

## itüdergisi/c

### fen bilimleri

Cilt:1, Sayı:1, 11-22

Aralık 2002

## Standart ve gözenekli WO<sub>3</sub> filmlerin hazırlanması ve kıyaslanması

**Esra ÖZKAN ZAYİM\***, **Fatma Z. TEPEHAN**

*İTÜ Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul*

### Özet

*Bu çalışmada, standart ve gözenekli WO<sub>3</sub> filmler, başlangıç malzemesi olarak tungsten heksaklorit (WCl<sub>6</sub>) ve ethanol kullanılarak sol-gel yöntemlerinden olan döndürme tekniğiyle hazırlanmıştır. Gözenekli tungsten oksit filmler, tungsten oksit solune dört farklı tip polimer eklenerek kaplanmıştır. Söz konusu polimerler: (BASFTM Pluronic p<sub>123</sub>) (p<sub>1</sub>), poly(ethylene glycol) (p<sub>2</sub>), polyethylene glycol-ran-propylene glycol (p<sub>3</sub>) ve polystyrene-co-allyl-alchl (p<sub>4</sub>)'dır. Bu polimerler kullanılarak gözenekli WO<sub>3</sub> filmler hazırlanmış ve filmlerin optik, yapısal ve elektrokromik özellikleri standart (s<sub>1</sub>) WO<sub>3</sub> filmler ile kıyaslanmıştır. Filmlerden UV aydınlatma yöntemi ile polimer kalıpların uzaklaştırılması başarılmıştır. Aynı zamanda UV aydınlatma işlemi uygulanmış tungsten oksit filmlerin renklenme etkinliği değerlerinde düzelme gözlenmiştir.*

**Anahtar Kelimeler:** Elektrokromizm, gözenekli WO<sub>3</sub> filmler, iyon giriş-çıkış kinetiği, sol-gel, uv aydınlatma.

## Preparation and comparison of standard and mesoporous WO<sub>3</sub> films

### Abstract

*In this study, standard and mesoporous sol-gel WO<sub>3</sub> thin films were prepared by a spin coating technique from an ethanolic solution of tungsten hexachloride (WCl<sub>6</sub>). Different types of polymers were employed as a template to generate the mesoporous structure. These polymers: (BASFTM Pluronic p<sub>123</sub>) (p<sub>1</sub>), poly(ethylene glycol) (p<sub>2</sub>), polyethylene glycol-ran-propylene glycol (p<sub>3</sub>) and polystyrene-co-allyl-alchl (p<sub>4</sub>). To avoid the varying degrees of crystallinity as a result of thermal treatment, a UV illumination method has been employed to remove the polymer surfactant. This room temperature approach uses ozone generated during UV illumination in air to oxidize the organic compounds. The electrochromic and optical properties of the mesoporous films are described and compared to standard sol-gel WO<sub>3</sub> films. Results are also presented on the samples prepared by thermal treatment. We demonstrate that the UV illumination treatment is a superior method to remove templates which enables us to more effectively investigate the effect of mesoporosity on the electrokinetics of ion insertion into WO<sub>3</sub> films. These mesoporous materials exhibit superior high rate ion-insertion performance when used as electrochromic layers, which is attributed to the high surface area of mesoporous WO<sub>3</sub>. The films were characterized by using transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), X-ray diffraction (XRD), ellipsometre and cyclic voltammetry.*

**Keywords:** Electrochromism, insertion kinetics, mesoporous WO<sub>3</sub> films, sol-gel, uv illumination.

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Esra ÖZKAN ZAYİM. ozesra@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 69 63.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Edebiyat Fakültesi'nde tamamlanmış olan "Tungsten oksit ve katkılı tungsten oksit ince filmlerin hazırlanması ve karakterizasyonu" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 17.04.2002 tarihinde dergiye ulaşmış, 25.09.2002 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.05.2003 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## Giriş

“Surfactant-templated mesoporous” malzemelerin keşfinden bu yana, kalıp (templating) metotları geçiş metal oksitlerinde geniş olarak kullanılmaktadır (Kresge v. diğ., 1992). Gözenekli (mesoporous) metal oksitler, katalizör, elektrokatalizör ve elektrokromik malzemelerde geniş uygulama alanları bulmaktadır (Antonelli ve Ying, 1996; Liu v. diğ., 1997). Bu uygulamalarda iyon giriş-çıkış işlemi sırasında, geniş yüzey alanı nedeniyle gözenekli filmlerin kinetik performansının düzelmesi beklenmektedir. Son zamanlarda iyonik olmayan polimerler (surfactantlar, yüzey gerilimini azaltan malzemeler) kalıp (templates) olarak kullanılmaktadır ve bu amaçla çok sayıda metal oksit sentezlenmiştir (Prakash v. diğ., 1995; Yang v. diğ., 1998; Yang v. diğ., 1999; Yusuf v. diğ., 2001). Genelde “kalıplar” organik çözücü ya da ısı işlem kullanılarak uzaklaştırılabilmektedir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda, gözenekli tungsten oksit filmler ısı işlem (300°C) yoluyla elde edilmiş ve elektrokromik filmlerin kinetik özelliklerinde belirgin düzelleme gözlenmiştir (Cheng v. diğ., 2001; Ozkan v. diğ., 2001; Ozkan v. diğ., 2002). 300°C “surfactant”ı tamamen uzaklaştırmak için yeterli bir sıcaklık olup, bu sıcaklıkta gözenekli filmler hala amorf kalmakta iken, aynı sıcaklıkta standart filmlerin kristalleşmeye başladığı gözlenmiştir. Bu çalışmada standart sol-gel kaplı filmlerle, gözenekli

filmlerin elektrokromik özellikleri de kıyaslanmıştır. Polimerler “calcination” (2 saat süre ile 300°C ve 400°C ısı işlem uygulanarak kopolimeri filmlerden uzaklaştırma işlemidir) ve yeni geliştirilen UV aydınlatma (Novel ultraviolet (UV) illumination) metotlarıyla uzaklaştırılmıştır. Gözenekli filmler renklenme ve saydam hale gelme işlemleri sırasında daha iyi bir kinetik göstermişlerdir.

## DeneySEL kısım

### Sollerin hazırlanması ve kaplama şartları

Bu çalışmada beş farklı tungsten oksit solu hazırlanmıştır. Sol-gel kaplı filmler döndürme yöntemiyle hazırlanmış olup kaplama hızı 2000 dev/dak.dır. Standart sol, 1 gr  $WCl_6$  (Aldrich) ve 10 gr ethanol karıştırılarak elde edilmiştir. Gözenekli tungsten oksit filmlerde aynı sol kullanılarak her bir sole sırasıyla 0.25 gr-polimerler,

i.) tri-blok kopolimer  $p_{123}$  ( $p_1$ ),  $(HO(CH_2-CH_2O)_{20}(CH_2CH(CH_3)O)_{70}(CH_2CH_2O)_2OH)$

ii.) poly (ethylene glycol) ( $p_2$ ),  $(H(OCH_2CH_2)_nOH)$

iii.) polyethylene glycol-ran-propylene glycol ( $p_3$ ),  $H(OCH_2CH_2)_x[OCH_2CH-(CH_3)]_yOH$

iv.) poly(styrene-co-allyl-alcohol) ( $p_4$ ),  $[-CH_2CH(C_6H_5)-]_x[-CH_2CH-(CH_2OH)-]_y$  eklenerek hazırlanmıştır. Tablo 1’de bu çalışmada kullanılan örnekler özetlenmiştir.

Tablo 1. Bu çalışmada değerlendirilen tungsten oksit malzemelerin tanımı ve hazırlama şartları

Örnek Tanımı	Hazırlama ve ısı işlem şartları
$s_1$	(As-deposited) standart sol-gel film
$p_1$	(As-deposited mesoporous) gözenekli film
$s_{1\_sıcaklık\ değeri}, s_{1\_300}$ gibi	1°C/dak.ya da 10°C/dak. hızla arttırılan sıcaklıkta 2 saat boyunca ısı işlem tabi tutulmuş sol-gel film, 300°C gibi
$p_{1\_sıcaklık\ değeri}, p_{1\_300}$ gibi	1°C/dak. ya da 10°C/dak. hızla arttırılan sıcaklıkta 2 saat boyunca ısı işlem tabi tutulmuş gözenekli sol-gel film, 300°C gibi
$s_{1\_uv}$	Oda sıcaklığında kısa dalgaboyunda UV aydınlatma uygulanmış sol-gel film
$p_{1\_uv}$	Oda sıcaklığında kısa dalgaboyunda UV aydınlatma uygulanmış gözenekli sol-gel film

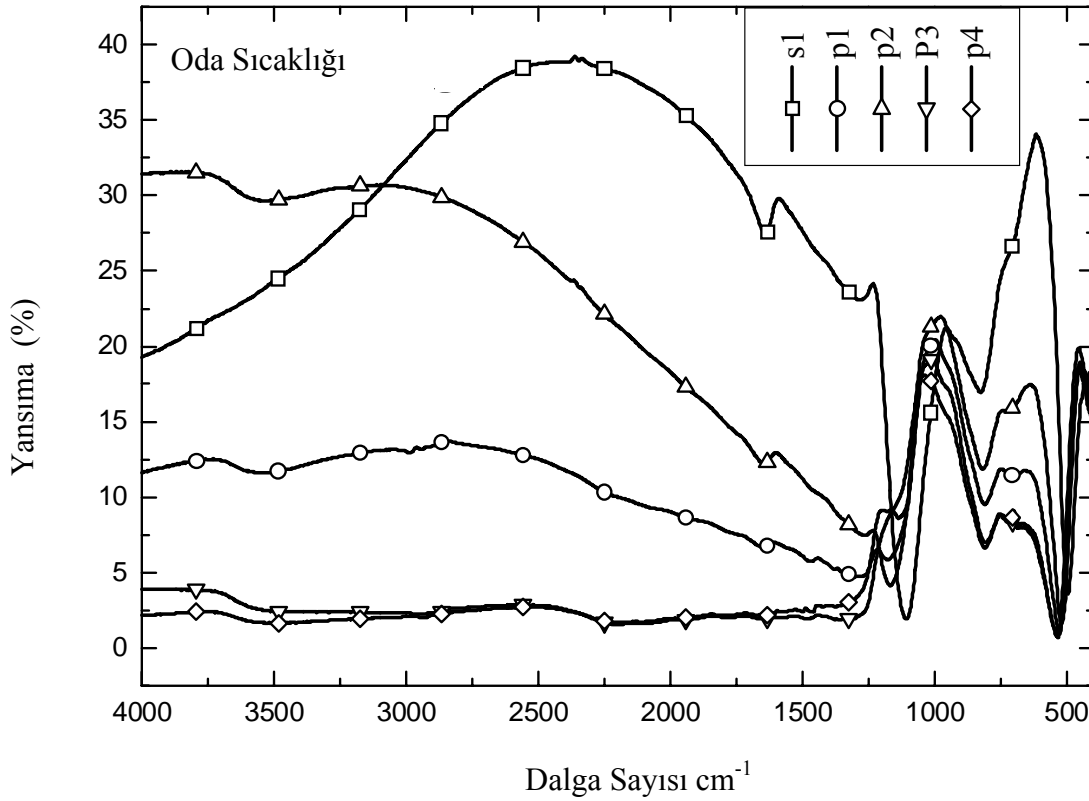
### Filmlerin karakterizasyonu

Filmlerin, yüzey analizleri transmisyon elektron mikroskobu (TEM), Phillips CM 30 "transmission electron microscope", atomik kuvvet mikroskobu (AFM), Auto Probe "atomic force microscope" ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak yapılmıştır. X-ışınları difraksiyonu (X-Ray diffraction, XRD) ölçümleri Scintag X-1 difraktometre cihazı kullanılarak (Cu K $\alpha$  radiation) gerçekleştirilmiştir. XRD ölçümleri 10-60° aralığında 0.02° adımlarla yapılmıştır. Elektrokimyasal deneyler "Arbin battery testing system (Arbin Instruments, TX, USA)" kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal olarak Li<sup>+</sup> iyonunun a-WO<sub>3-y</sub> filmlerinin içine enjeksiyonu ve uzaklaştırılması 1 M LiClO<sub>4</sub>/PC (propylene carbonate) içinde, referans ve sayıcı (counter) elektrot olarak lityum metali kullanılarak gerçekleştirilmiştir. ITO (Indium Tin Oxide) taşıyıcı üzerine kaplanan tungsten oksit filmler çalışma elektrotu (working electrode) olarak kullanılmış

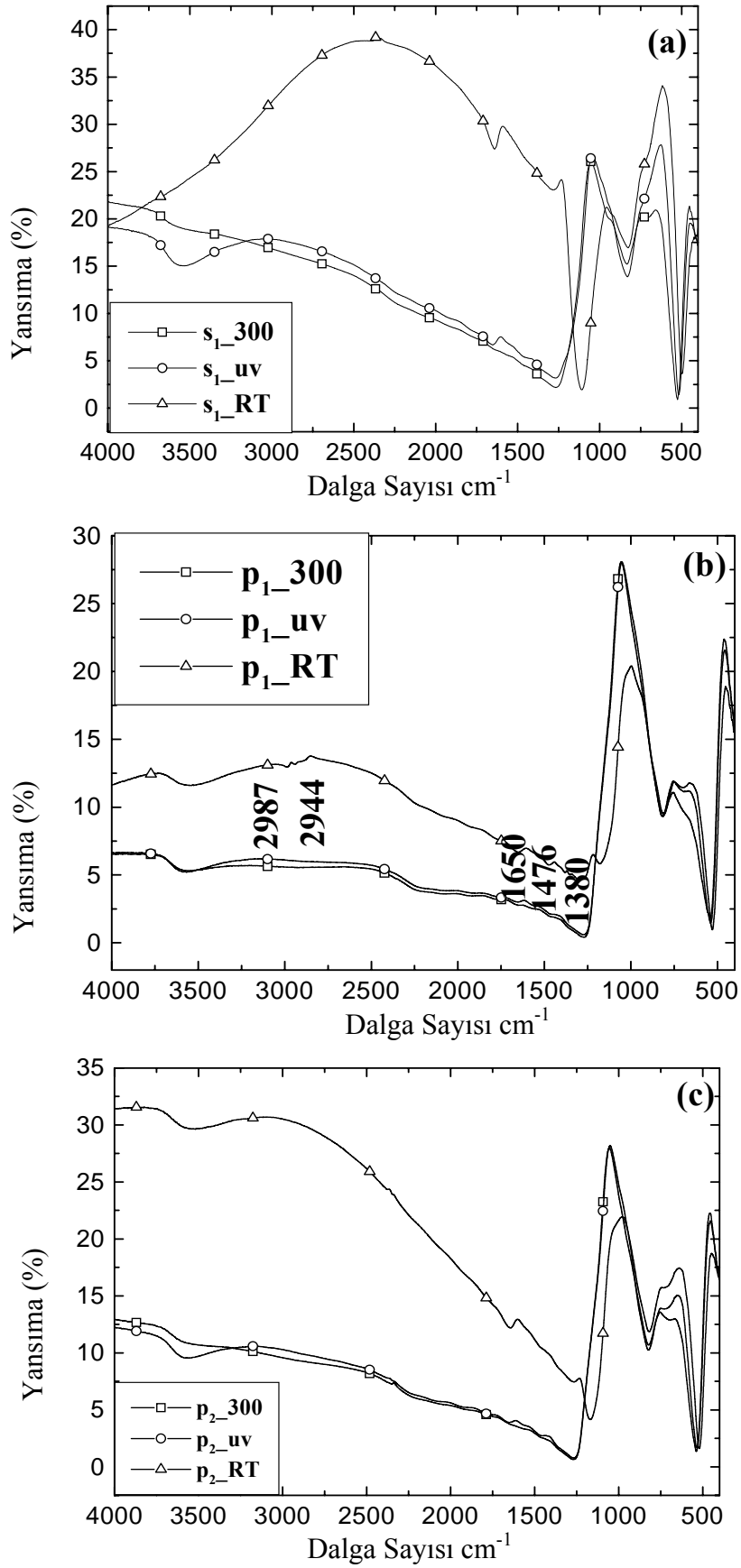
ve üç elektrot konfigürasyonu kullanılarak elektrokromik özellikler incelenmiştir. Filmlerin optik sabitleri "n&k 1280" analizörü ve ellipso-metre kullanılarak ölçülmüştür. Filmlerin kimyasal kompozisyonları infrared spektroskopisiyle (FTIR) incelenmiştir.

### Filmlerin FTIR sonuçları

Dört farklı tip polimer kullanılarak hazırlanmış gözenekli tungsten oksit filmlerin kimyasal kompozisyonu infrared spektroskopisiyle araştırılmıştır. IR sonuçları, UV ve ısıl işlem yöntemiyle polimerin etkin bir şekilde uzaklaştırıldığını göstermektedir. Şekil 1'de oda sıcaklığında kaplanmış standart ve gözenekli tungsten oksit filmlerin FTIR sonuçları verilmiştir. Şekil 2 (a-c)'de s<sub>1</sub>, p<sub>1</sub> ve p<sub>2</sub> gözenekli filmlerin sırasıyla oda sıcaklığında, ısıl ve UV aydınlatma (UV illumination) işlemleri uygulandıktan sonra FTIR sonuçları verilmiştir. Şekil 2 (a-c)'deki filmler cam taşıyıcılar (Corning Glass) üzerine kaplanmıştır.



Şekil 1. Oda sıcaklığında cam taşıyıcı üzerine kaplanmış standart ve gözenekli WO<sub>3</sub> filmlerin FTIR spektrumları



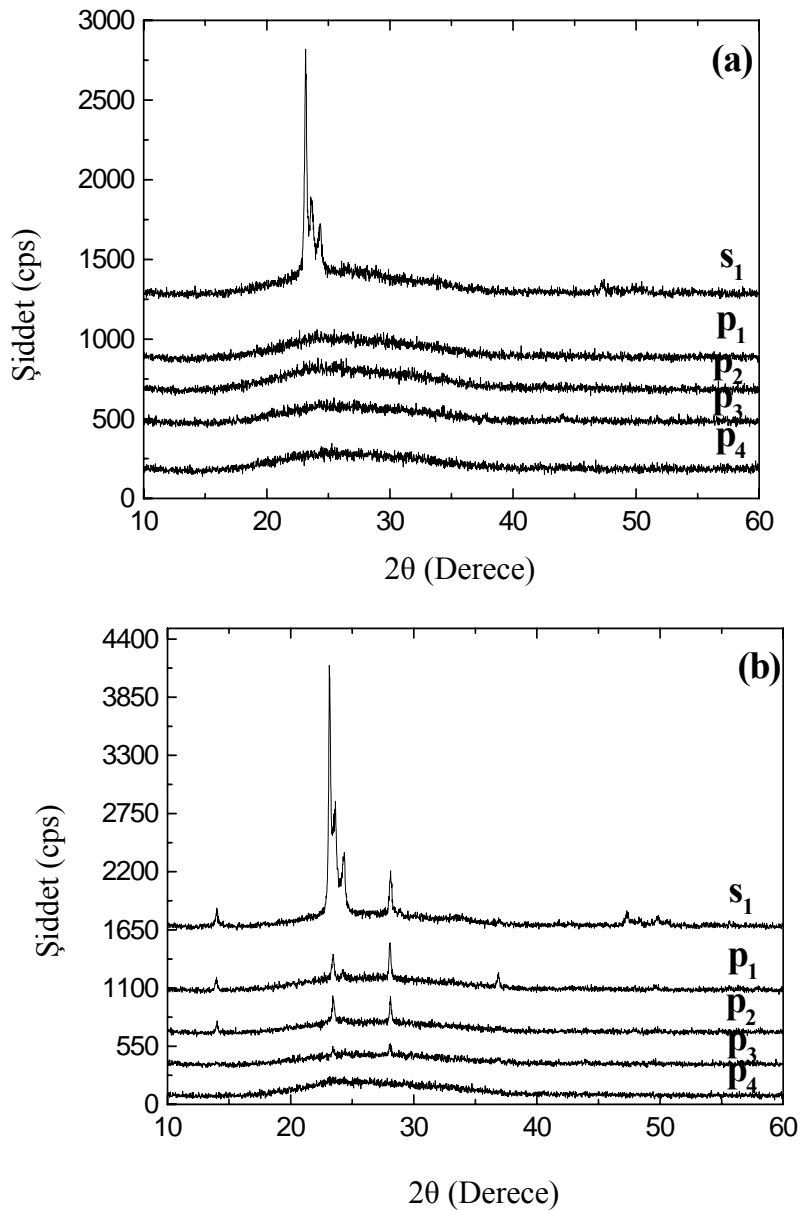
Şekil 2. Cam taşıyıcı üzerine kaplanmış WO<sub>3</sub> filmlerin FTIR spektrumları (a) s<sub>1</sub>\_300, s<sub>1</sub>\_uv ve s<sub>1</sub>\_RT (b) p<sub>1</sub>\_300, p<sub>1</sub>\_uv ve p<sub>1</sub>\_RT

Bütün bu eğrilerde soğurma çok küçük olmasına rağmen, s<sub>1</sub> hariç, oda sıcaklığında 2900 cm<sup>-1</sup> ve 1300-1500 cm<sup>-1</sup> bölgelerinde bantlar oluşmuştur. Bu bantlar CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> karbon/hidrojen titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. p<sub>1</sub> örnekleri için 1650 cm<sup>-1</sup>'de C=C titreşimini (stretch vibration) gösteren ilave bir pik daha işaretlenmiş olmasına rağmen bunun çoklu iç yansımalarından kaynaklanan spektrumdaki girişim patternlerinden biri olup olmadığını söylemek zordur. Buna rağmen s<sub>1</sub> polimer içermediği halde, oda sıcaklığında kaplanan filmlerde (as-deposited) ve UV aydınlatma

uygulanmış filmlerde 1650 cm<sup>-1</sup>'deki bu özelliği sergilerken ısı işlem uygulanmış örneklerde bu pik gözlenmemiştir. Oda sıcaklığı (RT) spektrumları, UV ve ısı işlem uygulandıktan sonra alınan spektrumlarla kıyaslandığında, -CH soğurma bantlarının yok olduğu gözlenmiştir.

#### Filmlerin yapısal özellikleri

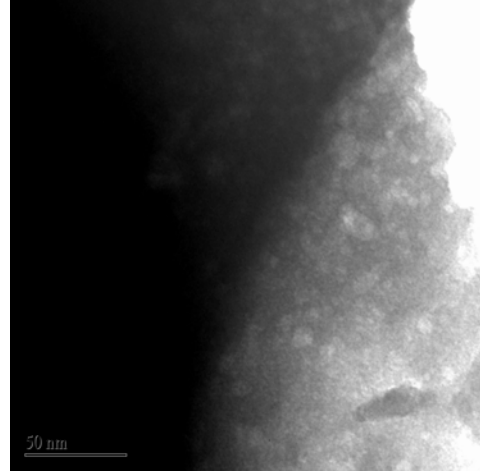
Şekil 3'te farklı sıcaklıklarda ısı işlem uygulanmış standart ve gözenekli WO<sub>3</sub> filmlerin XRD spektrumları verilmiştir. Standart ve gözenekli tungsten oksit filmler 350°C ve 400°C'de 2 saat süreyle hava ortamında ısı işleme tabi tutulmuşlardır.



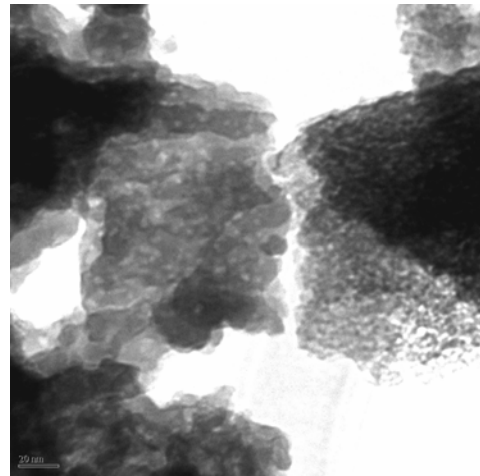
Şekil 3. (a) 350°C'de (b) 400°C'de 2 saat süreyle ısı işlem uygulanmış filmlerin XRD spektrumları

Şekil 3 (a)'da 350°C'de ısıtılmış ve standart tungsten oksit filmlerin XRD spektrumları verilmiştir. 350°C'de ısıtılmış işlem uygulanmış s<sub>1</sub> örnekleri kristalleşmeye başlamışken bütün gözenekli filmler amorf fazda kalmaktadır, gözenekli yapı filmlerin kristalleşmesini geciktirmektedir. p<sub>1</sub>, p<sub>2</sub> ve p<sub>3</sub> örnekleri ancak 400°C'de (Şekil 3 (b)) kristalleşmeye başlamışken p<sub>4</sub> filmlerinin 2 saat süresince 400°C'de ısıtılması, kristalleşmeleri için yeterli olmamıştır. Şekil 3 (a)'daki spektrumun spektral dekonvolüsyon analizleri 2θ değeri için sırasıyla üç pik tanımlanmıştır bunlar : 23.14°, 23.64° ve 24.36°'dir. Bu pikler triklinik kristal yapısına karşılık gelmektedir ve sırasıyla (002), (020) ve (200) kırınımını göstermektedir. Gözenekli tungsten oksit filmlerin kristalleşmesindeki gecikme kalıcı polimer templatelerin 200°C'den 300°C'ye geçiş sırasında dekompozisyona uğramasından kaynaklanmaktadır (Yang, 1999). Diğer yandan UV aydınlatma uygulanan bütün filmler tamamen amorf yapıda kalmaktadır.

Filmlerin yüzey morfolojilerindeki değişim TEM, SEM ve AFM fotoğrafları alınarak incelenmiştir. Farklı tip polimer kullanılarak hazırlanmış tungsten oksit filmlerinin yapısal özelliklerine, polimer cinsinin etkisi de araştırılmıştır. TEM, SEM ve AFM fotoğraflarından polimer tipinin gözenekli filmlerin yapısal özelliklerini değiştirdiği gözlenmiştir. Şekil 4 (a, b)'de p<sub>1</sub> ve p<sub>4</sub> filmlerinin gözenekli yapıları TEM fotoğrafları ile belirlenmiştir. p<sub>1</sub>, p<sub>2</sub> ve p<sub>4</sub> filmleri için UV işlem, p<sub>3</sub> filmleri için ise 300°C'de ısıtılmış işlem uygulandıktan sonra TEM fotoğrafı alınmıştır. TEM fotoğrafları, p<sub>4</sub> filmlerinde gözenekli yapının daha düzenli ve belirgin olduğunu göstermekle beraber bütün bu farklı polimerler kullanılarak hazırlanmış filmlerin gözenekli yapıya sahip olduğu görülmüştür. p<sub>1</sub> kullanılarak hazırlanmış gözenekli filmlerde yapı düzenli olmamakla beraber tüm filmler için gözenek çapı yaklaşık 10 nm'dir. p<sub>2</sub>, p<sub>1</sub> ile yaklaşık aynı davranışı sergilemekle beraber gözenekli yapı daha belirgindir. p<sub>2</sub> ve p<sub>4</sub> filmleri yaklaşık 6-10 nm çapında gözenekli yapı göstermiştir. Bütün bu "surfactant"lar, tungsten oksit filmlerin mikro yapısında çok temel değişiklikler yapmıştır.



(a)



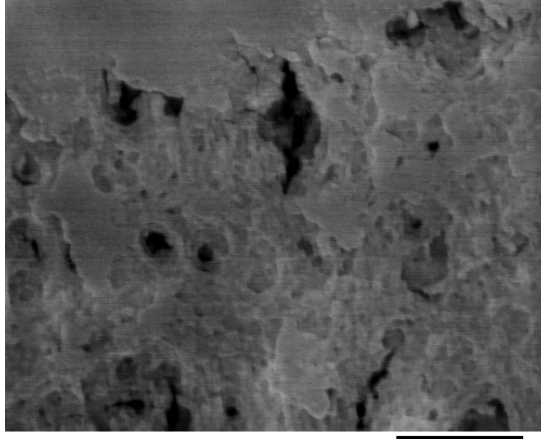
(b)

Şekil 4. Gözenekli tungsten oksit filmlerin TEM fotoğrafları (a) p<sub>1\_300</sub> (b) p<sub>4\_uv</sub>

Şekil 5 (a-e)'de ısıtılmış işlem uygulanmış s<sub>1\_300</sub>, p<sub>1\_300</sub>, p<sub>2\_300</sub>, p<sub>3\_300</sub> ve p<sub>4\_300</sub> filmlerinin SEM fotoğrafları verilmiştir. s<sub>1</sub>, p<sub>1</sub> ve p<sub>2</sub> örnekleri benzer yapıya sahipken p<sub>1</sub> ve p<sub>2</sub> kullanılarak hazırlanmış filmler s<sub>1</sub> filmlerine göre daha gözenekli yapı göstermişlerdir. Bunun yanında p<sub>3</sub> ve p<sub>4</sub> kullanılarak hazırlanmış gözenekli filmlerin mikro-yapıları tamamen değişmiştir.

Şekil 6 (a, b) ısıtılmış işlem uygulanmış (calcined) s<sub>1</sub> ve p<sub>4</sub> filmlerin, AFM resimlerini göstermektedir. s<sub>1</sub> örneği homojen bir yapıya sahiptir. p<sub>1</sub> kullanılarak hazırlanmış gözenekli tungsten oksit filmler, kopolimer "surfactant" ları ayrıştırarak (decompose) gaz evolüsyonu oluşturdukları için çatlak bir yapıya sahiptirler. Bütün gözenekli filmlerin tanecik yapısı s<sub>1</sub>'e göre daha büyüktür.

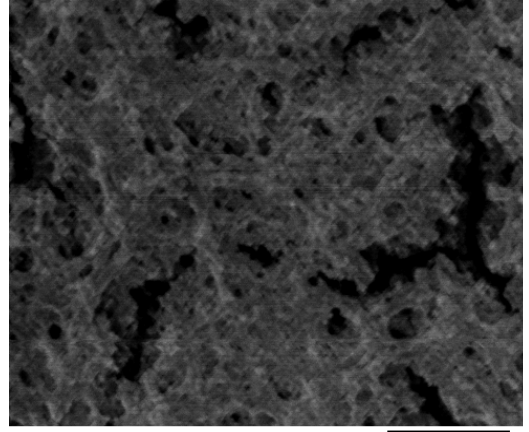
*WO<sub>3</sub> filmlerinin hazırlanması ve kıyaslanması*



S1

600nm 50000X

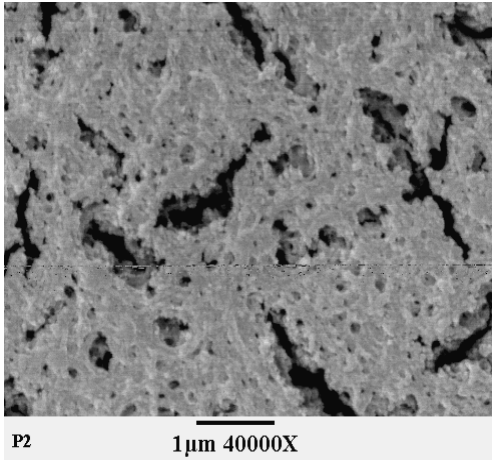
(a)



P1

600nm 50000X

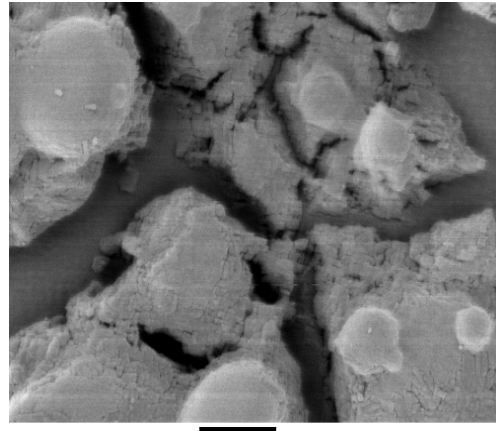
(b)



P2

1µm 40000X

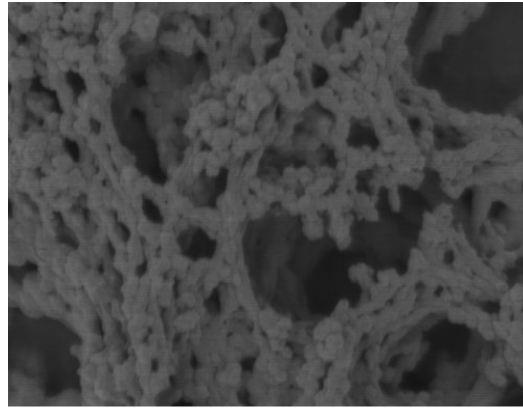
(c)



P3

1µm 40000X

(d)

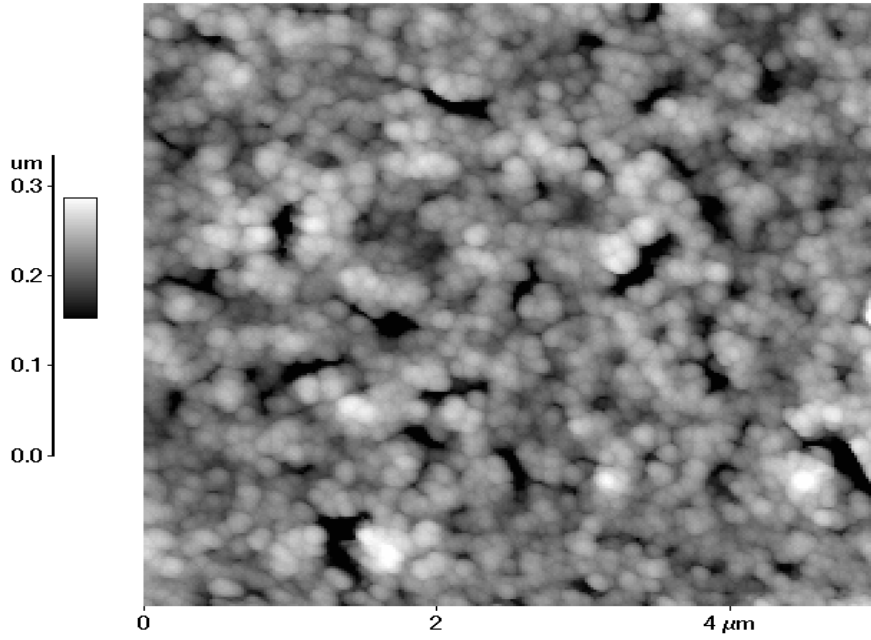


P4

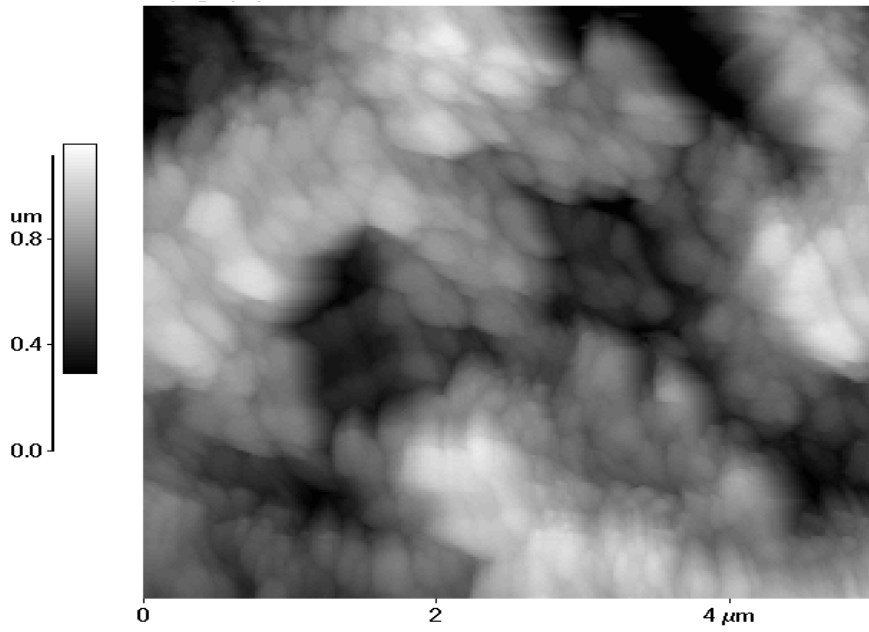
2µm 30000X

(e)

*Şekil 5. Isıl işlem uygulanarak (calcination) "surfactant" uzaklaştırılmış filmlerin SEM fotoğrafları  
(a) s<sub>1</sub>\_300 (b) p<sub>1</sub>\_300 (c) p<sub>2</sub>\_300 (d) p<sub>3</sub>\_300 (e) p<sub>4</sub>\_300*



(a)



(b)

Şekil.6. Isıl işlem uygulanmış tungsten oksit filmlerin AFM fotoğrafları (a)  $s_1_{300}$  (b)  $p_4_{300}$

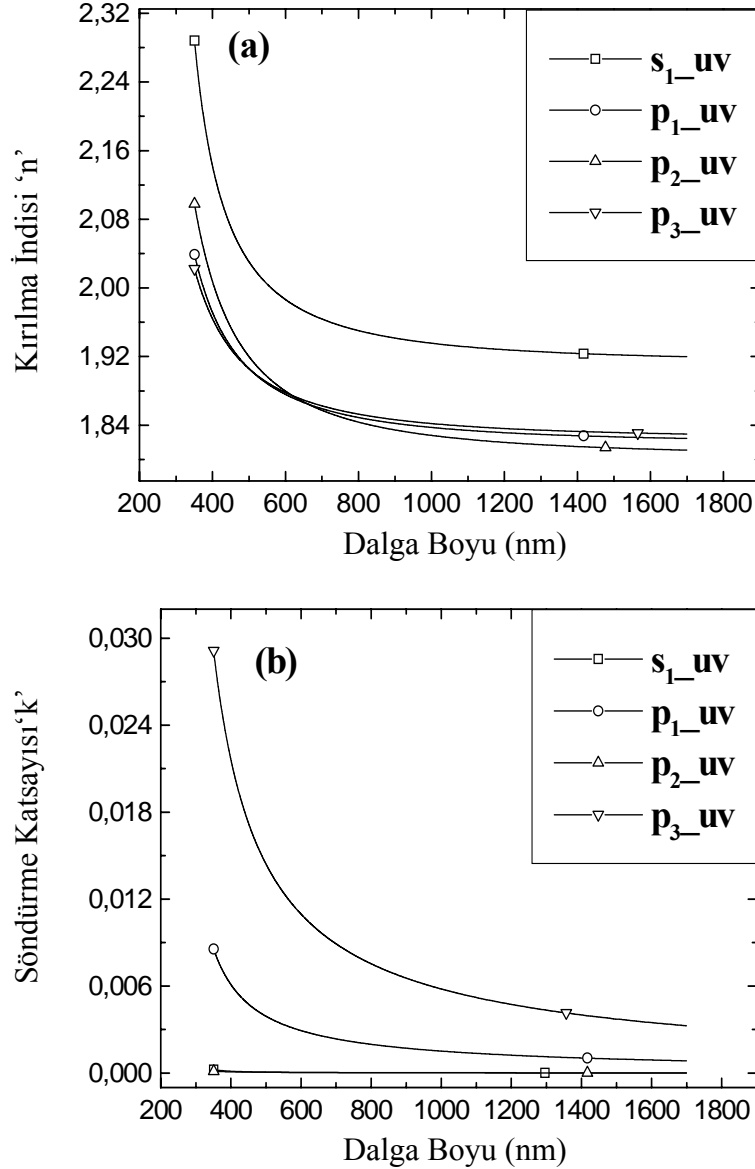
$p_3$  ve  $p_4$  filmlerin SEM fotoğraflarında gözüken yapısal özelliklerindeki farklılık, AFM fotoğraflarında da kendini göstermektedir.

#### Filmlerin optik özellikleri

Şekil 7'de  $s_1_{uv}$ ,  $p_1_{uv}$ ,  $p_2_{uv}$  ve  $p_3_{uv}$  filmlerinin optik özellikleri ellipsometre ile ölçülmüştür.

Şekil 7 (a) ve 7 (b) ellipsometre kullanılarak ölçülmüş kırma indisleri ve söndürme katsayılarını vermektedir.  $p_4$  filmler saydam bir yapıya sahip olmadıkları için ellipsometre kullanılarak bu filmlerin optik özellikleri hesaplanamamıştır. Ellipsometre sonuçlarına göre uv aydınlatma işlemi uygulanmış bütün





Şekil 7.  $s_1_{uv}$ ,  $p_1_{uv}$ ,  $p_2_{uv}$ ,  $p_3_{uv}$  filmlerin ellipsometre kullanılarak ölçülmüş (a) kırılma indisi (b) söndürme katsayısı değerleri

gözenekli tungsten oksit filmlerin kırılma indisi değerleri, uv işlem uygulanmış standart tungsten oksit filmlerin kırılma indisi değerlerine göre küçüktür ve yaklaşık olarak bütün gözenekli filmlerin kırılma indisi değerleri birbirine yakın olup dalgaboyuna karşı aynı davranışı sergilemişlerdir. Filmlerin optik özelliklerindeki bu davranış da yüzey morfolojilerini desteklemektedir. Kırılma indisindeki bu azalma yapının gözenekli olduğunu gösteren başka bir delildir. Şekil 7 (a)'da, görüldüğü gibi 550 nm dalgaboyu değerinde  $s_1$  filmleri için  $n=2.00$  iken diğer bütün gözenekli tungsten oksit filmlerin

kırılma indisi değerleri çok az miktarda değişmekle beraber aynı kalmıştır.  $p_1$ -  $p_3$  filmleri için 550 nm de kırılma indisi yaklaşık 1.88 olarak ölçülmüştür. 633 nm dalgaboyu değerinde ise  $s_1$  filmlerinin kırılma indisi değeri 1.97 olarak ölçülmüşken,  $p_1$  ve  $p_3$  için  $n=1.86$  değerindedir. Bilindiği gibi gözenekli yapı filmlerin kırılma indisi değerini azaltmaktadır (Fujino v. diğ., 1987; Green ve Hussain, 1991). Gözenekli tungsten oksit filmler hazırlayarak kırılma indisi değerini kontrol etmek mümkündür. Farklı miktarlarda "surfactant" eklenerek daha fazla gözenekli yapıya sahip filmler hazırlanarak daha

düşük  $n$  değerine sahip filmler elde edilebilir. Şekil 7 (b)'de dalgaboyuna karşı filmlerin söndürme katsayısı değerleri verilmiştir.  $s_1$  ve  $p_2$  filmler geçirgen oldukları için söndürme katsayısı ( $k$ ) değerleri sıfıra yakındır. 550 nm dalgaboyunda  $s_1$  ve  $p_2$  filmleri için  $k=8.84 \times 10^{-5}$  olarak bulunmuştur. 550 nm dalgaboyunda  $p_1$  filmleri için,  $k=3.36 \times 10^{-3}$  ve  $p_3$  filmleri için  $k=1.25 \times 10^{-2}$  olarak bulunmuştur. 633 nm dalgaboyunda ise  $s_1$  ve  $p_2$  için  $k=4.11 \times 10^{-5}$ ,  $p_1$  için  $k=2.70 \times 10^{-3}$  ve  $p_3$  için  $k=1.00 \times 10^{-2}$  olarak bulunmuştur.

### Filmlerin elektrokimyasal özellikleri

Bu kısımda gözenekli ve standart sol-gel kaplı tungsten oksit filmlerin elektrokimyasal özelliklerinden bahsedilmiştir. Şekil 8'de UV işleme tabi tutulmuş  $s_1$  ve  $p_1$  örneklerinin çevrimli voltametre sonuçları verilmiştir.  $p_1$  örneklerinde kinetik performansın düzeldiği, 3.8 V'da tungsten oksit filmlerinden  $Li^+$  iyonlarının tamamen uzaklaştığı ve aynı zamanda CV eğrilerinde 2.67 V'da çok belirgin bir anodik pik görülmektedir.

Şekil 9'da 300°C'de ısı işleme tabi tutulmuş  $s_{1\_300}$ ,  $p_{1\_300}$ ,  $p_{2\_300}$ ,  $p_{3\_300}$  filmlerin 10mV/s tarama hızında alınmış çevrimli voltametre (CV) sonuçları verilmiştir. Bütün gözenekli tungsten oksit filmlerin CV eğrilerindeki

yük miktarı ve akım değeri daha büyüktür.  $p_1$  ve  $p_3$  filmleri aynı CV davranışı göstermişlerdir.

Elektrokromik malzemeler için önemli bir parametre  $cm^2C^{-1}$  şeklinde gösterilen renklenme etkinliğidir (CE). CE'yi hesaplayabilmek için birim alanın fonksiyonu olarak giren/çıkan yük miktarı ve optik yoğunluktaki ( $\delta OD$ ) değişiklik bilinmelidir.

Optik yoğunluk;

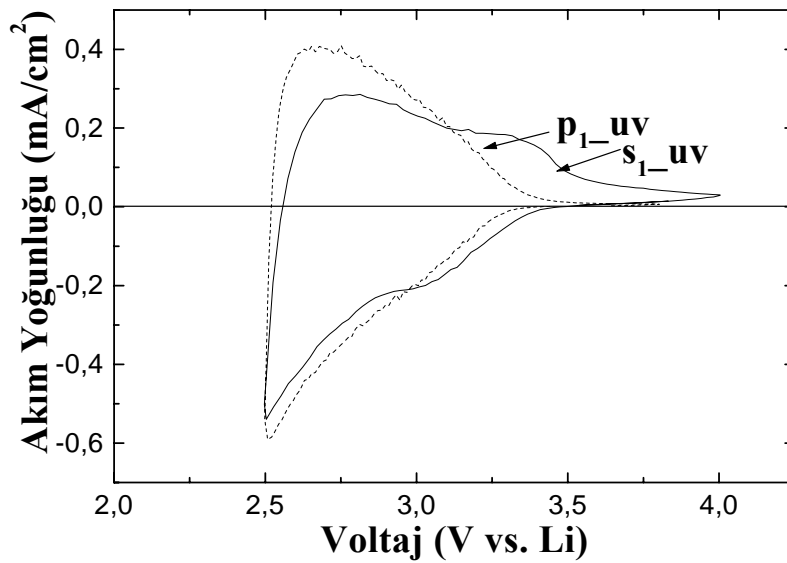
$$\delta OD(\lambda) = \log(T_o(\lambda)/T_c(\lambda)) \quad (1)$$

olarak tanımlanmıştır. Burada  $T_o(\lambda)$  ve  $T_c(\lambda)$  saydam ve renkli filmlerin geçirgenliğidir.

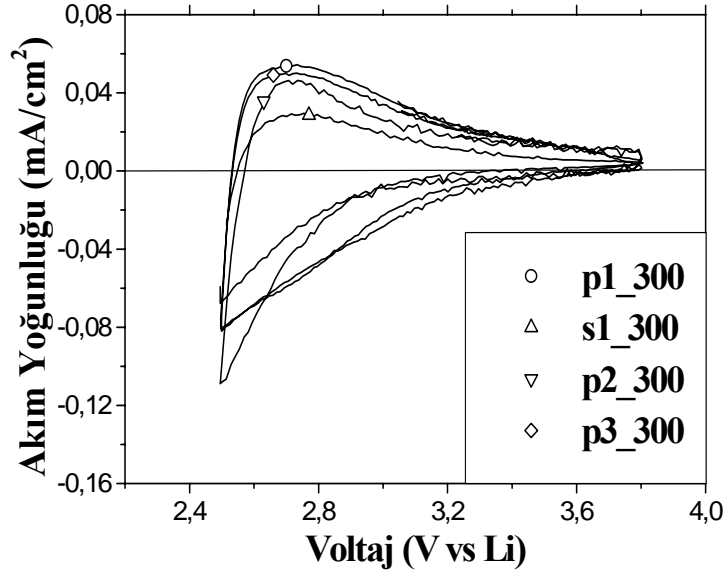
Optik yoğunluktaki değişiklik birim alan başına iletilen yük,  $Q$  ile ilgilidir. İki değerden, renklenme etkinliği denklem 2'den hesaplanabilir.

$$CE(\lambda) = \delta OD(\lambda)/Q \quad (2)$$

Tablo 2'de 650 nm dalgaboyunda filmlerin renklenme etkinliği (CE) değerleri verilmiştir. UV aydınlatma işlemi uygulanan filmlerde tersinirlik ve renklenme etkinliği ısı işlem uygulanan filmlere göre daha iyidir. Isıl işlem uygulanmış filmlerde bir miktar kalıcı renklenme



Şekil 8.  $s_{1\_uv}$ ,  $p_{1\_uv}$  filmlerinin 10mV/s tarama hızında alınmış CV eğrileri



Şekil 9. s<sub>1\_300</sub>, p<sub>1\_300</sub>, p<sub>2\_300</sub>, p<sub>3\_300</sub> filmlerinin 10mV/s tarama hızında alınmış CV eğrileri

(residual coloration) gözlenmiştir. Literatürdeki renklenme etkinliği değerleri ile kıyaslandığında uv işlem uygulanmış filmlerin CE değerleri oldukça yüksektir (Bohnke v. diğ., 1982; Vroon ve Spee, 1997).

Tablo 2. 650 nm dalgaboyunda tungsten oksit filmlerin renklenme etkinliği

Malzeme	Renklenme Etkinliği (C <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> )
s <sub>1</sub>	64.25
s <sub>1_300</sub>	58.59
s <sub>1_uv</sub>	70.07
p <sub>1_300</sub>	49.42
p <sub>1_uv</sub>	60.73
p <sub>2_300</sub>	16.33
p <sub>2_uv</sub>	27.71
p <sub>3_300</sub>	26.76
p <sub>3_uv</sub>	38.07
p <sub>4_uv</sub>	50.61

### Sonuçlar

Sol-gel yöntemi ile “template” olarak inorganik “surfactant” kullanarak gözenekli filmler hazırlanmıştır. Filmlerin gözenek boyutları yaklaşık 6-10 nm civarındadır. Bu gözenekli filmler geniş yüzey alanları sayesinde elektrokromik tabaka olarak kullanıldıklarında oldukça yüksek performans göstermişlerdir. Gözenekli yapı filmlerin kinetik özelliklerinde iyileşmeye sebep olmuştur. Filmlerin optik özellikleri, yapıyı gözenekli hale getirerek kontrol edilebilir ve bu da kırma indisi değerlerinde gözenekli yapıya bağlı olarak azalmaya sebep olabilir. Isıl işlemin neden olduğu yapısal değişimleri önlemek için ve polimeri uzaklaştırmak için UV aydınlatma yöntemi geliştirilmiştir. UV aydınlatma işlemi, organik bileşikler oksite ederken oda sıcaklığında ozon üretmektedir. Elektrokromik ve optik karakterizasyonlar, UV aydınlatma işlemi uygulanmış tungsten oksit filmlerin renklenme etkinliğinin belirgin şekilde arttığını göstermektedir. Farklı “non-ionic surfactant”lar kullanılarak hazırlanan gözenekli tungsten oksit filmler farklı yüzey özellikleri sergilemişlerdir. “Surfactant” filmlerin mikro-yapılarında büyük değişime neden olmuştur.

## Semboller

- $\lambda$  :Dalgaboyu (nm)  
 $n$  :Kırma indisi  
 $k$  :Söndürme katsayısı  
 $\delta OD$  :Optik yoğunluk

## Kaynaklar

- Antonelli, D. M., Ying, J. Y., (1996). Synthesis and characterization of hexagonally packed mesoporous tantalum oxide molecular sieves, *Chem. Mater.*, **8**, 874.
- Bohnke, O., Bohnke, C., Robert, G. and Carquille, B., (1982). Electrochromism in WO<sub>3</sub> thin-films .1. LiClO<sub>4</sub>-propylene carbonate water-electrolytes, *Solid State Ionics*, **6**, 121-128.
- Cheng, W., Baudrin, E., Dunn, B., Zink, J. I., (2001). Synthesis and electrochromic properties of mesoporous tungsten oxide, *J. Mater. Chem.*, **11**, 92.
- Fujino, K., Tada, H., Kawahara, H., (1987) *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum Engr.*, **823**, 124-129.
- Green, M., Hussain, Z., (1991). Optical-properties of dilute hydrogen tungsten bronze thin-films, *J. Appl. Phys.*, **69**, 7788-7796.
- Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J. J., Vartuli, C., and Beck, J. S., (1992). Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*, **359**, 710.
- Liu, P., Liu, J., Sayari, A., (1997). Preparation of porous hafnium oxide in the presence of a cationic surfactant, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 577.
- Ozkan, E., Lee, S., Liu, P., Tracy, C. E., Tepehan, F. Z., Pitts, J. P., and Deb, S. K., (2001) *Proceedings in SPIE's Annual Meeting in San Diego*, 4458-22.
- Ozkan, E., Lee, S., Liu, P., Tracy, C. E., Tepehan, F. Z., Pitts, J. P., and Deb, S. K., (2002). Electrochromic and optical properties of mesoporous tungsten oxide films, *Solid State Ionics*, **149**, 139–146.
- Prakash, S. S., Brinker, C. J., Hurd, A. J., (1995). *J. Non-Cryst. Solids* **189**, 66.
- Vroon, Z. A. E. P., Spee, C.I.M.A., (1997). Sol-gel coatings on large area glass sheets for electrochromic devices, *J. Non-Crystalline Solids* **218**, 189-195.
- Yang, P. D., Zhao, D. Y., Margolese, D. I., Chmelka, B. F. and Stucky, G. D., (1998). Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks, *Nature*, **396** (6707), 152.
- Yang, P. D., Zhao, D. Y., Margolese, D. I., Chmelka, B. F. and Stucky, G. D., (1999). Block copolymer templating syntheses of mesoporous metal oxides with large ordering lengths and semicrystalline framework, *Chem. Mater.*, **11**(10) 2813.
- Yusuf, M. M., Imai, H., Hirashima, H., (2001). Preparation of mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films by surfactant templating, *J. Non-Cryst. Solids*, **285**, 90.