

Tantalum oksit katkılı vanadyum oksit ince filmlerin özellikleri

İbrahim TÜRHAN*, Galip G. TEPEHAN

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

Özet

Birçok geçiş metal elementleri oksitlerinin ince filmleri elektrokromik özellik göstermektedir. Bugüne kadar üzerinde çok çalışılan elektrokromik malzemelerden bazıları tungsten, vanadyum, molibden, tantalum, titanyum vb. geçiş metal oksitlerdir. Uygulanan bir dış potansiyel altında optik geçirgenliklerini değiştiren ve uygulanan potansiyelin işareti değiştirildiğinde tekrar önceki geçirgenlik değerine dönen cihazlara elektrokromik cihazlar denir. Renklenme mekanizmasının esaslarını anlamak için vanadyum oksit filmler en ideal malzemelerden biridir, çünkü vanadyum oksit filmler; termokromizm, fotokromizm ve elektrokromizm gibi çeşitli tiplerde renklenme özellikleri gösterirler. Vanadyum dioksit bilinen en eski termokromik malzemedir. Vanadyum pentoksit ise hem katodik hem de anodik olarak renklenebilen elektrokromik malzemedir. Vanadyum pentoksit gelişmiş elektrokimyasal özelliğinden dolayı üzerinde çok çalışılmış bir malzemedir. Elektrokromik cihazlarda, termokromik cihazlarda, güneş pillerinin pencerelerinde, yüksek kapasiteli lityum pillerinin elektrotlarında, elektronik ve optik anahtarlama cihazlarında kullanılmaktadır. Literatürde Vanadyum oksit ince filmlerin hazırlanmasında birçok yöntem rastlanmaktadır. Toz tma yöntemi, vakum buharlaştırma, elektrokimyasal yöntemler ve sol jel yöntemi kaplama yöntemlerine bazı örneklerdir. Bu çalışmada Vanadium (V) Oxytriisopropoxide ve Tantalum(V) Ethoxide başlangıç maddeleri ile sol-jel daldırma ve döndürme yöntemi kullanılarak ince filmler hazırlanmıştır. Hazırlanan vanadyum ve tantalum katkılı vanadyum oksit filmler sarı renkte olup elektrolit içerisinde elektrik potansiyeli uygulandığında tersinir olarak önce saydamlaşır, sonra açık kahverengi renge dönüşür. Tantalum katkısı, filmlerin optik ve yapısal özelliklerini değiştirmiş, elektrokromik özelliklerini iyileştirmiştir.

Anahtar Kelimeler: Vanadyum, tantalum, sol-jel, ince film, elektrokromik, elektrokromiz.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: İbrahim TÜRHAN. turhan@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 69 63.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Vanadyum oksit ve katkılı vanadyum oksit ince filmlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 04.06.2007 tarihinde dergiye ulaşılmış, 29.06.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2010 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Properties of tantalum mixed vanadium oxide thin film

Extended abstract

The enormous development of the electronic age after the discovery of solid state bipolar junction transistor, thin film technology made possible to improve the capabilities, reduce the size and cut down the price of many electronic devices. Besides of the capabilities to produce high efficient electronic device in small volumes, they benefit also from low power consumption.

Nowadays Resistors, capacitors, inductors, as well as semiconductor such as diode, transistor and integrated circuit in electronic application, reflecting, anti-reflecting, light polarizing, optical band pass filters in optical industry and anti corrosive and anti abrasion coating in mechanical application take use of thin film technology. The use of thin films is extended to lithium battery electrodes, heat, temperature, pressure, humidity and gas sensors. Chromogenic devices comprises also of chromogenic thin film coatings.

The influence of ambient condition such as light, temperature, pressure on the color of the material is referred as chromogenic. Chromogenic material returns to its initial state when the ambient condition returns to its initial condition. Chemochromism, gaschromism, photochromism, thermochromism and electrochromic are some sort of chromogenic effects.

The most desirable application of electrochromic (EC) device are smart windows. Electrochromic smart window colors upon applied potential. By reversing the potential it becomes again bleached. Smart windows in comparison with other building coating application, can reduce the energy consumption by means of heating and illuminating conditioning for indoor of large buildings. Due to unresolved problems their use is still not widely considered.

Heat sensitive coating can also be used to minimize the heating or cooling costs. Some automobile rear view mirrors and automatically bleaching sensor driven devices uses electrochromic coatings. Electrochromic reflecting mirror system can also be continuously adjusted to reflect the desired amount of light.

It is not always possible to use photochromic device since they change their optical properties due to the incoming light. Electrochromic device colors or bleaches when electric potential is applied to its terminals. By using an external electronic control unit the coloration or bleaching on-demand or dimming can be achieved easily at a desirable speed within a maximum and minimum transmittance value.

Many works have been carried on most of the electrochromic materials but many of them are interested in vanadium oxide and tungsten oxide. Vanadium is the most studied powerful element which has an oxidation state V^{5+} up to V^{2+} . Vanadium oxide films possess metal-semiconductor phase transition, photochromic, electrochromic, and thermochromic properties. Vanadium is the rare material which exhibits the three chromogenic properties. The anodic and cathodic coloration of vanadium oxide and the oxidation states resulting in coloration of more than one color makes vanadium oxide preferable to use them in EC application. They can be used as EC active layer and also as complimentary layer in EC devices.

This work states the study on vanadium oxide and tantalum oxide mixed vanadium oxide thin films. Material mixture and coating conditions for fabricating high performance EC device has been investigated. Vanadium and tantalum mixed vanadium oxide thin films have been prepared by sol-gel dip and spin coating process from vanadium (V) oxytriisopropoxide and tantalum (V) ethoxide precursors. Heat treatment at 100°C and 300°C has been applied for 2h. Optical, electrochemical and surface analyses have been investigated.

Results show that the surface structure and electrochromic properties can be easily adjusted with the ingredient tantalum percentage. Increasing tantalum improves the optical transmittance of the coatings. Charge capacity of the EC film also has been increased with increasing tantalum content in the studied range. The calculated highest diffusion coefficient is $4.11 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ which correspond to 10% tantalum mixed vanadium oxide thin films. Increasing heat treatment temperature causes porosity that reveals the improvement of EC performance as a result of easier ion injection.

Keywords: Vanadium, tantalum, sol-gel, thin film, electrochromic, electrochromism.

Giriş

Transistörün keşfi ile başlayan elektronik çağının baş döndürücü hız ile ilerlemesinde ve hayatımızı kolaylaştıran elektronik cihazların bu denli ucuza elde edilebilmesinde ince film teknolojisinin çok büyük katkısı vardır. Ufak hacimlerde karmaşık özellikli cihazların tasarlanabilmesinin yanı sıra, yüksek hızda çalışabilen ve düşük güç sarfiyatı olan cihazlar da tasarlanabilmektedir.

İnce filmlerin elektronikte direnç gibi pasif devre elemanı, kapasitör ve endüktans gibi aktif devre elemanı, transistör, diyot vb. yarı iletken devre elemanları, optikte yansıtıcı, yansıtımayıcı, kutuplayıcı kaplamalar olarak, dalga boyu seçici optik filtre olarak, malzeme uygulamalarında aşınmayı, ısınmayı engelleyici, koruyucu tabaka olarak birçok uygulama alanları vardır. Lityum pil elektrotları, ısı, sıcaklık, basınç, nem, gaz gibi fiziksel dış etkenleri algılayıcı cihazların yapımında da ince film kaplamalarının uygulama alanları bulunmaktadır.

Kromojenik (rengi değişebilen) cihazların bölümlerini oluşturan katmanların yapımında da ince film kaplamalar kullanılmaktadır. Bir takım dış şartlar altında renklerini tersinir şekilde değiştiren ve şartlar ilk duruma geri döndüğünde yine ilk durumlarına geri dönen malzemelere kromejenik malzemeler denir. Kemokromizm, gaskromizm, fotokromizm, termokromizm, ve elektrokromizm, bilinen kromojenik etkilere örneklerdir.

Elektrokromik sistemlerin en çok arzulanan uygulama alanlarından bir tanesi de akıllı camlardır. Akıllı camlarla, kapalı mekan yaşam alanlarında ısı ve ışık düzenlemesi açısından yüksek oranda enerji tasarrufu sağlayabilirler. Akıllı camlar gerek ekonomik gerekse bazı teknik sorunlardan dolayı yaygın olarak gündeme gelmemektedir. Akıllı camların en önemli fonksiyonu camdan geçen güneş enerjisi yoğunluğunun kontrol edilebilmesidir. Binanın soğumasını, duruma göre ısınmasını en aza indirmek için ısıya duyarlı kaplamalar seçilebilir, bu şekilde ısı tasarrufu sağlanabilir. Elektrokromik araba aynalarında ve otomatik olarak koyulaşan, algı-

layıcı kontrollü cihazlarda elektrokromik sistemler kullanılmaktadır. Elektrokromik akıllı ayna sistemlerinde saydam-yansıtıcı geçişini, yani ayna yansımalarını ve geçirgenliğini sürekli aralıklarla istenilen düzeye kolayca ayarlamak mümkündür.

Fotokromik etki ışık ile oluştuğu için cam ya da benzeri uygulamalarda kullanılması her zaman mümkün olmayabilir. Elektrokromik etki ise istendiğinde, yani elektrokromik cihaz bir dış kontrol ünitesi ile istenildiği zaman istenildiği miktarda ve belli sınırlar içerisinde belli bir hızda renkli-saydam ya da arzulanan geçirgenlik oranında tutulabilmektedir.

Altmışlı yılların ortalarında MoO_3 ve WO_3 maddelerinin fotokromik etkisinin gözlenmesi ile Elektrokromik Filmlerin geleceğinin temelleri atılmıştır. Birkaç yıl içinde çalışmalar ilk sonuçlarını vermiş ve ilk elektrokromik etki yüzey elektrotları kullanılarak MoO_3 ve WO_3 maddelerinin gösterilmiştir.

ITO (Saydam iletken tabaka) / MoO_3 /Altın tabakalarından oluşan ilk EC cihaz yapılmıştır. Ancak bu cihaz tersinmezdir, yani bir defa renklenmekte ve o durumda kalmaktadır. Tersinirliğin sağlanması için saydam iletken tabaka / WO_3 / SiO_2 /Altın tabakalarından oluşan yapı kullanılmıştır. SiO_2 tabakası iyonların film içerisinde tutulmasını sağlamıştır. Yarı katı ve sıvı elektrolitlerin geliştirilmesi ile farklı geometrideki yüzeylere EC kaplamaların uygulanabilirliği arttırılmıştır. Tümleyici (karşıt) kaplamalar kullanılarak EC cihazların verimi arttırılmıştır.

Elektrokromik etki gösteren hemen her malzeme üzerinde çalışmalar yapılıyorsa da başlıca ilgi gören malzemeler vanadyum oksit ve tungsten oksit olmuştur.

Vanadyum, üzerinde çok çalışılan çok yönlü bir malzemedir. V^{5+} dan V^{2+} ya kadar tüm oksidasyon durumlarında bileşik yapabilir. Oksit ince filmleri metal yarı iletken faz değişimi gösterir. Fotokromizm, termokromizm ve elektrokromizm olmak üzere üç kromojenik etkiyi de gösterir ender malzemelerden biridir.

Vanadyum oksitlerinin hem anodik hem de katodik oksidasyon durumlarının varlığı ve birden fazla renkte renklenmesi elektrokromik cihaz yapımı için tercih edilmesinde etken olmuştur. Hem aktif EC tabaka hem de karşıt tabaka olarak elektrokromik cihazlarda kullanılabilir. Karşıt tabaka olarak kullanılacak malzeme EC cihazların etkisini bozmamalı, aksine geliştirebilmelidir.

Bu çalışmada vanadyum oksit ve tantalum oksit katkılı vanadyum oksit ince filmler incelenmiş, yüksek performans için gerekli kaplama malzemesi ve kaplama şartları araştırılmıştır.

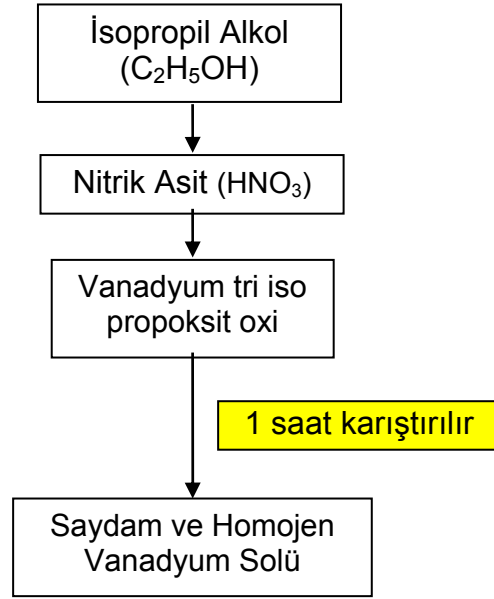
Deneysel çalışma

Örneklerin hazırlanması

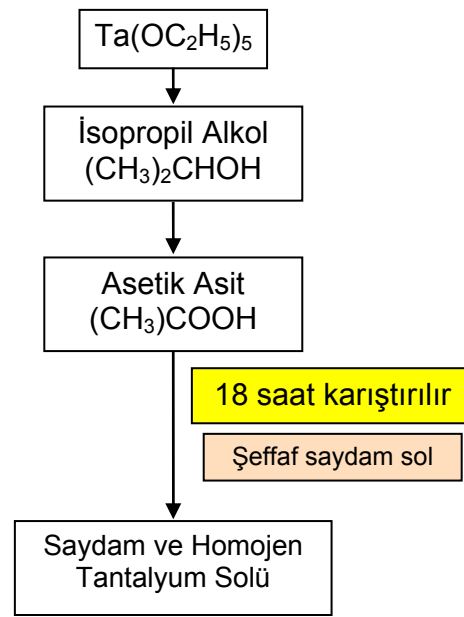
Vanadyum katkılı tantalum oksit filmler sol-gel yöntemi ile hazırlanmıştır. İyileştirilmiş reçete ile hazırlanan vanadyum solu ile kaplanan filmler daha saydam olmakta ve hazırlanan solun bekleme süresi çok daha uzun olmaktadır. İsopropil alkol içerisinde vanadium (V) oxytriisopropoxide başlangıç maddesinin çözülmesi ve 1-2 damla nitrik asit katılması ile vanadyum solu hazırlanmıştır. Tantalum oksit solunu hazırlamak için beher içerisinde isopropil alkol, $Ta(OC_2H_5)_5$ ve 1-2 damla asetik asit katılır ve 18 saat karıştırılır. Bu işlemin sonunda saydam tantalum oksit solu elde edilir.

Tantalum solünün vanadyuma katkılanması, solun dayanıklılığını ve kaplama kalitesini arttırmaktadır. Yüksek oranda vanadyum solu katkılarında solun rengi beklendiği gibi daha sarıya yakın olmaktadır.

Soller Şekil 1 ve Şekil 2'deki reçetelere göre hazırlanmıştır. %2, %5, %7 ve %10 hacimsel oranlarında tantalum solü ile katkılanmış vanadyum solü iyice karışması için manyetik karıştırıcı üzerinde bekletilmiştir. V:Ta (%0, %2, %5, %7 ve %10) oranlarında hazırlanan sollar ile corning ve ITO (saydam iletken cam-indiyum kalay oksit kaplı cam) üzerine döndürme yöntemi ile 2000 dev/dk döndürme hızı ile filmler kaplanmıştır.



Şekil 1. Vanadyum solünün hazırlanması



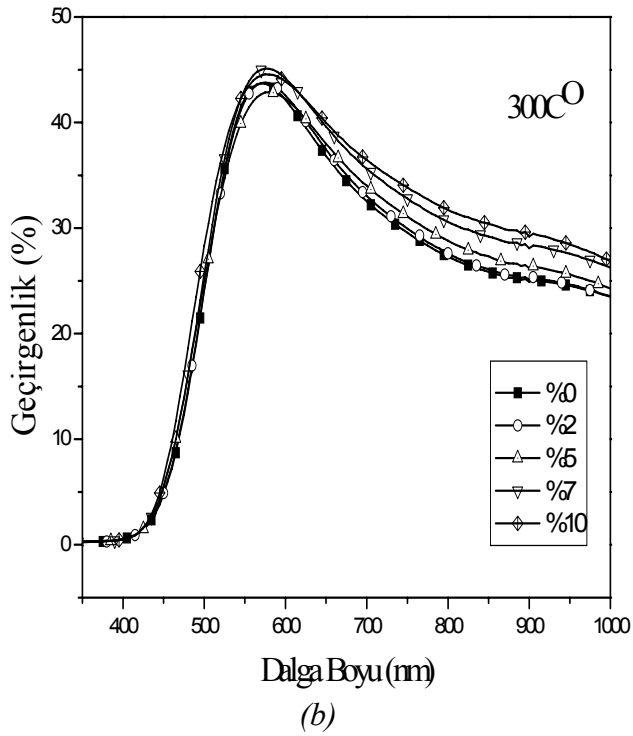
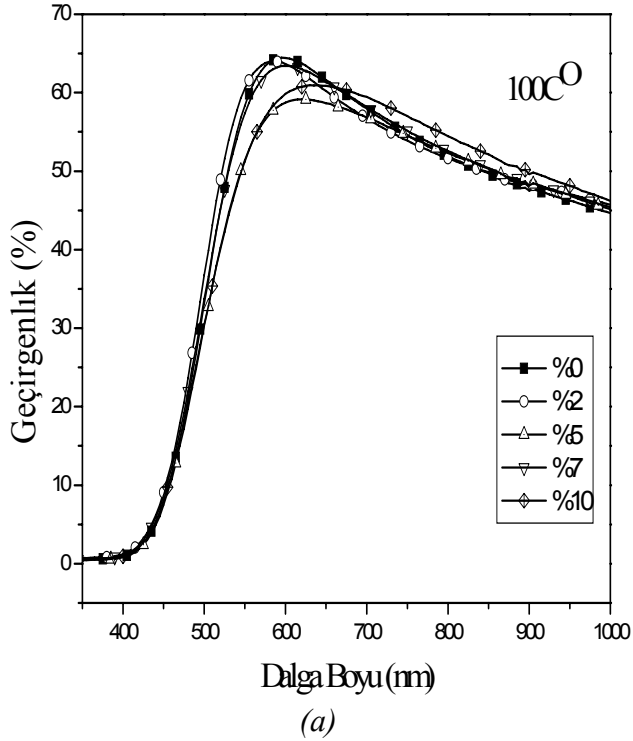
Şekil 2. Tantalum solünün hazırlanması

Hazırlanan ince filmlerin elektrokimyasal ölçümleri PARSTAT® 2263 potentiostat / galvanostat cihazı kullanılarak alınmıştır.

Kaplamaların geçirgenlik ölçümlerini NKD 7000 cihazı s ve p polarize elektromanyetik dalga ile 300nm – 1000nm dalga boyları arasında yapılmıştır. Yüzey morfolojileri SPM9500J3 Shimatzu cihazı ile alınan tapping mode AFM ölçümleri ile karakterize edilmiştir.

Ölçüm sonuçları ve yorumları

100°C ve 300°C ısıtıl işlem görmüş V: Ta katkılı filmlerin dalgaboyu geçirgenlik grafikleri Şekil 3'de verilmiştir.



Şekil 3. V:Ti filmlerinin a) 100°C için b) 300°C için geçirgenlik grafikleri

Vanadyum ince filmlerinin geçirgenlikleri tantalum katkısı ile artmıştır. İki saat ısıtıl işlem görmüş örneklerde tantalyum katkısı ile daha saydam filmler elde edilmiştir. Isıtıl işlem sonucu daha sıkı yapı oluşmuş ortalamada tüm filmlerin geçirgenlikleri azalmıştır. Katkı miktarı ile gözenekli yüzey yapısı elde edilmiş, bunun sonucu olarak da yüksek dalga boylarında yüksek katkı oranındaki filmlerin geçirgenliklerindeki düşüş de daha az olmuştur.

EC filmlerin dayanıklılığını ve anahtarlama özelliklerini belirlemek için uzun süreli anahtarlama ve çevrim deneyleri uygulanır. Anahtarlama deneyinde hazırladığımız ince filmlere (EC aktif tabaka) dönüşümlü olarak 15 saniye süre ile +1 Volt ve 15 saniye süre ile -1 Volt uygulanmıştır. Filmlerden geçen akımlar ölçülmüştür ve yüzey alanlarına bölünerek akım yoğunlukları elde edilmiştir. Uygulanan ani potansiyel sonucu büyük bir akım geçmekte, sırası ile -1 Voltta iyon girişi olmakta ve kaplamalar önce saydam sonra açık kahverengi rengini almaktadır. Belli bir süre sonra filmler yeterli miktarda iyon girişi ile doyuma ulaşmakta ve akım sıfıra düşmektedir. Ardından +1 Volt uygulanması ile filmlerden iyon çıkışı başlamakta ve tersinir EC kaplamalar tekrar sarı olarak renklenmektedir. Şekil 4 (a)'da filmlere uygulanan ardışık potansiyel adımları sonucu elde edilen akım zaman grafiği gösterilmiştir. Şekil 4 (b)'de bu adımlardan bir tanesi büyük ölçekte verilmiştir.

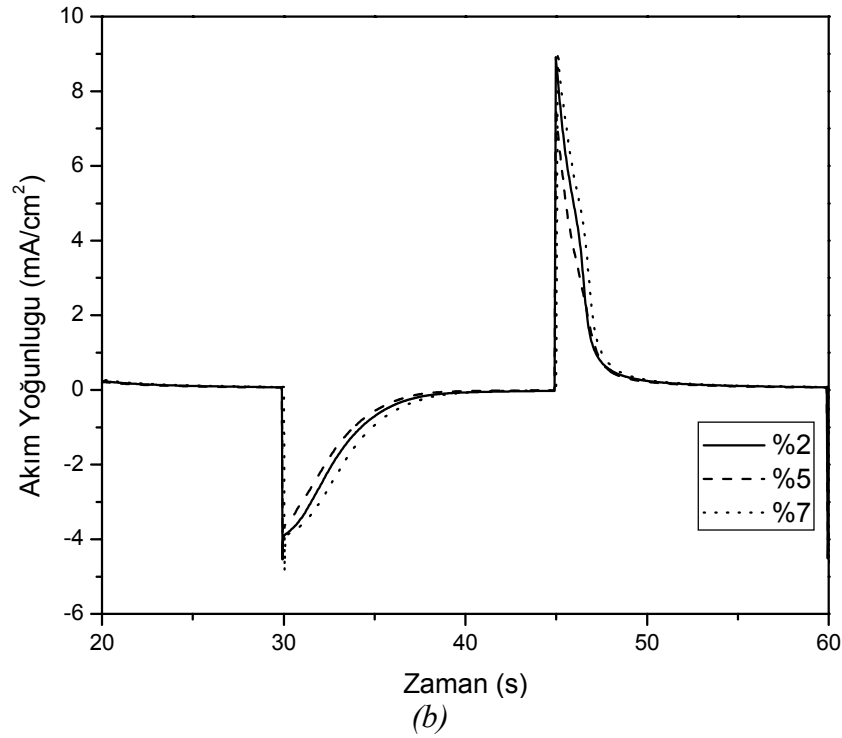
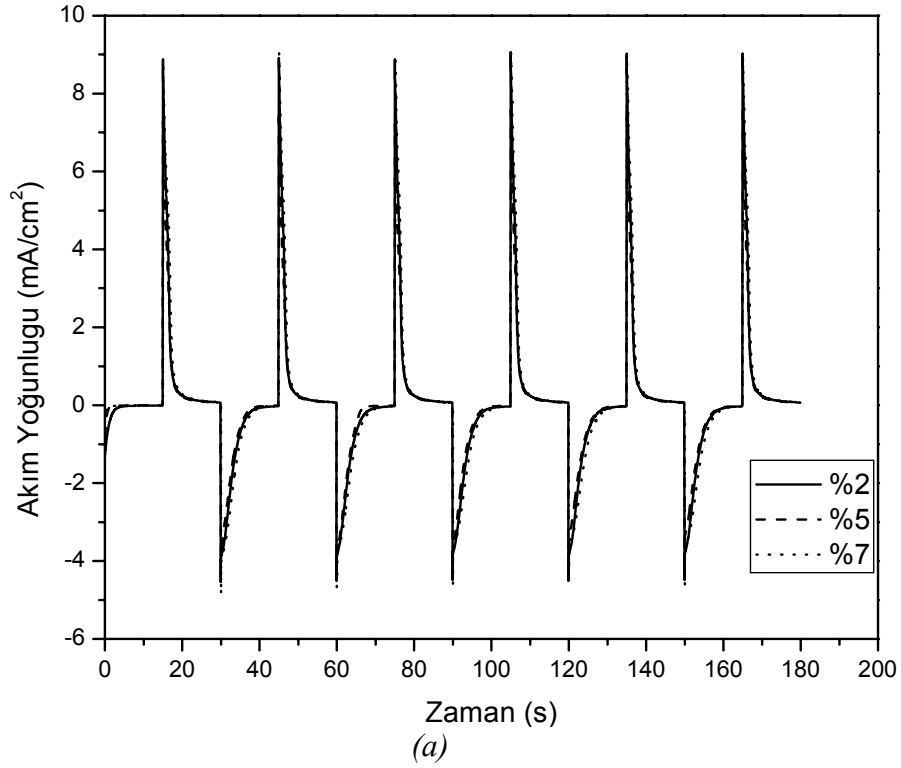
Bu elektrokimyasal ölçümler 1 molar LiClO₄ / PC elektrolit içerisinde alınmıştır.

Şekil 5'te tantalum katkılı filmlere 1 molar LiCl₄ /PC içerisinde, referans elektroda göre +1 Volt ve -1 Volt uygulanmış durumda in-situ alınmış geçirgenlik grafikleri görülmektedir. Filmlerin geçirgenliklerinde iki durum arasında 400nm civarında büyük bir değişim olmaktadır. Geçirgenlikteki bu farklar 400 nm için Tablo 1'de verilmiştir. En yüksek kontrast farkı %5 tantalum katkısı için gözlenmiştir.

Çevrimli voltmetre ölçümünde, uygulanan potansiyel zamanın fonksiyonu (tarama hızı) olarak bir başlangıç değerinden diğer bir değere

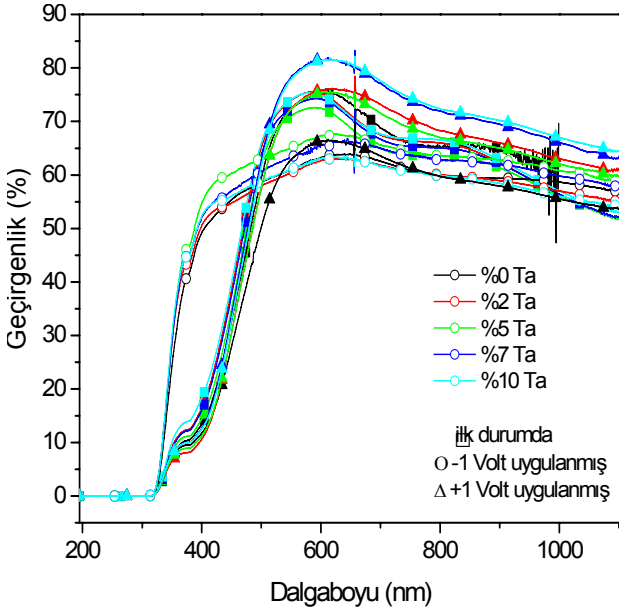
kadar düzgün adımlar ile arttırılır, ulaşılan bu değerden de yine ilk değerine zamanın lineer fonksiyonu olarak değiştirilmekte ve bu esnada akım gerilim verilerini okumaktadır. Bu adım

bir çevrimdir. Hazırlanan EC kaplamalarının fiziksel parametrelerin hesaplanması için farklı tarama hızlarındaki CV çevrimleri ölçülür. Şekil 6'da %0, %2, %5, %7 ve %10 tantalum katkı



Şekil 4. V:Ta (%2, %5, %7) katkıli filmlerin +1Volt -1Volt arası anahtarlanması ile elde edilen akım yoğunlu - zaman grafikleri (a) ardışık birkaç çevrim, (b) tek bir çevrim

katkılı vanadyum filmlerinin 50 mV/saniye için alınmış çevrimli voltametre eğrileri ve Tablo 2’de de alınan çevrimli voltametre eğrilerinden hesaplanan yük miktarları verilmiştir.



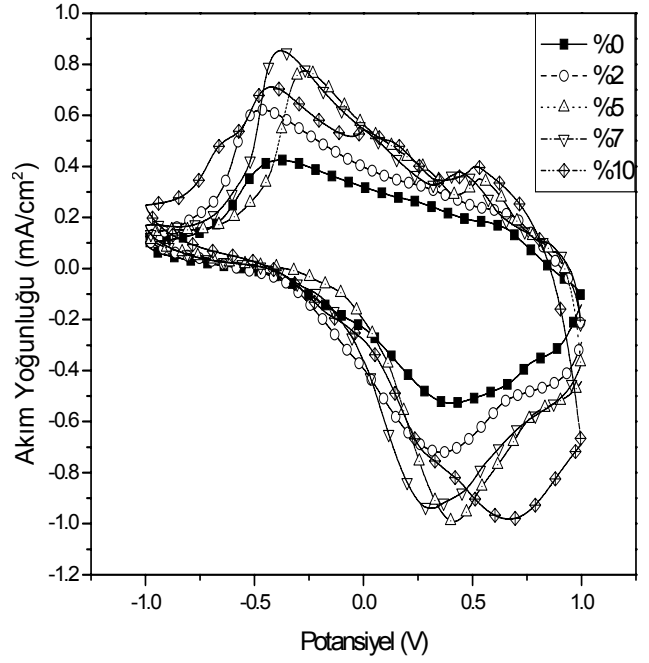
Şekil 5. V:Ta katkılı filmlerin saydam ve renklenmiş durumlarındaki geçirgenlikleri

Tablo 1. V:Ta (%0, %2, %5, %7, %10) katkılı filmlerin $T-\lambda$ eğrilerinden elde edilen geçirgenlik değerleri

| T(400 nm) | %0 | %2 | %5 | %7 | %10 |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| İlk Durumları | 13.46 | 16.48 | 14.45 | 16.05 | 18.31 |
| * Renksiz (-1V) | 49.19 | 50.45 | 54.72 | 52.04 | 52.32 |
| *Renkli (+1V) | 11.76 | 10.64 | 11.23 | 12.69 | 12.51 |
| ΔT | 37.43 | 39.81 | 43.49 | 39.35 | 39.81 |
| $\% \Delta T$ | 76.10 | 78.91 | 79.47 | 75.62 | 76.09 |

50 mV/s tarama hızında alınmış CV eğrileri bize katkılı filmlerin yük tutma kapasitelerinin daha yüksek olduğunu göstermektedir. Vanadyum filmlerin artan tantalum katkısı ile yük tutma kapasiteleri artmaktadır

Filmlerin optik yoğunluğu, renklenme etkinliği ve difüzyon katsayıları hesaplanmıştır.



Şekil 6. V:Ta (%0, %2, %5, %7, %10) katkılı filmlerin 50mV/s için CV eğrileri

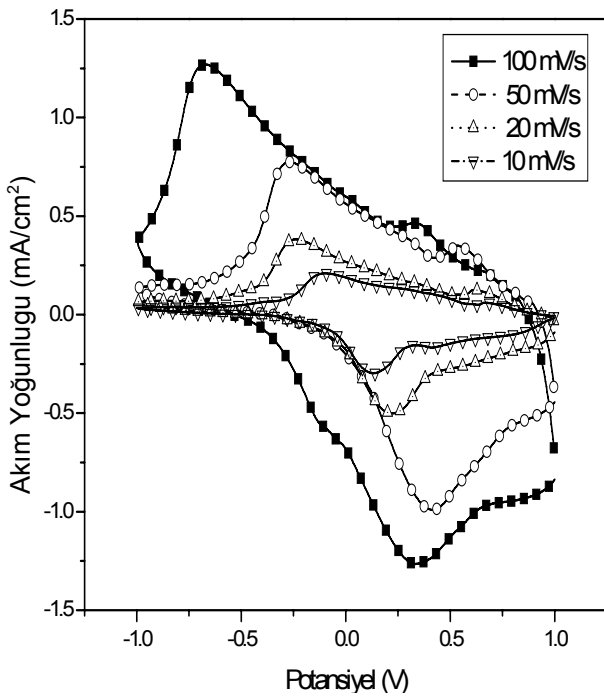
Tablo 2. V:Ta (%0, %2, %5, %7, %10) katkılı filmlerin CV eğrilerinden hesaplanan anodik ve katodik akım yoğunlukları

| Film V:%Ta | %0 | %2 | %5 | %7 | %10 |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|
| Alan (cm ²) | 2.810 | 3.157 | 3.108 | 3.180 | 3.150 |
| Qa (mC) | 26.140 | 40.930 | 43.830 | 48.950 | 55.280 |
| Qc (mC) | 25.930 | 40.742 | 43.165 | 48.027 | 55.285 |
| ΔQ (μ C) | 210.30 | 188.30 | 665.40 | 923.20 | -5.446 |
| Qa/A (mC/cm ²) | 9.304 | 12.965 | 14.102 | 15.393 | 17.549 |
| Qc/A (mC/cm ²) | 9.229 | 12.905 | 13.888 | 15.103 | 17.551 |
| ΔQ /A (μ C/cm ²) | 74.853 | 59.645 | 214.09 | 290.31 | -1.729 |

Tablo 3. V:Ta (%0, %2, %5, %7, %10) katkılı filmlerin optik yük yoğunlukları ve renklenme etkinlikleri

| 400 nm | %0 | %2 | %5 | %7 | %10 |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ΔOD | 0.62 | 0.68 | 0.69 | 0.61 | 0.62 |
| CEa | 23.77 | 16.51 | 15.69 | 12.52 | 11.24 |
| CEc | 23.97 | 16.59 | 15.93 | 12.76 | 11.24 |

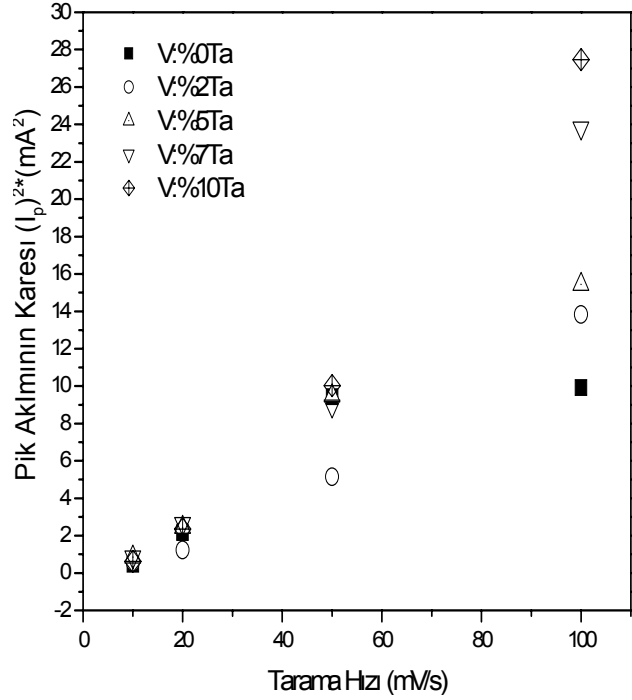
Tablo 1 ve Tablo 2'deki verilerden hesaplanan optik yoğunluk ve renklenme etkinliği değerleri Tablo 3'te verilmiştir. Şekil 7'de %5 tantalum katkılı vanadyum filminin farklı tarama hızlarında alınmış CV eğrileri gösterilmiştir. Farklı tarama hızlarında alınan CV eğrilerinden elde edilen verilerle oluşturulan konsantrasyona göre, tarama hızı- pik akımı grafiği Şekil 8'de gösterilmiştir. Pik akımları kullanılarak Randles-Sevcik bağıntısından hesaplanan difüzyon katsayıları da Tablo 4'te verilmiştir. İncelenen aralıkta filmlerin içerisine difüze olan iyonların difüzyon katsayısı artan tantalum oranı ile artmaktadır.



Şekil 7. V:Ta %5 katkılı filmin farklı tarama hızlarında alınmış CV eğrileri

Tablo 4. Tantalum katkılı EC filmler için CV eğrilerinden hesaplanan difüzyon sabitleri

| Vanadyum Tantalum Oranları | Difüzyon Sabiti ($10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$) |
|----------------------------|--|
| V:Ta %0 | 1.45 |
| V:Ta %2 | 2.04 |
| V:Ta %5 | 2.24 |
| V:Ta %7 | 3.49 |
| V:Ta %10 | 4.11 |



Şekil 8. Tantalum katkılı EC filmler için pik akımlarının tarama hızı ile değişimi

Yapısal özellikler

Hazırlanan katkılı filmlerin yüzey yapısı atomik kuvvet mikroskopu ile incelenmiştir.

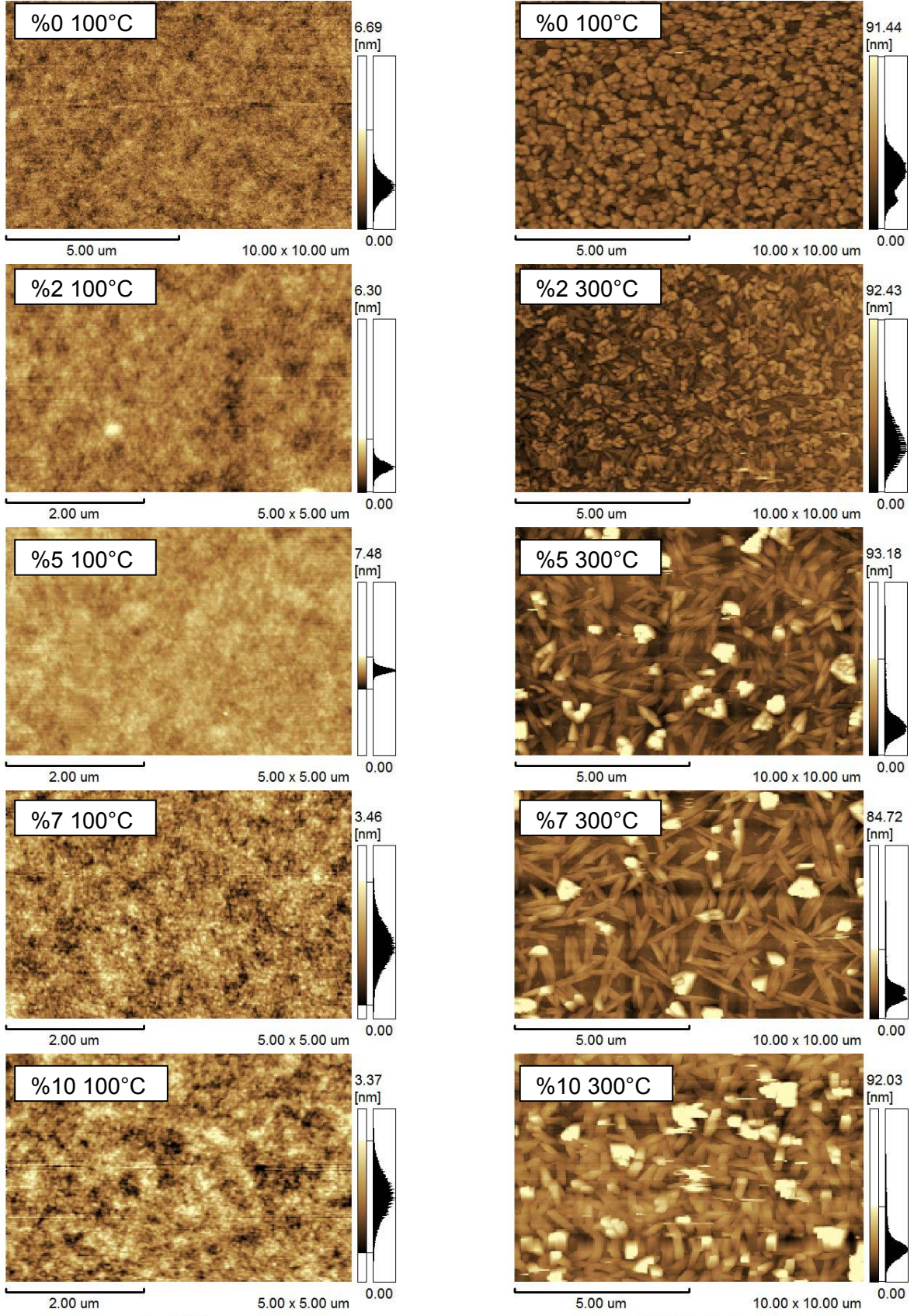
Şekil 9'da sırası ile 100°C ve 300°C de 2 saat ısıl işlem görmüş, V:%Ta (%0, %2, %5, %7, %10) hacimsel oranlarda katkılandırılmış ince filmlerinin iki farklı büyütmede temassız mod AFM görüntüleri verilmiştir.

Yüzey yapıları hem katkı oranı ile hem de ısıl işlem ile değişim göstermektedir. İyon depolama açısından en iyi performansı %7 katkılı vanadyum oksit filmler göstermiştir. Elektrokimyasal açıdan %5 katkılı filmler yüksek kinetik performans göstermektedir.

Sonuçlar

Elektrokromik cihazların temelini oluşturan Elektrokromik tabaka malzemesi olarak kullanılacak Vanadyum ve katkılı Vanadyum Oksit ince filmlerinin karakterizasyonu yapılmıştır. Sol-jel daldırma ve döndürme yöntemleri ile hazırlanan filmler, kaplama şartları, katkı oranı ve ısıl işlem sıcaklığı gibi parametrele bağlı olarak

Katkılı vanadyum oksit ince filmler



Şekil 9. V:Ta (%0, %2, %5, %7, %10) katkıli filmlerin 100°C ve 300°C de 2 saat ısıt işlemlerini görmüş filmlerin AFM resimleri

optik yapısal ve elektrokimyasal açıdan incelenmiştir. Görsel uygulamalarda geçirgenlik ve absorpsiyon daha önemliken pil elektrotları gibi uygulamalarda yük tutma kabiliyeti aranmaktadır.

- Ta₂O₅ katkısı ile V₂O₅ filmlerin yük tutma kapasiteleri arttırıldı. En iyi değer %10 Ta₂O₅ katkısı ile sağlandı
- EC cihazların ömrü açısından film içerisinde artık yük kalmaması önemli bir bulgudur.
- Geçirgenlik farkı %5 Ta₂O₅ katkı filmlerde saf V₂O₅ filmlerine göre artmıştır.
- Li⁺ iyonları Ta₂O₅ katkısının artması ile daha hızlı difüze olmuşlardır.
- Bunun sebebi yapının Ta₂O₅ katkısı ile değişmesine bağlanabilir.

Kaynaklar

- Chopra K. L., (1969). *Thin Film Phenomenon*, Robert E. Krieger Pub. Company, Malabar, Florida.
- Avellaneda C.O., (2007). Electrochromic performance of sol-gel deposited V₂O₅:Ta films, *Materials Science and Engineering B*, **138**, 118-122.
- Avellaneda C.O., Bulhoes L.O.S., (2006). Optical and electrochemical properties of V₂O₅:Ta Sol-Gel thin films, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **90**, 444-451.
- Vicente G. San, Morales A., Guitierrez M. T., (2001). Preparation and characterization of sol-gel TiO₂ antireflective coatings for silicon, *Thin Solid Films*, **391**, 133.
- Vicente G. San, Morales A., Guitierrez M. T., (2002). Sol-gel TiO₂ antireflective films for textured monocrystalline silicon solar cells *Thin Solid Films*, **403-404**, 335-338.
- Granqvist C.G., (1994). Electrochromic oxides: A unified view, *Solid States Ionics*, **678**, 70-71.
- Millet M., Souban P., Farcy J., Peirera-Ramos J. P., Sabbar E. M., De Ray M. B., Besse J. P., (1998). A new hydrated sodium vanadium bronze as Li insertion compound, *Solid States Ionics*, **112**, 319.
- Gregoire G., Souban P., Farcy J., Peirera-Ramos J. P., Badot J. C., Baffiar N., (1999). Electrochemical lithium insertion in the hexagonal cesium vanadium bronze Cs_{0.35}V₂O₅, *Journal of Power Sources*, **612**, 81-82.
- Inubishi A., Masuda S., Okuto M., Matsumoto A., Sadamura H., Suzuki K., (1987). *High Tech Ceramics*, Elsevier, Amsterdam.
- Capone S., Rella R., Siciliano P., Vasanelli L., (1999). A comparison between V₂O₅ and WO₃ thin films as sensitive elements for NO detection, *Thin Solid Films*, **350**, 264-268.
- Tong M., Dai G., Gao D., (2001). WO₃ thin film sensor prepared by sol-gel technique and its low-temperature sensing properties to trimethylamine, *Materials Chemistry and Physics*, **69**, 176-179.
- H. J. Byker, (2006) Effect of tetramethylthiuramdisulfide on the cationic polymerization of cyclohexeneoxide, *7th International Meeting on Electrochromism*, Istanbul, TURKEY, September 3-7.
- Bange, K., (1999). Colouration of tungsten oxide films: A model for optically active coatings, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **58**, 1-131.
- Baucke, F. G. K., Bange, K., Gambke, T., (1988). Reflecting electrochromic devices, *Displays*, **10**, 179.
- Selkowitz, S. E., Lampert, C. M., in: Lampert, C. M., Granqvist, C. G.(Eds.), (1990). Large-Area Chromogenics: Materials and Devices for transmittance Control, **54**, SPIE Opt. Eng. Press, Washington.
- S.K Deb., (1973). *Philosophy Magazine*, **27**, 801.
- Stefanovich G., Pergament A. and Stefanovich G., (2000). Electrical switching and Mott transition in VO₂, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **12**, 8837-8845.
- Golan G., Axelevitch A., Sigalov B., Gorenstein B., (2002). Metal-insulator phase transition in vanadium oxides films, *Microelectronics Journal*, **34**, 255-25827.
- Chang Y. J., Koo C.H., Yang J.S., Kim Y.S., Kim D.H., Lee J.S., Noh T.W., Kim H, Chae B.G., (2002). Phase coexistence in the metal-insulator transition of a VO₂ thin film, *Thin Solid Films*, **486**, 46-49.
- Granqvist, C. G., (1995). *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier, New York.
- Guinneton F., Sauques L., Valmalette J.-C., Cros F., Gavarrı J.-R., (2004). Optimized infrared switching properties in thermochromic vanadium dioxide thin films: role of deposition process and microstructure, *Thin Solid Film*, **446**, 287-295.
- Aita R.J., Lui Y.L., Kao M. L., ve Hansen S.D., (1986). Optical Behavior of Sputter -Deposited Vanadium Pentoxide, *Journal of Applied Physics*, **60**, 2, 749.
- Park H.J., Smyrl W.H., ve Ward M.D., (1995). V₂O₅ Xerogel Films as Intercalation Hosts for Lithium, *Journal of Electrochemical Society*, **142**, 15.
- West K., Zachau- Christiansen B., Jacobsen T., ve Skaarup S., (1995). Lithium insertion into vana-

- dium pentoxide bronzes, *Solid States Ionics*, **76**, 1068.
- Nadkarni G.S. ve Shirodkar V.S., (1983). Experiment and theory for switching in Al/V₂O₅/Al devices, *Thin Solid Films*, **105**, 115.
- Hirashima H., Mide M. ve Yoshida T., (1986). Memory switching of V₂O₅-TeO₂ glasses, *Journal of Non-Crystallin. Solids*, **86**, 327.
- Rajendra Kumar R.T., Karunagaran B., Senthil Kumar V., Jeyachandran Y.L., Mangalaraj D., Narayandass Sa. K., (2003). Structural properties of V₂O₅ thin films prepared by vacuum evaporation, *Material Science in Semiconductor Processing*, **6**, 543-546.
- Hanlon T.J., Walker R.E., Coath J.A., Richardson M.A., (2002). *Thin Solid Films*, **405**, 234-237.
- Liu P., Lee S.-H., Tracy E., Turner J. A., Pitts J.R., Deb S.K., (2003). Comparison between vanadium dioxide coatings on glass produced by sputtering, alkoxide and aqueous sol-gel methods, *Solid State Ionics*, **165**, 223-228.
- Lu S., Hou L., Gan F., (1999)., Surface analysis and phase transition of gel-derived VO₂ thin films, *Thin Solid Films*, **353**, 40-44.
- Dultsev F.N., Vasilieva L.L., MAroshina S.M., Pokrovsky L.D., (2006). Structural and optical properties of vanadium pentoxide sol-gel films, *Thin Solid Films*, **510**, 255-259.
- Monk, P.M.S., (2007) *Electrochromism and Electrochromic Devices*, Cambridge University Press,Edinburgh.
- Beyer, L., (1993). *Grundkurs Anorganische Chemie*, Barth Verlag, Leipzig.
- Cotton, F. A., (1988). *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York.
- YEH , P., (1988). *Optical Waves in Layered Media*, John Wiley & Sons, USA.
- Heavens, O.S., (1991). *Optical Properties of Thin Solid Films*, Dover Publications, New York.
- Maissel L. I., (1983). *An Introduction to Thin Films*, Gordon and Breach Science Publishers, New York.
- Turhan I., (2000). *TiO₂ ve Katkılı TiO₂ İnce Filmlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.