



**ELEKTROKROMİK CAM
UYGULAMALARINA YÖNELİK ÇEŞİTLİ
İLETKEN POLİMER VE METAL OKSİT
İNCE FİMLERİN ÜRETİLMESİ VE
PERFORMANS TESTLERİNİN
GERÇEKLEŞTİRİLMESİ**

Yunus Emre FIRAT



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTROKROMİK CAM UYGULAMALARINA YÖNELİK ÇEŞİTLİ
İLETKEN POLİMER VE METAL OKSİT İNCE FİLMLEİN ÜRETİLMESİ
VE PERFORMANS TESTLERİNİN GERÇEKLEŞTİRİLMESİ**

Yunus Emre FIRAT

Prof. Dr. AHMET PEKSÖZ
(Danışman)

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

BURSA-2019

TEZ ONAYI

Yunus Emre FIRAT tarafından hazırlanan "Elektrokromik Cam Uygulamalarına Yönelik Çeşitli İletken Polimer ve Metal Oksit İnce Filmlerin Üretilmesi ve Performans Testlerinin Gerçekleştirilmesi" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ

Başkan : Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ
B.U.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi,
Fizik Anabilim Dalı

İmza

Üye : Prof. S. Kemal AKAY
B.U.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi,
Fizik Anabilim Dalı

İmza

Üye : Prof. Dr. Ali KARA
B.U.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı

İmza

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Yalçın KALKAN
Muş Alparslan Üniversitesi VARTO MYO
Optisyenlik Programı

İmza

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Emrah SARICA
Bursa Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa
Bilimleri Fakültesi, Fizik Anabilim Dalı

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Ali BAYRAM
Enstitü Müdürü

22.12.2019

B.U.Ü. 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.

08/03/2019

İmza

Yunus Emre FIRAT

ÖZET

Doktora Tezi

ELEKTROKROMİK CAM UYGULAMASINA YÖNELİK ÇEŞİTLİ İLETKEN POLİMER VE METAL OKSİT İNCE FİMLERİN ÜRETİLMESİ VE PERFORMANS TESTLERİNİN GERÇEKLEŞTİRİLMESİ

Yunus Emre FIRAT

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ

Bu çalışmada, nano gözenekli Bakır (Cu) katkılı Nikel Oksit (NiO) ve nano lifli Lityum Perklorat (LiClO_4) katkılı Polianilin (PAni) ince filmlerinin ITO kaplı cam alttaşlar üzerine elektrokimyasal sentezine kapsamlı bir genel bakış sunulmaktadır. LiClO_4 inorganik tuzu katkılı olan ve katkısız olan Polianilin (PAni) iletken polimer ince filmleri ITO yüzeyine elektrokimyasal kaplama yöntemiyle üretilmiştir. Üretilen filmlerin elektrokromik kararlılık testi, elektrokimyasal davranışı, renklendirme performansı, optik özellikleri ve yüzey oluşumları detaylı olarak incelenmiştir. Üretilen filmlerin iyi bir kararlılığa sahip olduğu görülmüştür. Elektrokimyasal analizler, LiClO_4 katkılı PAni filminin iletkenliğinin katkısız PAni'ninkinden daha yüksek olduğunu göstermiştir. Elektrolitlerin içeriğine bağlı olarak, yükseltgenme/indirgenme pikleri ve potansiyelleri önemli ölçüde farklılık göstermiştir. SEM çalışmalarında, her iki filmin yüzeyinin tamamen nano liflerden oluştuğu gözlenmiştir. Kaplama çözeltisine LiClO_4 eklenmesiyle nano liflerin çapları önemli ölçüde azalmıştır. LiClO_4 tuzu içeren PAni filmi dört farklı renk sergilerken, katkısız PAni filmi üç farklı renk gösterdiği gözlemlenmiştir. LiClO_4 katkılı PAni malzemesinin yüzeyinden elde edilen EDX sonuçları, PAni ve LiClO_4 ikili yapı ince filmini oluşturmak için başarılı bir şekilde bağlandığını göstermiştir. Üretilen ince filmlerinin kristal fazının ve morfolojilerinin belirlenmesi için X-ışını kırınım analizi ve taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Kaplanan filmlerin elektrokromik davranışları, döngüsel voltammetri, kronokolometri, tekrarlanan kronoamperometri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri ile test edilmiştir. Koyu kahverenginden saydamlığa doğru renk değişimi, -0,2 ile +1,0 V arasındaki ardışık potansiyel altında tersinir olarak iyi görünmektedir. Bakır atomları NiO örgüsüne katıldıktan sonra optik modülasyonda (550 nm'de %57,1), renklenme verimliliğinde ($13,78 \text{ cm}^2/\text{C}$) ve tepki süresinde ($t_s=2,26 \text{ s}$ ve $t_r=1,77 \text{ s}$) gözle görülür şekilde katkısız NiO ince filmlerine nazaran artışlar gözlenmiştir. Mott-Schottky grafiğinin negatif eğiminden filmlerin p-tipi iletkenlik gösterildiği bulunmuştur ve alıcı yoğunluğu NiO için $4,44 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ve Cu:NiO için $5,41 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ olarak hesaplanmıştır. NiO ve Cu:NiO yarıiletken/elektrolit sisteminin Nyquist verileri kullanılarak eşdeğer bir devre tanımlanmıştır. Elde edilen sonuçların, enerji tasarrufu sağlayan akıllı pencerelere katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Elektrodepozisyon, NiO, PAni, Elektrokromik cam

2019, x + 82 sayfa

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

FABRICATION OF SEVERAL CONDUCTING POLYMER AND METAL OXIDE THIN FILMS, AND PERFORMING THE PERFORMANCE TESTS FOR ELECTROCHROMIC APPLICATIONS

Yunus Emre FIRAT

Bursa Uludag University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet PEKSOZ

This study presents a comprehensive overview of the electrochemical synthesis of nanoporous Cu-doped nickel oxide and nanofiber LiClO₄ doped PANi thin films on ITO-coated glass substrate. Polyaniline conductive polymer thin films without or with LiClO₄ inorganic salt were coated by electrochemical deposition method on ITO surfaces. Electrochromic stability test, electrochemical behavior, coloring performance, optical properties and surface formations of the produced films were studied in detail. The deposited films were found to have a good stability. Electrochemical analyses show that the conductivity of LiClO₄ doped PANI film is higher than that of the PANI. Oxidation and reduction peaks, and potentials differ significantly depending on the content of the electrolytes. SEM studies demonstrate that the surface of each film consists of completely nanofibers. Addition of LiClO₄ to the deposition electrolyte decreases substantially the diameter of these nanofibers. PANI film with LiClO₄ exhibits four colors, while pure PANI film has three different colors. The EDX results obtained from the surface of LiClO₄ doped PANI material indicate that PANI and LiClO₄ are successfully linked to form PANI/LiClO₄ binary thin film. X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy are used to determine the crystal phase and morphology of the NiO and Cu:NiO thin films. The electrochromic behavior of the deposited films is tested by means of cyclic voltammetry, chronocoulometry, repeating chronoamperometry, and electrochemical impedance spectroscopy measurements. The color change from dark brown to transparent appears reversibly well suitable under sequential potential from -0.2 to +1.0 V. After the Cu atoms incorporate into the host NiO matrix, noticeably enhancements are observed in optical modulation (57.1 % at 550 nm), coloration efficiency (13.78 cm²/C) and response time (t_b=2.26 s and t_c=1.77 s) compared to its as-prepared NiO films. The negative slope of the Mott-Schottky plot shows the films have p-type conductivity, and acceptor density is found as 4.44·10¹⁹ cm⁻³ and 5.41·10¹⁹ cm⁻³ for the NiO and Cu:NiO films, respectively. An equivalent electronic circuit is fitted using the measured Nyquist data of the NiO or Cu:NiO semiconductor/electrolyte system. Therefore, the results in this study make a major contribution to the research on energy-saving smart windows by demonstrating analyses in detail.

Keywords: Electrodeposition, NiO, PANi, Electrochromic glass
2019, x + 82 pages

TEŐEKKÖR

Tez çalıőmam sırasında bilimsel tecrübeleri ile bana yol gösteren, eğitimim süresince yardımlarını esirgemeyen, tez danışmanım ve hocam Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ'e teşekkür ederim. Tez çalıőmalarım için, Fen-Edebiyat Fakóltesi, Fizik Bölümü'ne 2015/63 Nolu "Fotovoltaik Kadmiyum Tellür İnce Filmlerinin Üretilmesi" konulu araştırma projesi ile destek veren Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim. Güneş pili araştırma grubu arkadaşlarım Hasan YILDIRIM ve Seyit Rıza TOKGÖZ'e teőekkürlerimi sunarım.

Maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme özellikle sabırla beni destekleyen sevgili annem őefika FIRAT'a sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Yunus Emre FIRAT
08/03/2019

İÇİNDEKİLER

| | Sayfa |
|--|-------|
| ÖZET..... | i |
| ABSTRACT..... | ii |
| TEŞEKKÜR..... | iii |
| İÇİNDEKİLER..... | iv |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ..... | vi |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | viii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ..... | x |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 1.1. Elektrokromizm..... | 2 |
| 1.2. Elektrokromik Camın Yapısı..... | 5 |
| 1.3. Elektrokromik Cihazın Bileşenleri | 6 |
| 1.3.1. İletken Tabaka..... | 6 |
| 1.3.2. Elektrokromik Tabaka..... | 7 |
| 1.3.3. İyon İletken Tabaka..... | 7 |
| 1.3.4. İyon Depolayıcı Tabaka..... | 8 |
| 1.4. Elektrokromik Performans Parametreleri | 8 |
| 1.4.1. Optik Modülasyon | 8 |
| 1.4.2. Renklenme Verimliliği (η) | 9 |
| 1.4.3. Döngü Sayısı (Ömür)..... | 9 |
| 1.4.4. Tepki Süresi..... | 10 |
| 1.4.5. İyon Depolama Etkinliği..... | 10 |
| 2. TEORİK BİLGİLER | 11 |
| 2.1. Enerji Bandı | 11 |
| 2.2. Enerji Durum Yoğunlukları..... | 12 |
| 2.3. Yarıiletkenler | 14 |
| 2.3.1. Saf (katkısız) Yarıiletkenler | 14 |
| 2.3.2. Katkılı Yarıiletkenler | 16 |
| 2.4. Metal Oksitler | 18 |
| 2.4.1. Nikel Oksit..... | 19 |
| 2.5. İletken Polimerler | 20 |
| 2.5.1. Polimerlerde İletkenlik Mekanizması | 21 |
| 2.5.2. İletken Polimerlerde Bant Yapısı ve Elektrokromizm..... | 22 |
| 2.5.3. İletken Polimerlerin Sentezi | 24 |
| 2.5.4. İletken Polimerlerin Kimyasal Üretimi..... | 25 |
| 2.5.5. İletken Polimerlerin Elektrokimyasal Üretimi..... | 25 |
| 2.5.6. Polianilin (PAni)..... | 27 |
| 2.5.7. İletken Polimerlerin Katkılanması..... | 28 |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM..... | 30 |
| 3.1. Elektroliz..... | 30 |
| 3.2. Elektrodepozisyon Hücre Bileşenleri..... | 30 |
| 3.2.1. Elektrokimyasal Hücreler | 30 |
| 3.2.2. Destek Elektrolit | 30 |

| | |
|---|----|
| 3.2.3. Çalışma Elektrotu | 31 |
| 3.2.4. Referans Elektrotu | 31 |
| 3.2.5. Karşıt Elektrot | 31 |
| 3.3. Elektropolimerizasyon | 32 |
| 3.3.1. Anilin (Ani) Elektropolimerizasyonu | 35 |
| 3.4. Karakterizasyon Yöntemleri ve Teknikleri | 36 |
| 3.4.1. Döngüsel Voltametri (CV) | 37 |
| 3.4.2. Kronoamperometri (CA) | 40 |
| 3.4.3. Kronokolometri (CC) | 41 |
| 3.4.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) | 41 |
| 3.4.5. Mott-Schottky | 45 |
| 3.5. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler | 50 |
| 3.5.1. Malzemeler | 50 |
| 3.5.2. Cihazlar | 50 |
| 4. BULGULAR ve TARTIŞMA | 52 |
| 4.1. LiClO ₄ Katkılı Polianilin (PAni) İnce Filmi | 52 |
| 4.1.1. PAni Üretimi | 52 |
| 4.1.2. Elektrokromik Özellikleri | 54 |
| 4.1.3. Optik Ölçümler | 56 |
| 4.1.4. SEM ve EDX Analizleri | 58 |
| 4.2. Bakır (Cu) Katkılı Nikel Oksit (NiO) İnce Filmleri | 60 |
| 4.2.1. Cu:NiO İnce Film Üretimi | 60 |
| 4.2.2. Yapısal Özellikler | 61 |
| 4.2.3. Yüzey Özellikleri | 62 |
| 4.2.4. Döngüsel Voltametri Analizi | 64 |
| 4.2.5. Kronoamperometri Analizi | 66 |
| 4.2.6. Kronokolometri Analizi | 67 |
| 4.2.7. Optik Özellikler | 68 |
| 4.2.8. Mott-Schottky Analizi ve Enerji Seviyelerinin Belirlenmesi | 71 |
| 4.2.9. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Analizi | 75 |
| 5. SONUÇ | 77 |
| KAYNAKLAR | 79 |
| ÖZGEÇMİŞ | 82 |

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

| Simgeler | Açıklama |
|----------|---|
| A | : Soğurma |
| α | : Lineer soğurma katsayısı |
| Å | : Angström |
| eV | : Elektron volt |
| E | : Enerji |
| E_g | : Yasak enerji aralığı |
| E_F | : Fermi enerjisi |
| F | : Farad |
| Hg | : Civa |
| h | : Planck sabiti |
| I | : Akım |
| C | : Kapasitans |
| C | : Coulomb |
| C | : Karbon |
| Cl | : Klor |
| N | : Azot |
| W | : Tungsten |
| k | : Boltzmann sabiti |
| K | : Potasyum |
| K | : Kelvin |
| M | : Molar |
| m_e^* | : Elektron etkin kütlesi |
| m_h^* | : Boşluk etkin kütlesi |
| nm | : Nanometre |
| cm | : Santimetre |
| mA | : Mili amper |
| n | : Elektron yoğunluğu |
| n_i | : saf taşıyıcı konsantrasyonu |
| Na | : Sodyum |
| Nb | : Niobyum |
| N_C | : İletkenlik bandındaki etkin durum yoğunluğu |
| N_V | : Değerlik bandındaki etkin durum yoğunluğu |
| O | : Oksijen |
| p | : Boşluk yoğunluğu |
| R | : Direnç |
| Z | : Empedans |
| T | : Geçirgenlik |
| T_s | : Şeffaf durumdaki yüzdellik geçirgenlik |
| T_r | : Renklenme durumdaki yüzdellik geçirgenlik |
| Ti | : Titanyum |
| V | : Voltaj |
| η | : Renklenme verimliliği |
| q | : Elektrik yükü |
| Q_ϕ | : Çıkan iyon miktarı |

| | |
|--------------|-------------------------|
| Q_g | : Giren iyon miktarı |
| Φ | : Faz açısı |
| λ | : Dalgaboyu |
| ΔT | : Optik modülasyon |
| ϵ | : Dielektrik sabiti |
| ϵ_0 | : boşluğun geçirgenliği |
| Ω | : Ohm |
| σ | : İletkenlik |
| θ | : Bragg açısı |
| 2θ | : Kırınım açısı |
| % | : Yüzde |
| ν | : Frekans |
| ω | : Açısal frekans |

Kısaltmalar Açıklama

| | |
|-------------------------------|---|
| SEM | : Scanning Electron Microscope |
| EDX | : Energy dispersive X-ray spectroscopy |
| XRD | : X-ray diffraction |
| UV | : Ultraviyole |
| VIS | : Visible (görünür) |
| XRD | : X- Ray diffraction |
| RV | : Renklenme verimliliği |
| WO ₃ | : Tungsten üç Oksit |
| IrO ₂ | : İridyum dioksit |
| CV | : Döngüsel Voltametri |
| EIS | : Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi |
| PPy | : Polipirol |
| Li | : Lityum |
| NH ₄ | : Amonyum |
| V ₂ O ₅ | : Vanadyum Oksit |
| NiO | : Nikel Oksit |
| MoO ₃ | : Molipten Oksit |
| FTO | : Flor katkılı İndiyum Oksit |
| ITO | : Kalay katkılı İndiyum Oksit |
| PESA | : Polipolietilen sülfonik asit |
| PAni | : Polianilin |
| PAMPSA | : Poli(2-akrilamido 2-metil propan sülfonik asit) |
| PVS | : Polivinil sülfonik asit |
| SCE | : Doymuş kalomel elektrot |
| FeCl ₃ | : Demir klorür |
| ISE | : İyon depolama etkinliği |
| fcc | : Yüzey merkezli kübik |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | Sayfa |
|---|-------|
| Şekil 1.1. Akıllı cam yapısı | 2 |
| Şekil 1.2. Elektrokromik cihazın yapısı | 5 |
| Şekil 2.1. (a) metal, (b) yalıtkan ve (c) yarıiletken için enerji bant aralıklarının şematik gösterimi | 11 |
| Şekil 2.2. Enerji seviyelerinin gerçek uzayda gösterimi | 12 |
| Şekil 2.3. (a) iletkenlik bandının altı ve değerlik bandının üstüne yakın yerlerdeki durum yoğunlukları (b) Fermi-Dirac fonksiyonu (c) iletim ve değerlik bantlardaki boşluk ve elektron yoğunlukları | 13 |
| Şekil 2.4. Saf yarı iletkenlerdeki fermi seviyesi | 16 |
| Şekil 2.5. Silisyum içerisindeki saf taşıyıcı konsantrasyonun (n_i) sıcaklığa bağlı değişimi | 16 |
| Şekil 2.6. Arsenik atomunun silisyum yapısı içerisinde katkılanması | 17 |
| Şekil 2.7. Bor atomunun silisyum yapısı içerisinde katkılanması | 18 |
| Şekil 2.8. Kristal durumdaki NiO yapısı | 19 |
| Şekil 2.9. Bazı iletken polimerlerin yapısı | 21 |
| Şekil 2.10. Karbonun sp^2 hibritleşmesi ve poliasetilen yapısı | 22 |
| Şekil 2.11. Thiophene trimerin kimyasal yapısındaki (a) nötral (b) polaron ve (c) bipolaron izinli geçişleri | 24 |
| Şekil 2.12. $FeCl_3$ kullanılarak elde edilmiş kimyasal polimerizasyon örneği | 25 |
| Şekil 2.13. Thiophene için elektropolimerizasyon mekanizması | 27 |
| Şekil 2.14. Polianilin için dört ana oksidasyon basamağı | 28 |
| Şekil 3.1. Üç elektrotlu sistemin elektronik yapısı | 32 |
| Şekil 3.2. Elektroaktif iletken polimerin elektropolimerizasyon süreçleri | 33 |
| Şekil 3.3. Elektropolimerizasyon esnasında elde edilen dönüşümlü voltametri. (Oklar döngü sayısı ile akım artışını göstermektedir) | 34 |
| Şekil 3.4. Anilin (Ani) Elektropolimerizasyonu | 36 |
| Şekil 3.5. Bir CV grafiğindeki anodik/katodik yük miktarı gösterimi | 37 |
| Şekil 3.6. Geleneksel üç elektrotlu hücre | 38 |
| Şekil 3.7. Bir döngüsel voltametrideki zamana bağlı potansiyelin değişimi | 38 |
| Şekil 3.8. Tersinebilir redoks işlemi için bir döngüsel voltametri | 39 |
| Şekil 3.9. Tersinebilirliklerine göre döngüsel voltametri çeşitleri | 39 |
| Şekil 3.10. Bir malzemeye belli zaman aralıklarında uygulanan sabit gerilimin akım-zaman grafiği | 40 |
| Şekil 3.11. AC gerilim ile oluşturulan alternatif akım dalga şekilleri | 42 |
| Şekil 3.12. Empedansın sanal ve gerçek ekseninin grafik gösterimi | 43 |
| Şekil 3.13. EIS analizinden elde edilen nyquist diyagramı | 44 |
| Şekil 3.14. Yarı iletken/elektrolit arayüzeyi için eşdeğer devre | 46 |
| Şekil 3.15. Yarı iletken-çözelti ara yüzeyindeki potansiyel değişimi | 47 |

| | |
|---|----|
| Şekil 3.16. Yarı iletken ve elektrolit arasında ara yüzeyde bant bükülmeleri (a)-(c) n-tipi yarı iletken (a) zenginleştirilmiş tabaka (b) tükenim tabakası (c) ters tabaka (d)-(f) p-tipi yarı iletken (d) zenginleştirilmiş tabaka (e) tükenim tabakası (f) ters tabaka..... | 48 |
| Şekil 3.17. GaP elektrodu için mott-schottky grafiği | 49 |
| Şekil 3.18. Elektrodepozisyon sisteminin şematik gösterimi | 51 |
| Şekil 4.1. Saf PANi için döngüsel voltametri | 52 |
| Şekil 4.2. LiClO ₄ katkılı PANi için döngüsel voltametri..... | 53 |
| Şekil 4.3. Elektrolit I ve II için ITO cam üzerine kaplanan PANi ince filmin potansiyostatik akım-zaman grafiği..... | 54 |
| Şekil 4.4. LiClO ₄ katkılı ve katkısız PANi'nin 0,1 M H ₂ SO ₄ sulu çözeltisi içerisindeki elektrokromik davranışı. | 55 |
| Şekil 4.5. Katkısız PANi ince filmler için a) +0,54 V, b) +0,88 V ve c) -0,6 V potansiyel değerlerindeki renk durumları | 56 |
| Şekil 4.6. LiClO ₄ katkılı PANi ince filmler için a)-0,60 V, b)+0,40 V, c)+0,60 V ve d) +0,85 V potansiyel değerlerindeki renk durumları..... | 56 |
| Şekil 4.7. Katkısız PANi ince filmlerin a) soğurma ve b) geçirgenlik spektrumları | 57 |
| Şekil 4.8. Katkılı PANi ince filmlerin a) soğurma ve b) geçirgenlik spektrumları | 57 |
| Şekil 4.9. a) katkısız ve b) LiClO ₄ katkılı PANi ince filmlerin SEM görüntüleri (resimler 15000 büyütülmüş alınıştır)..... | 59 |
| Şekil 4.10. LiClO ₄ katkılı ve katkısız PANi ince filmlerin EDX spektrumu..... | 60 |
| Şekil 4.11. NiO ve Cu:NiO ince filmlerin X-ray kırınım grafikleri | 62 |
| Şekil 4.12. ITO kaplı cam alttaş üzerine büyütülmüş (a,b) Katkısız ve (c,d) Cu katkılı NiO ince film için FE-SEM ve kesit görüntüleri..... | 63 |
| Şekil 4.13. Cu katkılı NiO ince filmi için Cu, Ni, O ve Si elementlerinin EDX harita resimleri | 64 |
| Şekil 4.14. Tasarlanan elektrokromik cihazın şematik gösterimi | 65 |
| Şekil 4.15. 100 döngüde a) NiO ve b) Cu:NiO için 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde 50 mVs ⁻¹ tarama hızında alınmış döngüsel voltametriler..... | 65 |
| Şekil 4.16. Cu katkılı ve katkısız NiO ince filmler için 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde, -0,2 V ve +1,0 V potansiyelleri ile 20 saniye aralıklarındaki kronoamperometri eğrileri..... | 67 |
| Şekil 4.17. NiO ve Cu:NiO ince filmleri için 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde kronokolometri grafikleri | 68 |
| Şekil 4.18. NiO ve Cu:NiO ince filmlerinin +1,0 V renkli durumu ve -0,2 V şeffaf durumu için optik geçirgenlik spektrum dağılım grafiği (grafik içerisindeki dijital resimler Cu:NiO'ye aittir) | 70 |
| Şekil 4.19. 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde 100 Hz'de sabit frekansında NiO, Cu:NiO ve ITO alttaş için Mott-Schottky eğrileri..... | 71 |
| Şekil 4.20. Üretilen ince filmler için gelen foton enerjisine karşı $(\alpha h\nu)^2$ değişimi..... | 73 |
| Şekil 4.21. NiO ve Cu:NiO için enerji seviyelerinin diyagramları | 75 |
| Şekil 4.22. NiO ve Cu:NiO ince filmlerinin Nyquist eğrileri ve eşdeğer devre modeli . | 75 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

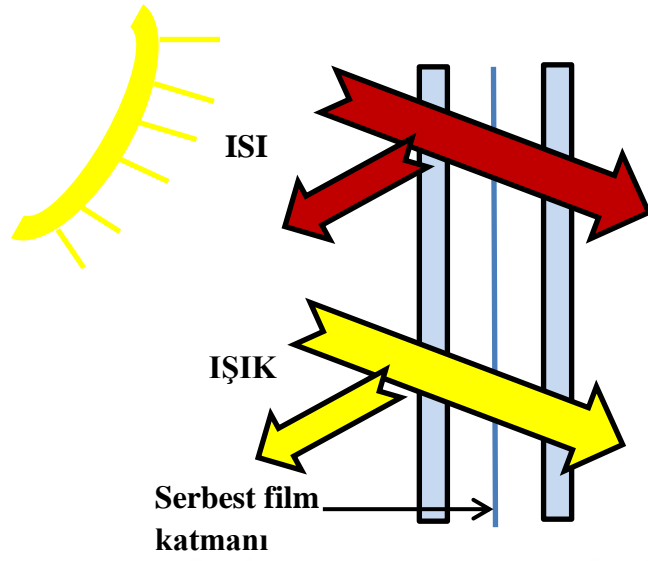
| | Sayfa |
|---|-------|
| Çizelge 1.1. Elektrokromik malzeme türlerinin sınıflandırılması..... | 5 |
| Çizelge 2.1. Çeşitli monomerlerin yükseltgenme potansiyelleri (Gurunathan ve ark. 1999) | 26 |
| Çizelge 3. 1. EIS analizinde kullanılan devre elemanları | 45 |
| Çizelge 4.1. Polianilin için oluşturulan elektrolitler | 52 |
| Çizelge 4.2. Üretilen PANi ince filmler için uygulanan potansiyellere bağlı geçişlerin dalgaboyu değerleri..... | 58 |
| Çizelge 4.3. Üretilen ince filmlerin EDX sonuçları..... | 60 |
| Çizelge 4.4. Cu katkılı ve katkısız NiO ince filmlerin element bileşimleri (% oranları verilmiştir). | 64 |
| Çizelge 4.5. CC,CA ve optik ölçümler sonucunda elde edilen parametreler..... | 70 |
| Çizelge 4.6. NiO ve Cu:NiO ince filmleri için Mott-Schottky parametreleri..... | 72 |
| Çizelge 4.7. NiO ve Cu:NiO ince filmlerinin EIS eşdeğer devrelerindeki fit edilmiş sonuçları..... | 76 |

1. GİRİŞ

Gelişmekte olan ülke ekonomilerinde aslan payına sahip olan enerji, her zaman öncelikli bir arayış haline gelmiştir. Bunun yanı sıra enerji temininin güvenliği ve verimliliği de ön plana çıkmaktadır. Fosil yakıtlarının sınırlı olmasıyla birlikte enerji tüketiminin hızla arttığı dünya genelinde, üretilen enerjinin etkin ve tasarruflu bir şekilde kullanılmasına dair birçok farkındalıklar yaratılmıştır. Bu sayede ülkeler konuyla ilgili çeşitli yasalar ve bilinçlendirme faaliyetleri uygulayarak tüketicileri etkilemiştir. Aynı şekilde teknoloji üretici firmalarda enerji tasarrufu konusunda yenilikçi fikirlerini ve yatırımlarını ortaya çıkarmıştır.

İnsanoğlunun temel yaşam alanlarından olan binalarda, toplam enerjinin %20-40'ı tüketilmektedir. Üretilen enerjinin çoğu ısıtma, soğutma ve aydınlatmada kullanıldığını düşünürsek, tasarruf ve verimlilik anlamında alınacak önlemler ciddi kazanç sağlayacaktır. Enerji konusunda dışa bağı olan ülkemiz için binalarda alınması gereken önlemler bu açıdan önem arz etmektedir. Özellikle sıcak bölgelerdeki binaların ısı kazancına, soğuk bölgelerdeki binaların ise ısı kaybına karşı önlemler alarak ciddi enerji tasarrufu sağlanabilir. Hatta yazın çok güneş alan bölgelerde soğutma için harcanan elektrik enerjisi, kış mevsimindeki ısıtma işlemine göre daha fazla maliyete sahiptir. Yaz aylarında ülkemizde elektrik enerji tüketiminin yüksek olmasının nedenlerinden biride bu durumdur. Dolayısıyla günümüzdeki yapıların dış cephe uygulamalarında yeni tür malzemelerin geliştirilmesi, araştırmacılar için büyük bir önem arz etmektedir.

Binalarda ısı kayıp ve kazançlarını sağlayan en önemli faktörler, dış cephe elemanlarının ısı ve ışık geçirgenlik katsayısıdır. Geçmiş yıllarda yapılan binalarda bu faktörlere bakılmaksızın, yapım maliyetleri gözetilerek genellikle enerji verimliliği düşük malzemeler kullanılmıştır. Farkındalıkların etkisiyle son yıllarda, bina dış cephesi ile uyumlu akıllı cam teknolojileri daha önemli hale gelmiştir (Erdemli 2018). Akıllı camlar, optik özelliklerinin değiştirilebilmesi yoluyla değişen iklim ve sıcaklık koşullarında en iyi enerji tasarrufunu sağlayan pencerelerdir. Şekil 1.1'de görülen bir akıllı camda, güneşten gelen ısı ve ışık miktarı kontrol edilerek enerji tüketimi ve kayıpları en aza indirgenebilir.



Şekil 1. 1. Akıllı cam yapısı

Akıllı camlar, teknik ve estetik özelliklerinden dolayı birçok bilimsel çalışma grubunun ilgisini çekmektedir. Literatürdeki adıyla elektrokromik cihaz adı verilen bu yapıların geliştirilerek akıllı cam teknolojisinde kullanılabilir hale getirilmesi temel hedeflerdendir. Bu cihazların yapısına bakıldığında iki tür malzeme karşımıza çıkmaktadır: iletken polimer ve inorganik kompozit malzemeler. Bu her iki malzemenin birbirlerine göre avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Teknolojik öncelik bakımından malzemeler; üretim maliyeti, renklenme hızı, farklı renk seçenekleri, döngü sayıları vb. gibi birçok parametrelere bağlı tercih edilebilir.

Tüm elektrokromik cihazlar ele alındığında cihazların maliyeti, uzun döngü sayıları ve renklenme süreleri ile ilgili hala sorunlar devam etmektedir. Bu konudaki araştırma ve geliştirme çalışmaları her geçen gün artmakta ve yeni gelişmeler yaşanmaktadır.

1.1. Elektrokromizm

Kelime anlamı olarak kromizm, herhangi bir dış etki yardımıyla malzemede meydana gelen renk değişimidir. Farklı dış etkiler yoluyla kromizm çeşitleri vardır: Isı (termokromizm), Işık (fotokromizm), basınç (piezokromik), pH değişimi (halokromizm) vb. diğer enerji kaynakları kullanılarak kromizm çeşitleri oluşturulabilir (Reichardt 1992). Elektrik yardımıyla malzemede tersinir olarak renk değişimi gösteren duruma ise elektrokromizm denir.

1876 yılında ilk olarak renk değiştiren anilin malzemesinin bulunmasına rağmen (Abacı 2013), elektrokromizm ifadesi ilk defa 1961 yılında J.R. Platt tarafından ortaya atılmıştır (Orman 2017). Daha sonra 1969 yılında Deb tarafından kuartz cama kaplı olan WO₃ ince filme voltaj uygulayarak tersinir renklenme görölmüştür.

Elektrokromizm temel olarak, dış bir potansiyel uygulanarak malzemenin görönr bölgedeki optik özelliklerin değişmesiyle sonuçlanan ve malzemenin redoks durumları arasındaki değişim olan bir durumdur. Bu tür malzemelere elektroaktif malzemeler denir. Bu malzemelerin sorunsuz bir elektron transferini gerçekleştirebilmesi için iletken bir yüzey ile temas halinde olmalıdır. Elektroaktif malzemelerde, elektron alarak (indirgenme) ve kaybederek (yükseltgenme) optik değişim gözlenir. Gerçekleşen elektron transferleri neticesinde çeşitli redoks seviyeleri oluşur. Bu oluşan seviyelerinden, taban durumdaki bir elektronu başka bir uyarılmış seviyeye çıkarmak için farklı enerjilere ihtiyaç vardır. Bunun sonucunda spektrumda yeni bantlar oluşur ve buradaki elektronik geçişler görönr bölgedeki infrared bölgesine denk gelir.

Birçok organik ve inorganik yapılar elektrokromik davranış sergiler. Tungstentrioksit (WO₃) ve İridyumdioksit (IrO₂) inorganik yarıiletken malzemeleri, elektrokromik camlar üzerinde uygulanan ilk çalışmalardır. Bu alanda ilk çalışmalar inorganik malzemeler üzerinde olmuş olsa da organik tabanlı polimerler üstün özellikleri nedeniyle daha çok kullanılmıştır. Organik malzemelerin elektrokromik uygulamalarında bu derece avantajlı olmasının nedeni farklı indirgenme ve yükseltgenme basamaklarının olmasıdır ve dolayısıyla farklı renk alternatifleri sunarlar. Konjuge polimerler, elektrokromik cam uygulamalarında kullanılan ilk organik polimerlerdir.

Elektrokromik malzemeler genel olarak inorganik ve organik malzemeler olarak sınıflandırılabilir. Çizelge 1.1' de elektrokromik özellik gösteren bazı örnekler verilmiştir. İnorganik malzemeler arasında yer alan metal oksitler ise anodik ve katodik renklenme durumuna göre ikiye ayrılır. Bunlardan; Ti, Nb, Ta ve W n-tipi katodik; Fe, Co, Ni ve Ir ise p-tipi anodik renklenme özelliği gösterirler. Metal oksitlerin tersinir

renklenmeleri, K^+ , Na^+ , H^+ , Li^+ ve NH_4^+ iyonları içeren çözeltilere potansiyel uygulanmasıyla gerçekleşir (Kırıştı 2015). Katodik malzemeler iyon aldığıında renklenme özelliği gösterirken, anodik malzemeler iyon verdiğinde bu davranışı sergiler.

Çizelge 1.1'de gösterildiği gibi polianilin, polipirol ve tiyofen türevleri elektrokromik davranışı sergileyen iletken polimerlerdir. İnorganik malzemelerle kıyaslanacak olursa iletken polimerik malzemeler daha düşük potansiyel aralığında çalışır ve cevap süreleri daha kısadır. Ayrıca üretim tekniklerinin düşük bütçeli ve farklı renk alternatiflerine sahip olması iletken polimerleri cazip kılmaktadır. Fakat cihaz ömrü olarak nispeten kısa ömürlüdür, bunun temel nedeni ise çevresel ve elektrokimyasal kararlılıklarının düşük olmasından kaynaklıdır (Kırıştı 2015).

Elektrokromik malzemelerin en önemli karakteristik özellikleri arasında; renklenme süreleri, renklenme verimliliği ve uzun süre kararlılığı gösterilebilir.

Bir elektrokromik cihazın yüksek performanslı olması için gerekenler:

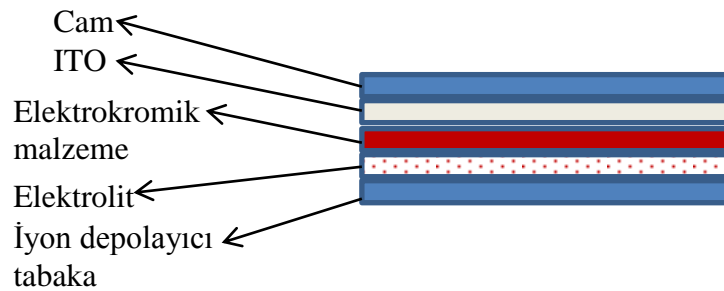
- 1) Yüksek elektrokromik verimlilik Genelde cm^2C^{-1} olarak ifade edilir ve malzemenin renklenmesi için gerekli olan yük miktarıyla ilişkilidir.
- 2) Kullanılan malzemenin istikrar derecesi
- 3) Kısa renklenme süresi
- 4) Optik kontrast
- 5) Renk bütünlüğü

Çizelge 1. 1. Elektrokromik malzeme türlerinin sınıflandırılması

| Elektrokromik malzeme sınıfı | Örnekler ve kullanım Alanları |
|--------------------------------|---|
| Geçiş metal oksitler | WO ₃ , MoO ₃ , V ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ , NiO. Akıllı cam, termal kontrollü uydular ve elektrokromik yazım kağıdı |
| Prussian mavi sistemler | [Fe ^{III} Fe ^{II} (CN) ₆] ⁻ , Prussian mavi; [Fe ^{III} Fe ^{III} (CN) ₆]. Görüntüleme cihazları. |
| Viyolojenler | 1,1'-Disubstituted-4,4'-bipyridinium tuzlar. Arabalarda geri görüş aynası ve görüntüleme cihazları |
| İletken polimerler | Polypyrrole, polythiophene, polyaniline. Akıllı cam ve görüntüleme cihazları |
| Metal koordinasyon kompleksler | Metal hidritler, nitrosyl ve oxo molibden kompleksler |

1.2. Elektrokromik Camın Yapısı

Yapı olarak iki cam arasında çeşitli katmanlardan oluşan bir pil yapısına sahiptir. Katmanlı yapı içerisindeki iyonlar renk değişimini gerçekleştiren en önemli etkidir (Şekil 1.2). Bu iyonlara, birkaç volt gerilim uygulandığında buldukları tabakadan elektrokromik tabakaya ulaşır ve camı opak duruma getirir. Voltajın kesilmesiyle iyonlar bağlı buldukları tabakaya geri dönerler ve camı şeffaf duruma getirir.



Şekil 1. 2. Elektrokromik cihazın yapısı

Elektrokromik cihazın yapısındaki elektrotlara bakıldığında en önemli katman elektrokromik malzemedir çünkü renklenmenin gerçekleştiği asıl katmandır. Cihazın yansıtıcı veya geçirgen durumda kullanılabilmesi için alt tabakanın iletken ve şeffaf cam olması gerekir. Bazı durumlarda karşı elektrot yerine yine başka bir yansıtıcı malzeme ya da üzerine elektrokromik malzeme kaplanmış elektrot kullanılabilir. Bu gibi durumlarda potansiyel uygulandığında her iki elektrot senkronize halinde şeffaf veya renkli duruma geçebilir (Abacı 2013).

Elektrokromik cihazların en önemli parametrelerinden olan cevap süresi, cihazın elektrotları arasındaki iyonik iletkenliğe bağlıdır. Bazı durumlarda bu elektrolitlerin viskozitesinin düşük olması beklenir. Ama genelde katı ya da jel kıvamında elektrolitlerin kullanılması daha uygundur, çünkü elektrokromik cihazlar sert yapıda en optimum düzeyde çalışırlar (Abacı 2013).

1.3. Elektrokromik Cihazın Bileşenleri

1.3.1. İletken Tabaka

Optoelektronik uygulamalarında da sıklıkla karşılaşılan Kalay katkılı İndiyum Oksit (ITO) ve Flor katkılı İndiyum Oksit (FTO), elektrokromik cihaz uygulamalarında iletken tabaka görevi görür. Özellikle ITO tabakasının cam ya da esnek yüzey üzerinde kaplanması, bu cihazların elektriksel kontağının en önemli kısmını oluşturmaktadır. Cam üzerine kaplanan ITO, dışarıdan gelecek darbelere karşı dayanıklılık sağlayacağından dolayı daha avantajlıdır. Fakat istenilen duruma göre düz olmayan yerlerde esnek yüzey üzerine ITO kaplama da uygun olabilir.

ITO alttaşının elde edilmesi için birçok ince film üretim tekniği kullanılmaktadır. Kullanılan bazı uygulamalara bağlı olarak ITO'nun ışık geçirgenliğinin ve iletkenlik değerinin yüksek olması gerekmektedir. Bu özellikleri sağlayan en iyi yöntemin magnetron saçılma tekniği olduğu görülmüştür (Li ve ark. 2014). ITO alttaşların dirençlerin düşük ve alttaş yüzeyi boyunca homojen olması bu ince filmleri, elektrokimyasal ve optik özellikleri bakımından ideal değerlere ulaştırmaktadır (Kırıştı 2015).

1.3.2. Elektrokromik Tabaka

Elektrokromik cihazın tabakaları arasında elektrokromik tabaka, renklenmenin gerçekleştiği kısım olması nedeniyle en önemli bölümüdür. Bu tabakada, geçiş metal oksitleri ve iletken polimerler en çok kullanılan malzemelerdir. Kendi aralarında birçok avantaj ve dezavantajları mevcuttur, örneğin:

- İletken polimerlerin üretimi kolay ve düşük maliyetlidir. Metal oksitlerin üretimi nispeten daha sistematik ve yüksek maliyetlidir.
- Renk seçenekleri açısından iletken polimerler daha fazla alternatif sunar ve elektrokromik özellikleri daha gelişmiştir.
- Kullanım süresi ya da kararlılık derecesi iletken polimerlerde daha fazladır.

Elektrokromik tabaka olarak üretilecek olan malzemenin yapısı, boşluk yapısı, tanecik boyutu ve pürüzlülüğü de elektrokromik cihazın performansına etki etmektedir.

1.3.3. İyon İletken Tabaka

İyon iletken tabaka, elektrokromik tabakaya renklenmenin gerçekleştirilebilmesi için iyonların hareket etmesini ve ulaştırmasını sağlayan tabakadır. Bu nedenle burada kullanılacak malzeme, iyonların rahat hareket etmesine yardımcı olması gerekir. Ayrıca çözelti içerisindeki iyonlar K^+ , Na^+ , H^+ , Li^+ ve NH_4^+ gibi küçük iyonik çaplara sahip olmalıdır. Bunlara ilaveten polimer yapısında elektrolitler de oluşturulabilir. En sık kullanılan polimer elektrolitler ise poli(2-akrilamido 2-metil propan sülfonik asit) (PAMPSA), polipolietilen sülfonik asit (PESA) ve polivinil sülfonik asit (PVS) olarak sıralanabilir (Gürakın 2012). Katı, sıvı veya jel forma getirerek iyonik iletken tabakalar oluşturulabilir. Bir elektrolitin elektrokromik cihaz uygulamasında kullanılması için aşağıdaki özelliklere sahip olması gerekir:

- İyonik iletkenlik değeri yüksek olmalı
- Elektriksel iletkenlik düşük olmalı
- Tabakalar arası teması iyi sağlamalı
- Optik geçirgenliği iyi derecede olmalı

1.3.4. İyon Depolayıcı Tabaka

Bu tabaka, elektrokromik tabakaya gönderilmesi gereken iyonların depolandığı tabakadır. Cihaza elektrik alan uygulanması sonucunda bu tabakadan çıkan iyonlar, iyon iletken tabaka yardımıyla elektrokromik tabakaya iletilir. Ters yönde gerilim uygulandığında ise iyonlar tekrar iyon depolayıcı tabakaya geri döner.

Bazı özel durumlarda iyon depolayıcı tabakalar yerine elektrokromik tabakada kullanılabilir. Fakat burada olması gereken elektrokromik tabaka, karşı taraftaki elektrokromik tabakadan zıt özelliklere sahip olması gerekir. Yani, bir elektrokromik tabaka iyon alırken diğer elektrokromik tabakada iyon verirken renklenmesi gerekir. İşte bu her iki elektrokromik tabakanın aynı anda renklenmesi, cihazın daha şiddetli renklenme özelliğini sağlayacaktır.

1.4. Elektrokromik Performans Parametreleri

Bir elektrokromik cihazın performansından bahsederken birçok parametre kullanılır: optik modülasyon, renklenme verimliliği, döngü sayısı (ömür), tepki süresi ve iyon depolama etkinliği.

1.4.1. Optik Modülasyon

Seçilen bir dalga boyunda elektrokromik cihazın renklenme ve şeffaf durumları arasındaki geçirgenlik değerlerinin farkı olarak ölçülür. Aşağıdaki gibi gösterilen denklem ile optik modülasyon bulunabilir. Burada T_s şeffaf durumdaki T_r ise renklenme durumdaki yüzdelik geçirgenlik değerleridir. Literatürde en sık kullanılan seçim dalgaboyu ise 550 nm'dir.

$$\Delta T(\%) = T_s(\%) - T_r(\%) \quad (1.1)$$

1.4.2. Renklenme Verimliliği (η)

Elektrokromik cihazların en önemli parametrelerinden biride renklenme verimliliğidir ve η ile gösterilir. Renklenme verimliliğinin hesaplanması için aşağıdaki eşitlik kullanılır (Zhang ve ark. 2017):

$$\Delta OD = \log T_s(\%) - \log T_r(\%) \quad (1.2)$$

$$\eta = \frac{\Delta OD}{q} \quad (1.3)$$

Denklemden gösterilen $\%T_s$: şeffaf durumdaki geçirgenlik değeri, $\%T_r$: renklenme durumundaki geçirgenlik değeri, q : yapıya yüklenen yük miktarıdır ve η : renklenme verimliliği (birimi cm^2/C)'dir.

Diğer önemli parametrelerinden biri de renklenme/şeffaflaşma cevap hızlarıdır. Elektrokromik malzemeye uygulanan potansiyel neticesinde oluşan renklenme/şeffaflaşma süreleri genellikle farklı değerlere sahiptir. Bu cevap süresini ara yüzeydeki elektrolitin iletkenlik değeri, tabakalar arasındaki iyon difüzyon hızı, ince filmin kalınlığı ve elektrot yüzeyi üzerindeki malzemenin morfolojik yapısı değiştirebilir.

Üretilen malzemenin dayanıklılığı (bir bozulma olmaksızın) elektrokimyasal ölçümlerle döngü sayılarına bakılır ve buradan çıkan sonuçla malzemenin ömrü tayin edilir. Bir malzemenin ömrü ne kadar yüksek olursa ticarileştirme potansiyeli o kadar dikkat çeker.

1.4.3. Döngü Sayısı (Ömür)

Üretilen bir elektrokromik cihazın ömründen bahsedilmesi gerekiyorsa bunu açıklamanın en iyi yolu döngüsel voltammetri metoduyla döngü sayısının belirlenmesidir. Çünkü döngü sayısı ne kadar yüksek olursa malzemenin dayanıklılığı o kadar uzun ömürlü olur. Genelde %50 bozunmaya kadar cihazın ömrü tolere edilebilir.

1.4.4. Tepki Süresi

Tepki süresi, bir elektrokromik cihaz içerisinde meydana gelen renklenme durumlarının birbirine dönüşümünde geçen zamandır. Genelde bu dönüşüm süreleri her iki durum için aynı değildir. Tepki süreleri kimi uygulamalarda kısa olması istenirken kimilerinde ise uzun süreli olması istenir. Örneğin, ev veya işyerlerinde kullanılacak olan elektrokromik cihazın tepki süresi uzun olması istenir, çünkü ani renk değişimleri insanların dikkatini kolaylıkla dağıtabilir. Fakat gösterici ekranlarda bu sürenin çok kısa olması gerekir, bu nedenle ekran değişimleri hızlı bir şekilde olması gerçekleştirilecektir.

1.4.5. İyon Depolama Etkinliği

Bir malzemenin renklenme durumuna geçmesi için yapıya belli bir miktarda yük girmesi gerekmektedir. Tekrar şeffaf duruma geçtikten sonra giren bu yükün belli bir miktarı yapıdan çıkar. Tanım olarak iyon depolama etkinliği, yapı içerisine giren ve çıkan bu yük miktarlarının oransal bir ölçüsüdür. Aşağıdaki eşitlik kullanılarak bu yüzdelik oran hesaplanabilir:

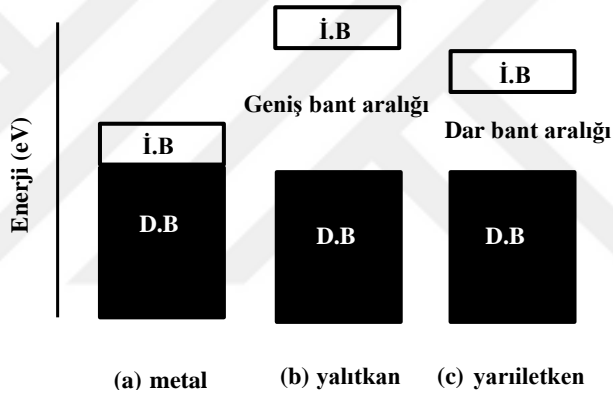
$$ISE = \frac{Q_c}{Q_g} \times 100 \quad (1.4)$$

Denklemden gösterilen Q_c çıkan iyon miktarı, Q_g ise giren iyon miktarıdır. Bu denklem sonunda elde edilen değer yüksek olması, iyonların tersinir olarak malzeme içerisine giriş ve çıkış yapmış olduğunu gösterir.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1. Enerji Bandı

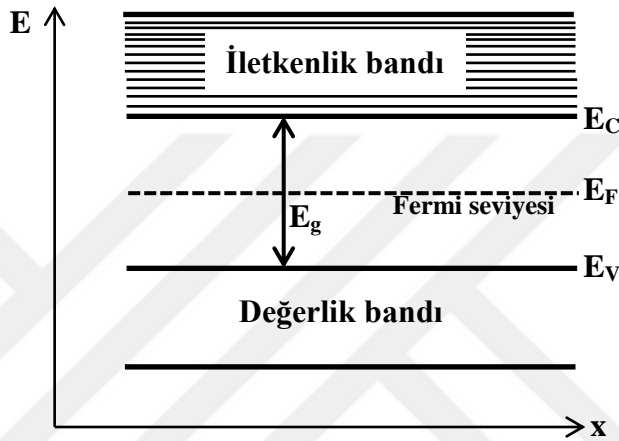
Elektriksel iletkenlik, malzemenin elektron akışı yoluyla bir noktadan başka bir noktaya taşınarak elektrik akımını gerçekleştirme yeteneğinin bir ölçüsüdür. Malzemelerin elektronik yapısının özellikleri temel olarak enerji bant aralığı dediğimiz mekanizmayla açıklanmaktadır. Bu enerji seviyeleri, bağlı (bonding) ve antibağlı (antibonding) moleküler orbitallerden meydana gelmiştir. Enerji bant aralığı ise değerlik ve iletkenlik bandı arasındaki enerji seviyesinin farkıyla ölçülür. Bu bant aralığı, malzemenin özelliğine bağlı olarak geniş, dar ya da sıfır olabilir. Aşağıdaki şekilde metal, yalıtkan ve yarıiletken malzemelerin enerji bant aralıkları gösterilmiştir (Şekil 2.1).



Şekil 2. 1. (a) metal, (b) yalıtkan ve (c) yarıiletken için enerji bant aralıklarının şematik gösterimi

Şekil 2.1’de görüldüğü gibi metallerin enerji bant aralığı yoktur (yani sıfırdır) ve dolayısıyla elektronlar rahat bir şekilde hareket ederek iletkenliği sağlar. Metallerden farklı olarak yalıtkan ve yarıiletken malzemelerin iletkenlik bandı tamamen boştur. Yalıtkan malzemelerin enerji bant aralığının çok yüksek olması çok düşük elektrik özelliğine sahip olduğunun bir göstergesidir. Yarıiletkenlerin elektriksel özellikleri bağlı buldukları kesikli enerji seviye durumlarına bağlıdır. Genellikle polimerlerin yalıtkan olmasının temel nedeni değerlik ve iletkenlik bandı arasındaki geniş mesafede delokalize elektronlardan oluşmasından kaynaklanmaktadır. Bilinenin aksine konjuge polimerler ise yarıiletken olarak varsayılır çünkü bant yapılarına elektron eklenerek veya çıkartılarak iletken doğasına sahip olabilirler (Ünlü 2015).

Enerji bantlarından bahsederken Fermi enerji seviyesini atlamamak gerekir. Fermi enerjisi, 0 K'de malzemedeki dolu olan maksimum elektron enerji seviyesini gösterir ve E_F ile gösterilir. Yani bu sıcaklık değerinde, Fermi seviyesinin altındaki tüm enerji seviyeleri dolu, üstündeki tüm enerji seviyeleri ise boştur. Bir yarıiletken için baktığımızda 0 K'de değerlik bandı tamamen elektronlarla dolu ve iletken bandı tamamen boştur. Bu yüzden fermi seviyesi iletkenlik bandı ile değerli bandı arasında bir yerde konumlanır (Şekil 2.2) (Colinge 2002).



Şekil 2. 2. Enerji seviyelerinin gerçek uzayda gösterimi

2.2. Enerji Durum Yoğunlukları

Üç boyutlu bir kristal için verilen izinli durum yoğunlukları aşağıdaki gibidir (Colinge 2002):

$$n(k) = 1/8\pi^3 \quad (2.1)$$

Dolu olan enerji durumlarının olasılığını $f(k)$ ile tanımlarsak ve bu değeri $n(k)$ ile çarpıp integrali alındığında sonuç olarak Brillouin alanındaki elektron yoğunluğu bulunur:

$$n = \int n(k)f(k)dk \quad (2.2)$$

Benzer yol izleyerek enerji bandındaki boşluk yoğunlukları bulunabilir:

$$p = \int n(k)[1 - f(k)]dk \quad (2.3)$$

Denklemdaki $n(k)$ bir enerji seviyesindeki izinli durum yoğunluklarını temsil eder. Ayrıca $f(k)$ ise $E_n(k)$ enerji fonksiyonundaki istatistiksel dağılım fonksiyonudur. Termodinamik denge koşullarında Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu aşağıdaki gibidir:

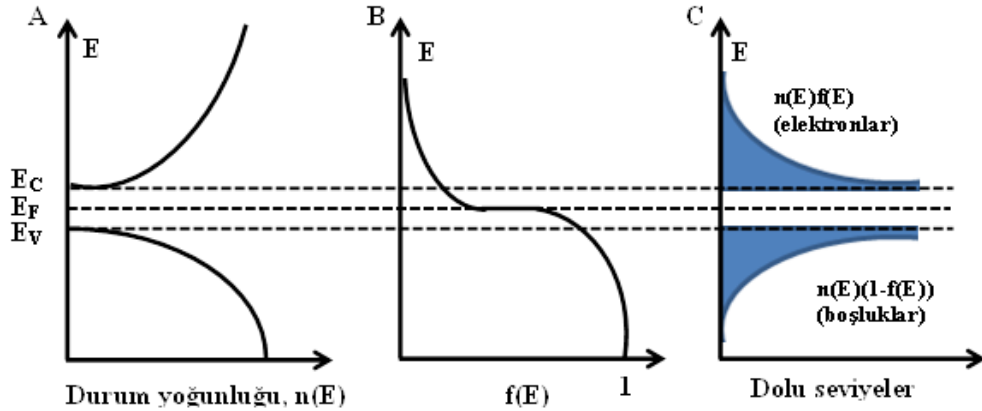
$$f(k) = \frac{1}{1 + \exp[(E_n(k) - E_F)/kT]} \quad (2.4)$$

ya da

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp[E - E_F/kT]} \quad (2.5)$$

Denklemda E_F ile gösterilen ifade Fermi seviyesi, k ile gösterilen ifade Boltzmann sabiti ve T ile gösterilen ifade Kelvin biriminde sıcaklık olarak adlandırılır. Şekil 2.3'te $T > 0$ K için Fermi-Dirac fonksiyonunun grafiği çizilmiştir. Grafikte dikkat edilirse $E = E_F$ 'de sıcaklığa bakılmaksızın $f(E) = 0,5$ olarak bulunur. $(E - E_F) \gg kT$ durumunda ise Maxwell-Boltzmann dağılımına indirgenir:

$$f(E) = e^{-\frac{E - E_F}{kT}} \quad (2.6)$$



Şekil 2. 3. (a) iletkenlik bandının altı ve değerlik bandının üstüne yakın yerlerdeki durum yoğunlukları (b) Fermi-Dirac fonksiyonu (c) iletim ve değerlik bantlardaki boşluk ve elektron yoğunlukları.

İletkenlik bandındaki elektron yoğunluğu (n) aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanır:

$$n = \int n(k)f(k)dk = \int n(E)f(E)dE \quad (\text{cm}^{-3}) \quad (2.7)$$

$$= \frac{1}{2\pi^2 \hbar^3} (2m_e^*)^{3/2} \int (E - E_C)^{1/2} \exp\left[-\frac{E - E_F}{kT}\right] dE$$

Burada iletkenlik bandındaki elektronların bulunması için integral sınır koşullarının belirlenmesi gerekir. Bu yüzden iletkenlik bandının en alt sınır noktası ile sonsuz arasında aralık belirlenir. Denklem yeni hali şu şekildedir:

$$\begin{aligned} n &= \frac{1}{2\pi^2 \hbar^3} (2m_e^*)^{3/2} \int_{E_C}^{\infty} (E - E_C)^{1/2} \exp\left[-\frac{E - E_F}{kT}\right] dE \\ &= \frac{1}{2\pi^2 \hbar^3} (2m_e^*)^{3/2} \exp\left[-\frac{E_C - E_F}{kT}\right] \int_0^{\infty} y^{1/2} \exp(-y) dy \end{aligned} \quad (2.8)$$

Denklemden N_C ile gösterilen ifade iletkenlik bandındaki etkin durum yoğunluğu olarak adlandırılır. Değerlik bandındaki boşlukların yoğunluğu benzer yol izlenerek bulunabilir:

$$p = N_V \exp\left[-\frac{E_F - E_V}{kT}\right] \quad \text{ve} \quad N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2}\right)^{3/2} (\text{cm}^{-3}) \quad (2.9)$$

2.3. Yarıiletkenler

2.3.1. Saf (katkısız) Yarıiletkenler

Termodinamik denge koşulları altında bir yarıiletken içerisindeki elektron ve boşluk konsantrasyonlarının çarpımı aşağıdaki denklem ile verilir:

$$\begin{aligned} pn &= N_C \exp\left[-\frac{E_C - E_F}{kT}\right] N_V \exp\left[-\frac{E_F - E_V}{kT}\right] = N_C N_V \exp(-E_g/kT) \\ &= 32 \left(\frac{\pi^2 k^2 m_e^* m_h^*}{h^4}\right)^{3/2} T^3 \exp(-E_g/kT) \equiv n_i^2 \end{aligned} \quad (2.10)$$

Denklemden n_i ile gösterilen ifade, saf taşıyıcı konsantrasyonu olarak adlandırılır.

Bir saf yarıiletken malzemeden bahsedilmesi gerekiyorsa, o yarıiletkenin atomlarının çoğu elektronlar ve boşluklardan oluşması gerekiyor. Bu şartlar altında elektrona yeterli miktarda ısısal enerji uygulanırsa, elektron değerlik bandından iletkenlik bandına geçiş

yapar ve arkasındaki değerlik bandında bir boşluk oluşturur. Dolayısıyla değerlik bandındaki her boşluk iletkenlik bandındaki elektrona eşit olur. Yani özetlenecek olursa iletkenlik bandında bulunan birim hacimdeki elektron sayıları, değerlik bandında bulunan birim hacimdeki boşluk sayılarına eşit olur ve aşağıdaki eşitlikle gösterilir:

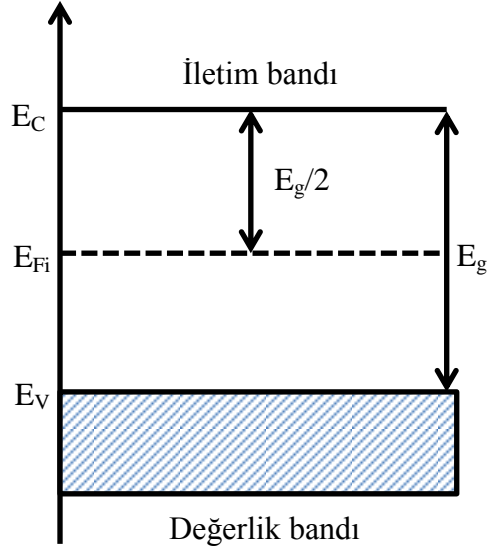
$$p = n = n_i \quad (2.11)$$

$$\text{ve} \quad E_F = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{3}{4} kT \ln \left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right) = E_i \quad (2.12)$$

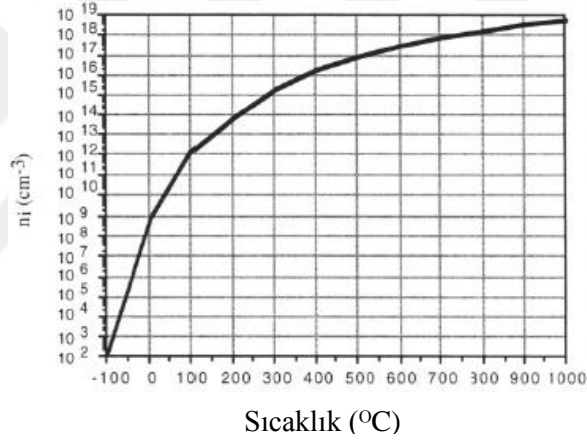
Ya da, $m_e^* = m_h^*$ olursa:

$$E_i = \frac{E_C + E_V}{2} \quad (2.13)$$

Denklemden E_i ile gösterilen saf (intrinsic) enerji seviyesidir. Yani bir saf yarıiletkendeki Fermi seviyesidir. Denklem 2.13'e göre E_i , dikkat edilirse enerji bant aralığının tam ortasında yer alır (Şekil 2.4). n_i saf taşıyıcı yoğunluğu olarak adlandırılır ve yalnızca sıcaklığın ve yasak enerji bant aralığına göre değişim gösterir. Buradaki n_i değeri Silisyumda $T=300\text{K}$ de $1,45 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ değerine eşittir. Fakat bu değer sıcaklığa bağlı olarak Şekil 2.5'te gösterildiği gibi değişim gösterebilir. Bu grafiğe göre $T=0 \text{ K}$ de taşıyıcı konsantrasyonu sıfıra eşittir. Ayrıca sıcaklık arttırıldığında, yüksek miktarda elektron iletkenlik bandı içerisinde serbest hale geçebilmektedir ve serbest elektron olarak adlandırılır. Serbest elektronlar kristal yapı içerisinde hareket ettiğinden dolayı elektriksel akıma katkı sağlayacaktır. Eşit miktardaki serbest boşluklar ise kristal yapı içerisinde hareket ettiğinden dolayı aynı şekilde akıma katkı sağlar.



Şekil 2. 4. Saf yarıiletkenlerdeki fermi seviyesi



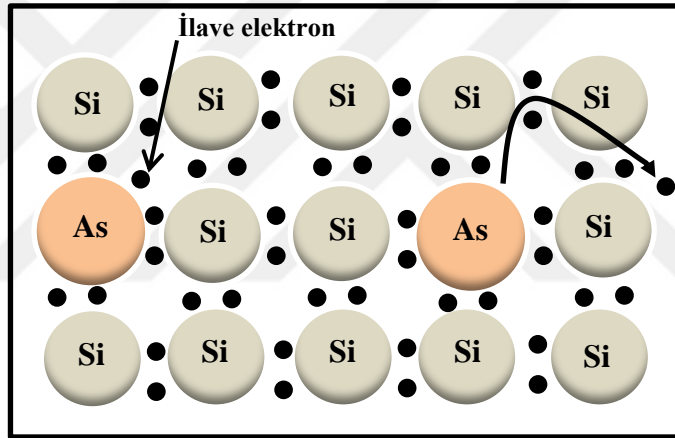
Şekil 2. 5. Silisyum içerisindeki saf taşıyıcı konsantrasyonunun (n_i) sıcaklığa bağlı değişimi (Colinge 2002)

Bir malzemenin iletkenliği doğrudan içerdiği serbest taşıyıcı (serbest elektron ve serbest boşluk) yoğunluğunun sayısına bağlıdır. Bir başka deyişle ne kadar fazla serbest taşıyıcı varsa o kadar iletkenlik fazladır. Şekil 2.5'e bakıldığında saf yarıiletkenin iletkenliği sıcaklıkla artış gösterdiği görülmektedir.

2.3.2. Katkılı Yarıiletkenler

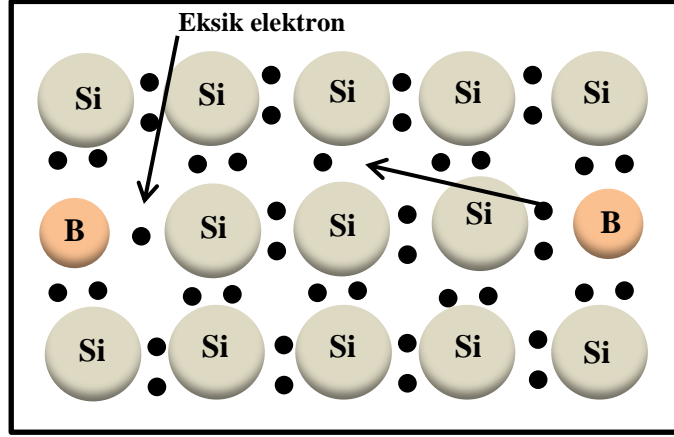
Saf yarıiletkenlerde görüldüğü gibi elektron ve boşluk taşıyıcıları birbirine eşittir. Eğer bu tür saf malzemelere uygun bir katkılama yapılırsa çoğunluk taşıyıcılarında dengesizlik olması söz konusudur. Katkılama işlemi yapıldıktan sonra malzemeler taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı olarak n-tipi ya da p-tipi davranış sergilerler.

Yarıiletken endüstrisinde en sık kullanılan malzemeler olan Silisyum ve Germanyum, bir element ile katkılandığında elektriksel iletkenlik değerinde değişimler meydana gelir. Bu iki elementin ortak özelliği, değerliğinin dört olmasıdır. Eğer bu elementlere beş değerliğe sahip fosfor, arsenik veya antimon benzeri elementler katılanırsa, dört elektron komşu silikon ile bağ yapar ve boşta bir değerlik elektronu kalır (Şekil 2.6). Arsenikten boşta kalan bu elektron arsenik atomuna çok zayıf bağlıdır. Eğer boştaki elektrona, iyonizasyon enerjisi dediğimiz çok düşük miktarda ısı enerjisi verilmesi durumunda elektron serbest hale geçerek elektriksel ilettime katkı sağlayacaktır. Silisyum içerisindeki arsenik atomlarına verici (donör) atomları adı verilir. Elektron konsantrasyonunun boşluk konsantrasyonundan fazla olan bu malzemelere n-tipi yarı iletken malzemeler denir.



Şekil 2. 6. Arsenik atomunun silisyum yapısı içerisinde katılanması

Benzer şekilde silisyum atomuna bor, alüminyum ve galyum gibi periyodik tablonun 3. sütununda yer alan elementleriyle de katkı yapılabilir (Şekil 2.7). Dolayısıyla üç değerliğe sahip bir bor atomu dört değerlikli silisyuma katıldığında aralarında bir elektron bağı boşta kalır. Bor atomu, dördüncü bağı tamamlamak için bir elektronu silisyumdan aldığı zaman elektronun arkasında bir boşluk oluşturur. Kristal yapı içerisinde boşluk serbest hale gelerek değerlik bandında konumlanır. Serbest hale gelen bu boşluk daha sonra elektriksel iletkenliğe katkı sağlamış olur. Silisyum yapısı içerisinde bir elektron alarak kovalent bağını tamamlayan bu tür atomlara alıcı (akseptör) atomlar adı verilir. Boşluk konsantrasyonunun elektron konsantrasyonundan fazla olan bu malzemelere p-tipi yarı iletken malzemeler denir (Colinge 2002).



Şekil 2. 7. Bor atomunun silisyum yapısı içerisinde katkılanması

2.4. Metal Oksitler

Literatürde farklı şekillerde, boyutlarda ve yapılarda ortaya çıkan metal oksitler, sahip oldukları benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı büyük ilgi görmüştür. Metal oksitler, değişken oda sıcaklığı koşullarında iletken, yalıtkan ve yarıiletken özellik gösterebilirler. İletken ve yarıiletken özelliklerinden dolayı günümüzde birçok elektronik uygulamaları için vazgeçilmez bir kullanıma sahiptirler. Kullanım alanlarına bakılırsa; sensörler, yakıt hücreleri, enerji depolama aygıtları, güneş pili ve elektrokromik cihaz gibi geniş bir yelpazesi vardır. Bu uygulama alanlarında görüldüğü gibi geleceğin elektroniklerinde de metal oksitlerin varlığını sürdürmesi kaçınılmazdır.

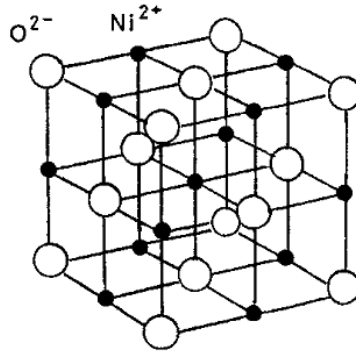
Geçiş metal oksitler, sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde kendilerini diğer metal oksitlerden farklı kılmaktadır. Son yıllarda bu malzemelere olan yoğun ilginin temel sebebi stokiometri ve basınç yoluyla malzemenin fiziksel özelliklerinin kolayca değişmesidir. Ayrıca, elektriksel ve manyetik özellikleri bakımından da çok geniş bir yelpazede özellikler gösterirler (Taşköprü 2016).

Özellikle çeşitli geçiş metallerin oksitleri (nikel, paladyum, tungsten, titanyum, vanadyum, seryum) elektrokromik özellik sergilerler. Bu malzemelerde görünür bölgede meydana gelen renk değişimlerinin nedeni, metal oksitlerin değerlikleri arasında (intervalans) gerçekleşen yük transferleridir. Renk değişimleri en çok mavi-gri-siyah-şeffaf arasında değişim göstermektedir (Abacı 2013). Renklenme şiddetleri

açısından kıyaslanacak olursa metal oksitler arasında tungsten, nikel, iridyum ve molibden dikkati çekiyor.

2.4.1. Nikel Oksit

Nikelin elektronik konfigürasyonu $1s_2 2s_2 2p_6 3s_2 3p_6 3d_8 4s_2$ dizilimine sahiptir. Yani dış yörüngesinde $3d_8 4s_2$ orbitalleri bulunur. Dört farklı şekilde (0, +1, +2, +3) oksidasyon durumu vardır. En sık kullanılan oksidasyon durumu +2 değerlidir. Genellikle çelik gibi alaşım malzemelerin yapımında kullanılır. Temel özelliği ise malzemeye sertlik katarak dayanıklılığı artırır ve paslanmayı önler. Nikel oksit (NiO) yapı olarak 3d geçiş metal oksit olarak bilinir. Kristal yapısı Şekil 2.8'de gösterildiği gibidir ve yüzey merkezli (fcc) yapıya sahiptir. Örgü parametresi ise $a=4,173 \text{ \AA}$ 'dır.



Şekil 2. 8. Kristal durumdaki NiO yapısı (Taşköprü 2016)

Kusursuz bir yapıdaki nikel oksit yalıtkan davranışı sergiler. Bunun temel nedeni ise oksijen fazlalığı ve metal fakiri olmasıdır. Fakat fazla O^{2-} atomları kristal yapı içerisinde kendilerini konumlandıramaz. Dolayısıyla oksijenin yerini Ni^{2+} boşlukları oluşturur. Bu durum malzemenin iletken davranışı sergilemesine neden olur.

Nikel oksit (NiO) sahip olduğu yasak enerji bant aralığı sayesinde (3,6 – 4,0 eV) yarıiletken malzemelerin içerisinde p-tipi bilinen özellik gösteren bir metal oksittir. Uygulama alanı olarak gaz sensörü, güneş pili, elektrokromik cihaz ve enerji depolama sistemleri gibi yaygın bir kullanıma sahiptir. Bugüne kadar magnetron püskürtme, kimyasal buhar depozisyonu, sol-jel ve elektrodepozisyon gibi çeşitli üretim teknikleri kullanılarak büyütülmesi sağlanmıştır (Saraç 2017).

Tungsten Oksitten sonra (WO_3) elektrokromik uygulamalarında sıklıkla karşılaşılan malzeme olan Nikel Oksit (NiO), anodik olarak renklenme özelliği gösteren bir elektrokromik materyaldir. OH^-/H^+ ve Li^+ ile yükseltgenme durumunda şeffaf durumdan koyu kahverengine dönüşebilmektedir.

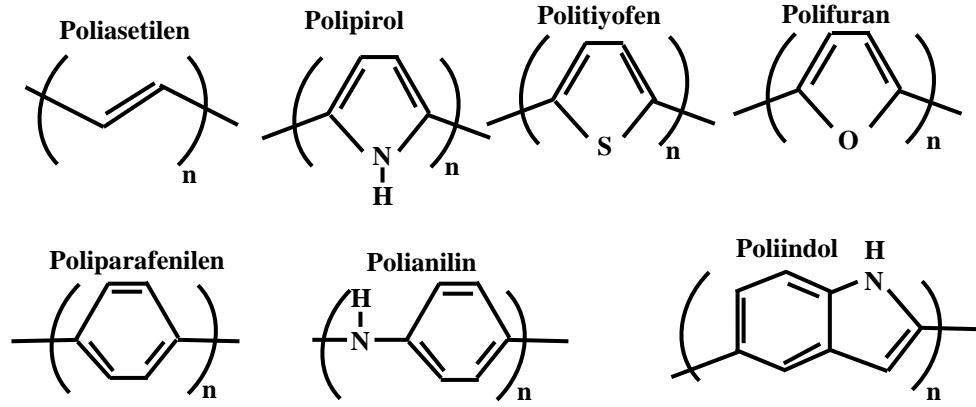
2.5. İletken Polimerler

Monomer adı verilen küçük moleküllerin arka arkaya dizilerek oluşturdukları lineer veya dallanmış zincir yapılı malzemelere polimer denir. Bu zincir yapıların şekline bağlı olarak polimerik maddelerin fiziksel özelliği değişim gösterebilir. Polimerler genellikle büyük molekül kütlelerine ve yapı olarak viskoz sıvı durumundan katı durumuna kadar geniş bir spektruma sahiptir. Günümüzde kullanılan plastiğin hammaddesi olarak bilinir. Metallerle kıyaslandığında nispeten işlenebilirlikleri daha üstündür.

İletken polimerlerin keşfi 1977 yılında Hideki Shirakawa ve arkadaşlarının bulmuş oldukları 10^3 S/m iletkenliğine sahip poliasetilenin (polyacetylene) ile başlamıştır (Chiang). Bu keşif daha sonra polimerlerin esnek, korozyona karşı dirençli, kolay işlenebilirliği ve düşük maliyetli olması konusunda bir yol açmıştır.

Poliasetilen iletken polimeri ilk üretildiğinde nem ve oksijen bulunan ortama karşı dayanıklı olmadığı gözlenmiş ve dolayısıyla, oda koşullarında kararlı bir yapıya sahip değildi. Bu nedenle iletken polimerlerle ilgili çalışmalar ilerlediğinde, poly(pyrrole), poly(thiophene), poly(aniline) gibi yeni polimerlerin bulunmasına yol açmış ve oda koşullarında kararlı olmaları günümüze kadar kullanımını sağlamıştır.

Son zamanlarda iletken polimerler elektrokromik camlarda, güneş pili, ışık yayan diyot (LED), elektrokimyasal enerji depolama ve organik ışık yayan diyot (OLED)'larda yaygın olarak kullanılmaktadır (Abacı 2013). Elektrokromik camlarda iletken polimerlerin daha çok kullanılmasının nedenleri; hızlı cevap kabiliyeti, düşük üretim maliyeti, farklı renk seçenekleri ve polimer zincirinin kolay bir şekilde modifiye edilmesi olarak sıralanabilir.

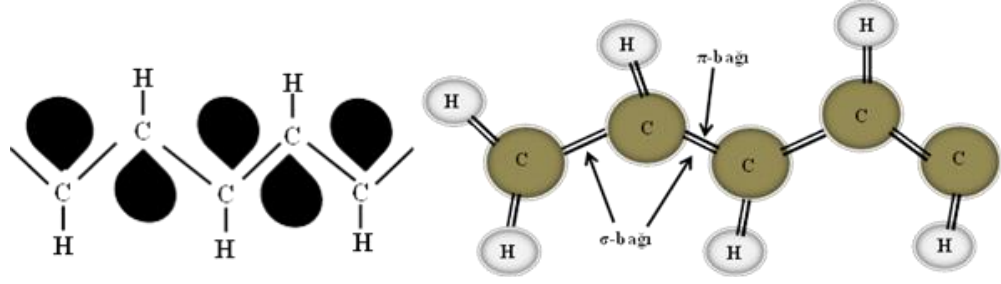


Şekil 2. 9. Bazı iletken polimerlerin yapısı (Abacı 2013)

2.5.1. Polimerlerde İletkenlik Mekanizması

Plastik uygulamalarında daha sık görülen polimerler, zincir yapılarında serbest elektronun hareketini sağlayacak konjuge çift bağları bulunmadığı için yalıtkan olarak bilinir. Ancak, elektroaktif polimerlerin sahip olduğu konjugasyon zincirindeki sp^2p_z hibritleşmesinden dolayı iletkenlik sağlanır. Hatta konjugasyon zinciri ne kadar uzun olursa iletkenlik o derece daha yüksek olur. Poliasetilen, en temel konjuge polimer olarak bilinir.

Konjuge polimerler nötr durumdayken iç yük taşıyıcılarına sahip değildirler, bu nedenle yük taşıyıcıların oluşturulması için oksidasyon ve indirgenme gibi süreçlere ihtiyaç duyulur. Bu süreçler sonucunda yalıtkan durumdaki konjuge polimerler iyonik kompleks içeren yük taşıyıcılarına dönüşür. İletken polimerler sahip oldukları düşük iyonizasyon potansiyelleri sayesinde kolay bir şekilde indirgenebilir veya yükseltgenebilir. Dolayısıyla π elektronları polimerik iyonun oluşturulması için sigma bağlarını bozmadan kolaylıkla eklenebilir veya çıkartılabilir. Polaron, bipolaron ve serbest yükler gibi yük taşıyıcıları katkılanma süreçlerinde sonra oluşturulur. Bu terimler, temel durumdaki iletken polimerlerin dejenere durumlarına göre adlandırılır (Ünlü 2015).



Şekil 2. 10. Karbonun sp^2p_z hibritleşmesi ve poliasetilen yapısı (Ünlü 2015).

Tek ve çift bağların polimer matrisi boyunca arka arkaya sıralanması (konjugasyon) sonucu polimerlerde iletkenlik sağlanmış olur. Şekil 2.10'da gösterilen çift bağlara bakılırsa polimer, σ gibi kuvvetli bir bağa ve daha az lokalize olmuş pi bağına sahiptir. σ orbitallerin ikisi komşu karbon atomlarıyla bir diğeri ise hidrojen atomuyla bağ yapmaktadır.

Karbon atomunun yapısında çiftlenmemiş halde bulunan π -elektronu, komşu karbon atomları tarafından çekilerek zincir boyunca delokalize konumuna sahip olurlar. Hatta π -elektronun bu konumlanması zincir boyunca devam etmesi halinde polimer metalik davranış gösterir. Konjuge polimerler yapılarında sahip olduğu sp^2p_z hibritleşmesinden ötürü yarıiletken özellik gösterirler. Buna ilaveten polimer yapısında bulunan kükürt, azot vb. gibi atomlarda polimerlerin iletkenliğine etki eder (Abacı 2013).

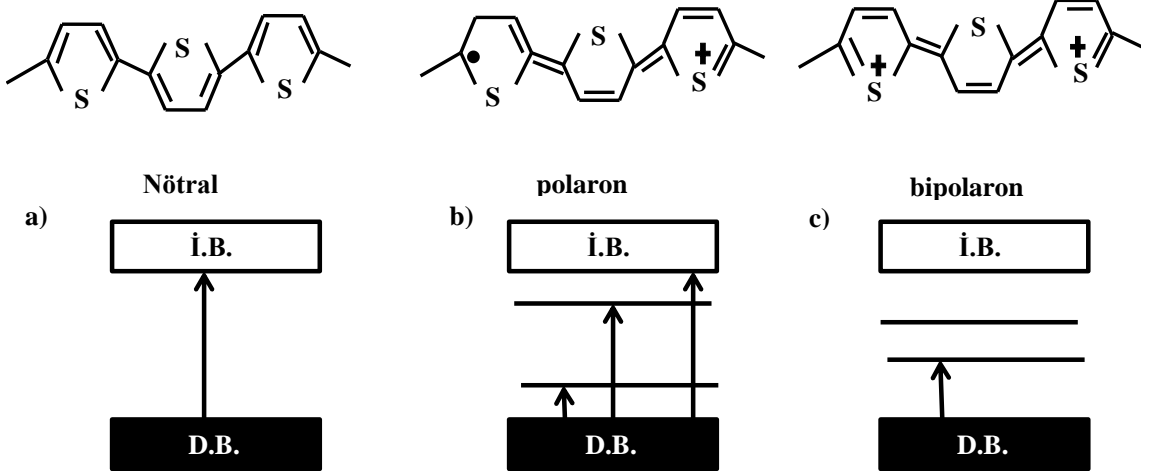
2.5.2. İletken Polimerlerde Bant Yapısı ve Elektrokromizm

Teoriyle ilgili olarak, monomerlerin yapısındaki orbitallerin her biri polimeri oluşturmak için birleştiğinde birbirine çakışık molekül orbitalleri meydana gelir. Değerlik bandı (HOMO) olarak adlandırılan maksimum enerjili bağ moleküler orbitali, tamamen elektronlarla doludur. İletkenlik bandı (LUMO) olarak adlandırılan minimum enerjili antibağ moleküler orbitali ise boştur. HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki fark bant aralığı olarak adlandırılır. Değerlik bandında bulunan bir elektron iletkenlik bandına geçerek elektriksel iletkenlik gerçekleşir. Bu bant aralığının uzunluğu, malzemenin iletkenlik doğasıyla ilgili bilgi verir. Eğer malzemenin bant aralığı çok yüksekse bu malzeme yalıtkan olarak adlandırılır ve iletkenlik değeri $\sigma \sim 10^{-7}$ S/m mertebesindedir. Yarıiletkenlerde bu değer $\sigma \sim 10^{-7} - 10^2$ S/m arasında, metallerde ise 10^2 S/m üzerindedir.

Organik polimer malzemelerinde HOMO-LUMO seviyeleri arasındaki mesafe geniş olduğundan dolayı, yük taşıyıcıları hareketi söz konusu değildir ve bu nedenle polimerler genellikle yalıtkan bir malzeme olarak anılırlar. Fakat uygun bir voltaj ve katkılanmayla kısmi olarak yükseltgenme veya indirgenme gerçekleştirildiğinde, polimer zincirinden serbest yük taşıyıcıları oluşturulabilir. Dolayısıyla, polimerlerin iletkenliği de sağlanmış olunur ve genellikle $10^{-3} - 10^3$ S/cm aralığında bir değere sahip olurlar.

Bir malzemenin HOMO-LUMO enerji seviyeleri yük taşıyıcıların transferleri açısından oldukça önemlidir. Bu nedenle moleküler yapının, bant yapısı üzerindeki etkisi vurgulanması gereklidir. Ayrıca rezonans, zincir uzunluğu, zincirler arası etkiler, alıcı-verici etki, düzlemsellik ve bağ uzunluğu değişimleri gibi durumlarının da enerji seviyeleriyle ilişkili olduğu bir gerçektir (Roncali 1992). Uygun alıcı-verici birimler seçilerek, moleküler arası yük transferiyle soğurma spektrumu genişletilir (Varlıoğlu 2017).

İletken polimerlerin bant yapısının anlaşılabilmesi için nötral, polaron ve bipolaron durumlarının iyi irdelenmesi gerekmektedir. Elektron alıcı ya da vericilerin katkılama aşamasında polimer yapısı içerisinde kısmi delokalizasyonlara sebep olur ve bunun sonucunda polaron adı verilen radikal katyonlar meydana gelir. Elektron eklenmesi durumunda (n-katkılama) radikal anyon, elektron alınması (p-katkılama) durumunda ise radikal katyon meydana gelir. Ortaya çıkan bu iki radikal, polaron sınıfındadır. Polaronların spin değeri $\frac{1}{2}$ ve yük değeri ± 1 olarak bilinir. Konjuge polimerlerin yüksek indirgenme veya oksidasyon potansiyelleri fazla sayıda polaron oluşumuna neden olur. Daha sonra zincirde bulunan iki polaron, sahip oldukları çiftlenmemiş elektron sayesinde birleşerek π bağımlı oluştururlar. Bu durum da zincir yapısında iki yüklü bipolaron'un oluşumuna yol açar (Rustamlı 2014). Enerji bant aralığında iki enerji seviyesi oluşturulur ve geçişler sadece işgal edilmemiş bipolaron seviyeleri nedeniyle mümkün kılınır. Ayrıca, bipolaronda bulunan yüklerin hareketi daha hızlı olduğundan iletkenliğe katkıları daha fazladır. Nötral, polaron ve bipolaron izinli geçişleri Şekil 2.11'de gösterilmiştir (Ünlü 2015).



Şekil 2. 11. Thiophene trimerin kimyasal yapısındaki (a) nötral (b) polaron ve (c) bipolaron izinli geçişleri

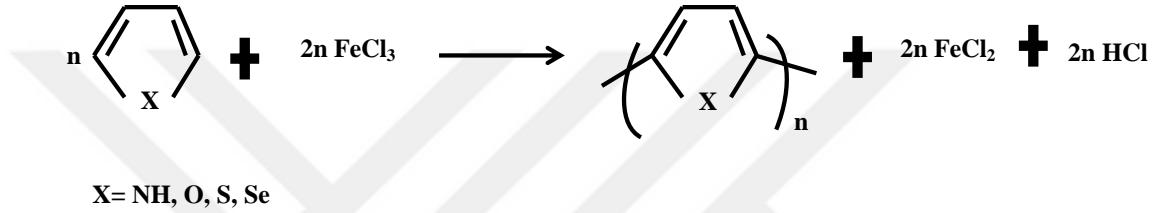
Aslında doğadaki bütün moleküller, elektromanyetik spektrumun infrared-UV arasındaki ışığın belli kısmıyla etkileşime geçebilir. Bu bilgilerin ışığında, iletken polimerlerin elektrokromik özellikleri bant yapılarıyla açıklanabilir. Redoks işleminde gerçekleşen zıt iyon/yük giriş ve çıkışları, elektroaktif polimerlerde yeni optik soğurma bant geçişine olanak sağlar. Bant aralığı 0,5-4 eV arasında olan tüm iletken polimerler, görünür bölgedeki ışıktan etkilenir. Yasak enerji bant değeri (E_g) 3eV'tan büyük olan elektroaktif polimerler, katkısız durumda şeffaf bir durumdayken, katkılanma işlemi uygulandığında HOMO enerji durumundan LUMO enerji durumuna geçerek görünür bölgede renklenme özelliği gösterir.

2.5.3. İletken Polimerlerin Sentezi

Günümüze kadar iletken polimerlerin sentezi için birçok farklı yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemler; piroliz, fotokimyasal polimerizasyon, plazma polimerizasyon, katalitik polimerizasyon, kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon olarak bilinir. Kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon, iletken polimerlerin sentezi için literatürde en sık karşılaşılan iki yöntemdir. İletken polimerlerin sentezlenmesi tıpkı polimer sentezi gibi üç ana aşamadan oluşur. Bu aşamalar başlama, büyüme ve sonlanma olarak sıralanabilir. Başlama aşamasında monomerlerin yükseltgenmesiyle radikal katyonlar oluşur. Büyüme aşamasında, oluşan radikal katyonların çiftlenmesiyle zincirler meydana gelir ve bu zincirlerin üzerindeki reaktif merkezlerde zincir büyümesiyle devam edilir. Sonlanma aşamasında ise polimerizasyon tamamlanır (Türktaş 2006).

2.5.4. İletken Polimerlerin Kimyasal Üretimi

Kimyasal polimerizasyon için genellikle oksidatif yöntem tercih edilir. Öncelikle monomerlerin çözülmesi için uygun bir çözücü belirlenir ve daha sonra yükseltgenmesi için katalizörle birlikte asit, baz ya da tuzlu bileşikler kullanılır. Geçiş metallerin klorürlü bileşikleri kullanılarak monomerlerin yükseltgenmesi sağlanır. En sık kullanılan geçiş metalleri arasında Potasyum Permanangat (KMnO_4), Hidrojen Peroksit (H_2O_2) ve Demir(III) Klorür (FeCl_3) yer almaktadır. Şekil 2.12’de FeCl_3 kullanılarak elde edilmiş bir kimyasal polimerizasyon örneği gösterilmiştir:



Şekil 2. 12. FeCl_3 kullanılarak elde edilmiş kimyasal polimerizasyon örneği (Karabay 2014)

Yükseltgenme sonucunda oluşan radikalik katyonlar reaksiyona girerek polimer meydana gelir. Monomerlerin reaktivitesi, çözücünün cinsi ve monomerlerin stokiyometrisi, oluşan polimerin moleküler ağırlığını etkileyen çeşitli faktörlerdir (Ünlü 2015). Kimyasal polimerizasyonla oluşturulan polimerler yalıtkan durumdadır. İletken durumuna geçirilmesi için kimyasal ve elektrokimyasal uyarılmasının gerçekleştirilmesi gerekir. Fakat bu yöntemde elde edilen iletken polimerlerin saf halde üretilmemesi ve aşırı oksidasyon neticesinde üretimin uzun sürmesi yöntemin handikapları arasında yer almaktadır.

2.5.5. İletken Polimerlerin Elektrokimyasal Üretimi

Hazırlanışı ve kolay üretilebilirliği açısından elektrokimyasal polimerizasyon, iletken polimerler için en çok kullanılan yöntemdir. Bu yöntemle elde edilen polimer ince film doğrudan katot yüzeyi üzerine birikir. Daha sonra elde edilen film, cihaz uygulamalarına yönelik işlenmeden kullanılabilir. Ayrıca, çözücü, monomer derişimi, elektrot tipi ve sıcaklık gibi parametreler uygun bir şekilde kullanıldığında filmin kalınlığı ve morfolojisi kontrol edilebilir. Diğer en önemli avantajlarından biri de her

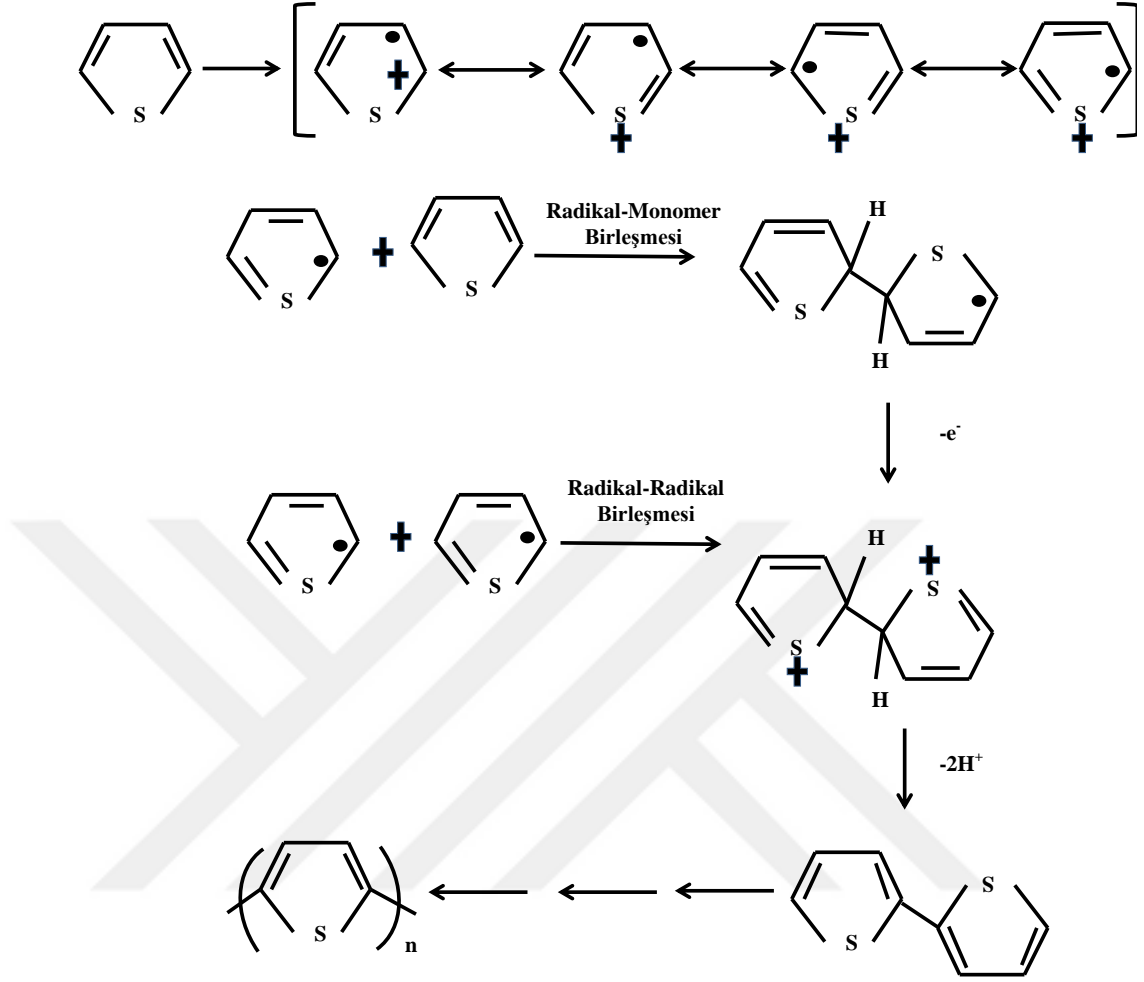
üretim sonunda aynı stokiyometriye ve benzer özelliklere sahip iletken polimerin elde edilmesidir.

Bu yöntem için gerekli olan koşul ise monomerin bir çözücü/elektrolit içerisinde çözünmesidir. Buradaki çözücü ve elektrolit seçimi oldukça önemlidir çünkü kullanılacak olan monomerin oksidasyon potansiyelinde kararlı olmaları gerekiyor. Ayrıca çözücü/elektrolit, iletken bir ortam sağlayarak kaplamaya yardımcı olur. Kaplamaya başlamadan önce monomerlerin elektrokimyasal davranışlarını tespit etmek için belli potansiyel aralığında döngüsel voltametri (CV) uygulanır ve daha sonra oluşan grafikten yola çıkarak indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli belirlenebilir. Bu yöntem, iletken polimerlerin üretilmesi için hızlı ve basit bir yöntem olup düşük konsantrasyon değerlerindeki monomerlerden de elde edilebilir. Aşağıdaki çizelgede bazı monomerlerin yükseltgenme potansiyelleri verilmiştir (Çizelge 2.1).

Çizelge 2. 1. Çeşitli monomerlerin yükseltgenme potansiyelleri (Gurunathan ve ark. 1999)

| Monomer | Yükseltgenme Potansiyeli (V)(SCE) |
|------------------|--|
| Pirol | 1,20 |
| Bipirol | 0,55 |
| Terpirol | 0,26 |
| Tiyofen | 2,07 |
| Bitiyofen | 1,31 |
| Azulen | 1,05 |
| Piren | 0,91 |
| Karbozol | 1,30 |
| Anilin | 0,71 |

Elektropolimerizasyon yönteminde ilk olarak monomer yükseltgenir ve radikal katyon oluşur. Daha sonra oluşturulan iki radikal katyon birbirine bağlanarak süreç devam eder. Bu iki radikalın bağlanmasıyla dihidro dimer dikatyon meydana gelir. Tekrardan aromatik dimer yapının oluşması için iki proton salınır. Sisteme potansiyel uygulandıkça reaksiyon zinciri arttırılarak oligomer parçacıkları oluşturulur. Oluşturulan oligomerler katot yüzeyine polimer olarak yapışır ve çözelti içerisinde çözünmez hale gelene kadar kaplama gerçekleşmiş olur. Aşağıdaki şekil 2.13'de thiophene için elektrokimyasal mekanizması şematik olarak gösterilmiştir (Ünlü 2015).



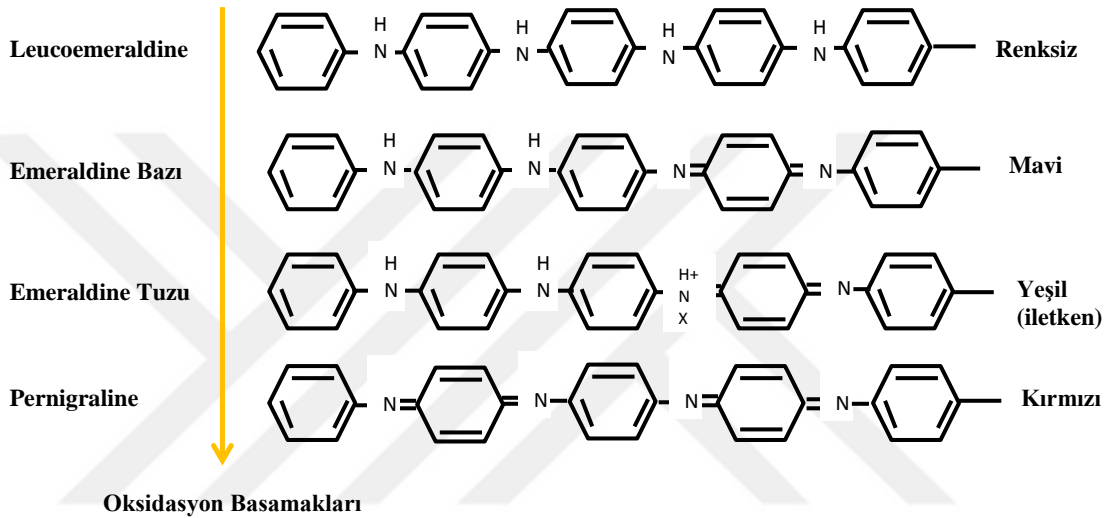
Şekil 2. 13. Thiophene için elektropolimerizasyon mekanizması (Ünlü 2015)

2.5.6. Polianilin (PAni)

PAni'nin tarihçesine bakıldığında ilk olarak 1835 yılında anilin monomerinin yükseltgenmesiyle oluşturulmuştur. O zamanlarda ismi "anilin siyahı" olarak kullanılmaktadır (Syed ve ark. 1991).

İletken polimerin en önemli üyesi olan Polianilin, sahip olduğu yüksek iletkenlik, düşük maliyet ve her türlü koşullarda kararlı yapısı sayesinde elektrokromik cihaz, enerji depolama sistemleri, sensör ve güneş pili gibi pek çok teknolojik uygulamalarda ön plana çıkmaktadır.

Anilin monomerinin polimerizasyon sonucunda olduğu yapıya polianilin denir. Yükseltgenme aşamasında çeşitli oksidantlar yoluyla polimerleşme sağlanabilmektedir. Polianilinin, oksidasyon basamaklarına göre dört farklı yapısı vardır (Şekil 2.14). Bunlar; leucoemeraldine, emeraldine bazı, emeraldine tuzu ve pernigraline olarak sıralanmaktadır. Bu yapılar içerisinde emeraldine bazı mavi renklidir ve iletkenlik göstermez. Emeraldine tuzu ise yeşil renklidir ve iletkenlik gösterdiği için birçok uygulamalarda karşımıza çıkmaktadır.



Şekil 2. 14. Polianilinin dört ana oksidasyon basamağı (Erdem 2016).

2.5.7. İletken Polimerlerin Katkılanması

Polimerlerin iletkenlikleri için yük taşıyıcıların mobiliteleri ve konsantrasyonları çok önemli iki parametredir. Genellikle konjuge polimerlerin zincir yapısı iletkenlik için uygundur fakat enerji bant aralıkları geniş olduğundan dolayı yük taşıyıcılarının sayısı iletkenlik için yeterli düzeyde değildir. Literatürde taşıyıcı konsantrasyonunun artırılması için çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Bunlardan en etkili yöntem ise malzemeye uygun katkılama (doplama) yapılmasıdır.

Katkılama işlemi kimyasal ve elektrokimyasal gibi iki farklı yolla gerçekleştirilir. Kimyasal yolla polimer zincirine uygun elektron alıcı ve vericilerin eklenmesiyle gerçekleştirilir. Örneğin trans-polyacetylene oksidasyonu iodeine ile yapılmıştır. Benzer olarak indirgenmesi ise elektron vericilerle yapılmıştır (Dami 2004).

Elektrokimyasal yolla ise polimer elektrolitinin içerisinde belli tuzların çözünmesiyle yapılabilir. Ayrıca kimyasal katkılamaya göre birçok avantajlara sahiptir. Bunlarda ilki, sistem üzerindeki akım kontrol edilerek katkılanma seviyesi belirlenebilir. İkincisi, katkılanma derecesi oldukça dönüşümlü ve yan ürünlerin atılmasına ihtiyaç yoktur. Son olarak konjuge polimerlerin p ve n katkılanması, farklı dopant türleriyle gerçekleştirilmesi sağlanabilir (Dami 2004):

Burada iletkenliğin artırılmasının temel rol oynayıcısı metal parçacıklarıdır çünkü polimerin, iletkenliğe katılması durumu söz konusu değildir sadece metal parçacıkları için bağlayıcı faz olarak görev alırlar (MacDiarmid 2001).



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Elektroliz

Bir elektrolitin içerisinde akımın iletilmesiyle elektroliz gerçekleşir. Genellikle elektrolit olarak çözülmüş tuz çözeltisi kullanılır. Akım yoluyla elektrolit içerisindeki malzemenin iyonlarına ayrılması olayına elektroliz denir. Elektroliz için kullanılan bazı terimler aşağıda verilmiştir:

Elektrot: Elektrolit içerisine daldırılan metaldir.

Anot: Elektroliz kabı içerisindeki üreticinin pozitif kutbuna bağlı elektrottur.

Katot: Elektroliz kabı içerisindeki üreticinin negatif kutbuna bağlı elektrottur.

3.2. Elektrodepozisyon Hücre Bileşenleri

3.2.1. Elektrokimyasal Hücreler

Elektrokimyasal sistemler genellikle iki elektrotlu ve üç elektrotlu olarak kullanılabilir. İki elektrotlu sistemler bilinen anot ve katottan oluşur. Üç elektrotlu sistemlerde ilave olarak referans elektrot bulunur. Potansiyel çalışma elektrot ile referans elektrot arasında uygulanmasına rağmen akımın ölçümü karşıt elektrot ile çalışma elektrot arasında gerçekleştirilir.

3.2.2. Destek Elektrolit

Çözelti içerisindeki iyonların hareketinden kaynaklı oluşan akımlar, verilerin değerlendirilmesinde bazen zorluk yaratabilir. Bu yüzden çözelti içerisine destek elektrolit adı verilen elektrotlarla etkileşime geçmeyen elektrolitten ilave edilir. Genellikle destek elektrolit olarak indirgenmesi ve yükseltgenmesi zor olan alkali metal tuzları seçilir.

3.2.3. Çalışma Elektrotu

Kaplamanın ve yükseltgenme/indirgenme süreçlerinin gerçekleştiği elektrottur. Yüzeyin mutlaka iletken olması gerekir. Çalışma elektrotu olarak Platin, Paladyum, Altın, Gümüş ve Nikel kullanılan en popüler malzemelerdir. Fakat spektroeletrokimyasal analizlerde yüksek geçirgenliğe sahip olduğu için en sık kullanılan malzeme İndiyum Kalay Oksit (ITO) kaplı camdır. Yüzey alanları küçük tutularak elektrotların polarizasyonu arttırılması sağlanır. İdeal bir çalışma elektrotunun sahip olması gereken özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- İyi bir iletkenlik değerinde olmalı
- Uygulanan potansiyel aralıklarında tepkime gerçekleştirilmemeli
- Katodik bölgede negatif potansiyel aralığı geniş olmalı
- Şekil olarak istenilen boyutlara getirilebilmeli ve kullanışlı olmalı.

3.2.4. Referans Elektrotu

İç direnç değeri çok yüksek ve üzerinden nerdeyse hiç akım geçmeyen bir elektrottur. Bu yüzden kendisine has herhangi bir dış etkenden etkilenmeyen bir potansiyele sahiptir. En sık kullanılanları ise doymuş kalomel elektrot (SCE), Ag/AgCl ve Hg/Hg₂Cl₂'dir.

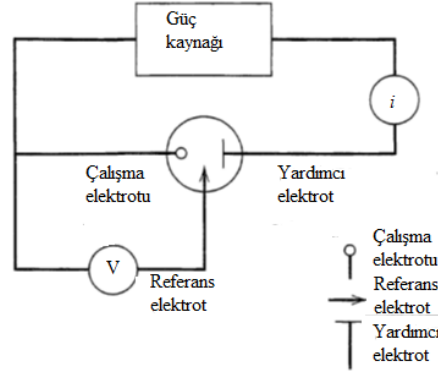
Uygun bir referans elektrotunun aşağıdaki özelliklere sahip olması beklenir:

- Tersinir özellikte ve Nernst eşitliğine uygun olmalı,
- Zamana bağlı kararlı bir potansiyele sahip olmalı
- Herhangi bir dış etkende (sıcaklık, basınç, nem vb.) değişmemeli

3.2.5. Karşıt Elektrot

Karşıt elektrotun temel amacı devreyi tamamlayıcı bir görev üstlenmesidir. Bir başka deyişle, güç kaynağından aldığı elektrik sinyalini çözelti içerisinde çalışma elektrotuna iletme görevi vardır. Hücre içerisindeki gerçekleşen reaksiyonlara etkisi yoktur.

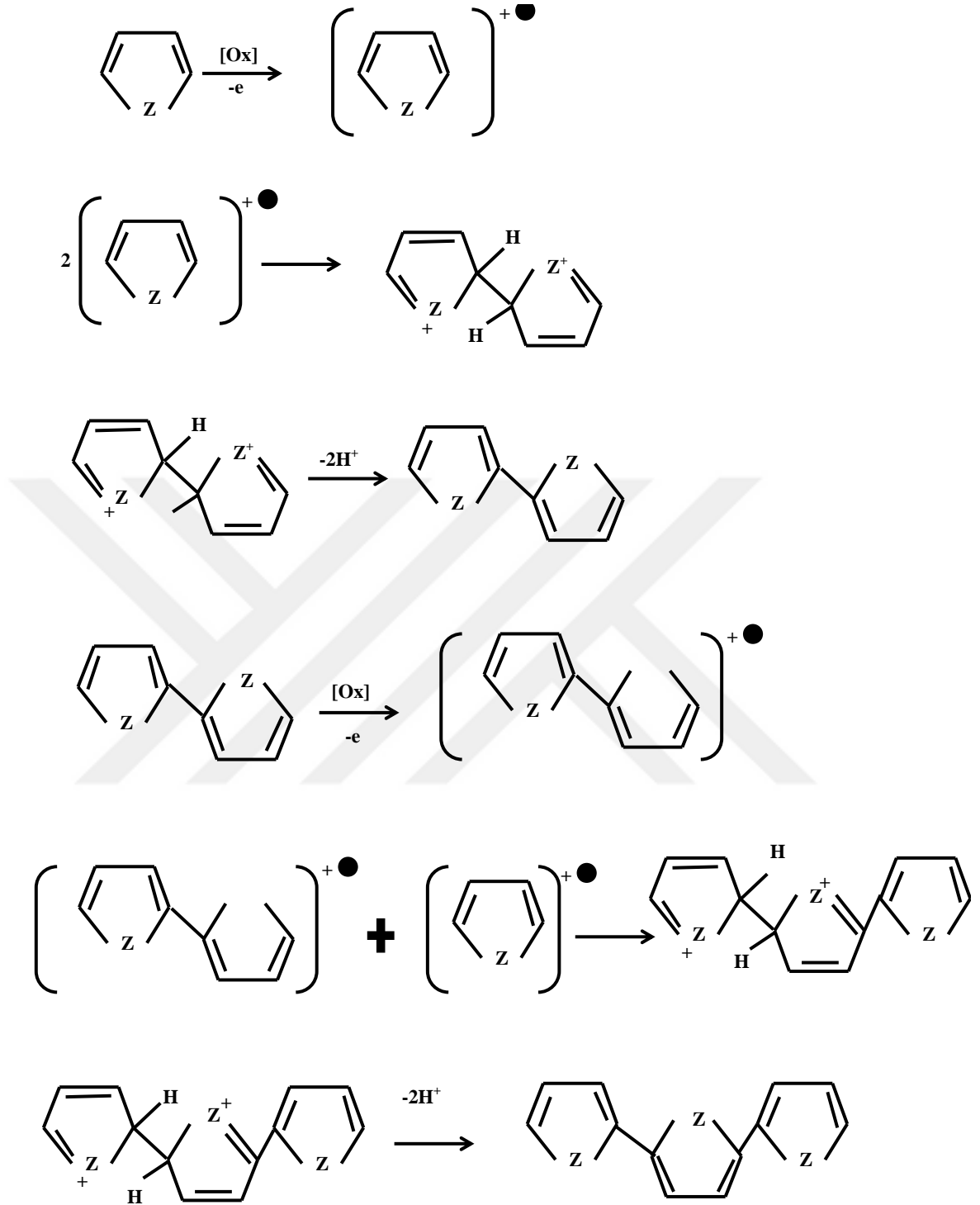
Genellikle platin ve grafit gibi aktif olmayan malzemeler kullanılır. Şekil 3.1’de tüm elektrotların yer aldığı basit devre gösterilmektedir.



Şekil 3. 1. Üç elektrotlu sistemin elektronik yapısı

3.3. Elektropolimerizasyon

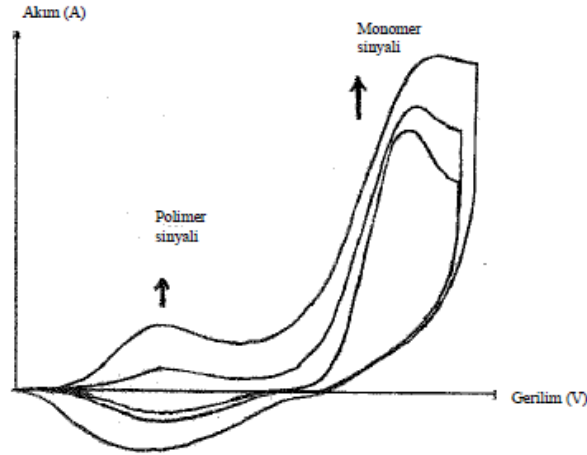
Elektropolimerizasyonun tarihine bakıldığında, ilk kez Genies tarafından kullanılmış ve ardından Andrieux tarafından daha anlaşılır hale getirilmiştir. Elektrokimyasal polimerizasyonun ilk aşaması radikal katyon oluşturan monomerin yükseltgenmesi, hemen ardından dimer oluşturan çiftlenme ve deprotonasyon süreçleriyle başlar (Şekil 3.2). Daha sonra, katot yüzeyi üzerinde polimerik malzemenin kaplanmasıyla son bulunur.



Şekil 3. 2. Elektroaktif iletken polimerin elektropolimerizasyon süreçleri

Bir polimerin oluşumu dönüşümlü voltametri (CV) denilen teknikte taranarak incelenebilir. Tarama potansiyel aralıkları genellikle monomerin yükseltgenme potansiyeli ile polimerin indirgenme potansiyeli arasında bir değer seçilir. Şekil 3.3'te görüldüğü gibi monomerin yükseltgenme potansiyeli polimerin indirgenme

potansiyelinden daha büyüktür. Şekildeki tersinir döngü sayısının artması ise elektropolimerizasyonun başarılı olduğu anlamına gelir.



Şekil 3.3. Elektropolimerizasyon esnasında elde edilen dönüşümlü voltametri. (Oklar döngü sayısı ile akım artışını göstermektedir)

Elektrokimyasal polimerizasyonun diğer geleneksel kimyasal polimerizasyonlardan en önemli farkı, reaksiyon elektrot yüzeyinden uzak mesafede gerçekleşir. Buna ilaveten elektropolimerizasyon ile elektrot üzerine büyütülen film iletken ya da elektroaktif özellik gösterirken, diğer kimyasal polimerizasyonlarda elde edilen film büyütüldükleri elektrotu pasifize olmasını sağlar.

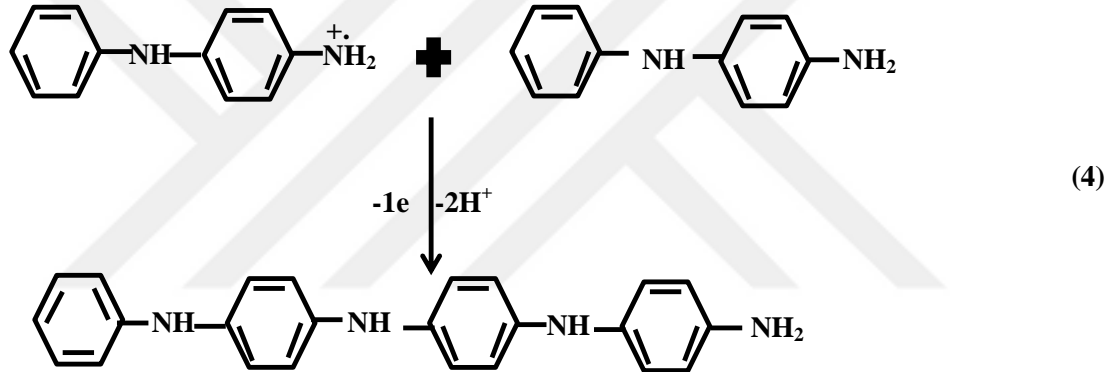
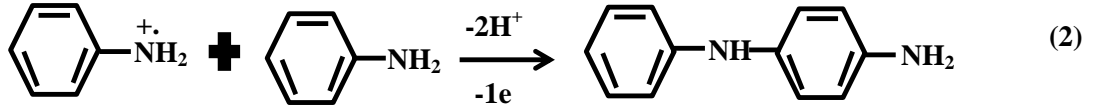
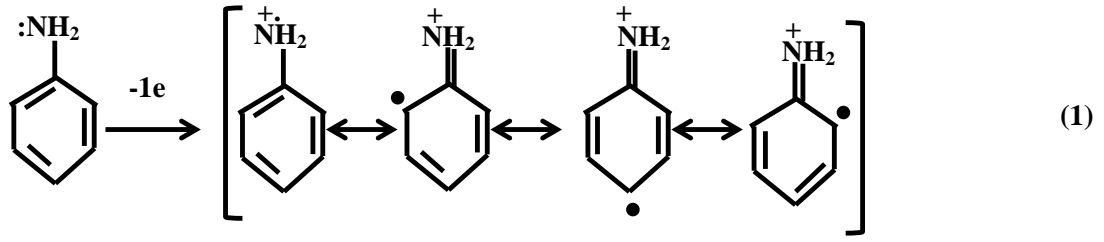
Elektropolimerizasyonu yapılan ilk iletken polimer olan polipirol (PPy), diğer birçok iletken polimerlerin gelişimine önemli katkı sağlamıştır. Aynı yöntemle daha sonra anilin, tiyofen, azulen gibi monomerler kullanılarak iletken polimerlerin elektropolimerizasyonu yapılmıştır. Polimerler, kimyasal sentez yoluyla genelde toz halinde elde edilirken, elektrokimyasal sentezde katot yüzeyi üzerinde bir ince film elde edilir. Birbirlerine göre avantajları kıyaslanacak olursa, elektrokimyasal polimerizasyonda değişken elektrolit ve dopant iyonlar seçilebilir. Ayrıca elektrokimyasal sentezde tüm sentez ve işlem süreci aynı anda gerçekleşirken, kimyasal sentezde belli bir adımların takip edilmesi gerekmektedir. En önemlisi elektrokimyasal polimerizasyonda, film yüzeyinin yapısı ve kalınlığı gibi parametreler kontrol edilebilir (Abacı 2013).

3.3.1. Anilin (Ani) Elektropolimerizasyonu

Polianilin için gerçekleştirilmesi düşünülen elektropolimerizasyondaki elektrolit genelde asidik sulu çözelti şeklindedir. Dolayısıyla oluşan düşük pH, monomerin homojen olarak dağılmasını ve polianilinin (PAni) iletken durumuna geçmesini sağlayacaktır. Üretim aşamasında kullanılan teknik sabit potansiyeldir (potansiyostatik). Bu tekniğin kullanılmasının en önemli nedeni, anilin monomerinin ve polianilinin yükseltgenme potansiyellerinin birbirine çok yakın olmasıdır, dolayısıyla sabit potansiyel uygulayarak anilinin yükseltgenmesi gerçekleştirilir.

Aşağıdaki şekilde polianilin için elektropolimerizasyon adımları gösterilmiştir (Şekil 3.4). İlk aşamada radikal katyonun oluşumu için anilin monomerinin katot üzerinde yükseltgenmesi meydana gelmiştir. Genellikle bu aşama, polimerizasyon hızını belirleyen aşama olarak değerlendirilir ve ortamın pH değerinden bağımsızdır. Daha sonra oluşan radikal katyonların çiftleşmesi gerçekleşir ve iki proton ayrılır. Katot yüzeyi üzerinde bulunan anilin radikal katyonu dimer (oligomer) radikal katyonuna bağlanarak polimer zincirinin uzamasına neden olur. En sonunda ortamda bulunan asit, polimer zincirine katılır ve iletken durumdaki polimer elde edilmiş olur.

Tıpkı diğer elektropolimerizasyon sentezlerinde olduğu gibi, katılan asitin cinsi, konsantrasyon değerleri, ortamın sıcaklığı büyüülen filmin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde etkisi olacaktır.



Şekil 3. 4. Anilin (Ani) Elektropolimerizasyonu

3.4. Karakterizasyon Yöntemleri ve Teknikleri

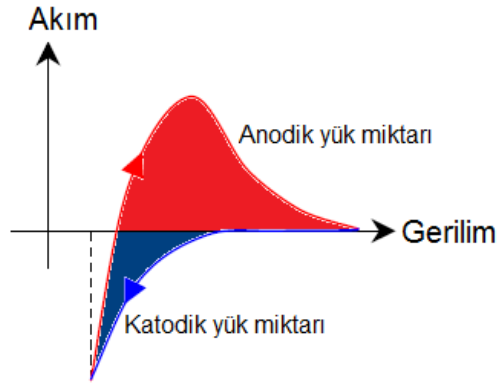
Bir ince filmin, elemental detayları hakkında daha iyi bilgiye sahip olmak için elektrokimyasal analizlerin yapılması önemlidir. Elektrokimyasal reaksiyonların kontrolü için bazı yöntem ve teknikler vardır.

Elektrokimyasal karakterizasyon tekniklerinde, elektrik akımının uygulanması sonucunda elektrot-çözelti sisteminin verdiği yanıt değerlendirilir. Yanıt genellikle akım olarak ortaya çıkar ve sistemin yorumlanması hakkında fikir verir. Çoğu elektrokimyasal karakterizasyon tekniklerinde parametre olarak zaman, akım, potansiyel ve yük miktarı bulunur.

3.4.1. Döngüsel Voltametri (CV)

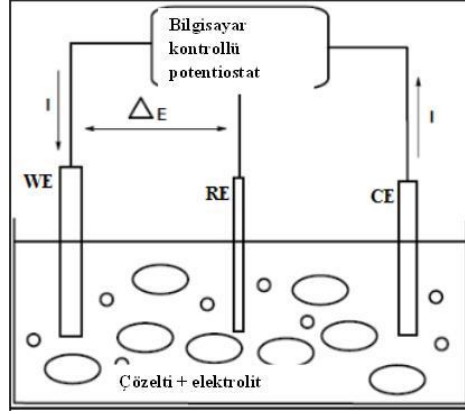
Döngüsel voltametri, referans ve çalışma elektrodu arasına geniş bir potansiyel aralığı uygulayarak meydana gelen kimyasal değişim sonucunda çözültiden (çalışma ile karşıt elektrot arasından) geçen akımın ölçüldüğü elektroanalitik bir yöntemdir. Çözeltiye uygulanan voltametrik sinyal, doğru akım potansiyelidir. Her elektrot-elektrolit sisteminin uygulanan potansiyele bağlı olarak karakteristik bir akım cevabı vardır. Bu elde edilen karakteristik akım-voltaj eğrisine voltamogram denir (Orman 2017). Döngüsel voltametri redoks çiftlerinin karakterlerini etkileyen birçok değişken parametre vardır. Bunlar; çözelti konsantrasyonu, potansiyel tarama hızı, pik potansiyel-akımı ve çözücünün türü olarak sıralanabilir.

CV genellikle bir redox sisteminin elektrokimyasal davranışını sergilemek için kullanılır. Özellikle elektrokromik malzemelerin, redoks potansiyellerinin anlaşılması için mutlaka ihtiyaç duyulur. Hatta bir elektrokromik malzemenin anodik mi veya katodik mi olduğunu anlamak için CV grafiğinde alt/üst kısımdaki alanlara bakılır (Şekil 3.5). Üst kısımda biriken yük miktarı daha fazlaysa anodik, alt kısımda biriken yük miktarı fazla ise malzeme katodik olarak değerlendirilir.



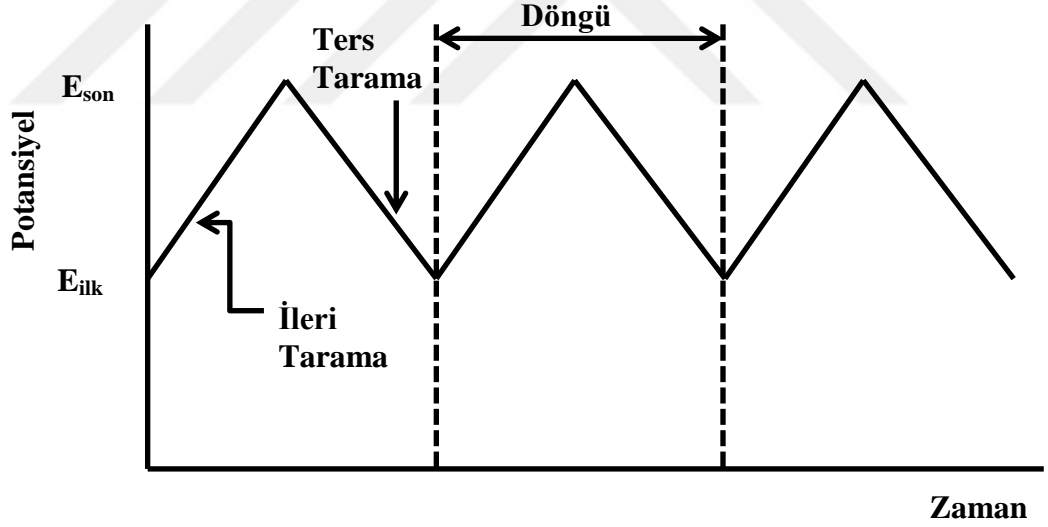
Şekil 3. 5. Bir CV grafiğindeki anodik/katodik yük miktarı gösterimi (Demirel 2014)

Döngüsel voltametri üç elektrotlu elektrokimyasal hücre kullanılır (Şekil 3.6). Çalışma elektrodu (ÇE) kimyasal reaksiyonun gerçekleştiği yerdir.



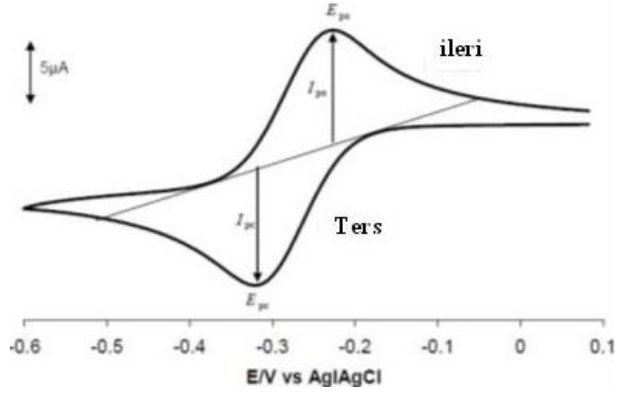
Şekil 3. 6. Geleneksel üç elektrotlu hücre

Bir döngüsel voltametri'nin şekli aşağıda görüldüğü gibi üçgen dalga şeklindedir (Şekil 3.7). Şekilde görüldüğü gibi zamana bağlı uygulanan potansiyel, lineer olarak bir değere kadar yükselir ardından o değerden tekrar başladığı noktaya geri döner ve döngü sayısına bağlı olarak bu dalga tekrarlanabilir. Bu işlem gerçekleşirken potansiyel artış hızı hep sabittir ve birimi volt/saniye olarak gösterilir.



Şekil 3. 7. Bir döngüsel voltametri'deki zamana bağlı potansiyelin değişimi

CV işlemi sürecinde potansiyel, E_i gibi bir başlangıç potansiyelinden E_f gibi ikinci bir potansiyele yükselir. E_f 'ye ulaştığında ise potansiyelin yönü terslenir ve genellikle E_i 'de durur (Şekil 3.8).



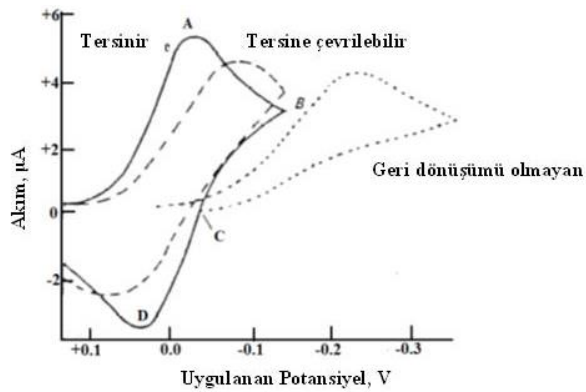
Şekil 3. 8. Tersinebilir redoks işlemi için bir döngüsel voltametri

Döngüsel voltametriden birçok önemli parametre elde edilebilir. Bunlar, E_{pa} anodik pik potansiyeli; E_{pc} katodik pik potansiyeli; I_{pa} anodik pik akımı; I_{pc} katodik pik akımı. Bu parametreler ve türevleri, indirgenme/yükseltgenme (redoks) reaksiyonlarını tanımlamak için kullanılır. Diğer önemli bir potansiyel ise yarı-dalga potansiyelidir, $E_{1/2}$,

$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (3.1)$$

$E_{1/2}$, belli elektrokimyasal süreçleri ve hangi potansiyelde gerçekleştiğini tanımlamak için kullanılır.

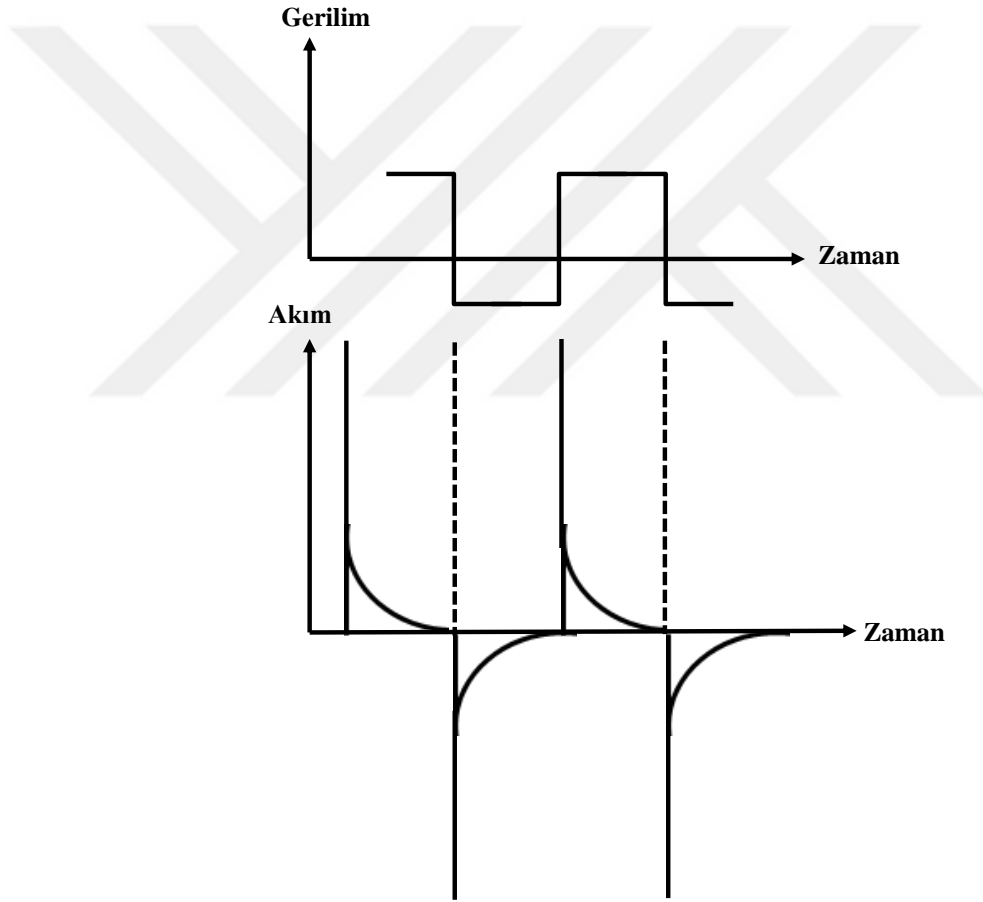
Döngüsel voltametrideki reaksiyonlar, tersinebilirliklerine göre üçe ayrılır ve her biri farklı özellik gösterirler. Bu reaksiyonlar; tersinir, tersine çevrilebilir ve geri dönüşü olmayan olarak adlandırılır (Şekil 3.9). Kesintisiz eğri tersinir reaksiyonları gösterir.



Şekil 3. 9. Tersinebilirliklerine göre döngüsel voltametri çeşitleri

3.4.2. Kronoamperometri (CA)

Kronoamperometri, belli süre altında sabit potansiyel uygulanması sonucunda elde edilen akım- zaman grafiklerine denir. Şekil 3.10’da örnek bir kronoamperometri grafiği verilmiştir. Bu grafikten görüldüğü üzere başlangıç sürelerinde yüksek akım değerleri okunur, bunun temel nedeni ise akım değerinin elektrot yüzeyinde oluşan elektroliz miktarı ile orantılı olmasıdır. Reaksiyon gerçekleştikten sonra yüzeye yakın yerlerde molekül sayısı azalacağından ötürü ileriki zamanlarda akım düşmesi gerçekleşir. Akım- zaman grafiklerinin altında kalan alanlar integral yöntemiyle hesaplanırsa eğer elektrokromik malzemede biriken ya da çıkan yük miktarı belirlenir.



Şekil 3. 10. Bir malzemeye belli zaman aralıklarında uygulanan sabit gerilimin akım-zaman grafiği

3.4.3. Kronokolometri (CC)

Kronokolometri de tıpkı kronoamperometri ölçümünde olduğu gibi potansiyel basamak yöntemidir fakat elde edilen grafik farklılık gösterir. Burada elde edilen grafik, yük miktarının zamana bağlı değişim grafiğidir. Aslında yük miktarı ile akım doğru orantılı olduğundan grafiklerin karakteristiği noktasında bir değişim olmamaktadır. Oluşan grafikten yola çıkarak grafiğin integralinin alınmasıyla anodik ve katodik yük miktarları hesaplanır. Ardından bunların birbirine yüzdelik oranlanması sonucunda renk verimliliği denklemindeki ΔQ belirlenir.

3.4.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Bu tekniğin spektroskopik yöntem olmasının temel nedeni, frekans taraması sonucunda malzemenin alternatif gerilime verdiği cevapların empedans olarak belirlenmesidir. EIS analizi, elektrokimyasal sistemleri ve yöntemlerini incelemek için etkili bir analizdir. Bu yöntemde, korozyon ve modifiye edilmiş yüzeylerin incelenmesi sonucu malzemenin yakıt pili, batarya, biyosensör ve elektrokromik davranışları belirlenir. Sisteme dalga sinyali olarak mV mertebesinde AC potansiyeli uygulandığından dolayı elektrokimyasal sistemler denge halindedir. EIS analizinde sistemin dengede olması elektrot yüzeyleri üzerinde bir değişiklik meydana getirmez.

EIS analizinin anlaşılabilmesi için empedans kavramının iyi açıklanması gerekir. Bazı durumlarda elektrik devreleri çok kompleks davranış sergileyen devre elemanları içerebilir. Bu elemanlar bize basit direnç kavramını terk etmemizi zorlar ve onun yerine daha genel devre parametresi olan empedans kavramı kullanılır. Direnç gibi empedans, bir devrenin elektriksel akım geçişine karşı koyma kabiliyetinin bir ölçüsüdür. Fakat empedans, alternatif frekansın bir fonksiyonu olduğundan dolayı ideal dirençten daha fazla özellikler taşıyabilir. Empedans gerçek ve sanal kısımdan oluşan bir kompleks birimdir. Gerçek kısmında rezistif, sanal kısmında kapasitif ve indüktif bölümü vardır. Elektrokimyasal empedans genellikle bir elektrokimyasal hücreye AC potansiyeli uygulanması sonucu hücreden geçen alternatif akımın ölçülmesiyle belirlenir.

Temel olarak bilinen Ohm yasasında eşitlik şu şekildedir:

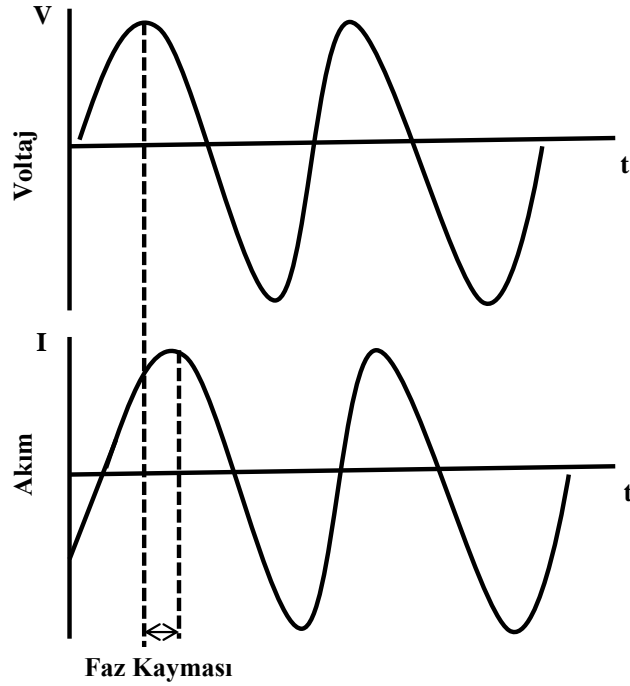
$$E = I \cdot R \quad (3.2)$$

Bu denkleme göre bir devreye dc gerilim uygulanırsa akım değeri bulunur ve direnç değeri belirlenebilir. Eğer devreye ac gerilim uygulanırsa denklem aşağıdaki hali alır:

$$E = I \cdot Z \quad (3.3)$$

Bu denklemdaki tek fark direnç yerine ac gerilimdeki direnç olan empedans yazılmasıdır. Çünkü dc gerilimde akımı engelleyen sadece direnç varken ac gerilimde buna ilaveten kapasitör ve indüktör de vardır.

Bir devreye gerilim sinüs dalgası (E) uygulanması sonucunda oluşan alternatif akımın dalga şekli Şekil 3.11'de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere sinyal fazlarında kaymalar meydana gelmiştir. Eğer ortam tamamen rezistif olsaydı bu iki dalga üst üste denk gelecekti.



Şekil 3. 11. AC gerilim ile oluşturulan alternatif akım dalga şekilleri

Zamanın bir fonksiyonu olarak ifade edilen uyarma sinyali:

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (3.4)$$

Büçiminde ifade edilmektedir. Burada E_t , t zamanındaki potansiyeldir. E_0 , sinyalin genliğidir ve ω açısal frekanstır. Açısal frekansın, frekans ile ilişkisi aşağıdaki gibidir:

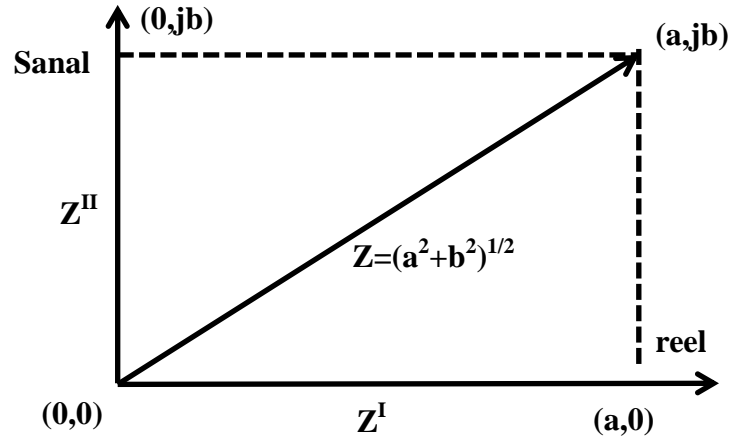
$$\omega = 2\pi f \quad (3.5)$$

Bir lineer sistemde cevap sinyali, I_t fazda (Φ) kayar ve farklı bir genliğe sahip olur:

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \Phi) \quad (3.6)$$

Ohm yasasına benzeyen bir ifade sistemin empedansını hesaplanmasına yardımcı olur:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \Phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \Phi)} \quad (3.7)$$



Şekil 3.12. Empedansın sanal ve gerçektekseninin grafik gösterimi (Peker 2018).

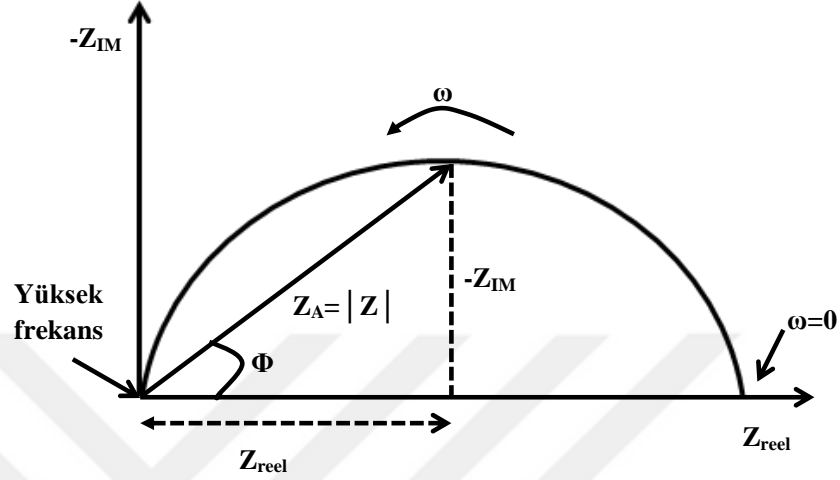
Böylece empedans, Z_0 genliği ve Φ faz kayması cinsinden ifade edilir. Empedansın sanal ve gerçekte kısmı Şekil 3.12'de görüldüğü gibidir. Kompleks sayılar yardımıyla alternatif akımın kompleks fonksiyonları belirlenebilir:

$$I_t = (I^I + I^{II}j) \quad (3.8)$$

$$E_t = (E^I + E^{II}j) \quad (3.9)$$

$$Z_t = (E^I + E^{II}j)/(I^I + I^{II}j) \quad (3.10)$$

$$Z_t = (Z^I + Z^{II}j) \quad (3.11)$$



Şekil 3. 13. EIS analizinden elde edilen nyquist diyagramı

Farklı frekans değerlerinin uygulanması sonucunda oluşan empedans verilerinin kompleks düzlemde çizildiği grafiklere nyquist denir. Şekil 3.13’de basit bir nyquist eğrisi gösterilmiştir. Bu eğriden empedans değerlerinin yorumlanması için x ekseninin gerçek kısmı, y ekseninin sanal kısmı temsil ettiğinin bilinmesi gerekir. Nyquist eğrisinde empedans $|Z|$ uzunluğunda bir vektör olarak temsil edilebilir:

$$|Z| = (Z'^2 + Z''^2)^{1/2} \quad (3.12)$$

Bu vektör ile x eksenini arasındaki açı genellikle faz açısı olarak tanımlanır:

$$\Phi = \tan^{-1}(Z''/Z') \quad (3.13)$$

EIS tekniğinde eşdeğer devrenin çizilmesinin temel mantığı, elektrot ve elektroliti içeren elektrokimyasal hücreyi denk bir elektrik devresine benzetilerek simülasyonunun yapılmasıdır. Bu devre modellemesinde sıklıkla kullanılan devre elemanları Çizelge 3.1’de ki gibidir.

Çizelge 3. 1. EIS analizinde kullanılan devre elemanları

| Devre Elemanı | Empedans Z=V/I |
|------------------------|-------------------------------------|
| Rezistans, R | R |
| Kapasitans, C | 1/i ω C veya -1/i ω C |
| İndüktans, L | i ω C |
| Sabit Faz Elemanı, CPE | (i ω) ⁿ β 0<n<1 |

EIS analizinde elde edilen verilerle modelleme yapılan eşdeğer devre arasında bir uyum varsa, metal/yarıiletken malzemenin direnci ve yüzey yapısı ile ilgili öngörülerde bulunulabilir. EIS yöntemiyle belirlenen polarizasyon dirençleri bulunabilir ve bunun yanında çözelti direnci, iyonun hareketine karşı gösterilen direnç ve üretilen ince filmin direnç değeri belirlenebilir.

EIS analizinin en önemli avantajlarından biri oluşturulan metal/yarıiletken ve çözelti arasındaki ara yüzeyinde elektron alışverişleri, kütle transferi ve kimyasal reaksiyon mekanizması hakkında ayrıntılı bilgi edinilmesidir. Genelde mikro saniyelerden dakikalara kadar uzanan zaman aralıklarında ölçüm alınır. Buradaki ara yüzeyin mesafesi ise yaklaşık olarak 10⁻⁹ – 10⁻⁸ m mertebesindedir (Kalendar 2014).

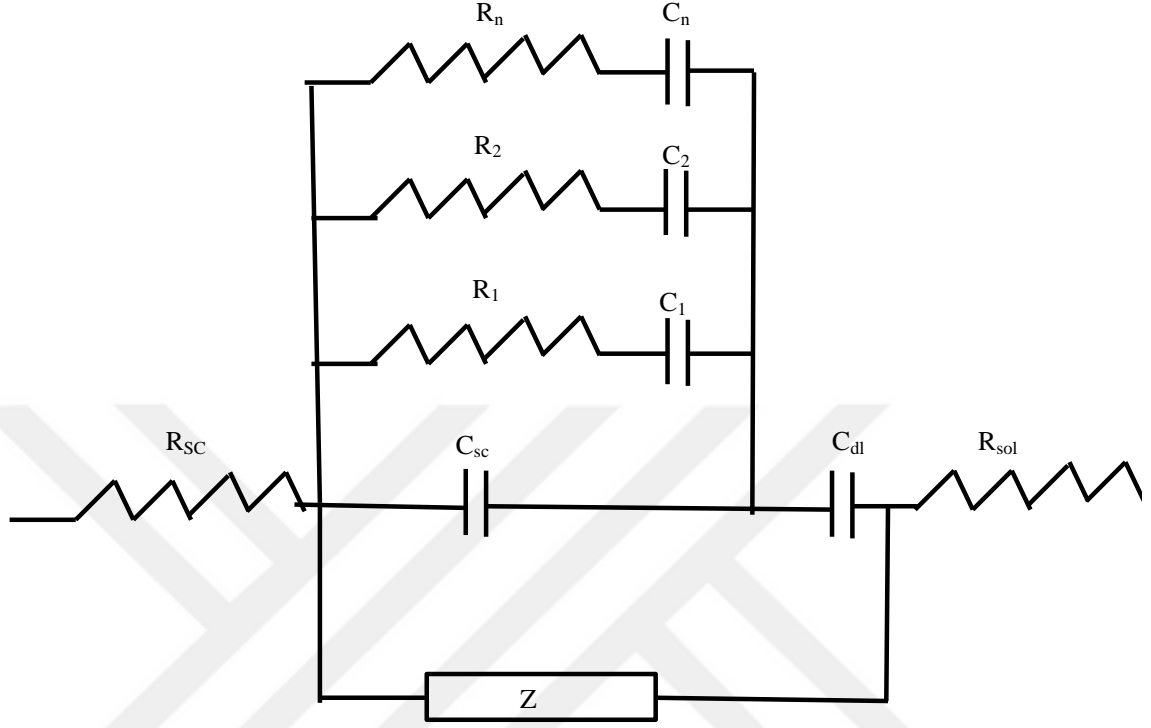
3.4.5. Mott-Schottky

Ara yüzeyde bir iyon, iki farklı kuvvetin etkisi altındadır. Bunlardan biri elektrolit tarafından sağlanan iyonlar, diğeri ise yarıiletken elektrodun elektronları tarafından uygulanır.

Bir yarı iletken/elektrolit ara yüzey'in elektriksel eşdeğer devresi üç farklı kapasitörden oluşmaktadır (Şekil 3.14) ve denklemleri şu şekildedir:

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G} \quad (3.14)$$

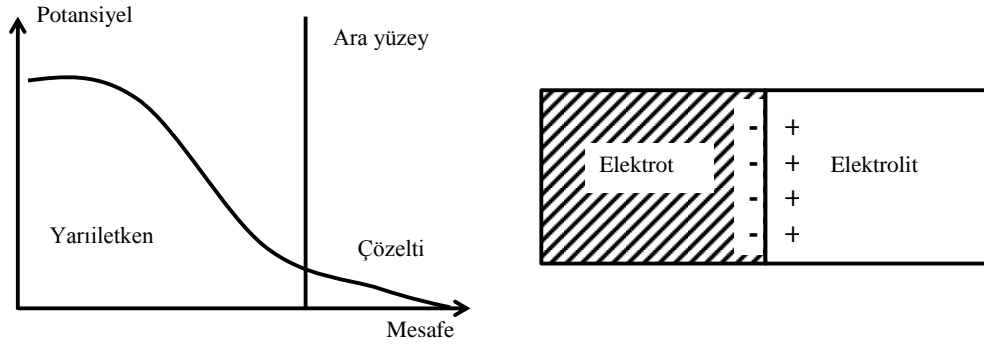
Denkleimde C_{SC} , uzay yük kapasitansı; C_H helmholtz tabaka kapasitansı ve C_G gouy tabaka kapasitansıdır.



Şekil 3. 14. Yarı iletken/elektrolit arayüzeyi için eşdeğer devre (Anonim 2019)

Şekil 3.14'teki her "n" yüzey durumu, bir kapasitans (C) ve bir direnç (R) ile gösterilmektedir. Bu yüzey durumları her biri, yarıiletken uzay yük kapasitansına (C_{SC}) paralel konumdadır. Bu yüzden elektrodun toplam kapasitansı $C_{SC}=\sum C_i$ olarak tanımlanır. Buradaki ölçümler sonucunda uzay yük tabaka kapasitansının bulunması, yarıiletken/elektrolit ara yüzeyi hakkında bilgilerin elde edilmesi için çok önemlidir. Yüzey durumlarındaki etki ihmal edilirse ve tüm alıcı ve verici taşıyıcıların tamamı iyonize olduğunu varsayarsak, uzay yük tabaka kapasitansı bulunabilir.

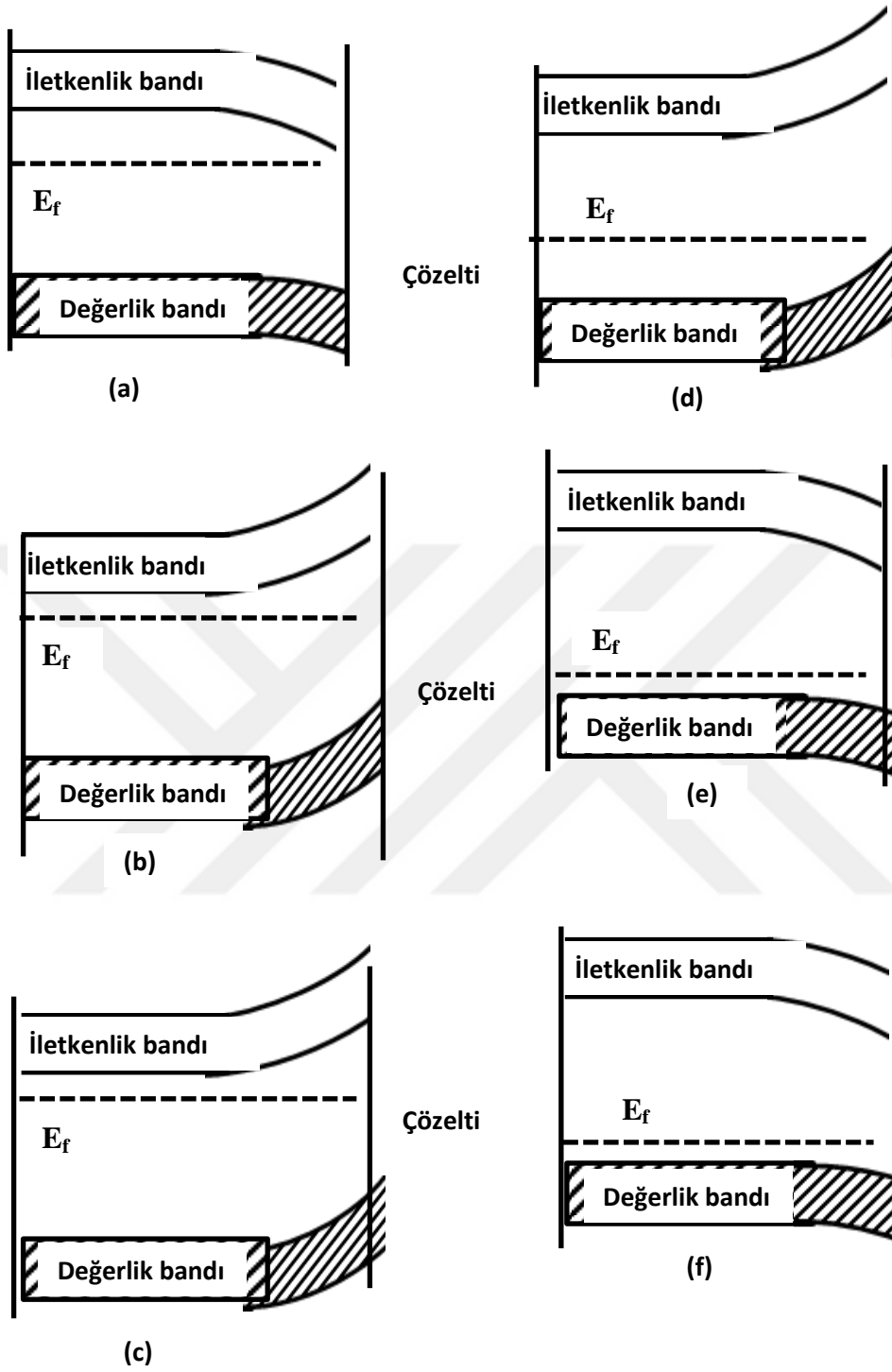
Bir yarıiletken elektrot, bir çözelti ile temas ettiğinde ara yüzeyde potansiyel fark meydana gelir. Ayrıca burada kullanılan yarıiletkenlerin iletkenliği genellikle çözeltinin iletkenliğinden düşüktür. Bu yüzden potansiyel düşüşün çoğu elektrotun sınır tabakasında gerçekleşir. Az da olsa çözeltiliye bakan kısımdaki ara yüzeyde de potansiyel düşüşü gerçekleşebilir (Şekil 3.15) (Anonim 2019). Fakat burada bahsedilen durum metallerde daha farklı olsa da ara yüzeylerde çok az benzerlikler vardır.



Şekil 3.15. Yarıiletken-çözelti ara yüzeyindeki potansiyel değişimi (Anonim 2019)

Yüzey bölgesindeki elektrot potansiyelin $\Phi(x)$ değişimi bant yapılarının bükülmesine neden olur. n-tipi bir yarıiletken varsayılsa ve yarıiletken bulk'ın potansiyelini $\Phi=0$ olarak ayarlınsın. Eğer yüzeydeki Φ_s potansiyelin değeri pozitif ise, bantlar aşağı bükülür ve iletkenlik bandındaki elektronların konsantrasyonu artırılmıştır. Bu duruma zenginleştirilmiş katman adı verilir. Eğer Φ_s değeri negatif ise bantlar yukarı doğrudur ve yüzeydeki elektronlar azaltılmıştır ve bu duruma tükenmiş tabaka denilebilir. Diğer taraftan, azınlık taşıyıcı olan boşlukların konsantrasyonu yüzeyde elektronlardan fazla olacak şekilde artırılmışsa bu duruma ters tabaka denir. Bir yarıiletken için elektrostatik potansiyel sabittir ($\Phi(x)=0$, eşdeğer potansiyel sıfırdır) ve düz-bant potansiyeli olarak adlandırılır.

Yukarıda bahsedilen durum p-tipi yarıiletkenlere uygulandığında bantlar yukarı doğru bükülür ve zenginleştirilmiş tabaka olarak adlandırılır. Eğer bantlar aşağı doğru bükülürse tükenim tabakası olarak adlandırılır (Şekil 3.16).

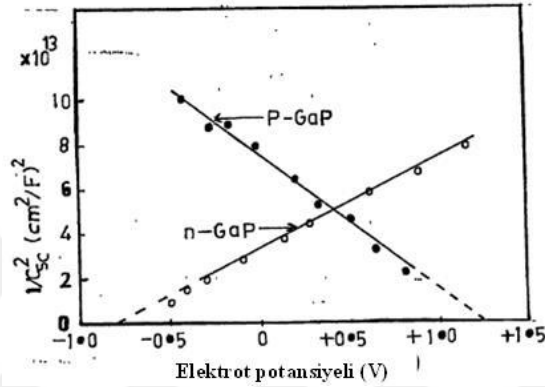


Şekil 3. 16. Yarı iletken ve elektrolit arasında ara yüzeyde bant bükülmeleri (a)-(c) n-tipi yarı iletken (a) zenginleştirilmiş tabaka (b) tükenim tabakası (c) ters tabaka (d)-(f) p-tipi yarı iletken (d) zenginleştirilmiş tabaka (e) tükenim tabakası (f) ters tabaka

Mott-Schottky yöntemi, yarıiletken malzemelerin, elektrokimyasal olarak önemli karakterizasyonlarından biridir. Temel mantığı, hücre empedansının uygulanan doğru

akım potansiyel aralıklarında tek bir frekans yoluyla ölçülmesidir. Burada, hücrenin devresini basit bir RC modeli varsayarak grafikler çizilir.

Mott-Schottky de C_{sc}^{-2} 'nin V 'ye karşı çizilen grafiğin lineer doğru eğimi, malzemenin katkılama yoğunluğu ve bu lineer doğrunun x-ekseninde kestiği nokta, malzemenin düz (flat) bant potansiyeli hakkında ayrıntılı bilgi verir. Düz bandın bulunmasıyla diğer enerji bantların belirlenmesi oldukça kolay olacaktır. Ayrıca GaP malzemesine ait n-tipi ve p-tipi için örnek bir Mott-Schottky grafiği Şekil 3.17'de verilmiştir.



Şekil 3. 17. GaP elektrodu için mott-schottky grafiği (Anonim2 2019)

Mott-Schottky'nin anlaşılabilmesi için öncelikle Poisson denkleminde bahsetmek gerekir. Tek boyuttaki Poisson denklemi, potansiyel fark ile yük yoğunluğu arasındaki ilişkiyi tanımlayan bir denklemdir:

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0} \quad (3.15)$$

Burada ρ , yarı iletken yüzeyden x kadar uzaklıktaki yük yoğunluğuna karşılık gelir. Boltzmann dağılımı ve Gauss yasalarını kullanarak, Poisson denkleminin çözümü Mott-Schottky denklemini verir.

Katkı yoğunluğu ve düz bant potansiyeli grafiğin doğrusal kısmındaki Mott-Schottky ilişkisiyle tanımlanmaktadır:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{A^2 e \epsilon \epsilon_0 N_D} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (3.16)$$

Denklemden N_D , katkılama yoğunluğu; A , elektrot yüzeyinin alanı; E_{fb} , düz bant potansiyeli; k , Boltzmann sabiti; T , sıcaklık; ϵ , anodik filmin dielektrik sabiti; ϵ_0 , boşluğun geçirgenliği ve e ise elektronun yükü olarak bilinir.

3.5. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

3.5.1. Malzemeler

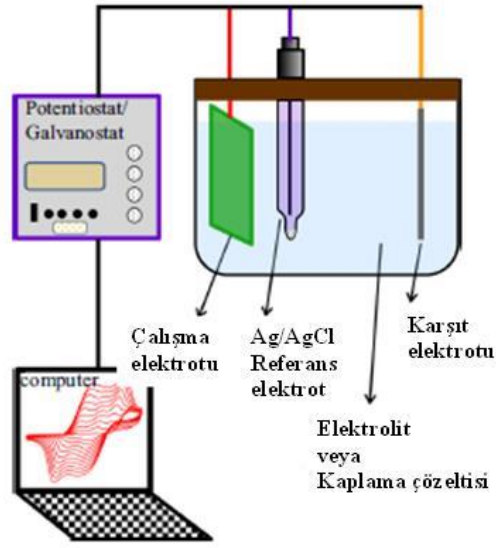
Polianilin (PAni) üretimi ve karakterizasyonu için kullanılan malzemeler; aniline ($C_6H_5NH_2$, %99,5 saflıkta), hidroklorik asit (HCl), sülfürik asit (H_2SO_4) ve lityum perklorat ($LiClO_4$) olarak sıralanabilir.

Bakır katkılı nikel oksit ($Cu:NiO$) üretimi ve karakterizasyonu için kullanılan malzemeler; nikel sülfat pentahidrat ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$), bakır (II) sülfat ($CuSO_4$), potasyum hidroksit (KOH) ve sodyum klorür (NaCl) olarak sıralanabilir.

Kullanılan tüm kimyasallar sigma-aldrich'den satın alınmıştır. Kimyasalların oluşturulduğu elektrolitlerin temel kaynağı ultra saf sudur. Cam alttaş olarak indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam kullanılmıştır. Cam boyutları yaklaşık olarak $1-2 \text{ cm}^2$ olarak kesilmiştir. Kaplama öncesinde ITO kaplı camlar sırasıyla ultra saf su, aseton ve isopropilen ile 30 dakika boyunca ultrasonik banyo yardımıyla temizlenmiştir. Bu temizlik prosedürlerinin temel amacı film yüzeyi üzerinde herhangi bir yabancı partiküllerin oluşmasını engellemektir.

3.5.2. Cihazlar

Tüm elektrokimyasal üretim ve analizleri, oda sıcaklığında geleneksel üç elektrotlu elektrodpozisyon sistemi (Gamry Reference 3000 Potentiostat/Galvanostat) ile yapılmıştır. Sistemde (Şekil 3.19) kullanılan elektrotlar: ITO kaplı cam alttaş çalışma elektrotu, platin tel karşıt elektrotu ve gümüş/gümüş klorür ($Ag/AgCl$) referans elektrotu olarak kullanılmıştır.



Şekil 3. 14. Elektrodepozisyon sisteminin şematik gösterimi

Üretilen ince filmlerin yüzey morfolojisi ve element oranları taramalı elektron mikroskopuyla belirlenmiştir (SEM, FESEM FEI Quanta 200 FEG, X-ray spectroscopy (EDX)). Kristal yapıların tanımlanması X-ray kırınım cihazıyla sağlanmıştır (PANalytical Xpert Pro MPD). X-ray kırınım cihazı, Cu K α ($\lambda=1,5418$ Å) ışınımını kullanarak 20-80° aralığında tarama yapmaktadır. Optik spektrum ölçümler spektrofotometre (Shimadzu UV-2600) yardımıyla 200-1100 nm arasında sağlanmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. LiClO₄ Katkılı Polianilin (PAni) İnce Filmi

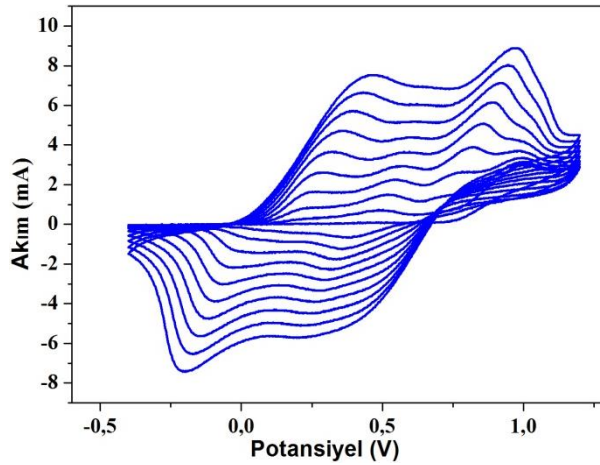
4.1.1. PAni Üretimi

Polianilin ince filmlerinin üretimi için iki farklı elektrolit oluşturulmuştur (Çizelge 4.1). Buradaki temel amaç ikinci elektrolitte yer alan LiClO₄'ün etkisini inceleyebilmektir.

Çizelge 4. 1. Polianilin için oluşturulan elektrolitler

| Elektrolit | Anilin | HCl | LiClO ₄ |
|------------|--------|-------|--------------------|
| I | 0,25 M | 0,5 M | - |
| II | 0,25 M | 0,5 M | 0,1 M |

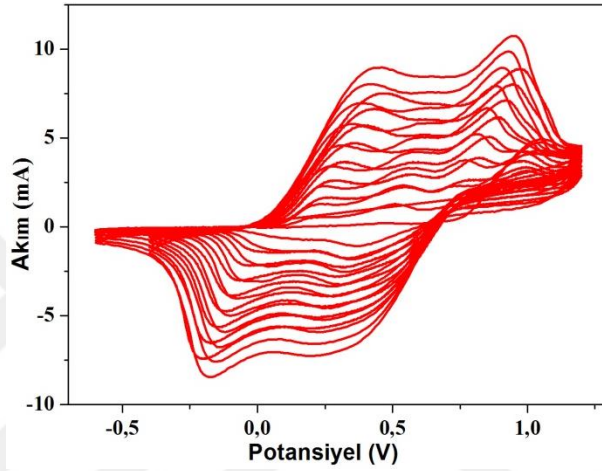
İnce filmlerin üretimine geçmeden önce kaplama potansiyellerinin belirlenmesi için döngüsel voltametrilerinin (CV) alınması gerekir. Ayrıca döngüsel voltametri kullanılmasının amacı polimerizasyonun başarılı olup olmadığını görmektir. Döngüsel voltametri için on döngü sayısında potansiyel aralıkları -0,4V ile +1,2 V ve tarama hızı 100 mV/s olarak girilmiştir.



Şekil 4. 1. Saf PAni için döngüsel voltametri

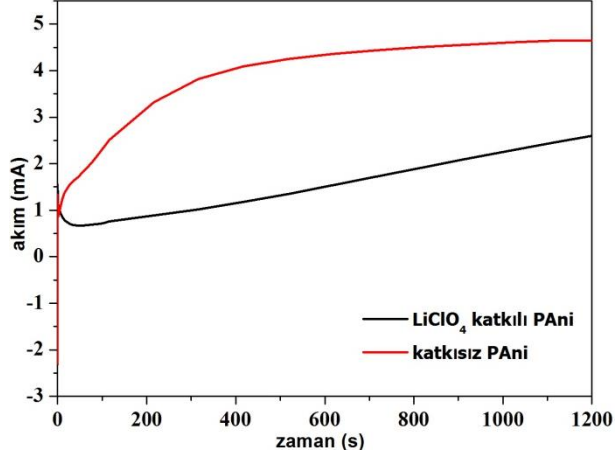
Şekil 4.1'de elektrolit I için PAni üretiminin -0,4 – 1,2 V potansiyel aralığında ve 100 mV/s tarama hızıyla on döngüde döngüsel voltametrisi verilmiştir. Şekil 4.1'de görüldüğü gibi indirgenme ve yükseltgenme pik şiddetleri, döngü sayısı arttıkça artış

göstermiştir. Bu durum PANi'nin başarılı bir şekilde kaplandığının göstergesidir. Bu grafiğe göre üç anodik pik ve iki katodik pik vardır. Anodik pikler +0,3, +0,6 ve +0,9 V da konumlanmıştır. Katodik pikler -0,178 ve +0,244 V da konumlanmıştır. +0,3 V ve +0,9 V da yer alan anodik potansiyeller sırasıyla, leucoemeraldine'den emeraldine oluşumunu ve emeraldine'den pernigrenaline oluşumuna karşılık gelir. +0,6 V da yer alan pik araştırmalarımıza göre bilinmeyen bir durumdur fakat tahminen PANi'nin yan ürünlerinden biri olabilir.



Şekil 4. 2. LiClO₄ katkılı PANi için döngüsel voltametri

Şekil 4.2'de elektrolit II için PANi üretiminin -0,6 – 1,2 V potansiyel aralığında ve 100 mV/s tarama hızıyla on döngüde döngüsel voltametri verilmiştir. Çözeltiye 0,1 M LiClO₄'ün eklenmesiyle pik akım şiddetlerinde artış meydana gelmiştir. Örneğin elektrolit I için alınan CV'de pozitif yöndeki maksimum akım değeri 8,76 mA iken elektrolit II için alınan CV'de 10,7 mA olmuştur. Aynı şekilde elektrolit I için alınan CV'de negatif yöndeki maksimum akım değeri -7,39 mA iken elektrolit II için alınan CV'de -8,34 mA olmuştur. Bu değerlere bakıldığında elektrolit II'nin elektrolit I'den daha elektriksel iletkenliğe sahip olduğu sonucu ortaya çıkar. Böylece elektrolit II için anilin daha fazla polimerize olmuştur denilebilir. Fakat CV şekillerine bakıldığında LiClO₄'ün varlığı, pik sayılarında ve konumlarında değişiklik meydana getirmemiştir.



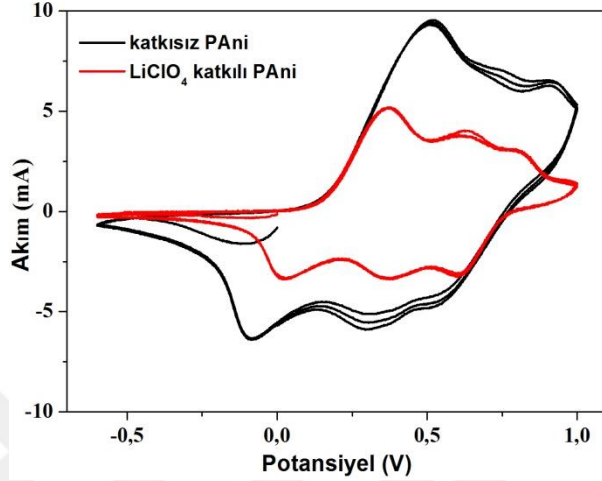
Şekil 4. 3. Elektrolit I ve II için ITO cam üzerine kaplanan PANi ince filmin potansiyostatik akım-zaman grafiği

Döngüsel voltametri çalışmasında PANi'nin başarılı bir şekilde kaplanmasının yanı sıra kaplama potansiyeli de belirlenmiştir. Şekil 4.3'te PANi için sabit voltaj kaplamasındaki akım-zaman grafiği verilmiştir. Kaplama her iki elektrolit için +0,9 V potansiyelinde 1200 saniyede gerçekleştirilmiştir. Elektrolit I ve II için elde edilen grafiği iki farklı bölümde yorumlamak gerekir. İlk bölümde, kaplama akımı zamana bağlı artış göstermektedir ve bunun anlamı ise PANi'nin çekirdeklenme reaksiyonudur. İkinci bölümde, akım ilk bölüme göre daha az artış göstermektedir ve bu durum PANi'nin ilk katmanının oluştuğu anlamına gelir.

4.1.2. Elektrokromik Özellikleri

Bu aşamada üretilen ince filmlerin elektrokromik özellikleri incelenecektir. Bunlardan ilki döngüsel voltametri analizidir. Döngüsel voltametri yardımıyla PANi ince filmlerin asidik ortamda elektrokromik davranışları belirlenebilir. Asidik ortama daldırılan PANi ince filmleri H⁺ iyonlarını alarak ya da vererek yeni bir redoks durumu kazanmaktadır. Oluşan her yeni bir redoks durumu ise bir renge karşılık gelmektedir. Şekil 4.5'de her iki elektrolitte üretilmiş PANi için döngüsel voltametri grafiği yer almaktadır. Bu kısımda kullanılan döngüsel voltametri, 0,1 M H₂SO₄ sulu çözeltisi içerisinde ve -0,6 ile +1,0 V potansiyel aralıklarında 50 mV/s tarama hızıyla uygulanmıştır. Şekil 4.4'de görüldüğü gibi elektrolit I'de üretilen PANi'de iki oksidasyon piki yer almaktadır. Bunlardan +0,5 V olanı leucomeraldine bazından (LB) emeraldine tuzuna (ES) dönüşümü olarak tanımlanmaktadır. Bir diğeri ise +0,9 V'da yer almaktadır ve

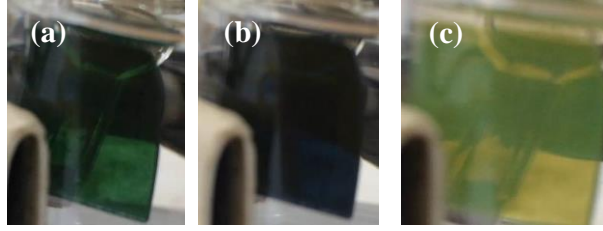
emeraldine tuzundan (ES) pernigraniline tuzuna (PS) dönüşümü olarak yorumlanır. Negatif yöndeki piklerden +0,4 V'da olanı pernigraniline tuzundan (PS) emeraldine tuzuna (ES), -0,1 V'da olanı emeraldine tuzundan (ES) leucomeraldine bazına (LB) geri indirgenmesi olarak tanımlanır.



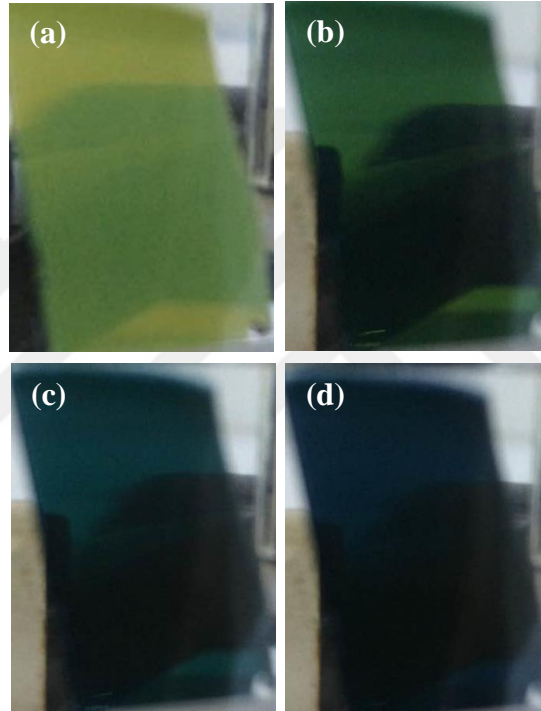
Şekil 4. 4. LiClO₄ katkılı ve katkısız PANi'nin 0,1 M H₂SO₄ sulu çözeltisi içerisindeki elektrokromik davranışı.

Elektrolit II'de üretilen PANi için CV grafiğine bakıldığında üç tane oksidasyon ve üç tane indirgenme pikleri mevcuttur. Pozitif taramadaki oksidasyon pikleri +0,4, +0,6 ve +0,85 V'da, negatif taramadaki indirgenme pikleri -0,04, +0,35 ve +0,6 V'da konumlanmıştır. +0,4 V'daki oksidasyon piki ve -0,04 V'daki indirgenme piki, leucomeraldine bazı (LB) ile emeraldine tuzunun (ES) kendi aralarındaki dönüşümü olarak yorumlanır. +0,85 V'da yer alan oksidasyon piki ve +0,6 V'da yer alan indirgenme piki, emeraldine bazı (EB) ile pernigraniline tuzunun (PS) kendi aralarındaki dönüşümü olarak tanımlanır. +0,6 V'da konumlanan oksidasyon piki ve +0,35 V'da konumlanan indirgenme piki ise emeraldine tuzu (ES) ile emeraldine bazının (EB) birbirine dönüşümü olarak yorumlanır.

4.1.3. Optik Ölçümler

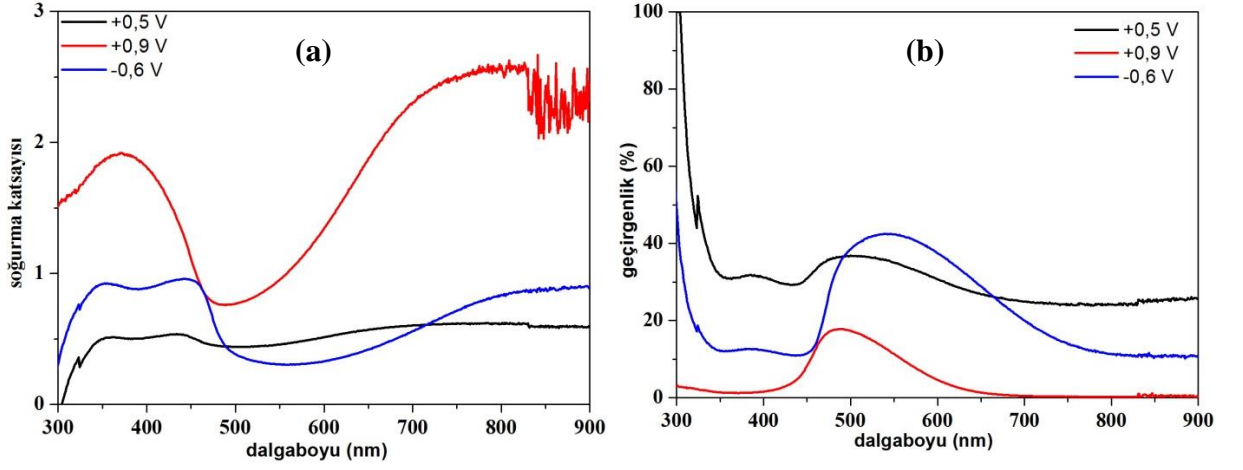


Şekil 4. 5. Katkısız PANi ince filmler için a) +0,54 V, b) +0,88 V ve c) -0,6 V potansiyel değerlerindeki renk durumları

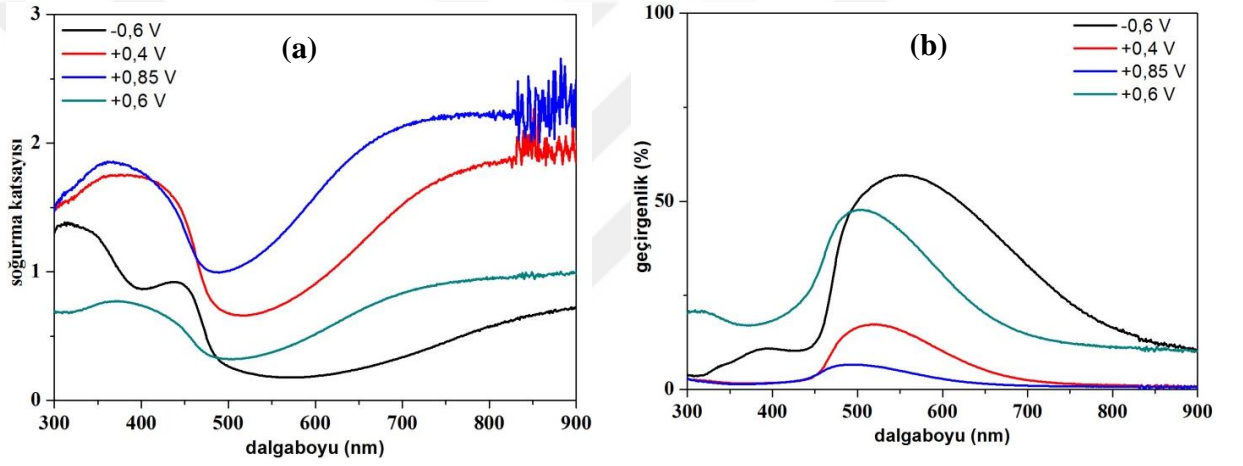


Şekil 4. 6. LiClO₄ katkılı PANi ince filmler için a)-0,60 V, b)+0,40 V, c)+0,60 V ve d) +0,85 V potansiyel değerlerindeki renk durumları

LiClO₄ katkılı ve katkısız PANi ince filmler için resimler Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4. 7. Katkısız PANi ince filmlerin a) soğurma ve b) geçirgenlik spektrumları



Şekil 4. 8. Katkılı PANi ince filmlerin a) soğurma ve b) geçirgenlik spektrumları

Renk durumlarına bağlı her iki farklı koşulda üretilen PANi ince filmlerin soğurma ve geçirgenlik spektrumları Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de verilmiştir. Şekillerde görüldüğü üzere uygulanan potansiyellere bağlı olarak soğurma piklerinde bazı kaymalar meydana gelmiştir. Bu kaymaların nedeni ise yük taşıyıcıların delokalizasyonlarından kaynaklanmıştır. Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’e bakıldığında üç farklı pik vardır; ilki 300-363 nm arasında, ikincisi 361-438 nm arasında ve üçüncüsü 748-837 nm arasında konumlanmıştır. Uygulanan potansiyele bağlı her iki PANi filmleri için soğurma pikleri Çizelge 4.2’de listelenmiştir.

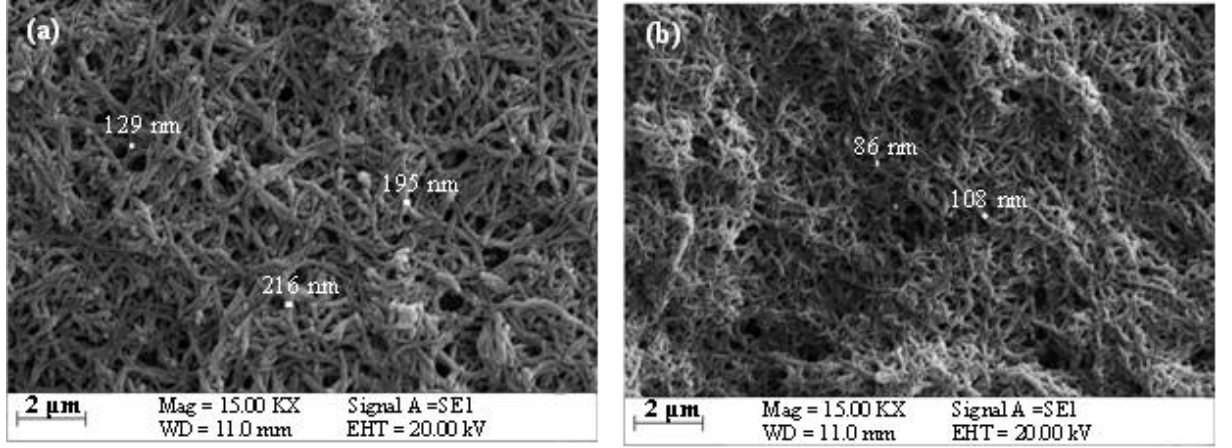
Çizelge 4. 2. Üretilen PANi ince filmler için uygulanan potansiyellere bağlı geçişlerin dalgaboyu değerleri

| Örnek | Kaplama Çözeltisi | Renk Potansiyeli | π - π^* (nm) | polaron- π^* (nm) | π -polaron (nm) |
|---------------------------------|--------------------------|------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|
| Katkısız PANi | 250 mM Anilin | + 0,54 V | 363 | 434 | 820 |
| | 0.5 M HCl | + 0,88 V | 299 | 389 | 748 |
| | | - 0.60 V | 355 | 441 | 818 |
| LiClO ₄ katkılı PANi | 250 mM Anilin | +0.4 V | 323 | 376 | 814 |
| | 0.5 M HCl | + 0. 60 V | 292 | 374 | 778 |
| | 0.1 M LiClO ₄ | + 0.85 V | 307 | 361 | 805 |
| | | - 0.60 V | 315 | 438 | 837 |

Tüm potansiyel değerindeki PANi ince filmlerinin ilk pikleri, π - π^* geçişine karşılık gelir (Wang ve ark. 2015). İkinci pikler polaron- π^* geçişlerine karşılık gelir. Yüksek dalga boylarında görülen üçüncü geniş pikler, π -polaron geçişlerine karşılık gelir (Das ve ark 2016).

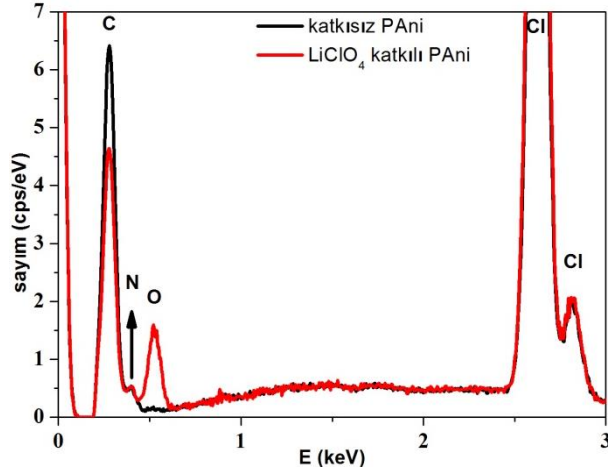
4.1.4. SEM ve EDX Analizleri

Katkılı ve katkısız üretilen PANi ince filmlerin SEM görüntüsü Şekil 4.9'da verilmiştir. Şekil 4.9(a)'da elektrolit I'de üretilen PANi ince filmlerin yüzey görüntüsü yer almaktadır. Bu şekle bakıldığında film yüzeyi nanolif yapılarıyla kaplı ve bir çok boşluklar vardır. Oluşan nanolif yapılarının çapı 125-220 nm arasında değişim göstermektedir. Şekil 4.9(b)'de elektrolit II'de üretilen PANi ince filmlerin yüzeyine bakıldığında daha düzenli nano lif yapılar ve daha az boşlukluklar vardır. Oluşan nanolif yapılarının çapı ise yaklaşık olarak 100 nm civarındadır. SEM resimlerinden çıkan sonuç; LiClO₄'ün PANi ince filmine katkılanması, oluşan nanolif yapılarının çapını azaltmıştır. Nanolif yapılarının oluşmasının temel nedeni ise anilin yapısındaki parapozisyon etkileşiminden kaynaklanmaktadır (Zhang ve ark. 2009).



Şekil 4. 9. a) katkısız ve b) LiClO₄ katkılı PANi ince filmlerin SEM görüntüleri (resimler 15000 büyütülmüş alınıştır)

Şekil 4.10'da LiClO₄ katkılı ve katkısız PANi ince filmleri için EDX spektrumu verilmiştir. Her iki PANi ince filmi için karbon (C) elementi sinyali 0,28 keV'de ve azot (N) elementi sinyali 0,39 keV'de görülmüştür. Karbon ve azot spektrumlarının görülmesi anilin'in polimerizasyonunun gerçekleştiğini doğrulamıştır. Katkısız PANi için verilen spektrumda herhangi bir oksijen (O) sinyaline rastlanmamıştır. Fakat, PANi'nin LiClO₄ ile katkılanmasından dolayı oksijen sinyali 0,51 keV değerinde görülmüştür. Her iki PANi spektrumunda, klor pikleri 2,62 ve 2,82 eV'de mevcuttur. Klor elementinin gözükmesinin temel nedeni olarak HCl ve LiClO₄ gösterilebilir. Üretilen filmlerin element oranları Çizelge 4.3'te listelenmiştir. Bu çizelgeye göre katkısız PANi; %51,12 C, %41,47 N ve %7,41 Cl yüzdelерinde elementlerden oluşmaktadır. LiClO₄ katkılı PANi ise; %32,43 C, %23,22 N, %8,31 Cl ve %36,06 O yüzdelерinde elementlerden oluşmaktadır.



Şekil 4. 10. LiClO₄ katkılı ve katkısız PANi ince filmlerin EDX spektrumu

Çizelge 4. 3. Üretilen ince filmlerin EDX sonuçları

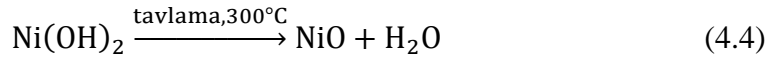
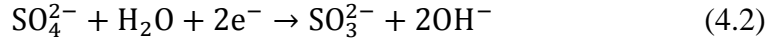
| Örnek Film | Elektrolit | C (%) | N (%) | Cl (%) | O (%) |
|---------------------------------|--|-------|-------|--------|-------|
| Katkısız PANi | 250 mM Anilin 0.5 M HCl | 51,12 | 41,47 | 7,41 | 0,00 |
| LiClO ₄ katkılı PANi | 250 mM Anilin 0.5 M HCl 0.1 M LiClO ₄ | 32,43 | 23,22 | 8,31 | 36,06 |

4.2. Bakır (Cu) Katkılı Nikel Oksit (NiO) İnce Filmleri

4.2.1. Cu:NiO İnce Film Üretimi

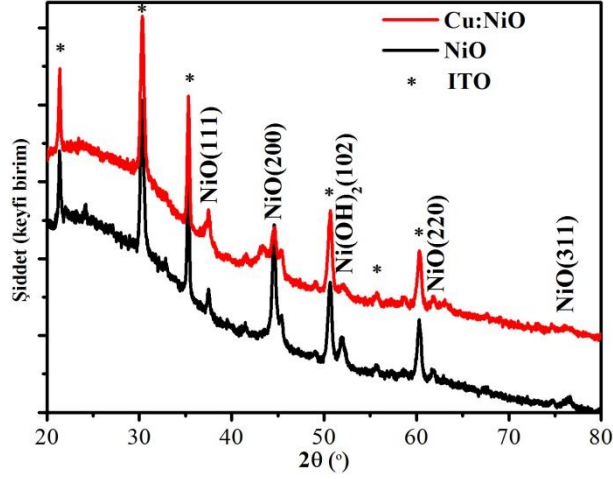
Bakır (Cu) katkılama iyonu kullanılarak NiO ince filmleri ITO kaplı cam alttaşlar üzerine büyütülmüştür. Ana çözeltinin hazırlanması için 0,2 M NiSO₄·6H₂O tuzlu bileşiği ultra saf su içerisinde çözülmüştür. Çözeltinin pH derecesi, potasyum hidroksit (KOH) kullanılarak 8 olarak ayarlanmıştır. %5 molarlık bakır (Cu) katkılanması için bakır (II) sülfat (CuSO₄) tuzlu bileşiği kaynak materyali olarak kullanılmıştır. Homojen elektrolit çözeltisinin oluşması için çözelti sürekli karıştırılmıştır. Bakır katkılı nikel oksit'in ITO kaplı cam alttaş üzerine katodik elektrodpozisyonu için galvanostatik yöntemi belirlenmiştir. Kaplama, -5mA/cm² sabit akım yoğunluğuyla 10 saniyede uygulandı. Daha sonra üretilen filmler, ultra saf suyla yıkandıktan sonra 300°C hava

atmosferinde yaklaşık 30 dakika tavlanaştır. NiO oluşum mekanizması aşağıdaki reaksiyon basamakları şeklinde dir:



4.2.2. Yapısal Özellikler

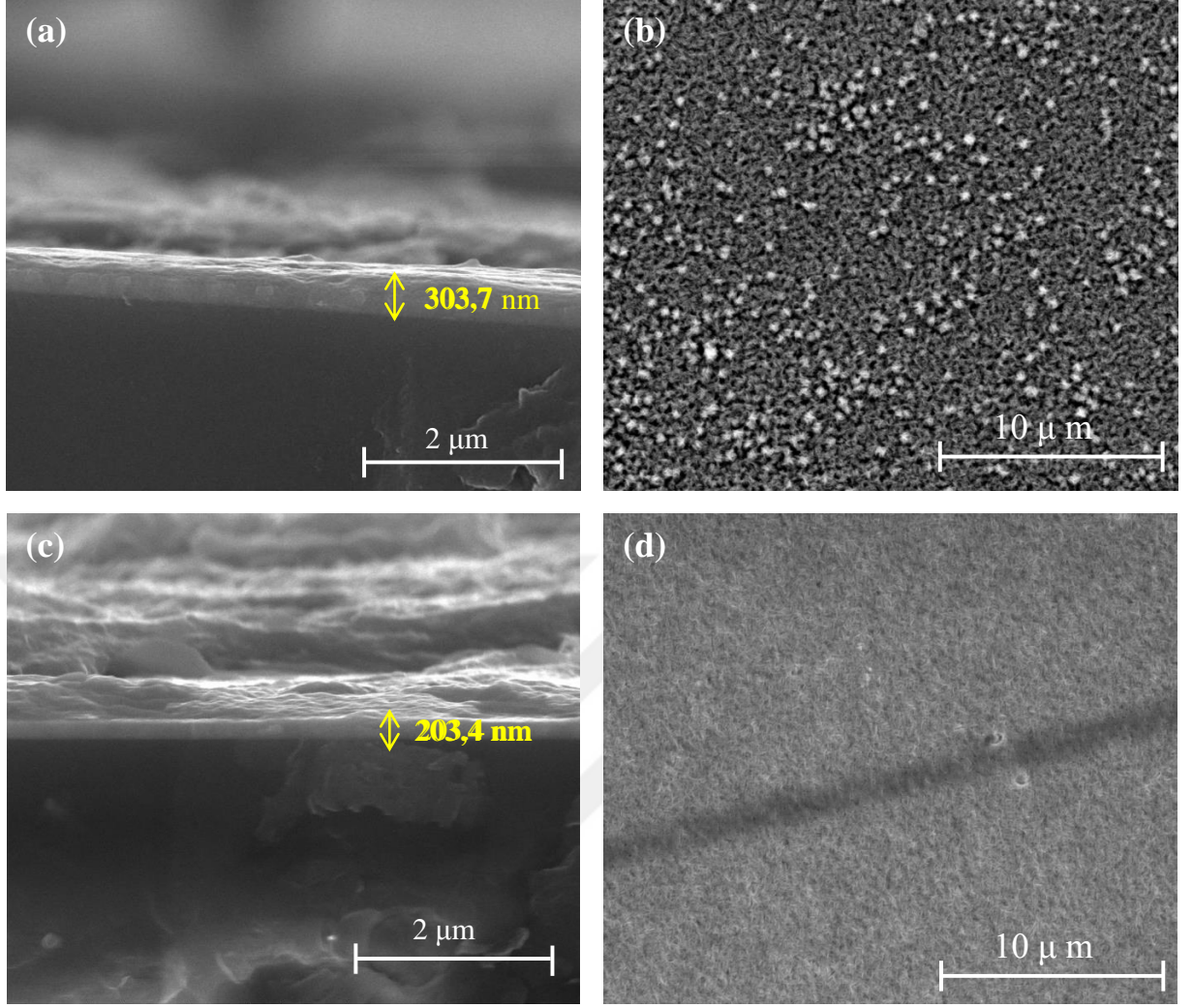
ITO kaplı cam alttaş üzerine büyü tülen NiO ve Cu:NiO ince filmlerin XRD örne kleri şekil 4.11’de verilmiştir. Her iki örne k için verilen grafikte, yıldı z (*) ile işaretlenen pikler alttaş olan ITO’dan kaynaklanmaktadır. XRD örne klerinde, tanımlanmış kırınım 2 θ pikleri gösterilmiştir. Bu değerler arasında 37,2°, 43,4°, 62,8° ve 76,2° derecelerindeki pikler sırasıyla (111), (200), (220) ve (311) NiO yapısının yü zey merkezli kü bik (fcc) kristal dü zlemlerine karşılı k gelmektedir. Gö zlenen pikler, standart JCPDS veri dosyasıyla (JCPDS No,47-1049) hemen hemen uyumludur (Sun ve ark. 2017). Ayrıca her iki grafikte herhangi bir farklı X-ray kırınım pikinin olmaması Cu elementinin NiO yapısına başarılı bir şekilde kaplandığının göstergesidir. Fakat dikkat edilirse Ni(OH)₂ dü zlemine ait bir pik görü lmüştür. Bunun temel nedeni ise tavlama sıcaklığının yeterli dü zeyde olmadığındandır. Cu elementinin katkılanmasıyla Ni(OH)₂(102), NiO(311) ve NiO(200) gibi piklerin şiddetlerinde azalma görü ldüğü sö ylenebilir. Bu durumun nedeni muhtemelen Cu²⁺ (0,071nm) ve Ni²⁺ (0,069 nm) iyonunun çaplarıyla açıklanabilir. Ç ünkü NiO ö rgüsünde, Cu²⁺ iyonları Ni²⁺ iyonlarının yerine ge çmiş olabilir. Bu durum daha sonra bazı elektrokimyasal özelliklerin geliştirilmesinde rol alacaktır. Sonuç olarak bakıldığında, ü retile n her iki filmin kristallik özelliği 300°C ısı l tavlama da sağlanmıştır.



Şekil 4. 11. NiO ve Cu:NiO ince filmlerin X-ray kırınım grafikleri

4.2.3. Yüzey Özellikleri

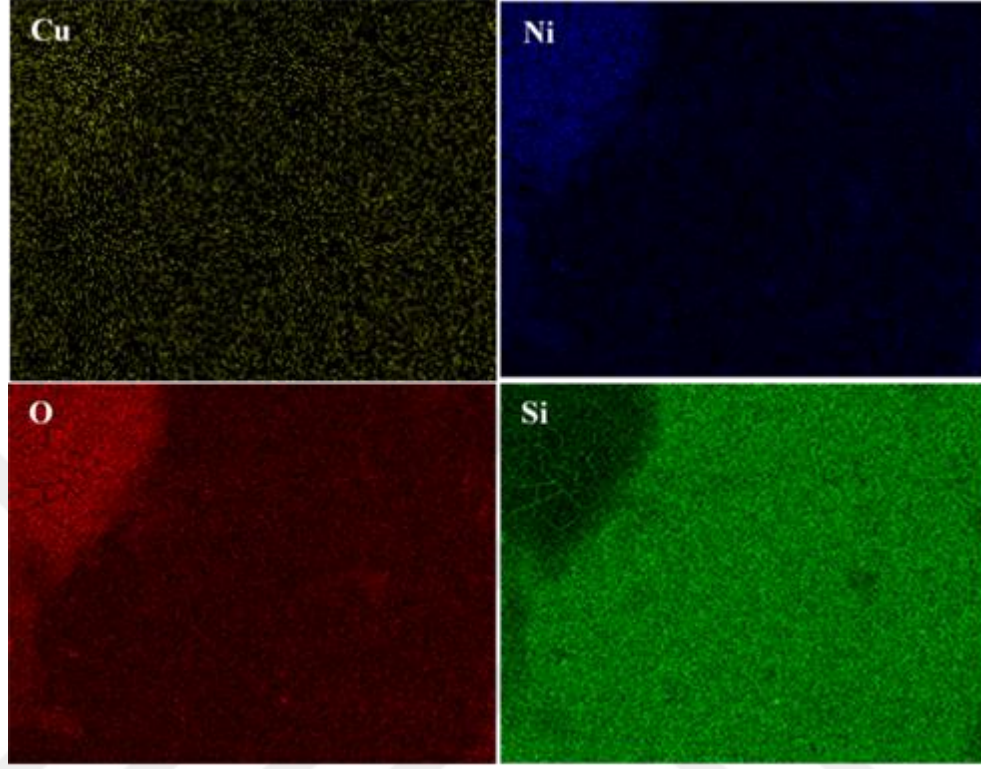
Bakır (Cu) katkılı ve katkısız NiO ince filmlerin yüzey ve kesit SEM görüntüleri Şekil 4.12’de verilmiştir. Katkısız NiO yüzey özelliklerine bakıldığında rastgele dağılmış topaklanmış yapılar ve çoğu yerde boşluklu yapılar mevcuttur. Yüzey üzerinde bulunan topaklanmış yapılar NiO için zayıf yüklenme/boşalmaya sebebiyet verir ve dolayısıyla hem OH⁻ iyonları hem de elektronlar için difüzyon uzunluğu kısaltılmış olur (Thi ve ark. 2015). Fakat Cu katkılı NiO yüzeyine bakıldığında nispeten daha düzenli ve pürüzsüz yüzey karşımıza çıkmaktadır. Burada Cu²⁺’nın katkılama olarak kullanılması NiO film yapısında topaklanmayı önleyen bir rol almıştır. Yüzeylerde nano boşluklu yapıların oluşması OH⁻ iyonlarının yüklenmesi ve boşalması için kolaylık sağlar ve dolayısıyla malzemenin elektrokromik özelliklerini geliştirmiş olur. Her iki film için FE-SEM resimlerine bakıldığında kaplama tabakası kesit görüntülerinde net bir şekilde iyi kaplandığını göstermektedir. İnce filmin ITO kaplı alttaşa iyi kaplanması, elektronun dış devreden elektrokromik cihaza hareketi için kolay bir yol sağlar (Shi ve ark. 2016).



Şekil 4. 12. ITO kaplı cam alttaş üzerine büyütülmüş (a,b) Katkısız ve (c,d) Cu katkılı NiO ince film için FE-SEM ve kesit görüntüleri

Enerji dağılımlı X-ray spektrometresi (EDX) yardımıyla Cu katkılı ve katkısız NiO ince filmlerin element bileşimleri Çizelge 4.4'te listelenmiştir. Çizelge 4.4'te görüldüğü üzere silisyum, sülfür ve potasyum elementleri belirlenmiştir. Bu elementlerin kaynağı olarak cam alttaş ve çözeltilerdeki diğer iyonik bileşikler gösterilebilir. Oksijen ve nikel elementlerinin bulunması NiO oluşumunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Çok az dahi olsa bakır elementinin bulunması Cu^{2+} iyonlarının NiO örgüsünde katkılındığı ispatlanmıştır. Bakır katkılı NiO için Cu, Ni, O, ve Si elementlerinin EDX harita resimleri Şekil 4.13'te verilmiştir. Resimlere bakıldığında Cu, Ni ve O elementleri yüzey üzerinde homojen bir şekilde dağılmıştır. Ayrıca XRD grafiklerinde bakır ile alakalı görünmeyen piklerin EDX analizleri sonucunda ortaya

çıkması, Cu elementinin elektrodepozisyon yöntemiyle başarılı bir şekilde kaplandığı sonucuna varılmıştır.



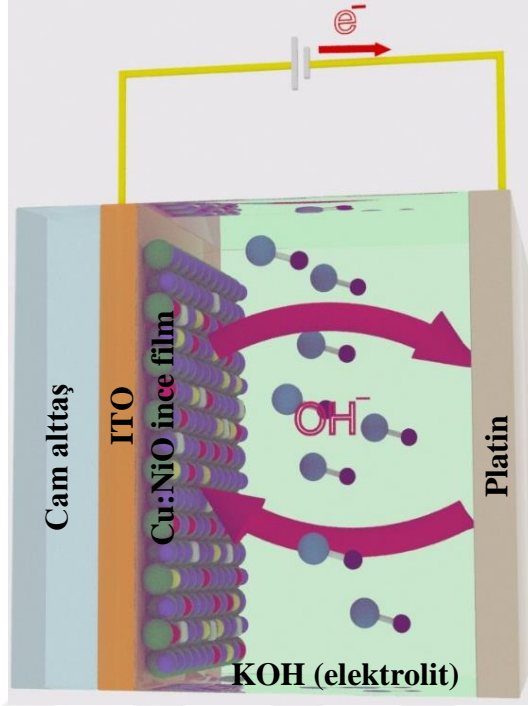
Şekil 4. 13. Cu katkıli NiO ince filmi için Cu, Ni, O ve Si elementlerinin EDX harita resimleri

Çizelge 4. 4. Cu katkıli ve katkısiz NiO ince filmlerin element bileşimleri (% oranları verilmiştir).

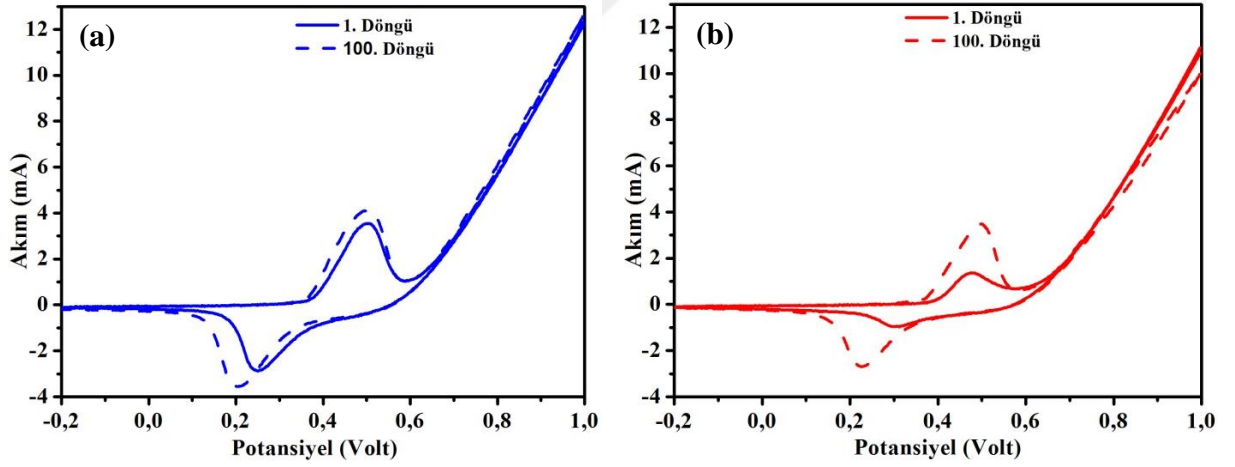
| Örnek | Cu(%) | Ni(%) | O(%) | Si(%) | K(%) | S(%) |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| NiO | - | 61,39 | 10,43 | 5,41 | 18,69 | 4,07 |
| Cu:NiO | 1,39 | 62,86 | 9,67 | 6,24 | 19,09 | 0,75 |

4.2.4. Döngüsel Voltametri Analizi

Bir malzemenin elektrokimyasal karakteristiği, elektrokromik cihazlar için çok önemli bir özelliktir. Bu sebeple, üretilen filmler hakkında bilgi almak için Şekil 4.14'te görüldüğü gibi bir cihaz tasarlandı.



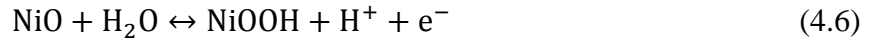
Şekil 4. 14. Tasarlanan elektrokromik cihazın şematik gösterimi



Şekil 4. 15. 100 döngüde a) NiO ve b) Cu:NiO için 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde 50 mVs-1 tarama hızında alınmış döngüsel voltametrimler

OH⁻ iyonlarının NiO ve Cu katkılı NiO ince filmlerine eklenmesi/çıkarılması davranışları hakkında bilgi edinmek için döngüsel voltametri analizine ihtiyaç vardır. Şekil 4.15’de her iki NiO ve Cu:NiO için döngüsel voltametri grafikleri verilmiştir. Ölçümler, 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde -0,2 V ile +1,0 V arasındaki potansiyellerde 50 mV/s tarama hızı ile toplam 100 döngüde elde edilmiştir. Şekil 4.15’de elde edilen grafiklerin, nikel oksit’in karakteristik redoks reaksiyonlarının eğrisi olduğu

görülmüştür (Yuan ve ark. 2011). Ayrıca, döngü sayısı arttıkça katodik ve anodik pik akımları da artış göstermektedir. Bu durum, aktif film yüzeyinin serbest bölgesindeki yüklerin nüfusunun arttığının göstergesidir (Dong ve ark. 2015). Grafiklerde net bir şekilde görülen yükseltgenme ve indirgenme pikleri, OH⁻ iyonlarının NiO örgüsü içerisine girdiğine ve çıktığına karşılık gelir. NiO için faradik reaksiyon mekanizmaları aşağıdaki gibi yazılabilir:

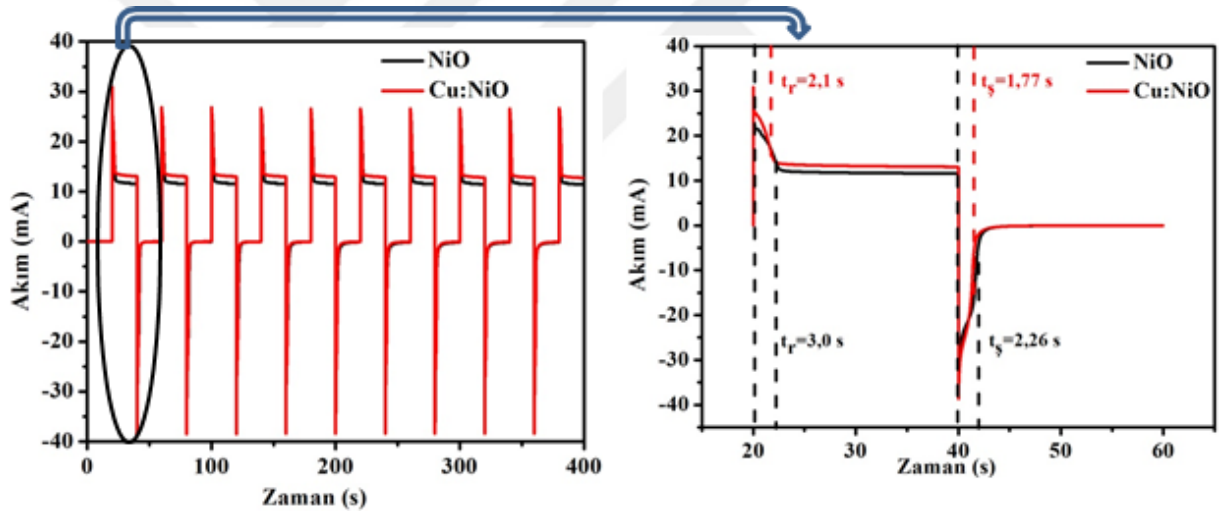


+0,7 V'da yer alan anodik pik, Ni²⁺'nin Ni³⁺'ya yükseltgenmesini gösterir. Ayrıca bu pik değerinde, filmde OH⁻ iyonları çıkarılarak koyu kahve renk durumu oluşur. +0,13 V'da yer alan katodik pik Ni³⁺'den Ni²⁺'e indirgenmesi olarak tanımlanır. Ayrıca bu pik değerinde, filme OH⁻ iyonları eklenerek şeffaf durumu oluşur. Bu kısımda çıkan sonuçlar filmlerin optik sonuçlarıyla benzerdir. Renk değişiminin temel nedeni ise iki sebeple açıklanabilir. Birincisi, 3d elektrona sahip iyonların katılanması NiO'in elektronik bant yapısını etkilemesidir. Diğeri ise, değerlik bandındaki elektronların birikmesinden dolayı NiO'in fermi enerji seviyesinin değişmesidir (Azens ve ark. 1998). Neticede üretilen ince filmlerin optik davranışları şeffaf durumdan renkli duruma doğru değişim göstermektedir. Elde edilen CV grafiklere bakıldığında sonuç olarak, her iki filmin iyi bir elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğu 100 döngü sonucunda görülmüştür.

4.2.5. Kronoamperometri Analizi

Kronoamperometri tekniği, elektrokromik malzemenin bir renkten farklı bir renge geçiş tepki süresinin ölçülmesi için en uygun yöntemlerden biridir. Bu yüzden NiO filmlerinde, etkili olan bu yöntem kullanılmıştır. Şekil 4.16'da NiO ve Cu:NiO elektrokromik filmlerin kronoamperometri eğrileri yer almaktadır. Kronoamperometri potansiyel adımları, renklenme durumu için +1,0 V ve şeffaf durum için -0,2 V uygulanarak 20 saniye aralıklarla toplamda 400 saniyede ölçülmüştür. Anodik veya katodik akım yoğunluğunun %10'a kadar azalmasında geçen süre renklenme veya şeffaf

durum tepki süresi olarak belirlenir (Zhang ve ark. 2017). Her iki film için hesaplanan renklenme ve şeffaf durum tepki süreleri Çizelge 4.5'te verilmiştir. Bu sonuçlara göre NiO için renklenme/şeffaf durum tepki süreleri 2,1s/3,0s iken Cu:NiO için bu değerler 1,77s/2,26s olarak bulunmuştur. Genel olarak elektrokromik filmlerin hızlı tepki kinetikleri üç parametreyle açıklanabilir, bunlar; yük difüzyon katsayısı, elektriksel iletkenlik ve nano yapı malzemelerin tabakalar arasındaki difüzyon yol uzunluğudur. Dolayısıyla NiO yapısına Cu elementinin katkılanması, hem elektriksel iletkenliği arttırmış hem de difüzyon yol uzunluğunu azaltmış olabilir ve bu durum hızlı tepki süresi olarak yansımıştır. Ayrıca kronoamperometri eğrisi her bir potansiyel için 10 döngü şeklinde alınmıştır. Her iki filmin 10 döngü sonunda iyi bir kararlılık derecesinde sahip olduğu görülmüştür. Cu katkılı NiO ince filmin katkısız olana nazaran daha yüksek pik akım yoğunluğunda olduğu da tespit edilmiştir.



Şekil 4. 16. Cu katkılı ve katkısız NiO ince filmler için 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde, -0,2 V ve +1,0 V potansiyelleri ile 20 saniye aralıklarındaki kronoamperometri eğrileri.

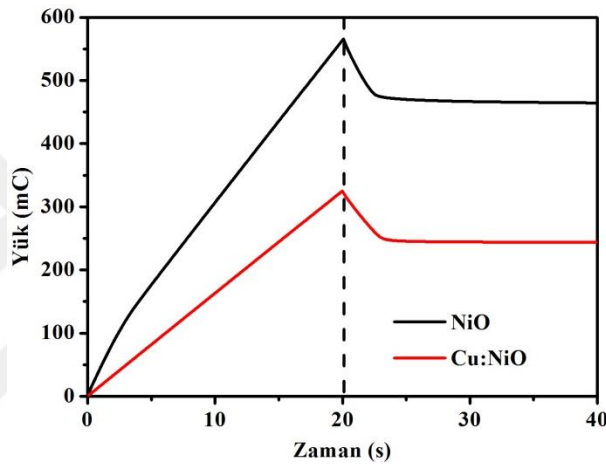
4.2.6. Kronokolometri Analizi

Bu kısımda, OH⁻ iyonlarının yük yoğunluğunu yükleme veya boşalma esnasında zamana bağlı olarak incelenmesi incelenecektir. Potansiyel adımları 10 saniye aralıklarında +1,0 V ve -0,2 V olarak belirlenmiştir. Şekil 4.17'de zamana bağlı yük değişiminin kronokolometri grafiği verilmiştir. Grafikten yola çıkarak yüklenen yük miktarı (Q_y) ve boşalan yük miktarı (Q_b) elde edilir, ve sonuç olarak bu iki değer

arasındaki ($Q_y - Q_b$) fark bulunur. NiO ve Cu:NiO filmleri için yüzde elektrokromik tersinirlik değerleri aşağıda verilen denklemler yardımıyla bulunmuştur:

$$\text{yüzde tersinirlik} = \frac{Q_b}{Q_y} \times 100 \quad (4.7)$$

Çizelge 4.5'te Q_y , Q_b ve elektrokromik tersinirlik değerleri verilmiştir. Bu hesaplamalar sonucunda NiO için elektrokromik tersinirlik değeri %55,2 iken Cu:NiO için bu değer %53,6 olarak bulunmuştur.



Şekil 4. 17. NiO ve Cu:NiO ince filmleri için 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde kronokolometri grafikleri

4.2.7. Optik Özellikler

Şekil 4.18'de NiO ve Cu:NiO için optik modülasyon grafikleri verilmiştir. Modülasyon grafiğinde -0,2 V ve +1,0 V uygulanarak geçirgenlik eğrileri elde edilmiştir. Uygulanan potansiyele bağlı her iki renk durumundaki Cu katkılı NiO ince filmlerin dijital fotoğrafı grafiğin içerisinde verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi -0,2 V ve +1,0 V potansiyellerinde filmler iyi bir derecede elektrokromizm özelliği göstermektedir. 550 nm dalgaboyunda maksimum geçirgenlik aralığı NiO için %38,1 iken Cu:NiO için bu değer %57,1'e kadar yükselmiştir. Bu değerlerden anlaşılıyor ki NiO yapısına Cu katkılanması, optik modülasyona olumlu yönde katkı sağlamıştır.

Elektrokromik cihazların en önemli parametrelerinden biri renklenme verimliliğidir (RV, η). Bu parametre, optik yoğunluk değişiminin yüklenen yük miktarına

oranlanmasıyla elde edilir. Aşağıdaki denklemler kullanılarak renklenme verimliliği bulunabilir (η):

$$RV(\eta) = \frac{(\Delta OD)_{\lambda=550 \text{ nm}}}{Q_{in}} \quad (4.8)$$

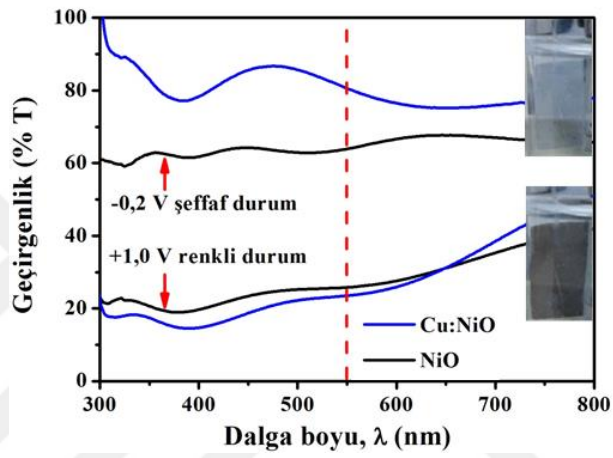
$$(\Delta OD) = \log \frac{T_s}{T_r} \quad (4.9)$$

$$Q_{in} = \int_{t_1}^{t_2} I(t) \cdot dt \quad (4.10)$$

Bu denklemlerde “ T_s ” ve “ T_r ” ile gösterilen ifadeler, belli bir dalga boyundaki renklenme ve şeffaf durumdaki geçirgenlik değerleridir. Q_{in} ise ΔOD optik yoğunluğuna kadar yüklenen yük miktarının bir ölçüsüdür. Ayrıca bu ifade kronoamperometrideki eğrilerden yola çıkarak hesaplanabilir. Üretilen ince filmlerin çeşitli optik parametreleri Çizelge 4.5’te listelenmiştir. Renklenme verimliliği değerlerine bakıldığında NiO için $9,65 \text{ cm}^2/\text{C}$ iken Cu:NiO için bu değer $13,78 \text{ cm}^2/\text{C}$ ’a yükselmiştir. Bir elektrokromik cihazın verimliliğinin bu derece arttırılmasında temel olarak FE-SEM resimlerinde görüldüğü gibi film yüzeyi üzerindeki nano boşluklar etkili olmuştur. Boşluğu yapılar literatürde, elektrolit ve elektrot ara yüzeyinde iyon ve elektronların rahat hareket edebileceği yapılar olarak bilinir (Yuan ve ark. 2011).

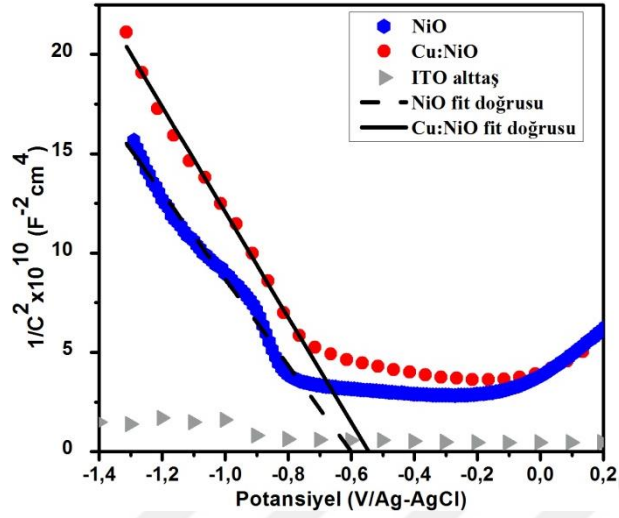
Çizelge 4. 5. CC,CA ve optik ölçümler sonucunda elde edilen parametreler.

| Örnek | Q_y (mC/cm ²) | Q_b (mC/cm ²) | Tersinirlik (%) | Cevap süreleri (s) | | Geçirgenlik (%) | | Renklenme verimliliği (cm ² /C) |
|--------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------|-----------------------|-------|-----------------|-------|---|
| | | | | t_s | t_r | T_s | T_r | |
| NiO | 304,9 | 168,3 | 55,2 | 3,00 | 2,10 | 63,9 | 25,8 | 9,65 |
| Cu:NiO | 163,1 | 87,5 | 53,6 | 2,26 | 1,77 | 80,6 | 23,5 | 13,78 |



Şekil 4. 18. NiO ve Cu:NiO ince filmlerinin +1,0 V renkli durumu ve -0,2 V şeffaf durumu için optik geçirgenlik spektrum dağılım grafiği (grafik içerisindeki dijital resimler Cu:NiO'ye aittir)

4.2.8. Mott-Schottky Analizi ve Enerji Seviyelerinin Belirlenmesi



Şekil 4. 19. 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde 100 Hz’de sabit frekansında NiO, Cu:NiO ve ITO alttas için Mott-Schottky eğrileri

Üretilen NiO ince filmlerin yarı iletken tipinin belirlenmesi için -1,4 V ve 0,2 V aralığında Mott-Schottky grafiği oluşturulmuştur (Şekil 4.19). Mott-Schottky ölçümleri 100 Hz sabit frekansında 0,1 M KOH sulu çözeltisi içerisinde uygulanmıştır. Grafığe bakıldığında ITO için çizilen eğrinin şiddeti neredeyse sıfır şiddetindedir. Dolayısıyla NiO ve Cu:NiO verileri grafikte daha belirgin halde oluşturulmuştur. Eğrilerin negatif eğime sahip olması her iki üretilen filmin p-tipi özellik taşıdığını göstermektedir. Aşağıda verilen Mott-Schottky denklemi yardımıyla üretilen filmlerin verici yoğunluğu ve düz bant potansiyeli hesaplanabilir (Zhang2 ve ark. 2017):

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{2}{e\epsilon_0\epsilon_r N_A} \right) \left(V - V_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (4.11)$$

Denklemden “ C ” ara yüzey kapasitansı, “ e ” temel yük, “ ϵ_0 ” boşluğun elektriksel geçirgenliği ($8,85 \cdot 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$), “ ϵ_r ” üretilen yarı iletken malzemenin dielektrik sabiti (NiO için -12) (Thimsen ve ark. 2012), “ k ” Boltzmann sabiti, “ T ” mutlak sıcaklık, “ N_A ” alıcı yoğunlukların sayısı, “ V ” uygulanan voltaj ve “ V_{FB} ” düz bant potansiyelidir. Grafikte gösterilen $1/C^2=0$ eğrisinin doğrusal kısmının x ekseninde kestiği nokta düz-bant potansiyelini vermektedir. NiO ve Cu:NiO için Mott-Schottky parametreleri Çizelge 4.6’da listelenmiştir. Çizelgedeki verilere göre NiO için V_{FB}

değeri -0,55 V iken Cu:NiO için bu değer -0,60 V olarak hesaplanmıştır. Alıcı yoğunlukları ise NiO için $4,44 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ve Cu:NiO için $5,41 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ olarak bulunmuştur.

Çizelge 4. 6. NiO ve Cu:NiO ince filmleri için Mott-Schottky parametreleri.

| Üretilen Filmler → Fiziksel Parametreler ↓ | NiO | Cu:NiO |
|---|----------------------|----------------------|
| Düz bant potansiyeli, V_{FB} (V/Ag-AgCl) | -0,55 | -0,60 |
| Alıcı yoğunlukları, ($1/\text{cm}^3$) | $4,44 \cdot 10^{19}$ | $5,41 \cdot 10^{19}$ |
| Enerji bant aralığı, E_g (eV) | 3,15 | 2,21 |
| $E_F - E_{VB}$, (V/Ag-AgCl) | 0,05 | 0,07 |
| İletkenlik bant seviyesi, (V/Ag-AgCl) | 2,55 | 1,54 |
| Değerlik bant seviyesi, (V/Ag-AgCl) | -0,60 | -0,67 |

Yarıiletken malzeme ile elektrolit arasında bir temas yoksa düz-bant potansiyeli durumunda bant bükülmesi görünmeyebilir. Dolayısıyla yarı iletken ince filmin fermi seviyesi sabit değerdedir ($E_F = -eV_{FB}$). p-tipi bir malzeme için değerlik bant seviyesinin değeri, fermi seviyesi ve yük taşıyıcıları kullanılarak hesaplanabilir. Değerlik bandındaki boşluk yoğunlukları, N_{VB} , aşağıdaki denklem ile hesaplanabilir (Colinge 2005):

$$N_{VB} = 2 \left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (4.12)$$

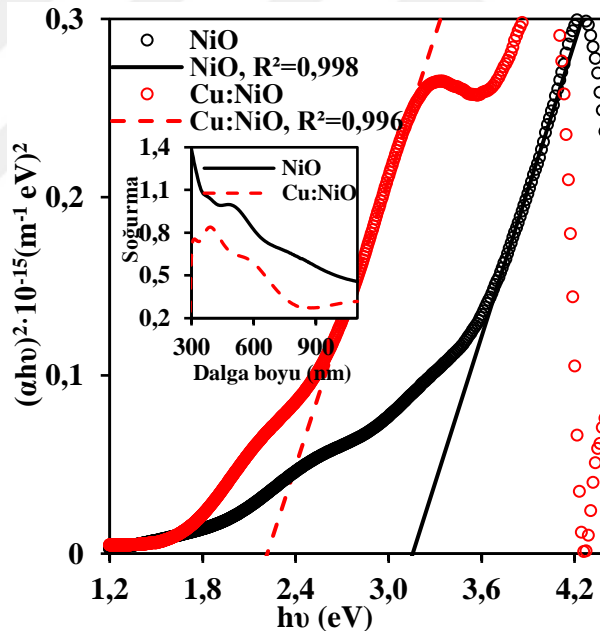
Denklemden “ h ” plank sabiti, “ m_h^* ” değerlik bandındaki etkin kütle ve NiO için $m_h^* = 0,9m_0$ değerine sahiptir. Bu denklemden m_0 vakum ortamındaki elektron kütesidir. NiO için N_{VB} değeri $2,14 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ olarak bulunmuştur. p-tipi bir yarıiletken ince film için, $N_A/N_{VB} < 0,05$ olduğundan dolayı dejeneredir ve değerlik bant seviyesinin bulunması için aşağıdaki denklem kullanılır (Sze 2006):

$$E_{VB} = E_F + kT \ln \left(\frac{N_{VB}}{N_A} \right) \quad (4.13)$$

Fakat $N_A/N_{VB} > 0,05$ olsaydı eğer bunun anlamı yarı iletken malzeme dejenere olmayan bir davranış gösterir. Bu duruma göre değerlik bandının seviyesi şu şekilde bulunur:

$$E_{VB} = E_F - kT \left[\ln \left(\frac{N_A}{N_{VB}} \right) + 2^{-2/3} \left(\frac{N_A}{N_{VB}} \right) \right] \quad (4.14)$$

Bu çalışmada, N_A/N_{VB} oranı NiO için yaklaşık 2 ve Cu:NiO için yaklaşık olarak 2,5 olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerin anlamı, her iki NiO ve Cu:NiO ince filmlerinin dejenere olmadıklarını göstermektedir. Böylece değerlik bandının pozisyonu NiO ince filmi için -4,87 eV ve Cu:NiO ince filmi için -4,94 eV olarak belirlenmiştir. Değerlik bant seviyelerinin potansiyel karşılıkları ise NiO ince filmi için -0,60 V ve Cu:NiO ince filmi için -0,67 V'a karşılık gelmektedir. NiO ve Cu:NiO ince filmlerinin fermi enerjisi seviyeleri ya da iş fonksiyonları temiz ITO yüzeyine karşı belirlenmiştir. Literatürde ITO'ya ait iş fonksiyonu -4,70 V olarak verilmiştir (Kim ve ark. 2007).



Şekil 4. 20. Üretilen ince filmler için gelen foton enerjisine karşı $(\alpha h\nu)^2$ değişimi

Şekil 4.12'deki FE-SEM resimlerinde görüldüğü gibi film kalınlıkları NiO için 303,7 nm ve Cu:NiO için 203,4 nm olarak ölçülmüştür. Üretilen filmlerin UV-VIS spektrumu kullanılarak enerji bant aralıkları bulundu ve daha sonra iletkenlik bant seviyeleri elde edildi. Şekil 4.21 içindeki soğurma spektrumuna bakıldığında NiO'in soğurma piki 500 nm iken Cu katkılı NiO'de soğurma piki 406 nm'ye kaymış bulunmaktadır. Soğurma

verileri kullanılarak üretilen ince filmlerin enerji bant aralıkları (E_g) Tauc yaklaşımıyla hesaplanabilir (Tauc 1968):

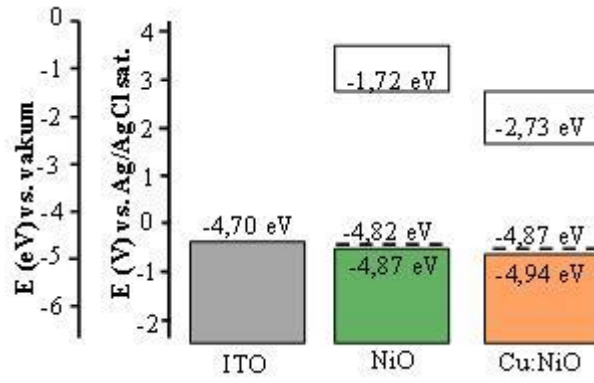
$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (4.15)$$

Denklemden " α " soğurma katsayısı, " $h\nu$ " gelen foton enerjisi, " E_g " enerji bant aralığı, " A " kenar genişliği parametresi ve " n " ise verilen geçiş (doğrudan geçişler için n değeri 0,5'dir.) için sabittir. Şekil 4.20 grafiğinde görüldüğü gibi $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye karşı çizilmiş eğrisindeki lineer kısmın x ekseninde kestiği nokta üretilen filmlerin enerji bant aralıklarını verir. E_g değeri NiO için 3,15 eV bulunmuşken Cu:NiO için bu değer 2,21 eV olarak bulunmuştur. Önceki çalışmalara bakıldığında NiO'nin enerji bant aralığı değerleri 3,04 ile 4 eV aralığında olduğu rapor edilmiştir (Manjunatha ve ark. 2015). Cu katkılanmasından sonra enerji bant aralığındaki azalış; film kalınlığı, kristal düzen ve tanecik boyutuyla ilgili olabilir. Manouchehri ve arkadaşlarının (Manouchehri ve ark. 2016) yapmış olduğu bir çalışmada görüşmüştür ki NiO yapısına bakır katkılanmasıyla enerji bant aralığı yaklaşık olarak %12 düşüş sağlamıştır ve dolayısıyla yapılan bu çalışmayla uyum sağlanmaktadır.

Değerlik bant seviyesi ve enerji bant aralığı bilindikten sonra iletkenlik bant seviyesi (E_{CB}) aşağıdaki denklem yoluyla kolaylıkla bulunabilir:

$$E_g = E_{CB} - E_{VB} \quad (4.16)$$

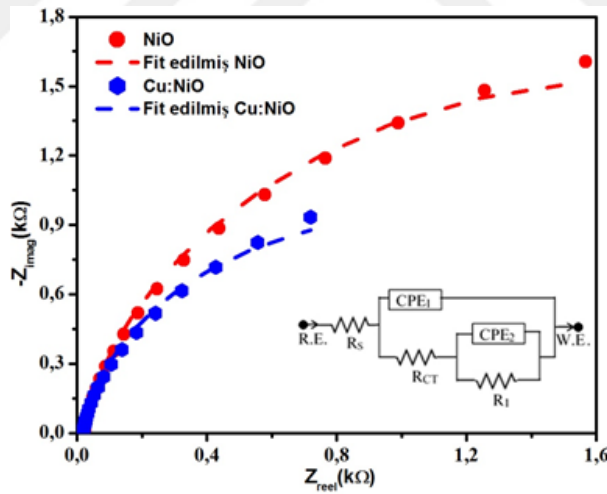
Böylelikle iletkenlik bant pozisyonları NiO filmi için -1,72 eV ve Cu:NiO için -2,73 eV olarak elde edilmiştir. Nakaoka ve arkadaşları (Nakaoka ve ark. 2004) NiO'nin değerlik ve iletkenlik bant seviyelerini sırasıyla -4,96 eV ve -1,65 eV olarak hesaplamışlardır. Ayrıca Mott-Schottky eğiminde yola çıkarak alıcı yoğunlukları $1,8 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ olarak bulunmuştur. Sonuç olarak Şekil 4.21'de elde edilen sonuçlarla uyum sağlanmaktadır.



Şekil 4. 21. NiO ve Cu:NiO için enerji seviyelerinin diyagramları

NiO filmine bakır katkılanmasıyla, değerlik bandı ve fermi seviyesi arasındaki fark 3,10 eV'dan 2,14 eV'a düşmüştür. Bu durum filmin elektriksel iletkenliğini artırarak yüklerin kolay transferini sağlamıştır, dolayısıyla filmin elektrokromik özelliğinin artırılmasında da büyük bir rol oynamıştır.

4.2.9. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Analizleri



Şekil 4. 22. NiO ve Cu:NiO ince filmlerinin Nyquist eğrileri ve eşdeğer devre modeli

NiO ve Cu:NiO ince filmlerinin elektrokimyasal empedans spektrumu Şekil 4.22'de verilmiştir. Ölçüm; 0,1 M KOH sulu çözeltisi içerisinde, 5mV genlikte ve 300 kHz-0,01 Hz frekans aralığında alınmıştır. Nyquist grafiklerine bakıldığında her iki NiO ve Cu:NiO ince filmi kısmen yarım daire şeklinde davranış göstermiştir. Echem yazılımı kullanılarak eşdeğer elektronik devresi Şekil 4.23 içerisinde yerleştirilmiştir. Eşdeğer

devreye karşılık gelen empedans değerleri Çizelge 4.7’de listelenmiştir. Fit edilmiş eğri ki-kare değerlerinin 10^{-4} mertebesinde olması, EIS verileriyle simülasyon sonuçlarının çok uyumlu olduğunu göstermektedir. Bu modelde R_s , kaplama çözeltilisinin ohmik direnci göstermektedir. Nyquist eğrisinde $Z_{imag}=0$ olduğu durumdaki Z_{reel} değeri R_s direncine karşılık gelmektedir. Elektrolite Cu kaynağı eklendikten sonra elektrolit direnci 22,29 Ω ’dan 19,17 Ω ’a düşmüştür. R_{CT} , NiO elektrotu ile kaplama çözeltisi arasındaki arayüzey direnci ya da faradik yük transfer direnci olarak tanımlanır. Hatta, Nyquist grafiğindeki yarım dairenin çapı bize R_{CT} ’yi verir. Fit edilmiş veri, NiO ince filminin yük transfer direncinin (R_{CT}) Cu eklenmesiyle 2,864 k Ω ’dan 0,399 k Ω ’a düştüğünü göstermektedir. Her iki filmin yük transfer direnç değerleri, kaplama çözeltilisinin direnç değerleriyle kıyaslandığında oldukça yüksek değere sahiptir. Frekansa bağlı sabit faz elementi (Orazem ve ark. 2008) aşağıdaki denklemlerle bulunabilir:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (4.17)$$

Denklemdaki ‘‘ Y_0 ’’ değeri $n=1$ olduğunda kapasitans değeridir, ‘‘ ω ’’ açısal frekanstır. Fit edilmiş eşdeğer devre sonucunda, NiO ve Cu:NiO filmi için n değeri yaklaşık olarak 1 bulunmuştur ve bu değer bize CPE_1 ve CPE_2 ’nin ideal kapasitör davranışı sergilediğini göstermektedir. Ayrıca n değeri, film yüzeylerinin pürüzsüzlüğe sahip olduğunu gösterir.

Çizelge 4. 7. NiO ve Cu:NiO ince filmlerinin EIS eşdeğer devrelerindeki fit edilmiş sonuçları

| Üretilen Film | R_s (Ω) | R_{CT} (k Ω) | R_1 (k Ω) | CPE_1 (μ F) | CPE_2 (μ F) | Fit uyumluluğu |
|---------------|--------------------|------------------------|---------------------|--------------------|--------------------|----------------------|
| NiO | 22,29 | 2,864 | 0,574 | 266,6 | 507,6 | $1,78 \cdot 10^{-4}$ |
| Cu:NiO | 19,17 | 0,399 | 1,688 | 588,9 | 8,914 | $2,79 \cdot 10^{-4}$ |

5. SONUÇ

Bu çalışma iki kısımdan oluşmaktadır. İlk çalışmada Polianilin ince filmine LiClO_4 katkılanarak, elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Diğer çalışmada ise NiO ince filmine bakır (Cu) katkılanarak elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Her iki ince film elektrodpozisyon yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Elektrokromik özelliklerinin yanı sıra optik, yapısal ve yüzeysel özellikleri de incelenmiştir.

PAni ince filmlerine bakıldığında, ITO kaplı cam yüzeyleri üzerine LiClO_4 tuzu içeren ve içermeyen elektrolit ile elektrodpozisyon yöntemiyle başarılı bir şekilde kaplanmıştır. SEM resimlerine bakıldığında her iki filmin yüzeylerinde nano lifli yapılar olduğu görülmüştür. Elektrolit II'de oluşturulan PAni ince filmlerinde nano lifli yapıların çapı yaklaşık olarak 100 nm iken elektrolit I'de üretilen PAni ince filmlerde bu değer 200 nm'dir. Her iki elektrolit için döngüsel voltametri analizlerinde iki ve üç oksidasyon pikleri görülmüştür. UV-Vis spektrofotometresinde soğurma ve geçirgenlik eğrileri renklenme potansiyellerine bağlı çizilmiştir. Döngüsel voltametri analizlerinde, her iki filmin iyi derecede renklenme tersinirliği özelliğine sahip olduğu belirlenmiştir.

Bakır katkılı nikel oksit ince filmleri, nano boşluklu ve kristal yapıları olarak elektrokimyasal depozisyon metoduyla üretilmiştir. XRD analizlerinde kübik yapıları NiO ince filmlerinin iyi bir kristallik derecesine sahip olduğu görülmüştür. SEM resimlerinde filmlerin mikro yapıları olarak topaklandığı ve boşluklu yapıları olduğu belirlenmiştir. Bakır elementinin katkılanması EDX ve XRD analizlerinde ispatlanmıştır. Filmlerin tersinir renkleri -0,2 V ile +1,0V arasında koyu kahverenginden şeffaf duruma şeklinde değişim göstermektedir. Katkısız NiO'a nispeten Cu katkılı NiO daha iyi elektrokromik özellik göstermektedir. Cu:NiO elektrokromik özellikleri arasında; 550 nm dalga boyunda %57,1 geçirgenlik modülasyonu, %13,78 cm^2/C renklenme verimliliği ve 1,77s/2,26s gibi renklenme/şeffaf durum tepki süreleri vardır. Mott-Schottky eğrileri, UV-VIS soğurma verileri ve ilgili denklemlerden yola çıkarak üretilen NiO ve Cu:NiO filmlerinin enerji bant yapıları elde edilmiştir. NiO yapısına Cu katkılanarak iletkenlik bant seviyesi -1,72 eV'dan -2,73 eV'a düşüş göstermiştir. Üretilen filmler 10^{19} cm^{-3} mertebesindeki taşıyıcı yoğunluklarıyla p-tipi özellik göstermektedirler. 300 kHz-0,01 Hz frekans aralığında elektrokimyasal empedans

spektrumu uygulanarak eşdeğer devre modeli oluşturulmuş ve üretilen ince filmlerle elektrolit arasındaki ara yüzeyin anlaşılmasını sağlamıştır. Bakır elementinin NiO ince filmine katkılanması sadece elektrokromik özelliklerinin değil ayrıca elektrotun p-tipi iletkenliğini de arttırmıştır. Bu sonuçlara bakıldığında katkılanmış metal oksit yapıları, enerji verimli akıllı camların yanı sıra diğer görüntüleme uygulamalarına da entegre edilebilir. Bu ince filmlerin üretilmesinde kullanılan elektrodepozisyon tekniği; düşük maliyet, kolay üretilebilirlik ve çevresel olması nedeniyle bir çok metal oksit yapılarının büyütülmesinde de kullanılabilir.



KAYNAKLAR

- Abacı, U. 2013.** Polipirol, Polianilin, Polietilendioksitiyofen içeren tabakalaşı elektrokromik cihaz (ECD) üretimi ve özelliklerinin araştırılması. *Doktora Tezi*, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli.
- Anonim. 2019.** Electrochemistry of semiconductor electrolyte interface https://www.uniulm.de/fileadmin/website_uni_ulm/nawi.inst.251/Lehre/Electrochemistry/semiconductors.pdf (Erişim tarihi:21.01.2019)
- Azens Andris, L. K. 1998.** Sputter-deposited nickel oxide for electrochromic applications. *Solid State Ionics*(113-115).
- Colinge Jean-Pierre, C. A. 2002.** *Physics of Semiconductor Devices*. Kluwer Academic Publishers.
- Dai, L. 2004.** Intelligent Macromolecules for Smart Devices:From Materials Synthesis to Device Applications. Springer-Verlag London Limited.
- Das Mausumi, D. S. 2016.** Effect of oxidizing agent on ammonia sensing of DBSA doped polyaniline nanocomposite thin film. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 4(27), 4109-4119.
- Demirel, S. 2014.** Reaktif rf magnetron kopartma yöntemi kullanılarak hazırlanan wo₃ ince filmlerin optik, yapısal ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Dong Dongmei, W. W. 2015.** Electrochromic properties of NiOx:H films deposited by DC magnetron sputtering for ITO/NiOx:H/ZrO₂/WO₃/ITO device. *Applied Surface Science*(357), 799-805.
- Erdem, H. O. 2016.** Polimer mikro küreleri üzerinde polianilin sentezi ve amin, amino asit immobilizasyonunda kullanımı. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Erdemli, M. İ. 2018.** Elektrokromik kaplamalı camın farklı iklim bölgelerine göre enerji performansı değerlendirilmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Gürakın, H. K. 2012.** Elektrokromik uygulamalar için iletken polimer elektrolitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu. *Yüksek lisans tezi*, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- Tauch J. 1968.** Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials Research Bulletin*, 1(3), 37-46.
- Kalendar, O. 2014.** Anilin ve 3,4metilendioksi anilin'in elektrokimyasal polimer film eldesi ile TiO₂ naonpartikül kompozit eldelerinin karşılaştırılması ve anti-korozyondavranışları. *Yüksek Lisans Tezi*, Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ.
- Karabay, B. 2014.** Selenofen tabanlı yeni bir elektrokromik polimerin sentezi ve karakterizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Atılım Üniversitesi, Ankara.
- Karuppasamy Gurunathan, A. V. 1999.** Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices. *Materials Chemistry and Physics*, 3(61), 173-191.

- Kim Jong Soo, J. H. 2007.** Control of the electrode work function and active layer morphology via surface modification of indium tin oxide for high efficiency organic photovoltaics. *Applied Physics Letters*, 11(91), 112111.
- Kırıştı, M. 2015.** Tungsten oksit ince filmlerinin elektrokromik özelliklerine dopant iyonun, elektrolit ve karşıt elektrot türlerinin etkisinin incelenmesi. *Doktora Tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.
- Li, Jia-Yin J.-F. H.-P.-Y. 2014.** Facile one-step deposition of electrochromic WO₃·0.33H₂O films on ITO substrate under solvothermal condition. *Materials Letters*(115), 151-154.
- MacDiarmid, A. 2001.** Synthetic Metals”: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie- International Edition*, 14(40), 2581-2590.
- Manjunatha Krishna Nama, S. P. 2015.** Investigation of optical properties of nickel oxide thin films deposited on different substrates. *Applied Surface Science*(352), 10-15.
- Manouchehri İ., D. M. 2016.** Investigation of structural and optical properties of copper doped NiO thin films deposited by RF magnetron reactive sputtering. *Optik*, 19(127), 8124-8129.
- Nakaoka K., U. J. 2004.** Semiconductor and electrochromic properties of electrochemically deposited nickel oxide films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1(571), 93-99.
- Orazem M.E., T. B. 2008.** *Electrochemical Impedance Spectroscopy*,. New Jersey: A John Wiley&Sons, Inc., Hoboken.
- Orman, E. B. 2017.** Değişik ftalosiyanın komplekslerinin elektrokimyasal karakterizasyonu, elektrokatalitik ve elektrokromik uygulamaları. *Doktora Tezi*, Marmara Üniversitesi, İstanbul.
- Peker, S. 2018.** Yüksek korozyon dirençli grafen tabanlı nanokompozit kaplamaların geliştirilmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.
- Reichardt, C. 1992.** Solvatochromism, thermochromism, piezochromism, halochromism, and chiro-solvatochromism of pyridinium N-phenoxide betaine dyes. *Chemical Society Reviews*, 147-153.
- Roncali, J. 1992.** Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications. *Chemical Reviews*, 4(92), 711-738.
- Rustamlı, E. 2014.** Donör-akseptör tipi tiyofen ve tiyotiyofen içeren iletken polimerlerin sentezi, elektrokromik ve optik özelliklerinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Saraç, B. E. 2017.** Şeffaf / yarı iletken nikel oksit ince filmlerin sol-jel tekniği ile üretilmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
- Shi Jingjing, L. L. 2016.** Aluminum doped nickel oxide thin film with improved electrochromic performance from layered double hydroxides precursor in situ pyrolytic route. *Journal of Solid State Chemistry*(241), 1-8.
- Sun De-Long, B.-W. Z.-B. 2017.** Application of nickel oxide nanoparticles in electrochromic materials. *Ionics*, 6(23), 1509-1515.

- Syed A.A., D. M. 2002.** Review: Polyaniline-A novel polymeric material. *Talanta*, 8(38), 815-817.
- Sze SM, N. K. 2006.** *Physics of semiconductor devices*. Willey-Interscience.
- Taşköprü, T. 2016.** Nikel oksit filmlerinin farklı yöntemlerle elde edilmesi ve bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi. *Doktora Tezi*, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Thi Trang Vu, A. K. 2015.** High performance of Co-doped NiO nanoparticle anode material for rechargeable lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 1(292), 23-30.
- Thimsen Elijah, A. B. 2012.** Energy Levels, Electronic Properties, and Rectification in Ultrathin p-NiO Films Synthesized by Atomic Layer Deposition. *The Journal of Physical Chemistry*, 32(116), 16830-16840.
- Türkaskan, B. E. 2006.** İletken polimer-kil kompozitlerinin sentezi ve bu kompozitlerin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi . *Yüksek Lisans Tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.
- Ünlü, N. A. 2015.** Organik güneş pili ve elektrokromik uygulamalar için p ve n tipi donör-akseptör konjüge polimerlerin geliştirilmesi. *Doktora Tezi*, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
- Varlıoğlu, F. 2017.** Organik fotovoltajik ve elektrokromik cihaz uygulamaları için fonksiyonel malzemelerin sentezi. *Yüksek Lisans Tezi*, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
- Wang Qiguan, X. Q. 2015.** Conductive polyaniline composite films from aqueous dispersion: Performance enhancement by multi-walled carbon nanotube. *Synthetic Metals*(199), 1-7.
- Yuan Yongfeng, X. J. 2011.** Enhanced electrochromic properties of ordered porous nickel oxide thin film prepared by self-assembled colloidal crystal template-assisted electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 3(56), 1208-1212.
- Zhang Chunxiang, C. Z. 2017.** Enhanced electrochromic porous cobalt oxides nanowall electrodes: A new way for fast modulation of yellow-brown light. *Materials Research Bulletin*(89), 204-209.
- Zhang Haibib, J. W. 2009.** Electrodeposition of polyaniline nanostructures: A lamellar structure. *Synthetic Metals*, 3(159), 277-281.
- Zhang Shenghan, R. S. 2017.** Corrosion behavior of the oxide films modified with zincizing treatment on AISI 1020 steel. *Journal of Alloys and Compounds*, 15(711), 155-161.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Yunus Emre FIRAT
Doğum Yeri ve Tarihi : Bakırköy – 25/09/1987
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)
Lise : Ataköy Cumhuriyet Lisesi - 2004
Lisans : Gaziantep Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Fizik Mühendisliği Bölümü – 2010
Yüksek Lisans : Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik
Bölümü-2014

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl : Uludağ Üniversitesi - 2011
İletişim (e-posta) : yunusef44@gmail.com
Yayınları* :

Y.E. Firat, H. Yildirim, A. Peksoz. 2016. Nuclear-Electron Overhauser Effect in MC800 Liquid Asphalt Solutions, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 37:1349-1359

Y.E. Firat, H. Yildirim, K. Erturk, A. Peksoz. 2017. Ultrasonic Spray Pyrolysis Deposited Copper Sulphide (Cu₂S) Thin Films for Solar Cell Applications. *The Journal of Scanning Microscopies*, DOI: 10.1155/2017/2625132.

Y.E. Firat, A. Peksoz. 2017. Electrochemical Synthesis of Polyaniline/Inorganic Salt Binary Nanofiber Thin Films for Electrochromic Application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28: 3515-3522.

Y.E. Firat, A. Peksoz. 2017. Efficiently two-stage synthesis and characterization of CuSe/Polypyrrole composite thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 727: 177-184, 2017.

Y.E. Firat, A. Peksoz. 2019. Efficiency enhancement of electrochromic performance in NiO thin film via Cu doping for energy-saving potential. *Electrochimica Acta*, 295: 645-654.