

Titanyum dioksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin optik, yapısal ve elektrokromik özellikleri

Esat PEHLİVAN*, Galip G. TEPEHAN

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Elektrokromik camlar, uygulanan bir gerilim ile optik özelliklerini değiştirebildikleri için son yıllarda yoğun ilgi konusu olmuşlardır. Bu camlara uygulanan gerilimin ters yönde çevrilmesi ile camların optik özelliklerinin tekrar eski durumuna geri dönmesi, elektrokromik camları teknolojik açıdan çok önemli bir konuma getirmektedir. Elektrokromik camlar; arabalarda (tavan camlarında, yan camlarda, ön camda ve dikiz aynalarında), binalardaki pencerelerde ve ekran uygulamalarında kullanılmaktadırlar. Bu camlar gerek mimari açıdan görsel bir güzellik sağlamakta, gerekse ısı ve ışık kontrolü yaptıkları için enerji tasarrufu sağlamaktadırlar. Niobyum pentoksit, elektrokromik açıdan oldukça verimli bir malzemedir. Birçok elektrokromik malzeme kristal halde iyi derecede elektrokromik özellik göstermezken niobyum pentoksit bu özelliği göstermektedir. Ayrıca, niobyum pentoksit amorf halde iken kahverengi, kristal halde iken mavi renklenme gösterir. Bu özelliği ile diğer elektrokromik malzemelerden ayrılır. Niobyum pentoksit, kendisine katılan malzemeye göre de farklı renkte elektrokromik renklenme gösterebilmektedir. Bu çalışmada saf niobyum pentoksitin yanısıra hacimce %20, %40, %60 ve %80 titanyum dioksit katkılı niobyum pentoksit filmler de hazırlanmıştır. Elde edilen filmlerin optik, yapısal ve elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Bu filmlerin bazıları ısı işleme tabi tutulmuş ve ısı işlemin filmlere etkisi incelenmiştir. Titanyum dioksit katkı miktarının artması ile filmlerin yük tutabilme kapasitesinin arttığı gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Niobyum pentoksit, sol-jel, daldırarak kaplama, elektrokromizm.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Esat PEHLİVAN. pehlivan@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 7244.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Saf ve katkılı Nb₂O₅ ince filmlerin optik, yapısal, elektriksel ve elektrokromik özellikleri" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 19.03.2007 tarihinde dergiye ulaşılmış, 22.03.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.05.2008 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Optical, structural and electrochromic properties of titanium dioxide mixed niobium pentoxide films

Extended abstract

Electrochromism is the phenomenon displayed by some chemical species of reversibly changing color when a voltage is applied. As the color change is persistent and energy need only be applied to effect a change, electrochromic materials are used to control the amount of light and heat allowed to pass through windows, and has also been applied in the automobile industry to automatically tint rear-view mirrors in various lighting conditions. Electrochromic windows (or "smart windows") are windows that can be darkened or lightened electronically. A small voltage applied to the windows will cause them to darken; reversing the voltage causes them to lighten. This capability allows for the automatic control of the amount of light and heat that passes through the windows, thereby presenting an opportunity for the windows to be used as energy-saving devices.

Electrochromic properties of niobium pentoxide were firstly reported in 1980. After the first study of electrochromic properties of sol-gel deposited niobium pentoxide in 1991 it became an extensively studied electrochromic material.

Niobium pentoxide coated electrochromic films show both bronze and pale blue coloration if coated films are amorphous or crystalline, respectively. Niobium chloride (NbCl_5) and niobium ethoxide ($\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$) are the most used precursors to obtain niobium pentoxide sol. Sol-gel dip coating and spin coating methods are the most used methods to prepare niobium pentoxide sol. Not only sol-gel method but also reactive DC magnetron sputtering, indirect reactive sputtering, thermal oxidation, pulsed laser and chemical vapor deposition methods were frequently used for obtaining niobium pentoxide thin films.

There are only a few studies concerning doped niobium pentoxide thin films. Some of these studies can be summarized as Sn, Zr, Ti, Mo, Li and titanium dioxide (TiO_2).

Although there are many studies concerning electrochemical properties of niobium pentoxide only a few of studies were interested in optical properties. Structural studies on niobium pentoxide showed that it is amorphous up to 450°C and starts crystalliza-

tion above this temperature. At least 12 crystal structures of niobium pentoxide have been identified and the most often phases have been labeled as TT, T, M, B and H. Low temperature ($\sim 500^\circ\text{C}$), medium temperature ($\sim 800^\circ\text{C}$) and high temperature ($\sim 1000^\circ\text{C}$) forms of niobium pentoxide are called TT (or T), M (or B) and H phases, respectively (Ko and Weissman, 1990).

Phase transformation in titanium dioxide has been widely studied for optical and electronic applications because they have a high refractive index, a high dielectric constant, high photocatalytic activity, and good physical and chemical stability (Oh et. al., 2003). The high refractive index and low absorption coefficient of titanium dioxide make it suitable for optical coating in silicon solar cell and optical thin film device. Titanium dioxide films have also attracted attention for use in the fabricating capacitors of microelectronic devices due to their high dielectric constants. There are also some studies concerning electrochromic properties of titanium dioxide.

In this study we investigated and compared the structural, optical and electrochemical properties of titanium dioxide mixed niobium pentoxide films deposited by sol-gel dip coating method at 134 mm/min dipping rate. The films have high transmittance values of between 0.74 and 0.88. A steady increase was observed in the thickness of the films with increasing titanium dioxide concentration for both as deposited and heat treated films. Refractive indices of the films at 550 nm wavelength lie between 1.80 and 1.91. All as deposited films have band gap values about 3.35 ± 0.02 eV whereas those of heat treated films are about 3.18 ± 0.02 eV. Height profile analysis of three dimensional atomic force microscope pictures shows that surface smoothness of the films decreases with increasing titanium dioxide concentration. It was found that charge density values of the films increase with increasing titanium dioxide doping concentration for as deposited films. Charge density values of as deposited films are 5.5, 7.7, 8.8 and 13.3 mC/cm² for 0%, 5%, 10% and 15% titanium dioxide mixed niobium pentoxide films, respectively. On the other hand, charge density values of heat treated films did not show important variation with increasing titanium dioxide concentration.

Keywords: Niobium pentoxide, sol-gel, dip coating, electrochromism.

Giriş

Co, Cr, Fe, Ir, Mo, Mn, Nb, Ni, Rh, Ta, Ti, V ve W gibi bazı geçiş metallere oksitlerine bir elektrik alan yardımıyla H^+ veya Li^+ gibi iyonlar sokulursa, bu metal oksitler tersinebilir ve şiddeti kontrol edilebilir bir renklenme özelliği gösterirler. Malzemelerin optik özelliklerinin bu şekilde değişimine “elektrokromizm” denilir. Elektrokromizm, en basit şekilde, “uygulanan gerilim yardımı ile malzemenin geçirgenliğinin değiştirilmesi” olarak tanımlanabilir. Elektrokromik malzemeleri özel yapan şey, malzemeye uygulanan gerilimi kontrol ederek malzemenin optik özelliklerini kontrol edebilmek, üstelik bunu çok kısa zamanlarda yapabilmektir. Örneğin, bir elektrokromik camın rengini 1 saniyeden daha kısa bir sürede koyu hale getirip yine 1 saniyeden kısa bir sürede tekrar şeffaf hale getirmek mümkündür.

Büyük oranda enerji tasarrufu sağlaması, geçen ışık şiddetinin isteğe göre değiştirilebiliyor olması, kullanımının oldukça kolay olması, kullanım sırasında çok az enerji harcaması, çok farklı alanlara uygulanabilir olması gibi olumlu özellikleri nedeniyle elektrokromik camların kullanımına ihtiyaç vardır. Bu nedenlerden dolayı elektrokromik camlar hakkında birçok çalışma yapılmış, birçok farklı malzeme ve birçok farklı kaplama yöntemi kullanılmıştır. Bu çalışmada, niobyum pentoksitin (Nb_2O_5) elektrokromik, yapısal ve optik özellikleri incelenmiştir. Niobyum pentoksitin elektrokromik özellik gösterdiği ilk olarak 1980’de belirtilmiştir (Reichman ve Bard, 1980). Sol-jel yöntemi ile kaplanan niobyum pentoksitin elektrokromik özellikleri ilk olarak 1991’de çalışılmıştır (Lee ve Cryston, 1991). Elektrokromik malzemeler, genellikle amorf halde iken daha iyi derecede elektrokromik özellik göstermesine karşın niobyum pentoksit kristal halde de iyi derecede elektrokromik özellik gösterir. Niobyum pentoksit, kendisine katılan malzemenin cinsine bağlı olarak 3 farklı renkte elektrokromik özellik gösterebilir. Bu özelliği gösteren başka bir malzeme yoktur. Uygulama açısından incelendiğinde ise; kaplanması kolay, sağlık açısından zararsız, kristal yapısı iyi derecede incelenmiş bir malzemedir. Bu özelliklerinden dolayı çalış-

lacak malzeme olarak niobyum pentoksit tercih edilmiştir. Kaplama yöntemi açısından incelendiğinde, niobyum pentoksit kaplamak için sol-jel yönteminin yoğun olarak kullanıldığı görülmüştür. Sol-jel yönteminin ucuz ve kolay uygulanabilen bir kaplama yöntemi olması bunun en büyük nedenidir. Ek olarak, elektrokromik uygulamalarda oldukça ihtiyaç duyulan gözenekli yapının sol-jel yöntemi ile kolayca elde edilebilmesi, bu kaplama yönteminin tercih edilmesinde önemli rol oynamıştır.

Bu çalışmada, titanyum dioksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin optik, yapısal ve elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Bu özelliklerin sıcaklıkla değişimini incelemek amacıyla filmler ısı işleme tabi tutularak tavlama yapılmıştır. Yapılan deneyler neticesinde, titanyum dioksit katkısının artması ile filmlerin elektrokromik özelliğinde iyileşme olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, niobyum pentoksitin gerek katkılı olarak incelendiği çalışma sayısı gerekse optik özellikleri hakkında yapılan çalışma sayısı azdır. Bu çalışma ile niobyum pentoksit hem katkılı olarak çalışılmış hem de optik özellikleri incelenerek kaynaklara bir yenilik getirilmiştir.

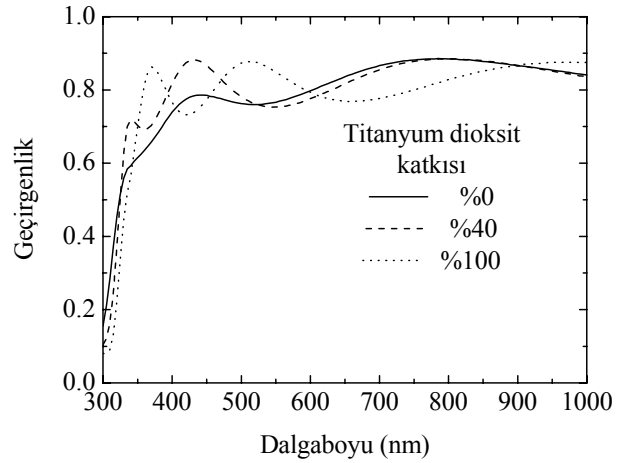
Deneysel çalışma

Çalışmalara niobyum pentoksit solü hazırlanarak başlanmıştır. Niobyum pentoksit solü hazırlamak için başlangıç malzemesi olarak niobyum etoksit ($Nb(OC_2H_5)_5$) kullanılmıştır. 0.2 ml niobyum etoksit 4 ml etil alkol (C_2H_5OH) ve 0.5 ml asetik asit (CH_3COOH) eklenmiştir. Bu karışım 30 dakika karıştırıldıktan sonra 4 ml daha etil alkol eklenmiş ve 2 saat daha karıştırılarak sol elde edilmiştir (Özer ve Lampert, 1995; Özer vd., 1996a; Özer vd., 1996b). Titanyum dioksit solü elde etmek için, 15 ml etil alkol 0.075 ml asetik asit ve 1.2 ml titanyum (IV) bütoksit ($Ti(OC_4H_9)_4$) eklenmiş, 30 dakika karıştırılmıştır. Ardından 10 ml daha etil alkol eklenip, 1 saat daha karıştırılarak titanyum dioksit solü elde edilmiştir. Niobyum pentoksit ve titanyum dioksit solları elde edildikten sonra, niobyum pentoksit solüne hacimce %20, %40, %60 ve %80 oranlarında titanyum dioksit solü karıştırılmış ve kaplamalar bu sollar kullanılarak yapılmıştır. Buna ek olarak, titanyum dioksitin

daha düşük katkı oranlarının etkisini inceleyebilmek amacıyla hacimce %5, %10 ve %15 titanyum dioksit katkılı niobyum pentoksit solleri de hazırlanmış ve bu soler ile de kaplamalar yapılmıştır. Kaplama yapmak için sol-jel yöntemlerinden biri olan daldırarak kaplama yöntemi kullanılmıştır. Filmler, 134 mm/dakika daldırma hızı kullanılarak kaplanmıştır. Filmler, hem “Corning 2947” model iletken olmayan cam üzerine hem de kalay oksit katkılı indiyum oksit ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$) kaplanarak iletken hale getirilmiş camların üzerine kaplanmıştır. İletken olmayan camlar üzerine yapılan kaplamalar optik ve yapısal ölçümler için kullanılırken iletken camlar üzerine yapılan kaplamalar elektrokromik ölçümler için kullanılmıştır. Her bir kat kaplamadan sonra filmler 100°C 'de 10 dakika boyunca ısıtılarak filmlerin içindeki su ve alkolün uçması sağlanmıştır. Tüm filmler 9 kat olarak kaplandıktan sonra bazı filmler 550°C sıcaklıkta 2 saat ısıl işleme tabi tutularak tavlanmış ve filmlerin kristal hale geçmesi sağlanmıştır. Bu ısıtma işlemi sırasında sıcaklık, mikroışlemci kontrollü fırın yardımı ile oda sıcaklığından 550°C sıcaklığa kadar dakikada 4.5°C sabit hız ile artacak şekilde ayarlanmıştır. Bu ısıl işlem filmin yapısal parametrelerini değiştireceği için optik ve elektrokromik ölçümleri de etkileyecektir. Filmlerin geçirgenlik ve yansıtma değerleri 5 nm 'lik adımlarla $300\text{-}1000\text{ nm}$ dalgaboyu aralığında ölçülmüş, bu değerlerden yararlanarak filmlerin kırma indisleri ve söndürme katsayıları bulunmuştur. Buradan da filmlerin soğurma katsayıları ve yasak bant enerjileri hesaplanmıştır. Filmlerin yüzeysel yapılarını incelemek için atomik kuvvet mikroskobu kullanılmış ve filmlerin $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$ boyutundaki yüzey resimleri çekilmiştir. Bu resimlerin analizinden, filmlerin yüzey yapısı ve filmi oluşturan parçacıklar hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Filmlerin elektrokromik ölçümleri için 3 elektrot yöntemi kullanılmıştır. Elektrokromik ölçümlerde referans elektrot olarak gümüş, yardımcı elektrot olarak platin kullanılmış ve ölçümü yapılacak olan film, deney düzeneğine çalışan elektrot olarak bağlanmıştır. Bu ölçümlerde çözelti olarak propilen karbonat içerisinde çözünmüş 1 M LiClO_4 kullanılmıştır. Tüm ölçümler 50 mV/saniye tarama hızı kullanılarak yapılmıştır.

Sonuçlar ve tartışma

Elektrokromik uygulamalarda kullanılacak olan camların geçirgenliklerinin yüksek olması istenir çünkü en genel kullanım alanları pencerelerdir. %0, %40 ve %100 titanyum dioksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin geçirgenliklerinin dalgaboyu ile değişim eğrileri Şekil 1'de verilmiştir. Şekilde görülen maksimum ve minimumlar, girişim etkisinden kaynaklanmaktadır. Tüm filmler için geçirgenlik değeri 0.8 ± 0.05 civarında değişmektedir.

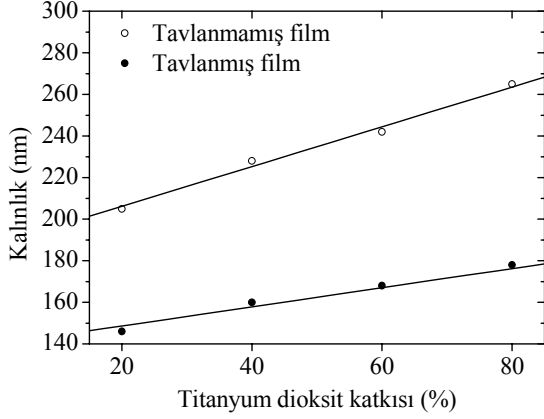


Şekil 1. Titanyum dioksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin geçirgenlik eğrileri

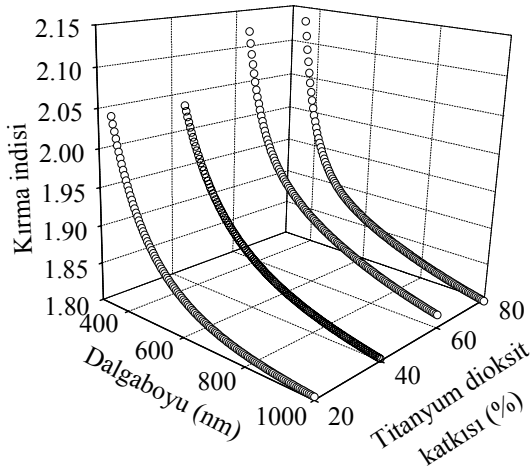
Filmlerin geçirgenlik ve yansıtma değerleri kullanılarak kalınlıkları hesaplanmıştır. Niobyum pentoksit filmlerin kalınlıklarının titanyum dioksit katkı miktarı ile değişimi Şekil 2'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, titanyum dioksit katkı oranının artması ile hem tavlanmış hem de tavlanmamış filmlerin kalınlığı doğrusal olarak artmıştır. Tavlanmış filmlerin kalınlığının daha düşük olmasının nedeni, bu filmlerin yapısının ısıl işlem nedeni ile sıkışmasıdır. Niobyum pentoksit katkılanan titanyum dioksit katkı miktarının her %20 artımı için tavlanmış film kalınlığı yaklaşık 10 nm , tavlanmamış film kalınlığı ise yaklaşık 20 nm artmıştır.

Sol-jel yöntemi ile kaplanan filmlerin kırma indisleri, diğer yöntemler ile kaplanan filmlere göre düşüktür. Niobyum pentoksitin kırma indisi 1.82 'dir (Pehlivan vd., 2003; Özer vd., 1996a). Titanyum dioksit katkılı filmlerin kırma

indislerinin dalgaboyu ve titanyum dioksit katkısı ile değişimi Şekil 3'te verilmiştir. %20, %40, %60 ve %80 titanyum dioksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin 550 nm dalgaboyundaki kırma indisleri, sırasıyla, 1.87, 1.88, 1.91 ve 1.87 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 2. Tavlanmış ve tavlanmamış filmlerin kalınlığının titanyum dioksit katkısı ile değişimi



Şekil 3. Titanyum dioksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin kırma indislerinin dalgaboyu ve titanyum dioksit katkısı ile değişimi

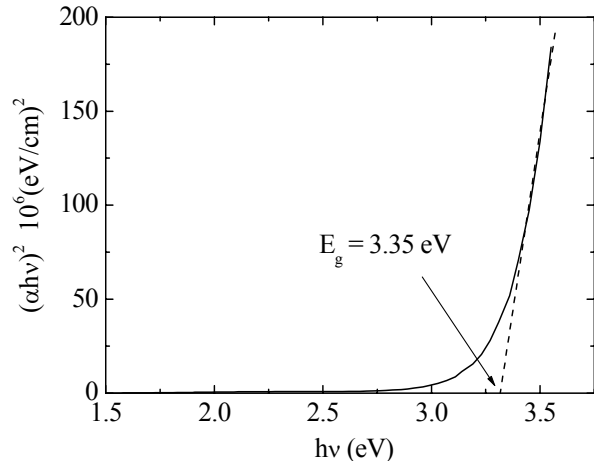
Filmlerin geçirgenlik ve yansıtma değerlerinden filmlerin söndürme katsayısı k hesaplanmıştır. Filmlerin soğurma katsayısı α ise,

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (1)$$

eşitliği kullanılarak bulunmuştur. Bu eşitlikle λ , dalgaboyudur. Buradan da filmlerin yasak bant enerjisi, Tauc Yasası kullanılarak

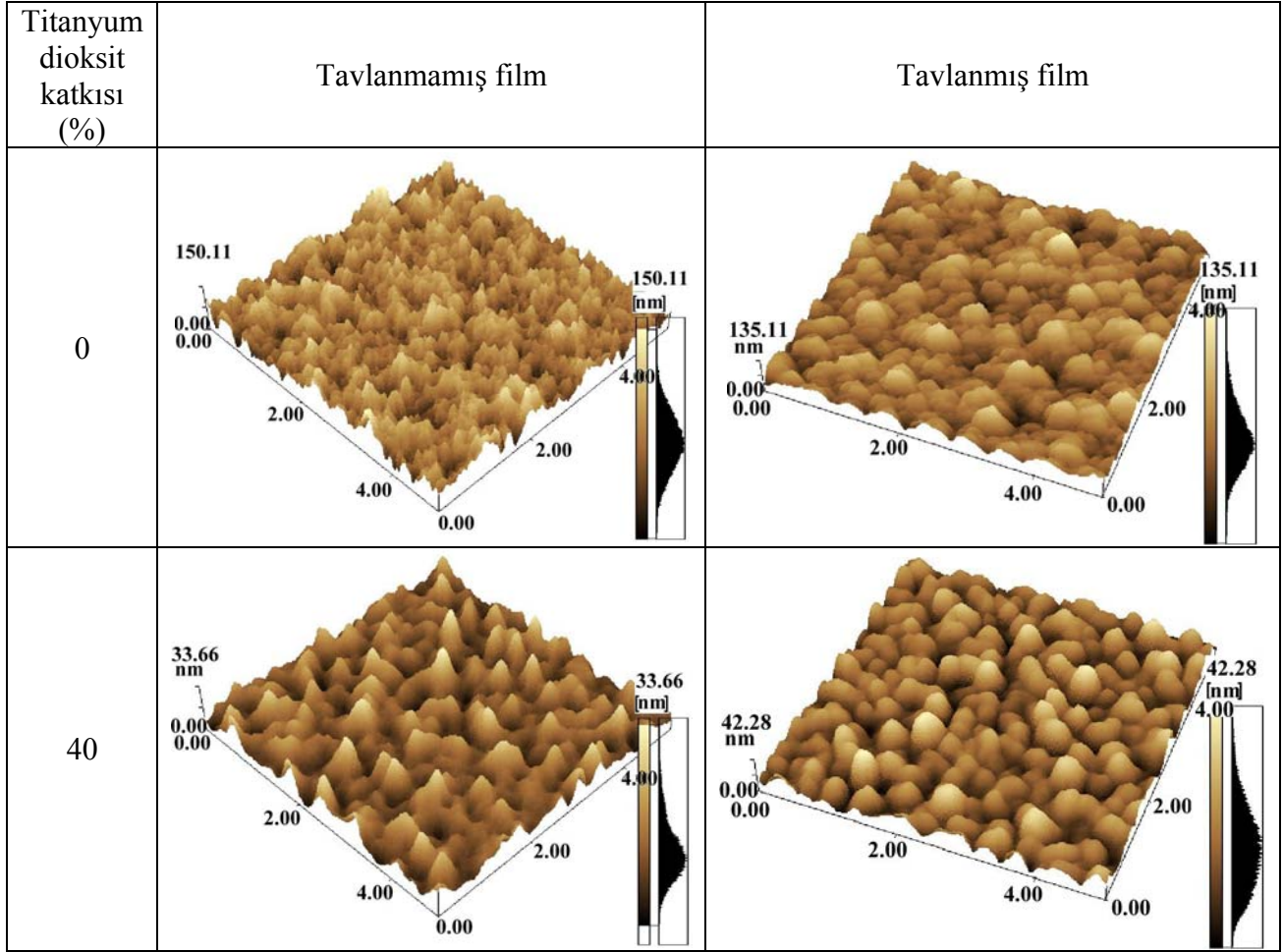
$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (2)$$

eşitliğinden hesaplanmıştır (Wood ve Tauc, 1972). Burada h , Plank sabiti; A , bir sabit; ν , frekans; E_g , yasak bant enerjisi; n ise optik soğurmanın türünü belirleyen bir sabittir. Optik soğurma, $n = 1/2$ için doğrudan geçiş ile, $n = 2$ için dolaylı geçiş ile olmaktadır. (2) eşitliğinde α 'yı 0 yapan $h\nu$ değerleri yasak bant enerjisini verir. Niobyum pentoksit, doğrudan geçişli bir malzeme olduğu için $n = 1/2$ kullanılarak işlem yapılmıştır. Şekil 4'te %20 titanyum dioksit katkılı niobyum pentoksit için yasak bant enerjisinin bulunması gösterilmiştir. Bu filmin yasak bant enerjisi $3.35 \pm 0.02 \text{ eV}$ olarak bulunmuştur. Tavlanmamış filmlerin yasak bant enerjilerinin, tüm titanyum dioksit katkı oranları için $3.35 \pm 0.02 \text{ eV}$ civarında olduğu görülmüştür. Isıl işlem yapılan filmlerin yasak bant enerjileri de $3.18 \pm 0.03 \text{ eV}$ civarında bulunmuştur.



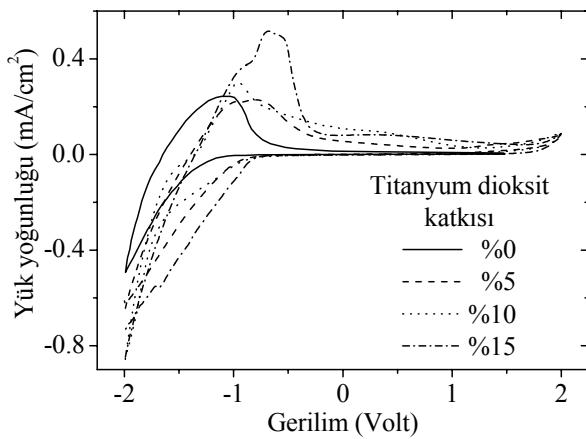
Şekil 4. %20 titanyum dioksit katkılı niobyum pentoksit filmin yasak bant enerjisi

Yüzey yapılarını incelemek için filmlerin atomik kuvvet mikroskobu ile çekilen yüzey resimleri Şekil 5'te verilmiştir. Şekilde %0 ve %40 titanyum dioksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin yüzey resimleri görülmektedir. Yapılan parçacık analizi neticesinde, ısıl işlemin taneciklerin ortalama yarıçaplarının büyümesine ve daha küresel bir şekle sahip olmalarına neden olduğu görülmüştür. Şekil 5'teki yüzey fotoğrafları da bu sonuçları desteklemektedir.



Şekil 5. % 0 ve %40 titanyum dioksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin atomik kuvvet mikroskobu ile çekilen yüzey resimleri

Filmlerin elektrokromik ölçüm sonuçları Şekil 6'da verilmiştir. Filmlere giren yük miktarları; katkısız, %5, %10 ve %15 titanyum dioksit



Şekil 6. %0, %5, %10 ve %15 titanyum dioksit katkılı filmlerin CV eğrileri

katkılı filmler için, sırasıyla, 5.5, 7.7, 8.8 ve 13.3 mC/cm^2 olarak hesaplanmıştır. Titanyum dioksit katkı miktarının artması ile yük yoğunluğunun arttığı görülmektedir. Titanyum dioksit katkısının, niobyum pentoksit yapısı içine iyon girişini kolaylaştıran bir yapı oluşturduğu düşünülebilir. Titanyum dioksit katkı miktarının artması ile tavlanmış filmlere giren yük miktarı değişmemiştir. Bunun nedeni, tavlama işlemi ile yapının sıkılaşıyor boşluklara Li^+ iyonlarının rahatça girememesi olabilir.

Bu çalışmada titanyum dioksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin optik, yapısal ve elektrokromik özellikleri, bu özelliklerin titanyum dioksit katkısı ve sıcaklık ile nasıl değiştiği incelenmiştir. Titanyum dioksit katkısı, saf niobyum pentoksitin 550 nm'de 1.82 olan kırma indisini, sırasıyla, 1.87, 1.88 ve 1.91'e arttırmıştır.

Filmlerin kalınlıkları da titanyum dioksit katkı oranı ile artmıştır. Tavlanmamış filmlerin yasak bant enerjisi $3.35\pm 0.02\text{eV}$ mertebelerinde, tavlanmış filmlerin yasak bant enerjisi ise $3.18\pm 0.02\text{eV}$ mertebesinde bulunmuştur. Diğer taraftan, titanyum dioksit katkısı arttıkça filmlerin yük yoğunluğunun da arttığı gözlenmiştir. Bu da filmlerin içine daha fazla yük girmesi ve daha koyu bir renklenme olduğunu göstermektedir. Yapılan deneylerde de bu sonuç gözlenmiştir.

Kaynaklar

- Ko, E. I. ve Weissman, J. G., (1990). Structures of Niobium pentoxide and their implications on chemical behavior, *Catalysis Today*, **8**, 27-36.
- Lee, G. R. ve Cryston J. A., (1991). Electrochromic Nb_2O_5 and $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{silicone}$ composite thin films prepared by sol-gel processing, *Journal of Materials Chemistry*, **1**, 3, 381-386.
- Oh, S.H., Kim, D.J., Hahn, S.H. ve Kim, E.J., (2003). Comparison of optical and photocatalytic properties of TiO_2 thin films prepared by electron-beam evaporation and sol-gel dip-coating, *Materials Letters*, **57**, 4151-4155.
- Özer, N. ve Lampert, C.M., (1995). Electrochemical lithium insertion in sol-gel deposited LiNbO_3 films, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **39**, 367-375.
- Özer, N., Chen, D.G. ve Lampert, C.M., (1996a). Preparation and properties of spin-coated Nb_2O_5 films by the sol-gel process for electrochromic applications, *Thin Solid Films*, **277**, 162-168.
- Özer, N., Rubin, M.D. ve Lampert, C.M., (1996b). Optical and electrochemical characteristics of niobium oxide films prepared by sol-gel process and magnetron sputtering: A comparison, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **40**, 285-296.
- Pehlivan, E., Tepehan, F. Z. ve Tepehan, G. G., (2003). Comparison of optical, structural and electrochromic properties of undoped and WO_3 -doped Nb_2O_5 thin films, *Solid State Ionics*, **165**, 105-110.
- Reichman, B. ve Bard A. J., (1980). Electrochromism at niobium pentoxide electrodes in aqueous and acetonitrile solutions, *Journal of the Electrochemical Society*, **127**, 241-242.
- Wood, D.L. ve Tauc, L., (1972). Weak absorption tails in amorphous semiconductors, *Physical Review B*, **5**, 8, 3144-3151.