sub> ve WO<sub>3</sub> ince filmlerinin çözelti direnci (R<sub>S</sub>), arayüzdeki sabit faz elemanı (CPE), yük transfer direnci(R<sub>CT</sub>) ve Warburg empedansı(W)

Üretilen filmler	R <sub>S</sub> (Ω)	R <sub>CT</sub> (kΩ)	CPE(μF)	Wx10 <sup>-3</sup>
WO <sub>3</sub>	36,3	10,1	60,2	0,28
Al:WO <sub>3</sub>	58,6	0,8	0,05	2,27

Al:WO<sub>3</sub> ince filminin katkısız WO<sub>3</sub> ince filminden daha fazla elektroaktif yüzey alanına sahip olduğu R<sub>CT</sub> verilerinden açıkça görülmektedir. Daha fazla elektroaktif yüzey alanı, Li<sup>+</sup> iyonları için daha fazla erişilebilir alanlar sağlar. Döngüsel voltametri ve tekrarlı kronoamperometri analizleri sonuçlarına göre, R<sub>CT</sub>'deki bu iyileşme Al:WO<sub>3</sub> elektrokromik ince filmin performansı üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Bu değerler,

WO<sub>3</sub> malzemesine Al elementinin eklenmesinin, elektriksel iletkenliğin artırılmasında çok önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Ulaşılan bu sonuç, döngüsel voltametri ve tekrarlayan kronoamperometri sonuçları ile büyük bir uyum içerisinde. Bu nedenle, Al:WO<sub>3</sub> ince filmin daha yüksek elektriksel özelliği, elektrokimyasal işlem sırasında harici devreden cihaza, yüklere kolay erişim sağlayan renklendirme verimliliği açısından zenginleştirilmiş elektrokromik performans için faydalıdır.



**Şekil 4.11.** WO<sub>3</sub> ve Al:WO<sub>3</sub> ince filmlerinin Nyquist eğrileri

## 5. SONUÇ

WO<sub>3</sub> ve Al:WO<sub>3</sub> elektrokromik filmler, ITO alttaşlar üzerine elektrokimyasal depozisyon metodu ile kaplanmıştır. Üretilen filmler 450 °C'de argon atmosferinde 2 saat tavlansmıştır. WO<sub>3</sub> ve Al:WO<sub>3</sub> ince filmler, WO<sub>3</sub> kristal yapısının kübik fazına sahiptir. WO<sub>3</sub> ince filminin XRD spektrumuyla karşılaştırıldığında, Al:WO<sub>3</sub> ince filminin XRD spektrumunda fazladan herhangi bir pik görülmemektedir. Fakat, WO<sub>3</sub> malzemesine Al katkılandıktan sonra temel WO<sub>3</sub> piklerinin yoğunluğu azalmıştır. WO<sub>3</sub> ve Al:WO<sub>3</sub> ince filmler 632,8 nm'de sırasıyla %45,7 ve %55,9 gibi yüksek optik modülasyonlar göstermiştir. WO<sub>3</sub> ince filminin elektrokromik tersinirliği, Al katkılanması sonrası %61,8'den %65,1'e yükselmiştir. Üretilen filmlerin R<sub>CT</sub> değerleri, elektrokromik özellikleri etkileyen önemli bir parametre olan elektroaktif yüzey alanlarının bir karşılaştırmasını vermektedir.

**Çizelge 5.1.** Bazı katkılı ve katkısız WO<sub>3</sub> çalışmaları ile bu çalışmanın elektrokromik performans karşılaştırması

Malzeme	Renklenme Süresi (s)	Şeffaflaşma Süresi (s)	Renklenme Verimliliği (cm <sup>2</sup> C <sup>-1</sup> )	Kaynak
WO <sub>3</sub>	5	4,8	141,02	
PPy	1,5	2	23,33	Bhosale, (2016)
WO <sub>3</sub> /PPy	0,6	0,8	153,33	
WO <sub>3</sub> -1	16	27	40,2	Wei ve diğerleri, (2013)
WO <sub>3</sub> -2	30	54	48,3	
WO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	3,2	1,2	107,8	Xie ve diğerleri, (2012)
WO <sub>3</sub> /FTO	10,5	7,4	46,6	
WO <sub>3</sub> /Ag/W/ WO <sub>3</sub>	6,6 -	15,9 -	1. döngüden sonra 28.3 2000. döngüden sonra 32,8	Yin, Lan, Guo ve Li, (2016)
WO <sub>3</sub>	13 – 20	1,2 - 5	84 - 77	Pan ve diğerleri, (2019)
WO <sub>3</sub> /ITO	11,5 - 12	4 - 22	43,32 – 69,29	Zhao ve diğerleri, (2019)
Katkısız WO <sub>3</sub>	6,2	8,8	42,3	Shi ve diğerleri, (2020)
Hibrit WO <sub>3</sub>	3,0	3,6	92,3	
WO <sub>3</sub>	2,0	2,13	122,2	Khan, Bhosale, Mali, Hong ve Kadam, (2020)
WO <sub>3</sub> /rGO	4,7	4,5	181,5	
rGO	1,5	0,61	-	
WO <sub>3</sub>	25 - 33	30 - 19	50,87	
PB	7	7	223,186	Wang ve diğerleri, (2021)
WO <sub>3</sub> -PB	-	-	137,80	

**Çizelge 5.1.** Bazı katkılı ve katkısız WO<sub>3</sub> çalışmaları ile bu çalışmanın elektrokromik performans karşılaştırması (devam)

WO <sub>3</sub>	3,7	1,7	37,0	Chang ve diğerleri, (2021)
WO <sub>3</sub>	39	8	41,45	Pooyodying, Ok, Son ve Sung, (2021)
WO <sub>3</sub> :Mo	36 - 49	6 - 41	33,12 – 67,58	Mohammad-Hosseinpour, Yourdkhani ve Poursalehi, (2021)
WO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2,0	0,6	92,7	Yourdkhani ve Poursalehi, (2021)
WO <sub>3</sub>	2,72	2,19	53,4	Bu çalışma
Al:WO <sub>3</sub>	1,23	1,01	148,1	

Düşük yük transfer direnci, daha yüksek elektrokromik renklenme verimliliği demektir. Al katkılı (%1,9) WO<sub>3</sub> ince filmin renklenme verimliliği (148,1), katkısız WO<sub>3</sub> ince filmin renklenme verimliliğinden (53,4) daha yüksektir. Çizelge 5.1 daha önceden yapılmış 12 farklı çalışmanın ve bu tez çalışmasının renklenme ve şeffaflaşma süreleri ile renklenme verimliliğini göstermektedir. Çizelge 5.1'e bakıldığında bu çalışmada üretilen katkısız WO<sub>3</sub> ve Al:WO<sub>3</sub> ince filmlerinin renklenme ve şeffaflaşma sürelerinin neredeyse en düşükdeğerlerde olduğu görülmektedir. Bu çalışmada üretilen filmlerin renklenme verimliliği ise yine en yüksek seviyelerdedir. Tepki süreleri ve renklenme verimliliği değerleri birlikte ele alındığında bu çalışmada üretilen filmlerin en optimum değerlere sahip olduğu ve üretilen filmlerin elektrokromik cihaz imalatı için umut verici malzemeler olduğu görülmektedir.



## KAYNAKLAR

- Akkurt, N., Pat, S., Elmas, S., Korkmaz, S. (2020). Electrochromic properties of UV-colored WO<sub>3</sub> thin film deposited by thermionic vacuum arc, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31 (2020) 1293–1301. doi:10.1007/s10854-019-02642-w
- Akpınar H. Z. (2011). Synthesis of benzimidazole containing donor acceptor electrochromic polymer, master of science, Middle East Technical University, Ankara, Türkiye.
- Antonaia, A., Polichetti, T., Addonizio, M. L., Aprea, S., Minarini, C., Rubino, A. (1999). Structural and optical characterization of amorphous and crystalline evaporated WO<sub>3</sub> layers. *Thin Solid Films*, 354, 1999, 73–81. doi:10.1016/S0040-6090(99)00567-2
- Ashrit, P. (2017). Introduction to Chromogenics. Transition Metal Oxide Thin Film Based Chromogenics and Devices, 1–11.
- Bamfield, P., Hutchings, M. (2018). Chromic Phenomena: Technological Applications of Colour Chemistry (2nd ed). Cambridge: Royal Society of Chemistry, 978-1-78262-815-6.
- Bathe, S. R., Patil, P. S. (2020). WO<sub>3</sub> thin films doped with Ru by facile chemical method with enhanced electrochromic properties for electrochromic window application, *Mater. Sci. Eng. B. Solid-State Mater. Adv. Technol.* 257 (2020) 114542. doi:10.1016/j.mseb.2020.114542
- Bhosale, N. Y., Kadam, A. V. (2016). Superior Electrochromic Performance of Tungsten Oxide Embedded with Polypyrrole, *Int. J. Innov. Res. Sci. Technol.* 3 (2016) 106–110.
- Bi, Z., Zhang, S. Xu, X., Hu, X. Li, X. Gao, X. (2015). A novel nanocomposite of WO<sub>3</sub> modified Aldoped ZnO nanowires with enhanced electrochromic performance, *Mater Lett.* 160 (2015) 186–189. doi:10.1016/j.matlet.2015.07.107
- Bohnke, C., Bohnke, O. (1988). Heat treatment of amorphous electrochromic WO<sub>3</sub> thin films deposited onto indium-tin oxide substrates. *J. Appl. Electrochem.*, 18, 1988, 715–23. doi:10.1007/BF01016898
- Chang, C. M., Chiang, Y. C., Cheng, M. H., Lin, S. H., Bin Jian, W., Chen, J. T., Cheng, Y. J., Ma, Y. R., Tsukagoshi, K. (2021). Fabrication of WO<sub>3</sub> electrochromic devices using electro-exploding wire techniques and spray coating, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 223 (2021) 110960. doi:10.1016/j.solmat.2021.110960
- Çamurlu, P. (2006). Syntheses of Conducting Polymers of 3-Ester Substituted Thiophenes and Characterization of Their Electrochromic Properties, PhD Thesis, Middle East Technical University, Chemistry Department, Ankara,

Türkiye.

- De Paoli, M. A., Gazotti, W. A. (2002). Electrochemistry, Polymers and OptoElectronic Devices: A Combination with a Future. *The Journal of the Brazilian Chemical Society*, 13, 410. doi:10.1590/S0103-50532002000400003
- Deepa, M., Kar, M., Agnihotry, S. A. (2004). Electrodeposited tungsten oxide films: annealing effects on structure and electrochromic performance. *Thin Solid Films*, 468, 2004, 32–42. doi:10.1016/j.tsf.2004.04.056
- Dong, D., Wang, W., Rougier, A., Barnabé, A., Dong, G., Zhang, F., Diao, X. (2018). Lithium trapping as a degradation mechanism of the electrochromic properties of all-solid-state WO<sub>3</sub>/NiO devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(37), 9875–9889. doi:10.1039/C8TC01372A
- Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., Dempsey, J. L. (2017). A practical beginner's guide to cyclic voltammetry: *Journal of Chemical Education*, 2018, 95, 197–206. doi:10.1021/acs.jchemed.7b00361
- El-Nahass, M. M., Saadeldin, M. M., Ali, H. A. M., Zaghllol, M. (2015). Electrochromic properties of amorphous and crystalline WO<sub>3</sub> thin films prepared by thermal evaporation technique, *Mater. Sci. Semicond Process.* 29 (2015) 201–205. doi:10.1016/j.mssp.2014.02.051
- Fırat, Y. E., (2019). Elektrokromik cam uygulamalarına yönelik çeşitli iletken polimer ve metal oksit ince filmlerinin üretilmesi ve performans testlerinin gerçekleştirilmesi. Doktora tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi, Bursa, Türkiye.
- Granqvist, C. G. (2019). Electrochromic glazing for energy efficient buildings. *Nanotechnology in Eco-Efficient Construction*, 467–501, Uppsala University, Sweden. doi:10.1016/B978-0-08-102641-0.00020-7
- Granqvist, C. G., Arvizu, M. A., Bayrak Pehlivan, İ., Qu, H. Y., Wen, R. T., Niklasson, G. A. (2018). Electrochromic materials and devices for energy efficiency and human comfort in buildings: A critical review. *Electrochromica Acta*, 259, 1170–1182. doi:10.1016/j.electacta.2017.11.169
- Giannouli, M., Leftheriotis, G. (2011). The effect of precursor aging on the morphology and electrochromic performance of electrodeposited tungsten oxide films, *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells.* 95 (2011) 1932–1939. doi:10.1016/j.solmat.2011.02.024
- Inkson, B. J. (2016). Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. *Materials Characterization Using Nanostructure Evaluation (NDE) Methods*, 17–43. doi:10.1016/C2014-0-00661-2
- Kadam, A. V. (2017). Propylene glycol-assisted seed layer-free hydrothermal synthesis

- of nanostructured WO<sub>3</sub> thin films for electrochromic applications, *J. Appl. Electrochem.* 47 (2017) 335–342. doi:10.1007/s10800-016-1011-8
- Kalanur, S. S., Yoo, I. H., Seo, H. (2017). Fundamental investigation of Ti doped WO<sub>3</sub> photoanode and their influence on photoelectrochemical water splitting activity, *Electrochim Acta.* 254 (2017) 348–357. doi:10.1016/j.electacta.2017.09.142
- Kamal, H., A. A. Akl, A. A., Abdel-Hady, K. (2004). Influence of proton insertion on the conductivity, structural and optical properties of amorphous and crystalline electrochromic WO<sub>3</sub> films, *Phys. B. Condens. Matter.* 349 (2004) 192–205. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2004.03.088>
- Khan, A., Bhosale, N. Y., Mali, S. S., Hong, C. K., Kadam, A. V. (2020). Reduced graphene oxide layered WO<sub>3</sub> thin film with enhanced electrochromic properties, *J. Colloid Interface Sci.* 571 (2020) 185–193. doi:10.1016/j.jcis.2020.03.029
- Khatko, V., Guirado, F., Hubalek, J., Llobet, E., Correig, Z. (2005). X-Ray investigation of nanopowder WO<sub>3</sub> thick films. *Physica Status Solidi*, 202, 2005, 1973–9. doi:10.1002/pssa.200520071
- Kraft, A. (2018). Electrochromism: a fascinating branch of electrochemistry. *Chem Texts*, 5(1), 1-18. doi:10.1007/s40828-018-0076-x
- Liu, S., Wang, W. (2016). Improved electrochromic performances of WO<sub>3</sub>-based thin films via addition of CNTs, *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* 80 (2016) 480–486. doi:10.1007/s10971-016-4093-1
- Mane, S., Walekar, B., Kharade, R., Mane, R., Patil, P., Bhosale, P. (2016). Effect of TI<sup>+</sup> Intercalation on Electrochromic Behavior of Tungsten Heteropolyoxometalate Polymeric Thin Films, *Macromol Symp.* 361 (2016) 51–56.
- Martins, A. S., Cordeiro-Junior, P. J. M., Bessegato, G. G., Carneiro, J. F., Zanoni, M. V. B., Lanza, M. R. de V. (2019). Electrodeposition of WO<sub>3</sub> on Ti substrate and the influence of interfacial oxide layer generated in situ: A photoelectrocatalytic degradation of propyl paraben, *Appl. Surf. Sci.* 464 (2019) 664–672. doi:10.1016/j.apsusc.2018.09.054
- Medina, J. E. M., (2020). Magnetron sputter deposition of metal-oxide thin film layers for electrochromic device applications. PhD. Thesis, Dokuz Eylül University, İzmir, Turkey.
- Mehmood, A., Long, X., Haidry, A. A., Zhang, X. (2020). Trends in sputter deposited tungsten oxide structures for electrochromic applications: A review, *Ceram Int.* 46 (2020) 23295–23313. doi:10.1016/j.ceramint.2020.06.035
- Meenakshi, M., Sivakumar, R., Perumal, P., Sanjeeviraja, C. (2016). Studies on Electrochromic Properties of RF Sputtered Vanadium Oxide: Tungsten Oxide

Thin Films, *Mater. Today Proc.* 3 (2016) S30–S39.  
doi:10.1016/j.matpr.2016.01.005

Mohammad-Hosseinpour, M., Yourdkhani, A., Poursalehi, R. (2021). Fast-switching electrochromic response of  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  of plate-like particles synthesized by liquid phase deposition, *J. Alloys Compd.* 879 (2021) 160418. doi:10.1016/j.jallcom.2021.160418

More, A. J., Patil, R. S., Dalavi, D. S., Mali, S. S., Hong, C. K. Gang., M. G., Kim, J. H., Patil, P. S. (2014). Electrodeposition of nano-granular tungsten oxide thin films for smart window application, *Mater. Lett.* 134 (2014) 298–301. doi:10.1016/j.matlet.2014.07.059

Mortimer, R. J., Rosseinsky, D. R., Monk, P. M. S. (2015). *Electrochromic Materials and Devices* (1st ed.). Weinheim: Wiley-VCH.

Moorthy, B. S. K. (2015). *Thin Film Structures in Energy Applications*. Switzerland: Springer. doi:10.1007/978-3-319-14774-1

Murali, K. R., Vinothini, C., Srinivasan, K. (2012). Characteristics of pulse plated copper indium telluride film, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 15 (2012) 194–198. doi:10.1016/j.mssp.2012.02.006

Napporn, T. W., Holade, Y., Kokoh, B., Mitsushima, S., Mayer, K., Eichberger, B., Hacker, V. (2018). Electrochemical Measurement Methods and Characterization on the Cell Level. *Fuel Cells and Hydrogen*, 175–214. doi:10.1016/B978-0-12-811459-9.00009-8

Ng, C. Y., Abdul Razak, K., Lockman, Z., (2015). Effect of annealing on acid-treated  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nanoplates and their electrochromic properties, *Electrochim. Acta.* 178 (2015) 673–681. doi:10.1016/j.electacta.2015.08.069

Ozkan, E., Lee, S. H., Tracy, C. E., Pitts, J. R., Deb, S. K. (2003). Comparison of electrochromic amorphous and crystalline tungsten oxide films. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 79, 2003, 439–48. doi:10.1016/S0927-0248(03)00019-9

Pan, L., Han, Q., Dong, Z., Wan, M., Zhu, H., Li, Y., Mai, Y. (2019). Reactively sputtered  $\text{WO}_3$  thin films for the application in all thin film electrochromic devices, *Electrochim. Acta.* 328 (2019). doi:10.1016/j.electacta.2019.135107

Platt, J. R. (1961). Electrochromism, a Possible Change of Color Producible in Dyes by an Electric Field. *Journal of Chemical Physics*, 34, 862. doi:10.1063/1.1731686

Pooyodying, P., Ok, J. W., Son, Y. ho, Sung, Y.M. (2021). Electrical and optical properties of electrochromic device with  $\text{WO}_3:\text{Mo}$  film prepared by RF magnetron Co-Sputtering, *Opt. Mater. (Amst)*. 112 (2021) 110766. doi:10.1016/j.optmat.2020.110766

- Poongodi, S., Kumar, P. S., Mangalaraj, D., Ponpandian, N., Meena, P., Masuda, Y., Lee, C. (2017). Electrodeposition of WO<sub>3</sub> nanostructured thin films for electrochromic and H<sub>2</sub>S gas sensor applications, *J. Alloys Compd.* 719 (2017) 71–81. doi:10.1016/j.jallcom.2017.05.122
- Regan, K. P., Koenigsmann, C., Sheehan, S. W., Konezny, S. J., Schmuttenmaer, C. A. (2016). Size dependent ultrafast charge carrier dynamics of WO<sub>3</sub> for photoelectrochemical cells, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 14926–14933. doi:10.1021/acs.jpcc.6b04390
- Shen, L., Luo, G., Zheng, J., Xu, C. (2018). Effect of pH on the electrochromic and photoluminescent properties of Eu doped WO<sub>3</sub> film, *Electrochromica Acta*, 278, 263-270. doi:10.1016/j.electacta.2018.05.033
- Shi, Y., Sun, M., Zhang, Y., Cui, J., Wang, Y., Shu, X., Qin, Y., Tan, H. H., Liu, J., Wu, Y. (2020). Structure modulated amorphous/crystalline WO<sub>3</sub> nanoporous arrays with superior electrochromic energy storage performance, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 212 (2020) 110579. doi:10.1016/j.solmat.2020.110579
- Sun, D., (2005). Effect Of Water On The Electrochromic Properties Of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Mo Sol-Gel Layers and Devices Prepared With Them, Saarland University, Faculty of Natural Sciences-Technology, Chemistry, Pharmacy, Biotechnology and Material Science, Phd Thesis, 160s, Germany.
- Sze, S. M., Ng, K. K. (2007). Physics of Semiconductor Devices, third ed., Wiley-Inter science, Hoboken, NJ, 2007.
- Tauc, J., Grigorovici, R., Vancu, A. (1966). Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, *Phys. Status Solidi* 15 (1966) 627e637.
- Thakur, V. K., Ding, G., Ma, J., Lee, P. S., Lu, X. (2012). Hybrid Materials and Polymer Electrolytes for Electrochromic Device Applications. *Advanced Materials*, 24(30), 4071–4096. doi:10.1002/adma.201200213
- Thongpan, W., Louloudakis, D., Pooseekheaw, P., Kumpika, T., Kantarak, E., sroila, A. Panthawan, W., Thongsuwan, W., Singjai, P. (2020). Porous CuWO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> composite films with improved electrochromic properties prepared by sparking method, *Mater. Lett.* 257 (2019) 126747. doi:10.1016/j.matlet.2019.126747
- Tuichai, W., Karaphun, A., Ruttanapun, C., (2020). Ag nanomaterials deposited reduced graphene oxide nanocomposite as an advanced hybrid electrode material for Asymmetric Supercapacitor device, *J. Alloys. Compd.* 849 (2020) 156516. doi:10.1016/j.jallcom.2020.156516
- Vijayakumar, E., Yun, Y. H., Quy, V. H. V., Lee, Y. H., Kang, S. H., Ahn, K. S., Lee, S. W. (2019). Development of Tungsten Trioxide Using Pulse and Continuous Electrodeposition and Its Properties in Electrochromic Devices, *J. Electrochem. Soc.* 166 D86–D92.

- Wang, K., Zhang, H., Chen, G., Tian, T., Tao, K., Liang, L., Gao, J., Cao, H. (2021). Long-term-stable WO<sub>3</sub>-PB complementary electrochromic devices, *J. Alloys Compd.* 861 (2021) 158534. doi:10.1016/j.jallcom.2020.158534
- Wang, Z. G., Zhang, M. R., Peng, H. D., Jiang, Q. M., Hou, F., Zhu, Z. L., Pan, G. B. (2018). Electrodeposition of tungsten oxide for highly sensitive acetone detection at room temperature, *Chem. Lett.* 47 (2018) 518–519. doi:10.1246/cl.180071
- Wei, H., Yan, X., Wang, Q., Wu, S., Mao, Y., Luo, Z., Chen, H., Sun, L., Wei, S., Guo, Z. (2013). Electrochemical Properties and Electrochromic Behaviors of the Sol-Gel Derived Tungsten Trioxide Thin Films, *Energy Environ. Focus.* 2 (2013) 112–120. doi:10.1166/eef.2013.1036
- Wu, M. S., Huang, Y. A., Yang, C. H. (2008). Capacitive Behavior of Porous Nickel Oxide/Hydroxide Electrodes with Interconnected Nanoflakes Synthesized by Anodic Electrodeposition, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) A798. doi:10.1149/1.2969948
- Wu, W., Wang, M., Ma, J., Cao, Y., Deng, Y. (2018). Electrochromic Metal Oxides: Recent Progress and Prospect. *Advanced Electronic Materials*, 4(8), 1800185. doi:10.1002/aelm.201800185
- Xie, Z., Gao, L., Liang, B., Wang, X., Chen, G., Liu, Z., Chao, J., Chen, D., Shen, G. (2012). Fast fabrication of a WO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O thin film with improved electrochromic properties, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 19904–19910. doi:10.1039/c2jm33622g
- Xu, J. W., Chua, M. H., Shah, K. W. (2019). Electrochromic Smart Materials: Fabrication and Applications, *The Royal Society of Chemistry*, 978-1-78801-143-3
- Yang, P., Sun, P., Mai, W. (2015). Electrochromic energy storage devices. *Materials Today*, doi:10.1016/j.mattod.2015.11.007
- Yang, S. H., Yang, J. H. (2020). Enhancement on electrochromic properties of WO<sub>3</sub>-based electrode prepared with hierarchical ZnO nanobricks, *Vacuum.* 179 (2020) 109460. doi:10.1016/j.vacuum.2020.109460
- Yin, Y., Lan, C., Guo, H., Li, C. (2016). Reactive Sputter Deposition of WO<sub>3</sub>/Ag/WO<sub>3</sub> Film for Indium Tin Oxide (ITO)-Free Electrochromic Devices, *ACS Appl Mater Interfaces.* 8 (2016) 3861–3867. doi:10.1021/acsami.5b10665
- Zhao, Q., Fang, Y., Qiao, K., Wei, W., Yao, Y., Gao, Y. (2019). Printing of WO<sub>3</sub>/ITO nanocomposite electrochromic smart windows, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 194 (2019) 95–102. doi:10.1016/j.solmat.2019.02.002
- Zhou, H., Zou, X., Zhang, K., Sun, P., Islam, M. S., Gong, J., Zhang, Y., Yang, J.

(2017). MolybdenumTungsten Mixed Oxide Deposited into Titanium Dioxide Nanotube Arrays for Ultrahigh Rate Supercapacitors, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 9 (2017) 18699–18709. doi:10.1021/acsami.7b01871

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mürüvvet ARSLAN  
Doğum Yeri ve Tarihi : Kilis, 1989  
Yabancı Dil : İngilizce

### Eğitim Durumu

Lise : Şahinbey Cumhuriyet Lisesi  
Lisans : Gaziantep Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Fizik  
Mühendisliği, Gaziantep  
Yüksek Lisans : Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik  
Anabilimdalı

Çalıştığı Kurum/Kurumlar : -

İletişim (e-posta) : muruvvetarslan@gmail.com

Yayımlar :

- Arslan, M., Fırat, Y.E., Tokgoz, S.R., Peksoz, A. (Basım Aşamasında). Fast electrochromic response and high coloration efficiency of Al-doped WO<sub>3</sub> thin films for smart window applications. *Ceram. İnt.* doi:10.1016/j.ceramint.2021.08.152

Bildiriler :

- Direct Growth of WO<sub>3</sub> Thin Films on ITO-Coated Glass Substrate As Electrochromic Electrode Materials, TFD 35' Bodrum, TURKEY.
- Synthesis And Electrochemical Characterization of Graphene Oxide Doped Polyaniline Composite Thin Films, TFD 35' Bodrum, TURKEY.