

NANOFİLM FOTOKROMİK KAPLAMALAR

Burçak ATAY

Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak-2008

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Burçak ATAY'ın "**Nanofilm Fotokromik Kaplamalar**" başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 28.12.2007 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Prof. Dr. AYDIN DOĞAN
Üye :	Prof. Dr. FERHAT KARA
Üye :	Doç. Dr. YÜCEL ŞAHİN

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NANOFİLM FOTOKROMİK KAPLAMALAR

Burçak ATAY

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Aydın DOĞAN

2008, 63 sayfa

Nanoteknolojinin hızla gelişen uygulamalarından biri olan fotokromik etkiye sahip malzemeler estetik özelliklerinin yanı sıra fonksiyonel özelliklerinden dolayı birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu malzemeler; ışığın şiddetine bağlı olarak renk değiştirebilen malzemelerdir. Bu malzemelerin yüzeye kaplama olarak uygulanmasında daldırma yöntemi, döndürme yöntemi ve elektrosprey yöntemi gibi birçok kaplama teknikleri kullanılmaktadır. Bu çalışmada homojen film kaplamanın yüzeyde oluşturulması için en etkin yöntemlerden biri olan elektrosprey yöntemi kullanılmıştır. Malzeme olarak SrTiO_3 ve Fe_2O_3 nanoboyutlu tozları kullanılarak seramik yüzeyler üzerinde nanofilm fotokromik kaplamalar elde edilmiştir. Film kaplamaların özellikleri, uygulanan elektrosprey yöntemi parametrelerinin film yapısına etkisi ve elde edilen film tabakasının fotokromik etkisi taramalı elektron mikroskobu (SEM), X ışınları difraktometresi (XRD), stereo mikroskop ve spektrofotometre cihazları ile incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fotokromik, Nanofilm, Elektrosprey kaplama, Seramik

SrTiO_3

ABSTRACT

Master of Science Thesis

NANOFILM PHOTOCHROMIC COATINGS

Burçak ATAY

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Ceramic Engineering Program**

Supervisor: Prof. Dr. Aydın DOĞAN

2008, 63 pages

Photochromic materials which are the fast developing application of nanotechnology are widely used in many areas because of their aesthetic and also functional properties. These materials can change their colour by the intensity of light. For coating these materials, there are lots of coating techniques like dip coating, spin coating and electrospray coating. In this study, electrospray coating which is very effective for coating homogeneous film at the surface, has been used. Nanofilm photochromic coatings has been obtained by using nanosized SrTiO₃ and Fe₂O₃ powders at the surface of ceramic materials. Film coating properties, the effect of electrospray parameters on the film structure and the photochromic properties of coating has been characterized by using scanning electron microscopy (SEM), X ray diffractometer (XRD), stereo mikroskop and spectrophotometer.

Keywords: Photochromic, Nanofilm, Electrospray coating, Ceramic, SrTiO₃

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım esnasında değerli bilgi birikimini benimle paylaşan, çalışmalarına yol gösteren, yardımını ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen saygıdeğer danışmanım Prof. Dr Aydın Doğan'a,

Deneysel çalışmalarımda her zaman yanımda olan ve yardımlarını esirgemeyen Araş. Gör. Ceren Pekşen, Araş. Gör. Mevlüt Gürbüz ve Gökтуğ Günkayaya'a,

Her türlü yardım ve destekleri için Aslı Çavdar, Aslan Gencer ve Recai Karagöz'e,

Her zaman yanımda olan maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme,

En içten teşekkürlerimi sunarım.

Burçak Atay

Ocak-2008

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. FOTOKROMİZM	2
2.1. Gelişim ve Tarihçe	3
2.2. Fotokromizm'in Kullanım Alanları	4
2.2.1. Tekstil Üretiminde Fotokromizm'in Kullanımı	4
2.2.2. Gözlük Üretiminde Fotokromizm'in Kullanımı	5
2.2.3. Akıllı Cam Yüzeylerin Geliştirilmesinde Fotokromizm'in Kullanılması	6
3. FOTOKROMİK MALZEMELER	7
3.1. Organik Fotokromik Yapılar	7
3.1.1. Spiropiran Yapısı	7
3.1.2. Spirooksazin Yapısı	9
3.1.3. Chromen Yapısı	9
3.1.4. Diaryleten Yapısı	10
3.2. Fotokromik Oksitler	11

3.2.1. Tungusten Oksitlerin Fotokromik Mekanizmasının İncelenmesi ...	11
3.2.2. Stronsiyum Titanat Yapısının Fotokromik Mekanizmasının İncelenmesi	12
3.2.3. Fotokromik Etki İçin Kullanılan Diğer Malzemeler.....	14
4. FOTOKROMİK ETKİ PARAMETRELERİ	16
4.1. Verim	16
4.2. Bozunma Direnci	16
4.3. Yarı Ömür	17
4.4. Dönüşüm Sayısı	17
4.5. Okuma Sayısı	17
5. SOL-JEL YÖNTEMİ	19
5.1. Sol-jel Yöntemiyle Kaplama Prosesleri	21
5.1.1. Daldırma Yöntemiyle Kaplama Tekniği.....	21
5.1.2. Döndürme Yöntemiyle Kaplama Tekniği.....	23
5.1.3. Akma Yöntemiyle Kaplama Tekniği.....	24
5.1.4. Laminer Kaplama Tekniği	25
5.1.5. Merdaneli Kaplama Yöntemi	25
5.1.6. Baskı Kaplama	26
5.1.7. Püskürtme Yöntemiyle Kaplama Tekniği.....	27
5.1.8. Elektrosprey Yöntemi ile Kaplama	28
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	31
6.1. Fotokromik Etki İçin Harekli Kimyasalların Belirlenmesi.....	31
6.2. Nanofilm Fotokromik Kaplamaların Elde Edilmesi	32

7. DENEYSEL SONUÇLAR.....	35
7.1. Yüzey Olarak Seçilen Malzeme ve Hazırlanma Süreci	35
7.2. Nanoboyutlu SrTiO ₃ Tozunun Alkol Ortamında Karalı Hale Getirilmesi.....	35
7.3. Elektrosprey Yöntemi ile Kaplama Çalışmaları	41
7.3.1. Uygun Voltaj ve Akış Hızının Belirlenmesi	41
7.3.2. Solüsyon Derişimi ve Katkılanan Fe ₂ O ₃ miktarının Belirlenmesi...44	
7.3.3. Kaplama Süresinin Etkisi.....	44
7.3.4. Kaplamaya Yönelik Isıl İşlemler	47
7.4. Karakterizasyon Sonuçları	50
7.4.1. Kaplama Yüzeyinin Karakterizasyonu	50
7.4.2. Toz yapısının Karakterizasyonu	53
7.4.3. Fotokromik Etki için Yapılan Spektrofotometre Analizleri	56
8. DEĞERLENDİRME	60
KAYNAKLAR	61

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Işıma sonucu kimyasal parçacığın farklı dalga boylarındaki form A ve B arasında dönüşümü sonucunda fotokromik etkinin oluşması	2
2.2. Tetracene yapısının fotokromik etkiye bağlı olarak renk değişimi	4
2.3. Fotokromik etkiye sahip gözlük camları.....	5
3.1. Fotokromik spiropiran bileşiğindeki yapılar	7
3.2. Spiropiran yapısının UV ışması sonucu renk değişimi ile fotokromik etkiyi göstermesi	8
3.3. Spiropiran yapısının genel gösterimi	8
3.4. Spirooksazin yapısının UV ışması ile fotokromik etkiye dönüşümü	9
3.5. Chromen yapısının UV ışması ile renkli ve renksiz hale dönüşümü	10
3.6. Diaryleten yapısının fotokromik etkiye bağlı olarak değişimi	10
3.7. Stronsiyum titanatın kristal yapısı	12
3.8. Stronsiyum titanatın elektron transferi ile fotokromik etki mekanizması....	13
5.1. Daldırma yöntemiyle kaplama tekniği.....	21
5.2. Açısal daldırma yöntemiyle kaplama tekniği	22
5.3. Döndürme yöntemiyle kaplama tekniği.....	23
5.4. Akma yöntemiyle kaplama tekniği	24
5.5. Laminer kaplama tekniği	25
5.6. Merdaneli Kaplama Yöntemi.....	26
5.7. Baskı Kaplama Yöntemi	27
5.8. John Zenely tarafından kullanılan deney düzeneği.....	29
5.9. Elektrosprey için kullanılan iğne ucu	30
5.10. Elektrosprey yönteminin şematik diyagramı	30

6.1. Nanofilm fotokromik kaplamaların uygulanmasına ait akış diyagramı.....	33
7.1. Magnetik karıştırma sonucu etanol ortamındaki SrTiO ₃ tozunun zeta potansiyeli	36
7.2. Magnetik karıştırma sonrasında 1 dk ultrasonik karıştırma sonucu etanol ortamındaki SrTiO ₃ tozunun zeta potansiyeli	36
7.3. Magnetik karıştırma sonrasında 2 dk ultrasonik karıştırma sonucu etanol ortamındaki SrTiO ₃ tozunun zeta potansiyeli	36
7.4. Magnetik karıştırma sonrasında 3 dk ultrasonik karıştırma sonucu etanol ortamındaki SrTiO ₃ tozunun zeta potansiyeli	37
7.5. Magnetik karıştırma sonrasında 4 dk ultrasonik karıştırma sonucu etanol ortamındaki SrTiO ₃ tozunun zeta potansiyeli	37
7.6. Magnetik karıştırma sonrasında 5 dk ultrasonik karıştırma sonucu etanol ortamındaki SrTiO ₃ tozunun zeta potansiyeli	37
7.7. Magnetik karıştırma sonucu etanol ortamındaki SrTiO ₃ tozunun tane boyut dağılımı	38
7.8. Magnetik karıştırma ve 1dk ultrasonik karıştırma sonucu etanol ortamındaki SrTiO ₃ tozunun tane boyut dağılımı	38
7.9. Magnetik karıştırma ve 2dk ultrasonik karıştırma sonucu etanol ortamındaki SrTiO ₃ tozunun tane boyut dağılımı	38
7.10. Magnetik karıştırma ve 3dk ultrasonik karıştırma sonucu etanol ortamındaki SrTiO ₃ tozunun tane boyut dağılımı	39
7.11. Magnetik karıştırma ve 4dk ultrasonik karıştırma sonucu etanol ortamındaki SrTiO ₃ tozunun tane boyut dağılımı	39
7.12. Magnetik karıştırma ve 5dk ultrasonik karıştırma sonucu etanol ortamındaki SrTiO ₃ tozunun tane boyut dağılımı	39
7.13. SrTiO ₃ tozunun farklı alkol ortamlarında (etanol, metanol, isopropanol) dağılımı	40
7.14. Kaplanmamış yüzeyin stereo mikroskop görüntüsü	42

7.15. 0.05 ml/dk akış hızında kaplanmış numunenin stereo mikroskop görüntüsü.....	42
7.16. 0.06 ml/dk akış hızında kaplanmış numunenin stereo mikroskop görüntüsü.....	43
7.17. 0.07 ml/dk akış hızında kaplanmış numunenin stereo mikroskop görüntüsü.....	43
7.18. Kaplanmamış numunenin stereo mikroskop görüntüsü.....	45
7.19. 5 dk süreyle kaplanmış numunenin stereo mikroskop görüntüsü.....	45
7.20. 10 dk süreyle kaplanmış numunenin stereo mikroskop görüntüsü.....	46
7.21. 15 dk süreyle kaplanmış numunenin stereo mikroskop görüntüsü.....	46
7.22. Sinterlenmemiş numunenin stereo mikroskop görüntüsü.....	47
7.23. 600 °C sıcaklığında sinterlenmiş numunenin stereo mikroskop görüntüsü.....	48
7.24. 900 °C sıcaklığında sinterlenmiş numunenin stereo mikroskop görüntüsü.....	48
7.25. 1200 °C sıcaklığında sinterlenmiş numunenin stereo mikroskop görüntüsü.....	49
7.26. Kaplanmamış yüzeyin 5000 büyütmedeki SEM görüntüsü	50
7.27. 5 dk süreyle kaplanmış yüzeyin 5000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	50
7.28. 10 dk süreyle kaplanmış yüzeyin 5000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	51
7.29. 5 dk süreyle kaplanmış yüzeyin 10000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	52
7.30. 10 dk süreyle kaplanmış yüzeyin 10000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	52
7.31. SrTiO ₃ ve Fe ₂ O ₃ toz karışımının ısı işlem öncesindeki genel yapısı.....	53

7.32. SrTiO ₃ ve Fe ₂ O ₃ toz karışımının 600°C sıcaklıkta sinterleme sonrası genel yapısı.....	53
7.33. SrTiO ₃ ve Fe ₂ O ₃ toz karışımının ısıtılma işlemi öncesindeki genel yapısı.....	54
7.34. SrTiO ₃ ve Fe ₂ O ₃ toz karışımının 600°C sıcaklıkta sinterleme sonrası genel genel yapısı.....	54
7.35. 600°C sıcaklıkta sinterlenen toz karışımının XRD analizi	55
7.36. 1200°C sıcaklıkta sinterlenen toz karışımının XRD analizi.....	56

ÇİZELGELER DİZİNİ

7.1. Başlangıç halinde kaplamanın renk değerleri.....	57
7.2. UV ışınması sonucu kaplamanın renk değerleri.....	57
7.3. Başlangıç halinde kaplamanın renk değerleri.....	58
7.4. UV ışınması sonucu kaplamanın renk değerleri.....	59

1. GİRİŞ

Malzeme sektörü, ekonomide tüm faaliyetlere girdi sağlayan temel alanlardan biridir. Bu niteliği açısından mikro-elektronik, biyoteknoloji ve nanoteknoloji ile birlikte sınaî üretimin karakterini dönüştürecek ana teknolojik alanlardan biri olarak kabul edilmektedir. Savunma, havacılık, mikro-elektronik, iletişim ve otomotiv sektörlerinde kullanılacak ileri malzemelerin ortaya çıkışı, malzeme biliminin bu gereksinimleri karşılayabilecek çok disiplinli, proses ağırlıklı bir alana dönüşmesiyle birlikte ilerlemektedir. Bu bağlamda polimerik ve kompozit malzemeler, akıllı ve işlevsel malzemeler, opto-elektronik malzemeler gibi önümüzdeki yıllarda önemli çekim alanları oluşturacak ileri malzeme alanları, ülkemiz için de önemli fırsat alanlarıdır [1].

Günümüzde özellikle nanoteknoloji alanında büyük gelişimler kaydedilmektedir. Bu alanlardan biri de özellikle akıllı malzemelerin üretiminde kullanılan fotokromik malzemelerdir. Fotokromik malzemeler, değişen ışın şiddetine bağlı olarak renk değiştirebilen maddelerdir. Başlangıçta renksiz olarak görünen bu maddeler güneş ışınları ya da ultraviyole ışınları altında moleküler yapısındaki değişimler sonucu renk değiştirirler ancak ışık kaynağının ortadan kaldırılmasıyla eski haline geri dönerler. Bu etki, farklı absorplanma spektralarına sahip iki enerji düzeyi arasında kimyasal parçacığın tersinir olarak transferidir.

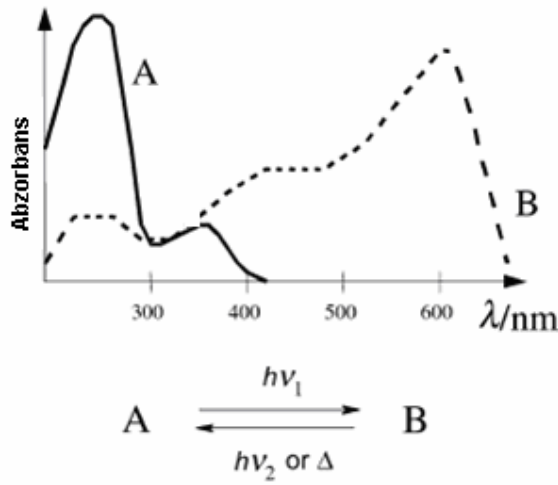
Teknolojinin hızla ilerlemesi sonucu fotokromik malzemeler birçok alanda karşımıza çıkmaktadır. En eski uygulamalarından biri sağlık sektöründe zararlı ışınlarla karşı gözü koruyan kolormatik gözlük üretimidir, gelişen teknoloji ile akıllı camlar ve güneş ışığıyla renk değiştiren giysiler üretilmektedir [2].

Literatür araştırmaları incelendiğinde fotokromik kaplama üretiminde birçok yöntem ortaya çıkmaktadır, bunlar uygulanacak yüzeye göre seçilen daldırma yöntemi, elektrosprey, döndürme tekniği ve akıtma tekniği gibi sistemlerdir. Bu uygulamalardan özellikle elektrosprey metodu daha homojen ve kontrol edilebilir proses basamakları nedeniyle dikkat çekmektedir [3].

Bu çalışmanın amacı farklı birçok alanda uygulanan fotokromik etkiye sahip malzemelerin kullanılarak ilk kez seramik sektöründe uygulamak ve sonraki çalışmalar için bir temel oluşturmaktır.

2. FOTOKROMİZM

Fotokromizm elektromagnetik ışıma sonucu kimyasal parçacıkların farklı iki dalga boyuna sahip iki form A ve B, arasında tersinir olarak dönüşümüdür. Karanlık ortamda renksiz iken görünür ışın ya da ultraviyole ışının etkisiyle malzeme renksiz halden renkli konuma geçer ve ışık kaynağının ortadan kaldırılmasıyla orijinal haline geri döner. Fotokromik etki süreci Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Işıma sonucu kimyasal parçacığın farklı dalga boylarındaki form A ve B arasında dönüşümü sonucunda fotokromik etkinin oluşması

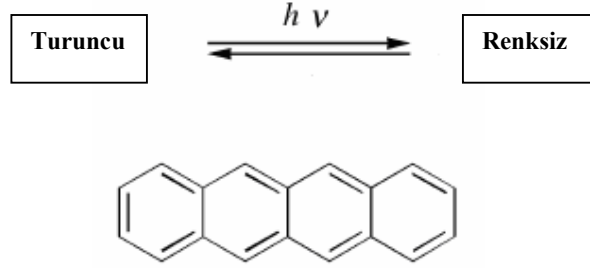
Termodinamik açıdan kararlı olan form A ışıma ile form B’ye dönüşür. Ters reaksiyon ısı ile işlemlerle termal olarak ya da fotokimyasal olarak farklı dalga boylarında ışıma sonucu ortaya çıkar. Fotokromik moleküller genellikle renksiz ya da açık sarı renge sahip A yapısından fotokromik etki sonucu renkli B yapısına (ör: kırmızı ya da mavi) dönüşür. Bu fenomen pozitif fotokromizm olarak adlandırılır. Diğer sistemler bazı yan reaksiyonlar içerir, $\lambda_{\text{max}}(A) > \lambda_{\text{max}}(B)$ olduğunda fotokromizm negatif ya da ters olarak adlandırılır. Örneğin; yaygın olarak çalışılan ve spiropiran olarak adlandırılan fotokromik yapıdaki moleküller renksiz ya da çok zayıf renkli yapılardır, bu yapılar UV ışınması sonucu renkli hale

gelirler, rengin solması ve başlangıç haline dönmesi termal olarak ya da bazı durumlarda görünür ışığın etkisiyle gerçekleşir [4].

2.1. Gelişim ve Tarihçe

Fotokromizm'in ilk bilimsel tartışmaları 1800'lü yıllara dayanmaktadır. Fenomen geniş bir alan kapsamaktadır, birçok organik ve inorganik malzeme de ortaya çıkmaktadır [5].

1867 yılında ilk olarak Fritzsche adlı bilim adamı tetrasen adında bir malzemeden hazırlanan çözeltinin gün ışığında turuncu renginin yok olduğu ve karanlık ortamda tekrar eski rengine ulaştığını kaydetmiştir. Sonraki yıllarda Ter Meter dinitroetan bileşiğinin potasyum tuzunun katı halde karanlıkta sarı, gün ışığında kırmızı renege ulaştığını saptamış ve bunun üzerine çalışmalar yapmıştır, bileşiğin kimyasal yapısı ve renk değişimi Şekil 2.2'de gösterilmiştir[6].



Şekil 2.2. Tetrasen yapısının fotokromik etkiye bağlı olarak renk değişimi [6]

Özellikle 1940–1960 yılları arasında fotokromizm çalışmaları artmıştır. 1956 yılında Hirshberg, fotokromik malzemelerin fotokimyasal hafıza cihazlarında kullanılabileceğini önermiştir. Bunun üzerine özellikle endüstriyel ve akademik alanda bu çalışmaya yönelik araştırmalar yapılmıştır [7].

1966 yılında gümüş bileşikler içeren camın fotokromik etkisi Corning tarafından saptanmıştır. Bu çalışmanın, camın ışık geçirgenliğini kontrol edebilme özelliğinden dolayı oldukça etkili olduğu saptanmış ve kolormatik amaçlı gözlük üretiminde yaygın olarak kullanılmıştır [8].

1980'li yıllarda en yaygın kullanılan ve fotokromik etkinin yaygınlaşmasında etkili olan spirooksazin ve chrome adı verilen malzemelerin

bulunmasıyla gelişim hızla artmıştır ve sonrasında birçok ticari sistem geliştirilmiş ve yeni fotokromik sistemlerin keşfedilmesine olanak sağlamıştır [4].

2.2. Fotokromizm'in Kullanım Alanları

Fotokromik malzemeler yaygın kullanım alanlarına sahiptirler. Bunlar genel olarak; güneş gözlükleri üretimi, bilgi depolama aygıtları, sensor üretimi, ısı tasarrufu sağlayan akıllı camlar, tekstil sanayi ve kozmetik sanayi olarak sıralanabilir [9].

2.2.1. Tekstil Üretiminde Fotokromizm'in Kullanımı

Uzun yıllardan beri yapılan araştırma, geliştirme ve tüketici taleplerine daha iyi cevap verebilmek adına ortamın sıcaklığına ve çevresel faktörlere bağlı olarak renk değiştiren tekstiller üretilmiştir. İnsan vücudunun sıcaklığı ve ultraviyole ışınların etkisine bağlı olarak renk değiştiren bu giysilerin elde edilmesinde çeşitli özel materyaller ve bunlara uygun yöntemler geliştirilmiştir. Bu amaçla ortamın sıcaklığına bağlı olarak renk değiştiren termokromik ve ultraviyole ışınların etkisine bağlı olarak renk değiştiren fotokromik boyar maddeler kullanılmaktadır. Her iki sistemde de fizikokimyasal ve kimyasal işlemler kullanılarak, mikrokapsülasyon yöntemi ile üretilmekte olup, bu sistemlerin gelişmesi ile daha geniş kullanma alanına sahip olacağı düşünülmektedir. Gerek termokromik gerekse fotokromik sistemlerde mikrokapsüllenen boyarmaddelerin yıkama ömürleri sınırlı olup genelde 20 yıkamanın üstündedir. Ancak aşırı yıkama ve çok yüksek sıcaklıklar da bu yıkama sayısı daha da düşmektedir.

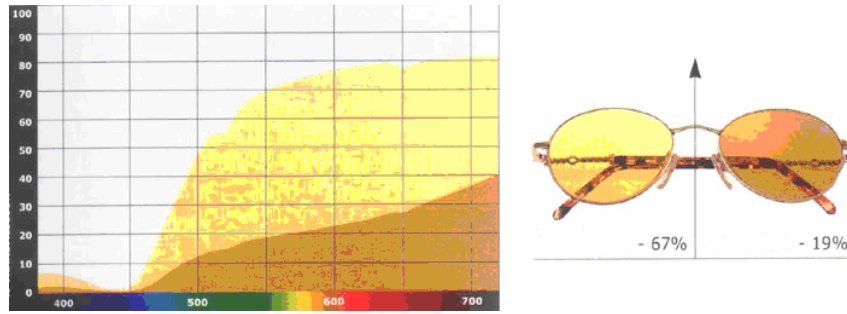
Kullanılan mikro kapsüller camdan yapılmış, 3-4 mm çapında olup zarf şeklindedir. Ortamın sıcaklığına duyarlı boyarmaddeler ile homojen olarak permanent (kalıcı) yapıştırıcılar ya da reçineler ile kumaş yüzeyin aplane edilir. Camdan yapılmış bu mikrokapsüllerin içine boyar madde, kromofor grup (elektron alıcı-verici) ve renk nötrleyici (alkol vb.) gruplar bulunur. Tüm bu maddelerin etkisi ile materyalin hangi tepkimeye gireceği, ortaya çıkacak renk ve

ortamın sıcaklığına bağılı olarak değişir. Bu şekilde renk değiştiren tekstiller beyazdan maviye doğru ultraviyole dalga boyunda 350–400 nm aralığındadır [10].

2.2.2. Gözlük Üretiminde Fotokromizm'in Kullanımı

Güneş ışığına maruz kaldığıında karararı gözlük camları ilk olarak 1960'ların sonlarında geliştirilmiştir, yaygın olarak kullanılmaya başlanması ise 1990'lı yıllarda olmuştur.

Bu tip gözlük camları fotokromik veya fotokromatik adı verilen ve yüzde 0,01 ile 0,1 arasında gümüş kristalleri ihtiva eden özel camlardan yapılmaktadır. Gözlük camlarına bol miktarda ultraviyole ışın ihtiva eden güneş ışığı geldiği zaman kristallerdeki gümüş iyonları etkilenererek gümüş atomlarına dönüşür ve camın içinde küçük gümüş parçacıklar oluşturmaya başlarlar. Bu siyah-beyaz fotoğrafçılıktaki partiküllerin oluşumuna benzer ve tamamen kimyasal bir reaksiyondur. Bu gümüş parçacıkları sivri uçlu ve çok düzensiz şekillerdedirler, gelen ışığı olduğu gibi absorbe ederler, hiçbir rengi yansıtmazlar ve dolayısıyla kararırılar. Gözlük tekrar loş bir ortama götürüldüğünde, gümüş atomları tekrar birleşerek gümüş kristalleri haline dönüşürler ve gözlük camının rengi normale döner. Her iki yöndeki kimyasal reaksiyonlar da çok hızlı gerçekleşir, fotokromik etkiye sahip gözlük ve fotokromik değişim prosesi Şekil 2.3'de gösterilmiştir[11].



Şekil 2.3. Fotokromik etkiye sahip gözlük camları [11]

2.2.3. Akıllı Cam Yüzeylerin Geliştirilmesinde Fotokromizm'in Kullanılması

Saydam yüzeyler binalarda yaşam ve konforun kalitesini belirlemede önemli bir rol üstlenirler. Bina kabuğunun bir parçası olarak iç ve dış ortamı birbirinden ayıran bir filtre durumundadırlar. Binanın bir parçası olarak, diğer opak elemanlarla aynı etkilere maruz kalmakla birlikte temel görevleri, ısı ve ses akışının kontrol edilmesi, havalandırmanın sağlanması, su sızdırmazlığı ve göz kamaşmasına izin vermeksizin ışık geçirmesidir.

Geleneksel camlarda saydamlık aynı zamanda yüksek ısı geçirgenliği anlamına gelirken ileri teknoloji ürünü saydam elemanlarla saydamlıktan fedakârlık etmeden ısı geçirgenliğinin azaltılması hedeflenmektedir. Ancak, diğer yandan günümüzde ısı kaybı minimize edilmiş, güneş enerjisinden pasif yararlanma yöntemleri ile enerji kazanımları artırılmış binalar inşa edilmektedir [12].

Akıllı camlar, değişen iklim koşulları ve binanın gereksinimleri paralelinde optik özelliklerini değiştirerek, akıllı filtreler şeklinde davranan camlardır. Güneşten ısı kazancının istendiği dönemde güneşin ısı taşıyan ışınlarını geçirir, güneş kontrolünün istendiği dönemde bu ışınları yansıtır, yalnızca görülebilir alan için yeterli kısmı geçirirler. Başlıca tipleri, fotokromik, elektrokromik, termokromik, holografik camlardır. Isıtma ve soğutma yükleri eşit ve yüksek olan binalarda mevsimlik değişimlere uyum sağlama yetenekleri nedeniyle önerilir. Bunun yanısıra içsel ısı kazançları yüksek olan, mevsimlik güneş kontrolünün büyük önem kazandığı binalarda da kullanılabilir. Yüksek performanslarına karşın yüksek olan maliyetlerinin düşürülmesine yönelik çalışmalar halen devam etmektedir [13].

3. FOTOKROMİK MALZEMELER

Fotokromizm bileşiğin UV ışını altında tersinir olarak renk değişimidir. Bu fenomen için kullanılan malzemeler genel olarak iki ayrı sınıfta toplanabilir [2].

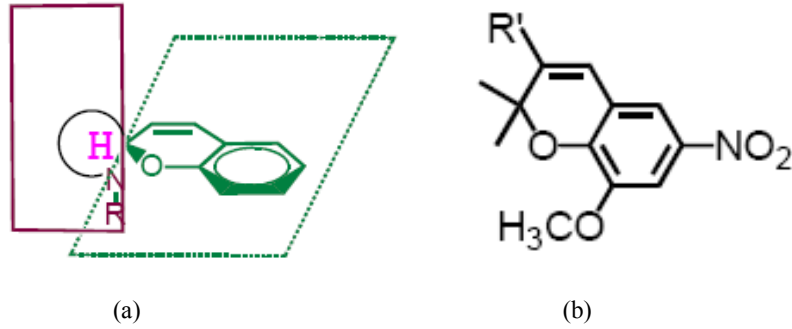
Metal bileşikleri özellikle geçiş metallerinin bazı bileşikleri fotoelektrik sensör, yüksek yoğunlukta hafıza aygıtları gibi teknolojik uygulama potansiyeline sahip olmalarından dolayı büyük ilgi görmektedirler. Dolayısıyla, bu uygulamalar amacıyla WO_3 , MoO_3 , V_2O_5 gibi birçok geçiş metal oksitleri araştırılmakta ve uygulamaya yönelik çalışmalar yapılmaktadır [14].

Fotokromik etki amacıyla kullanılan diğer yapılar ise spirooksazin, spiropiran, diarylethen, chromen olarak adlandırılan organik boyalardır.

3.1. Organik Fotokromik Yapılar

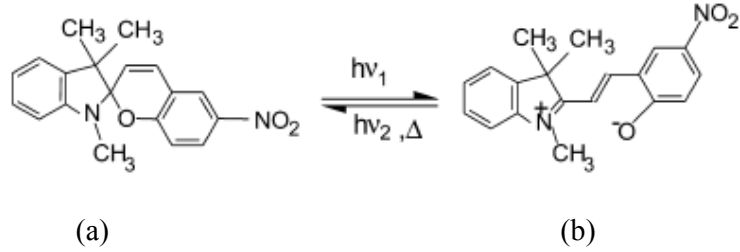
3.1.1. Spiropiran Yapısı

Spiropiran yapısı, organik fotokromiklerin ticari amaçlı kullanılan en eski ve neredeyse en çok çalışılan sınıfı içinde yer alır. İlk olarak sentezlenmeleri 1951 yılına dayanır. Spiropiran yapısındaki 'piran' 2H-1-benzopiran yapısını temsil etmektedir, genel olarak tüm yapı heterosiklik ikinci halka sistemine sahip süstituentin halka yapısındaki 2-karbon atomuna bağlı olmasıyla oluşur, bileşiğin genel yapısı Şekil 3.1'de verilmiştir [9].



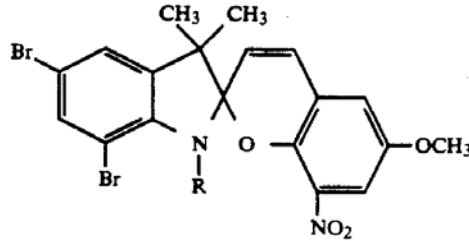
Şekil 3.1. Fotokromik spiropiran bileşiğindeki yapılar; (a) heterosiklik ve (b) piran yapısı [9]

Fotokromik etki gösteren ve fotokromik yapı ailesinin en eski üyelerinden biri olan spiropiran yapısı genel olarak Şekil3.2.'deki (a) yapısındadır, UV ışınması sonucu C-O bandındaki açılma sonucu (b) merosiyanin adlı yapıya dönüşür ve renkli hal alır. Proses termal olarak ya da görünür ışın altında ışınma sonucu tersinir olarak eski haline geri döner, yapının ışınma sonucu fotokromik dönüşümü Şekil 3.2'de verilmiştir. [15].



Şekil 3.2. Spiroiran yapısının UV ışınması sonucu renk değişimi ile fotokromik etkiyi göstermesi, (a) Işımadan önce spiroiran yapısı, (b) UV ışınmasından sonra oluşan renkli merosiyanin yapısı [13]

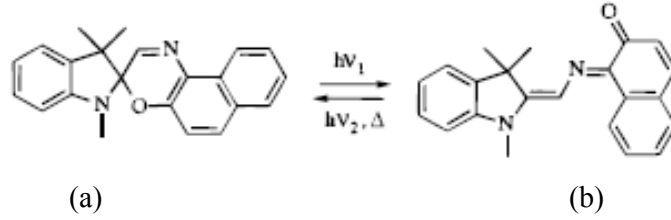
Spiroiran yapısının fotokromik etkiyi gösterebilmesi için UV ışınması 340 nm'de gerçekleşir merosiyanin adlı yapıya dönüşerek kırmızı renk halini alır, tersinir reaksiyon spiroiran yapısına dönüş ise 580 nm'de görünür ışın altında gerçekleşir. Spiroiran yapısı genel olarak Şekil 3.3'de gösterilen yapıya sahiptir, burada R; 1–30 karbon atomuna kadar değişen alkil grubunu temsil etmektedir [16].



Şekil 3.3. Spiroiran yapısının genel gösterimi

3.1.2. Spirooksazin Yapısı

İlk fotokromik spirooksazin yapısı 1970 yılında sentezlenmiştir. Bu yapı katı halde ve solüsyon halinde fotokromik özellik gösterebilir. Fotokromik yapı UV ışınması altında mavi renge döner, ışık kaynağının ortadan kaldırılmasıyla renksiz halini alır. Fotokromik etkinin oluşması için gereken dalga boyu aralığı 315–380 nm ve tersinir reaksiyonun gerçekleşerek malzemenin orijinal haline dönmesi için gerekli görünür ışın dalga boyu aralığı 600 nm'dir. Spirooksazin yapısında UV ışınması altında C-O bağı açılır ve açık yapıdaki merosiyanin yapı oluşur, yapı oluşumu Şekil 3.4'de gösterilmiştir.

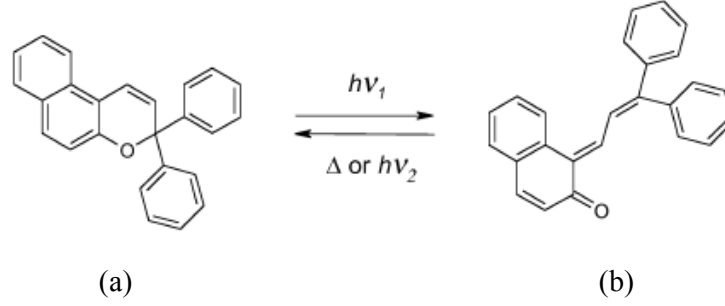


Şekil 3.4. (a) Spirooksazin yapısının UV ışınması ile fotokromik etkiye dönüşümü ve (b) görünür ışın ile tersinir olarak eski halini alması [17]

Spirooksazin yapılarının fotokromik mekanizmaları spiropiran yapılarına benzer şekilde gerçekleşir, ancak spirooksazin yapısı fotokimyasal bozunmaya karşı daha dirençlidir, bu nedenle daha kararlı yapıdadır. Bu özelliğinden dolayı uygulanabilirlik açısından daha uygundur ve ticari alanda kullanımı daha fazladır.

3.1.3. Chromen Yapısı

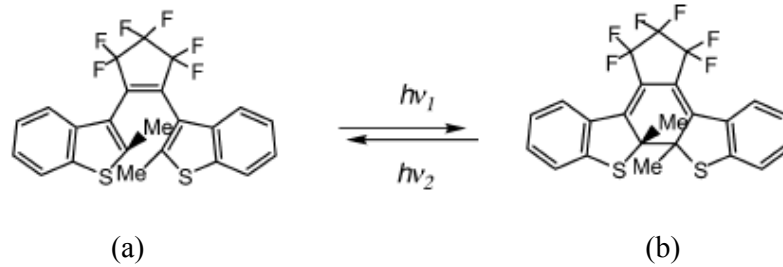
Bu yapı gerçekte spiropiran yapısına benzerdir ve chromens adı genelde benzopyran ve diğer sınıftaki organik boyalar için kullanılır. Yapı genel itibariyle özellikle oksidasyon, fotodegradasyon gibi istenmeyen reaksiyonlara karşı dirençlidir. Şekil 3.5.'de görüldüğü gibi UV ışınması sonucu yapıdaki değişimlerle renksiz halden renkli hale geçiş gerçekleşir [17].



Şekil 3.5. Chromen yapısının UV ışınması ile (a) renkli ve (b) renksiz hale dönüşümü [17]

3.1.4. Diarylethen Yapısı

Fotokromik organik yapılardan biri olan Diarylethen, iki aromatik grubun çift bağ ile bağlanmasından oluşur. Bu malzemeler tasarlanabilir, bu nedenle renkli ve renksiz halleri kararlı yapılardır. Diğer bir ifadeyle renkli ve renksiz hal arasında değiştirilebilirler. Diğer avantajları; bu malzemeler kimyasal olarak sağlam yapılardır, kimyasal yapısı ve buna bağlı olarak maksimum absorpsiyonu kolayca modifiye edilebilir. Bu özelliklerinden dolayı diarylethen sınıfı yoğun olarak en çok araştırılan fotokromik malzemelerden biridir. Diarylethen yapısının kimyasal değişim süreci Şekil 3.6’da verilmiştir[9].



Şekil 3.6. Diarylethen yapısının fotokromik etkiye bağlı olarak değişimi, (a) Işımadan önceki yapı ve (b) ışımadan sonraki yapı [9]

3.2. Fotokromik Oksitler

Fotokromik etkiyi yükseltgenme-indirgenme gibi elektron transferiyle gerçekleştiren fotokromik sistemlerdir. Elektron transferi, dışarıdan bir enerjiye ihtiyaç duymadan yük ayrımına neden olur böylece başlangıç malzemesinden farklı dalga boyuna sahip yük transfer kompleksini ya da radikal iyon çiftini oluşturur. Elektron transferi ile gerçekleşen fotokromik etki sonucu renk oluşumu oldukça hızlıdır, ters elektron transferi ise elektrokimyasal ya da elektrokimyasal ve fotoredüksiyon reaksiyonlarının birlikte gerçekleştirilmesi ile sağlanır [17].

Geçiş metal oksitlerinin fotokromik özellikleri, optik hafıza aygıtlarında olduğu gibi teknolojik açıdan uygulanabilirliğinden dolayı yoğun olarak araştırılmaktadır. WO_3 , MoO_3 gibi bileşikler özellikle bu amaç doğrultusunda sıklıkla çalışılan geçiş metal oksitlerindendir [18].

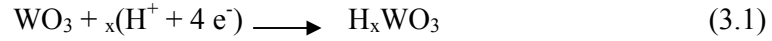
Çalışılan çoğu inorganik fotokromik malzemeler minerallerdir, UV ışınması elektron transferi ve kristal yapıda bulunan boşlukların da etkisiyle yeni renk merkezleri oluşur ve buna bağlı olarak farklı renkte malzeme ortaya çıkar. Geçiş metalleri ile katkılanmış yapılardan tek-kristal $SrTiO_3$ yapısı da fotokromik etkiye sahip malzemelerdendir [19].

3.2.1. Tungusten Oksitlerin Fotokromik Mekanizmasının İncelenmesi

Tungusten oksit (WO_3) ince filmleri mükemmel elektrokromik, fotokromik ve termokromik özelliklerinden dolayı geniş ölçüde araştırılan yapılardır. Bu filmler, otomobil aynalarında, optik aygıtlarda ve akıllı cam yüzeylerin oluşturulmasında kullanılırlar. Özellikle akıllı cam yüzeylerde ana malzeme olarak kullanıldıklarında, ortamın parlaklığının değişimine bağlı olarak oda sıcaklığını ayarlayabilir. Farklı metotlarla hazırlanan film yapıları, farklı morfoloji, kristal yapı, boşluk yapı ve yüzey alanı sergilemektedir. Filmlerin hazırlanmasında elektrokimyasal birikim, sol-jel, sprej piroliz gibi çeşitli farklı yöntemler kullanılmaktadır [20].

Tungusten oksit yapısında fotokromik etkinin oluşumu optik olarak uyarılmış elektron/boşluk çiftlerine bağlıdır.

Elektrokromizm elektron transferi sonucu rengin elektrokimyasal oluşumudur. Metal oksit ince filmlerin elektrokromik reaksiyonları esnasında; elektronlar, yük dengesi için iyonlar iyon-iletkenlik elektrolitini terk ederken ya da girerken elektrot/çözelti ara yüzeyindeki ince filme girerek ya da terk ederek renk oluşumundan sorumludur. Denklem 3.1'de gösterilen reaksiyonda hareketli iyon protondur [18].

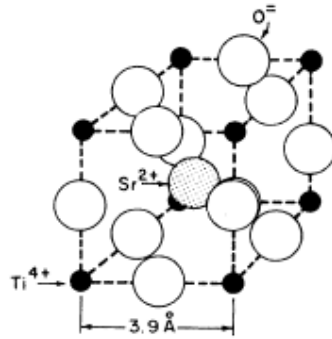


Katı oksit içine hidrojen enjeksiyonu için yeni bir yöntem Gavriyuk tarafından geliştirilmiştir ve hidrojenin foto- enjeksiyonu olarak adlandırılmıştır, çünkü hidrojen atomlarının enjeksiyonu ışık ile gerçekleştirilmektedir.

Tungusten oksit tamamen tersinir fotokromik prosesini gösterdiği takdirde özellikle silinebilir optik depolama aygıtları gibi birçok teknolojik açıdan önemli kullanımlara olanak sağlamaktadır. Tungusten oksit'in UV ışması ile fotokromik etkisi silika partiküllerinde ortaya çıkan su molekülleri ile arttırılabilir [21].

3.2.2. Stronsiyum Titanat Yapısının Fotokromik Mekanizmasının İncelenmesi

Stronsiyum titanat (SrTiO_3) oda sıcaklığında kübik perovskit yapısında bir kristaldir. Bu yapı Şekil 3.7'de gösterilmiştir. 107 K altındaki sıcaklıklarda elektron paramagnetik rezonans (EPR) ile ölçülebilen az miktarda tetragonal kayma gösterir.'

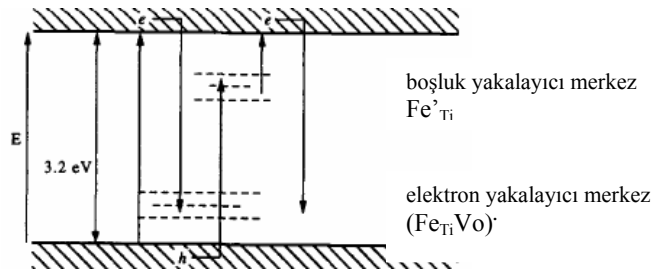


Şekil 3.7. Stronsiyum Titanatın kristal yapısı

Fotokromik SrTiO₃ kristalleri sadece düşük sıcaklıkta fotokromik etki gösterir (<200 K). Ancak SrTiO₃ yapısının demir ile katkılanması sonucu oda sıcaklığında fotokromik etki gösterdiği saptanmıştır, böylelikle daha fazla kullanım alanı doğmuştur.

Temelde fotokromik mekanizma, farklı absorpsiyon spektrallarına sahip iki enerji düzeyi arasında kimyasal parçacığın tersinir olarak değişimidir. Bant boşluğu absorpsiyonuna benzer yük transfer prosesidir. SrTiO₃ yapısına katılan tüm geçiş metalleri iyonik çapa bağlı olarak Ti⁺⁴ yerindeki latise girmektedir.

SrTiO₃, oksijenin 2p valans bandını boş titanyum 3d iletkenlik bandından ayıran 3.2 eV'luk bant boşluğuna sahip bir diamagnetik yalıtkandır. Yer değiştiren Fe⁺³ iyonları oktahedral olarak altı komşu oksijen atomuyla (Fe[']Ti) bağlanmış ya da Ti merkezli kübik birim hücrede [100] yönünde komşu bir oksijen boşluğu (Vo⁻) ile yük dengelenmiştir ve bu yer (Fe_{Ti}Vo)' olarak simgelenir. Demir ile katkılanmış SrTiO₃ yapısında bu iki yerin sayısı eşit durumdadır. Fe[']Ti, Ti^x ye bağlı olarak pozitif yük açısından eksiktir ve bu nedenle bir boşluk yakalayıcı merkez olarak görev yapar. Benzer olarak, (Fe_{Ti}Vo)' elektron yakalayıcı merkez olarak görev yapar. SrTiO₃ yapısının yüksek dielektrik sabiti nedeniyle bu iki merkez oda sıcaklığında kararlı halde ve malzeme optik olarak aktive edilmiş durumdadır. Bu malzeme ışığa altında kaldığı zaman fotonun enerjisi yeterli olur ve elektronlar iletkenlik bandına doğru uyarılır. Böylelikle, Fe[']Ti iyonları Fe_{Ti}x iyonları olur ve uyarılmış elektronlar yeniden Fe_{Ti}^x birleşebilir ya da (Fe_{Ti}Vo)' gibi farklı bir elektron yakalayıcı merkez tarafında tutulabilir. Fe_{Ti}^x ortaya çıkması ile malzemenin absorpsiyon spektrumu değişir ve böylece fotokromik etki gözlenir, yapının fotokromik etki mekanizması Şekil 3.8'de gösterilmiştir[22].



Şekil 3.8. Stronsiyum titanatın elektron transferi ile fotokromik etki mekanizması [22]

3.2.3. Fotokromik Etki İçin Kullanılan Diğer Malzemeler

Cam ve seramik endüstrisinde organik malzemelerin kullanımında doğal olarak ortaya çıkan sorunlardan biri kullanılan proses sıcaklıklarıdır. Organik bileşikler nadiren 200 °C sıcaklık üzerine çıkabilir, ancak seramik ve cam üretiminde kullanılan sıcaklık 1000 °C'nin üzerindedir. Bu nedenle üretimde yüksek sıcaklıklara dayanabilen inorganik tuzlar ve oksitler gibi ilave katkı maddeleri kullanılmaktadır. İnorganik yapılar üretim için daha uygundur ve yüksek sıcaklıklardan dolayı organik bileşiklerin kullanımı nerdeyse imkânsız hale gelmektedir. Polimerlerin ise kendi dezavantajları vardır, sentez için iyonik reaksiyonlar veya ultraviyole ile polimer zincirlerin çapraz bağlanarak yapının sertleşmesi için işlem gerekir, bu da istenen moleküllere ters yönde zarar verebilir. Bu nedenle, 'ormoser' adı verilen organik olarak modifiye edilmiş seramiklerin ve 'ormosil' organik olarak modifiye edilmiş silikatlar inorganik yapılar için alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Bu yapılar, metal oksitlerin hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarıyla gerçekleşen sol-jel yöntemiyle hazırlanmaktadır. Ormosil ve ormoser yapıları ultraviyole ışığa gerek duymadan ve bazen oda sıcaklıklarını da bulabilen 200 °C'den düşük sıcaklıklarda sentezlenebilirler. Ayrıca, reaksiyon şartlarına ve alkoksit yapısına bağlı olarak değişik özellikler gösterebilmektedirler. Fiziksel özellikleri camsı yapıdan elastik yapıya, optik özellikleri opaklıktan saydamlığa kadar birçok farklı özellik sergileyebilir.

Ormosil ve ormoser yapıları fonksiyonel organik gruba bağlanmış inorganik silika veya metal oksit yapısıyla başlamaktadır. Ormosil, inorganik yapısı geneli silika yapısından oluşan ormoser yapısının özel bir sınıfını temsil etmektedir. Ormoser yapıları, silika, titanyum, zirkonyum gibi yapılardan oluşabilir. Bu yapıların elde edilmesinde düşük sıcaklıkta üretimi sağlayan sol-jel prosesi kullanılmaktadır. Sol-jel yönteminde sentez üç basamakta yapılmaktadır; ilk basamak toz çözeltisinin jelleşmesi, ikinci basamak siloksan ana bileşiğinin yoğunlaşması ve son olarak siloksanların hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarından sonra ortam atmosferinde kurutma ve yaşlandırma basamaklarıdır. Ormosil sentezinde kullanılan siloksan yapıları ağ yapıcı, temeli oluşturan malzemeler olarak görev yaparlar, kullanılan ağ yapıcı malzemeler

genellikle tetraetilortosilikat (TEOS) ve tetrametilortosilikat (TMOS) gibi malzemelerdir ve bu malzemeler dört reaktif kısım içerir ve her bir kısım komşu siloksanlarla dört bağ oluşturur. Ana ağ yapısını oluşturan bu malzemeler hidroliz edilemeyen organik grupları değiştirerek ormosil yapısına organik karakterini veren yapının oluşmasını sağlarlar [21].

4. FOTOKROMİK ETKİ PARAMETRELERİ

Fotokromizm, farklı absorpsiyon spektralarına sahip bu nedenle farklı renkler gösteren iki hal arasında kimyasal parçacığın tersinir olarak değiştiği kimyasal bir prosestir. Bir yöndeki değişim UV ışınması gibi elektromagnetik radyasyon altında diğeri ise ışık kaynağının ortamdaki uzaklaştırılması ya da termal olarak geri dönüşümdür. Fotokromik malzeme;

- 1) Renk Oluşumu: Malzeme UV ışınması ile hızlı bir biçimde renk oluşumu göstermelidir.
- 2) Renksiz Hale Dönüşümünün Kontrol Edilmesi: Reaksiyon sonucu geri dönüşümde renksiz hale geçişin kontrol edilebilir olması gerekir.
- 3) Geniş Renk Aralığı: Malzeme görünür spektrum boyunca geniş bir renk aralığı sağlamalıdır.
- 4) Uzun Ömür: Renklenme döngülerinde ortaya çıkan tepki sabit olmalıdır.
- 5) Orijinal Hale Dönüş: Malzeme tersinir reaksiyon sonucu orijinal haline döndüğünde olabildiğince az renkli ya da tercihen renksiz olmalıdır [23].

4.1. Verim

Verim genel olarak absorbe edilen ışık miktarına bağlı olarak fotokromik değişim etkinliğidir. Verim fotokromik parametrelerin geneline bağlı olarak değişir.

4.2. Bozunma Direnci

Fotokromik malzemeler, oksidasyon, kimyasal bozunma ve gerçekleşen bazı yan reaksiyonlar nedeniyle bir miktar geri dönüşümlülüğünü kaybeder. Bütün fotokromik malzemeler zamanla bu bozunmayı gösterir ve bozunma oranı malzeme ve ışık kaynağının özelliklerine göre değişmektedir. Örneğin; bazı tek kristal malzemeler 100 °C sıcaklıkta kararlı haldedir ve 10^5 'den fazla dönüşüm gerçekleştirebilirler. Fakat fotoizomerleşme reaksiyonu esnasında yüzeyin

yeniden oluşumundaki fiziksel tahribat ile dönüşüm 10^4 değerinin altına düşebilmektedir.

4.3. Yarı Ömür

Bir dönüşüm esnasında; termal ağarma geri dönüşüm reaksiyonunun, belli renkli durumun bir dalga boyundaki absorbans değerinin yarısını alması için gereken süredir.

4.4. Dönüşüm Sayısı

Belirli şartlar altında (çözelti, matris, konsantrasyon, sıcaklık) sistemin gerçekleştirebildiği dönüşüm sayısı önemli bir parametredir. Bir dönüşümde A adı verilen bileşik ışıma ile B'ye dönüşür sonrasında termal ya da fotokimyasal olarak tersinir reaksiyonla A'ya yapısına geri döner. İdeal olarak bu iki reaksiyonun verimi nicel bir veridir, bir dönüşüm esnasında bozunma derecesi x ile gösterildiğinde, bozunmadan kalan kısım y ve dönüşüm sayısı n olacaktır, buna göre;

$$y = (1-x)^n \quad (4.1)$$

Çok küçük x değerinde ve büyük n değerinde bu denklem şu şekilde ifade edilebilir;

$$y = 1-nx \quad (4.2)$$

Böylelikle, $x = 0.001$ olduğunda verim = %99.9 ve 10^3 dönüşümden sonra A maddesinin %63'ü kaybolur, 10^4 kez dönüşümden sonra ise A maddesi tamamen yok olur.

4.5. Okuma Sayısı

Özellikle hafıza aygıtlarında örneğin; ROM gibi yalnızca okunabilen hafıza aygıtlarında sürekli ışıma altında okunabilme sayısı yararlı bir

parametredir. Okuma süresinin yaklaşık 10 μ s varsayıldığında, hafıza cihazında her gün ortalama 8×10^9 kez okuma yapılabilir [4].

5. SOL-JEL YÖNTEMİ

Sol-jel, ince film hazırlamada uzun yıllardır önemli, yaygın, geniş ilgi duyulan bir yöntemdir. Uygulama alanlarının genişliği, uygulamada kullanılan malzemelerin kolay elde edinilebilir olması ve uygulama sıcaklıklarının çok yüksek olmaması bu yöneme gösterilen ilginin sebeplerindendir. Bu alanda elli yıldan fazladır birçok çalışma yapılmıştır. Sol-jel yöntemi neredeyse her türlü tek bileşenli ya da çok bileşenli oksit filmlerin üretiminde kullanılabilir. Sol-jel yöntemi kendi içinde de çeşitli uygulama şekillerine sahiptir [24].

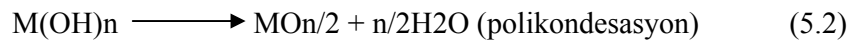
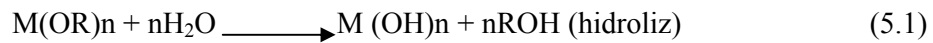
Sol-jel prosesi, bir sıvı faz içinde bulunan katı taneciklerden oluşan koloidal süspansiyonların (sol) ve sonrasında sürekli bir sıvı faz içerisinde üç boyutlu katı inorganik ağ yapılarının (jel) oluşmasını içerir.

Sol-Jel araştırmaları oksit jellere odaklanmıştır. Bu proseste bir veya birkaç bileşenin “sol” yapıcı özelliğe sahip olması gerekmektedir. Sol veya Jel yapıcıların eldesi için başlıca iki yöntem vardır.

İlk Yöntem; Hammaddelerin koloidal tanecikler halinde kullanılmasıdır. Örneğin; doğal kolloid olarak bilinen kil gibi. Benzer yöntem, inorganik bileşiklerin çözelti içerisinde hidroliz/çökme ile oksit kolloit halinde sentezidir. Tüm bu maddeler kil mineraline benzerdirler. Sol ve jel oluşumu asidik karakterdedir. Hidroliz ve çözünürlüğün fonksiyonu olarak elementler, bazik, amfoterik ve kondense olabilen iyonlar olarak üçe ayrılır. Aynı element için çözünürlük pH'a bağlıdır. Bu maddeler de, sol'den jele geçiş belirli konsantrasyon ve pH değerlerinde tersinir olabilmektedir.

İkinci Yöntem; Metalik veya metalik olmayan alkoksitlerin veya çeşitli alkoksit veya metal-organik bileşiklerin, genellikle alkol veya heksan çözeltisinde, Hidroliz polikondensasyon sonucu polimerize bir yapıya dönüşmesine dayanır.

Hidroliz/polikondensasyon mekanizması;



Burada, M(OR) metal alkoksiti, R alkil grubu, M, n değerliğine sahip metali göstermektedir ve n genellikle 3 veya 4'dür. Metal alkoksitleri içeren reaksiyon birkaç aşamada gerçekleşir. OR grubu, alkolde çözündüğü için alkoksitler karışır. Bu karışımı, hidroliz takip ederek (OR) grupları (OH) grupları haline gelir ve neticede zincir yapılı veya 3-boyutlu polimerler teşekkül eder. Hidroliz hızı çözeltilerin sıcaklığına, pH'a ve başlangıç maddelerin konsantrasyonuna bağlıdır. Tüm bu parametreler nihai aşama olan polikondensasyona etki eder. Bu aşamada, jel oluşur ve oksit, iki metal iyonunun hidrojen köprüsü ile bağlanması ile oluşur. Sonuç olarak ürün, ince film veya toz halinde kurutulur. [25].

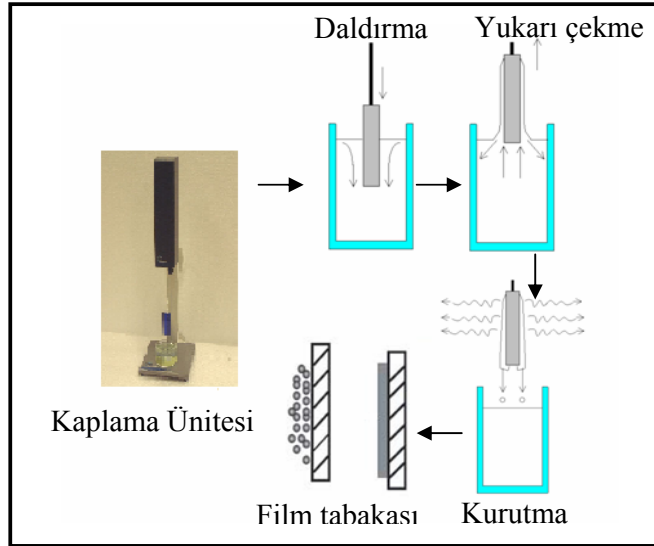
Sol-jel prosesini diğer yöntemlerden üstün kılan birçok avantajı bulunmaktadır. Saf maddelerin sıvı çözeltileri kullanılmaktadır. Böylelikle homojenleşmenin moleküler seviyede sağlanması başarılmaktadır. Başlangıç maddelerinin basitçe saflaştırılmasından sonra, ürün büyük bir saflıkta elde edilebilmektedir. Düşük sıcaklığın kullanılması, yüksek sıcaklıkta buharlaşmadan doğacak kayıpları önlemektedir. Böylece meydana gelebilecek faz değişimlerini ortadan kaldırarak normalde hazırlanamayan seramiklerin geliştirilmesine olanak tanımaktadır. Çalışma prosesi için basit kaplar ve ortam için atmosferik şartlar yeterli olabilmektedir. Düşük sıcaklık uygulaması dolayısı ile organik moleküller ya da boyar maddeler kolaylıkla oksit jel ağına sokulabilmektedirler. Kullanılan organik grup jelleşmeden sonra değişmeden kaldığı için, metal organik biriminin modifikasyonu sonucu eşsiz, çok yeni polimerleri verebilmektedir. Sollerin viskozitelerinin düşük olması ince kaplama filmlerinin hazırlanmasını oldukça kolaylaştırmaktadır. Sol-jel prosesinde, jelleşme derecesinin polimerleşme derecesine oranı kontrol edilerek malzemelerde yoğunluk, kırılma indisi /sertlik, esneklik/sıkıştırılabilir derecesi/aşınmaya karşı direnç ve kopma eğilimi tasarlanan şekilde değişikliğe uğratılabilir. Organik boyalar, bu özel optik özelliklere sahip kompozitler elde edilirken, jel çözeltileri içinde dağıtılmaktadır. Bu yeni kompozitler optik bilgi bankalarının, renkli lazerlerin yapımında, fotoiletkenlik alanlarında kullanılmaktadırlar [26].

5.1. Sol-jel Yöntemiyle Kaplama Prosesleri

Sol-jel yöntemi, cam, seramik, metal ve plastik altlıkların kaplanarak yüzey özelliklerini iyileştirmek, optik, elektronik, kimyasal ve mekanik gibi yeni özellikler kazandırmak amacıyla uygulanan bir kaplama tekniğidir.

5.1.1. Daldırma Yöntemiyle Kaplama

Daldırma yöntemiyle kaplama genel olarak kontrollü sıcaklık ve atmosferik şartları altında numunenin sıvı içine daldırılması ve sonrasında belli bir hızla geri çekilmesi işlemine dayanmaktadır. Bu yöntemle kaplama prosesi Şekil 5.1'de gösterilmiştir. Kaplamanın kalınlığı geri çekilme hızına, katı içeriğine ve sıvının viskozitesine bağlı olarak değişmektedir.



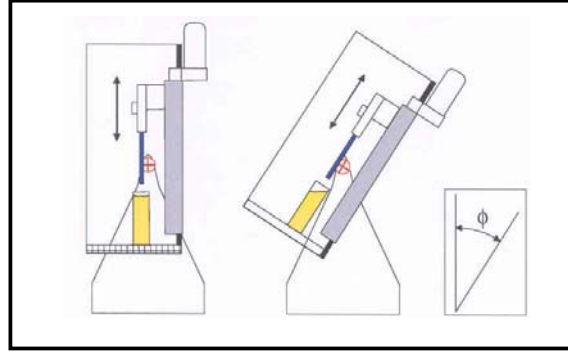
Şekil 5.1. Daldırma yöntemiyle kaplama

Daldırma yöntemi daldırma, kaplama, süzülme ve buharlaşma (alkol gibi uçucu çözücüler kullanıldığında buharlaşma normal olarak yukarı çekme, kaplama ve süzülme aşamalarında da gerçekleşir) olmak üzere 5 aşamadan oluşur.

Daldırarak kaplama yönteminin avantajı uygun viskozite seçimiyle kaplama kalınlığı 20 nm'den 50 μm 'e kadar sağlanabilmektedir. Bu yöntem özellikle güneş enerjisi kontrol sistemlerinde camlarda, anti-reflektif kaplama için

pencerelerde ve optik uygulamalar amacıyla optik filtrelerde, dielektrik aynalarında kullanılmaktadır.

Günümüzde son olarak geliştirilen yöntem açısaldırma yöntemidir. Açısaldırma yöntemi Şekil 5.2’de verilmiştir. Özellikle optik uygulamalara yönelik kaplamalarda oluşan tabakanın kalınlığı önemli bir parametredir. Kaplama kalınlığı, numune ve sıvı yüzeyi arasındaki açığa bağlıdır. Tabaka kalınlığı, daldırma açısıyla hesaplanabilir ve numunenin alt ve üst kısımlarında farklı tabaka kalınlıkları elde edilebilir. Bazı uygulamalar için açısaldırma ile kaplama ve açısaldırma ile kaplama prosesleri geliştirilmiştir. Bu süreçte kaplama kalınlığı altlık ve sıvı yüzey arasındaki açığa bağlıdır. Katman kalınlığı daldırma açısı da dâhil edilerek hesaplanabilir.



Şekil 5.2. Açısaldırma yöntemiyle kaplama

Kaplamanın kalınlığı geri çekilme hızına, katı içeriğine ve sıvının viskozitesine bağlı olarak değişmektedir. Eğer geri çekilme hızı, kayma hızını Newtonian rejimde tutacak şekilde yapılırsa kaplama kalınlığı Landau-Levinch eşitliği kullanılarak hesaplanabilmektedir.

$$h = 0.94 \frac{(\eta U)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (5.3)$$

Bu denklemde; h: filmin kalınlığı, η : sıvının viskozitesi, U: daldırma hızı, γ_{LV} : sıvı – buhar yüzey gerilimi, ρ : solün yoğunluğu, g: yerçekimi ivmesi’ni simgelemektedir.

Bağıntı incelendiğinde, taşıyıcının sole daldırılıp çıkarılma süresi film kalınlığını etkilememektedir. Ancak, daldırma hızı U ’nun film kalınlığı h ile

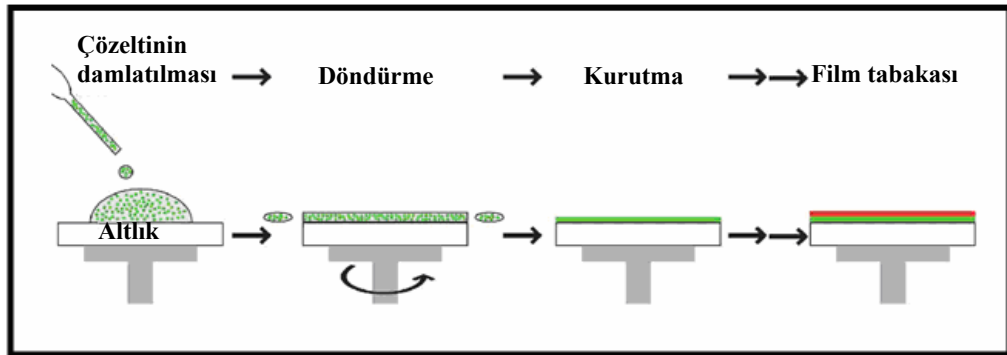
doğru orantılı olduğu görülmektedir. Bunun sonucu olarak taşıyıcı sole ne kadar hızlı veya yavaş daldırılıp çıkarılırsa film o kadar kalın veya ince olacaktır.

5.2.2. Döndürme Yöntemiyle Kaplama Tekniği

Bu yöntemde, numune kaplama alanına dik bir eksen etrafında döndürülmektedir. Özellikle dönel simetriye sahip numunelerin kaplanmasında kullanılmaktadır. Özellikle cam endüstrinde temiz oda koşulları altında otomatik olarak gerçekleştirilmektedir. Kaplama kalınlığı birkaç 100 nm'den 10 μm 'ye kadar çeşitlilik gösterebilmektedir. Kaplama kalitesi sıvının reolojik parametrelerine bağlıdır ve en önemlisi sıvının Newtonian rejimde olması gerekir.

Döndürme Kaplama ince filmlerin üretiminde uzun yıllardır kullanılmaktadır. Tipik olarak proses bir çözelti damlasının bir altlığın merkezine damlatılması ve sonra altlığın yüksek dönme hızlarında döndürülmesi esasına dayanır. Merkezi hızlandırma fazla çözeltinin uzaklaştırılmasına ve kalan çözeltinin ise altlık yüzeyine ince film Şeklinde yayılmasına neden olur. Nihai film kalınlığı ve diğer özellikler çözelti özellikleri (viskozitesine, kuruma hızına, katı oranına ve yüzey gerilimleri) ile işlem Şartlarına (devir, hızlandırma) bağlıdır.

Tipik olarak kaplama işlemi üç adımdan oluşur. Şekil 5.3'de Şematik olarak gösterilmiştir. Hazırlanan altlık üzerine çözelti damlatılması ile başlayan işlem yüksek hızlı döndürme ile fazla çözücünün uzaklaşması ve çözeltinin yayılması ve sonra kurutma ile çözeltinin buharlaştırma ile jelleştirme ile kaplama işlemi tamamlanır.

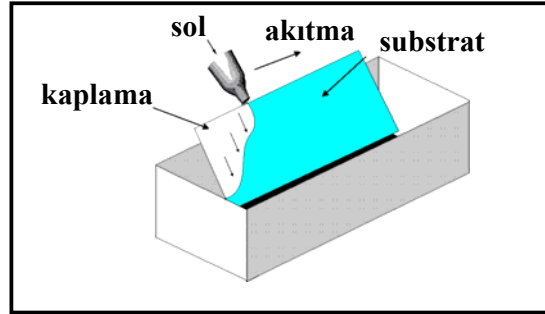


Şekil 5.3 Döndürme Yöntemiyle Kaplama Tekniği

5.2.3. Akma Yöntemiyle Kaplama Tekniği

Bu yöntemde kaplama kalınlığı numunenin eğimine, kaplama sıvısının viskozitesine, çözücünün buharlaşma hızına bağlı olarak değişmektedir. Günümüzde bu yöntem polikarbonat yapısından oluşan sert yüzeylerin yapımında kullanılmaktadır, ancak cam yüzeylerde fonksiyonel kaplamaların elde edilmesi için de kullanılabilir. Yöntemin avantajı düzlemsel olmayan büyük numunelerin kolaylıkla kaplanmasını sağlamasıdır. Kaplamadan sonra numunenin döndürülmesi homojen bir kaplama yüzeyi sağlar. Eğer döndürme işlemi gerçekleştirilmez ise kaplama kalınlığı üst kısımdan alt kısma doğru kalınlaşır.

Akma yöntemiyle kaplama tekniğinde kaplanacak parça askıda tutulur ve kaplama çözeltisi üzerinde dökülür. Fazla çözelti malzeme üzerinden akarak bir tankta toplanarak tekrar kullanılır. Bu teknik, Şekil 5.4'de gösterilmiştir.



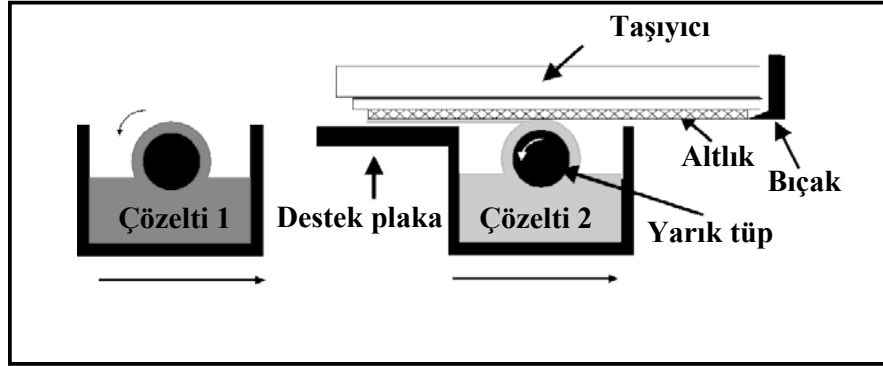
Şekil 5.4. Akma yöntemiyle kaplama tekniği

Kaplama kalınlığı altlığın eğimine, kaplama sıvısının viskozitesine ve solvent buharlaşma oranına bağlıdır. Bu tür kaplamalar daldırma kaplamaya uygun olmayan çok geniş yüzey alanlı parçalar için kullanılır. Kaplama döndürülemediği için kaplama yüzeyinde homojen kalınlık elde zordur. Kaplama kalınlığı tepeden tabana doğru artar ve görünüm kalitesi de düşüktür. Akış kaplama hızlı ve kolay bir tekniktir. Çok düşük yatırım, teçhizat, işçilik ve bakım maliyeti gerektirir. Bu tür kaplama tekniği boru hatlarında yaygın kullanılır.

5.2.4. Laminer Kaplama Tekniği

Döndürme yöntemiyle kaplama tekniklerinde kaplanan miktardan daha fazla kaplama malzemesi kullanılmaktadır. Daldırma ve akış kaplama teknikleri genellikle kaplama malzemesinin raf ömrüne bağlı olup, optik uygulamalarda daldırma kaplama tekniğinde kaplama sıvısının sadece % 10–20 kısmı kaplama üretimi için kullanılabilir. Tüm bu problemlerin çözülebilmesi için kılcal (kapılar veya laminer) akış prosesi tarafından geliştirilmiştir.

Boru şeklindeki dağıtım ünitesi altlığın yüzeyinin altında fiziksel temas olmada hareket ettirilir. Gözenekli silindir merdane ve altlık yüzeyi arasında bulunan çözelti kendi kendine meydana gelen bir menüsküs yaratılır ve kılcal yığıma koşulları gerçekleştirildiğinde yüksek derecede tek düze bir kaplama oluşturulur. Şekilde 5.5’de şematik olarak gösterilmiştir. Bu tür kaplamalarda çok katmanlı kaplama uygulamaları yapmak da mümkündür. Şekilde gösterildiği gibi biri diğerini takip eden iki ayrı hat kullanılarak çok katmanlı kaplamalar üretilebilir.

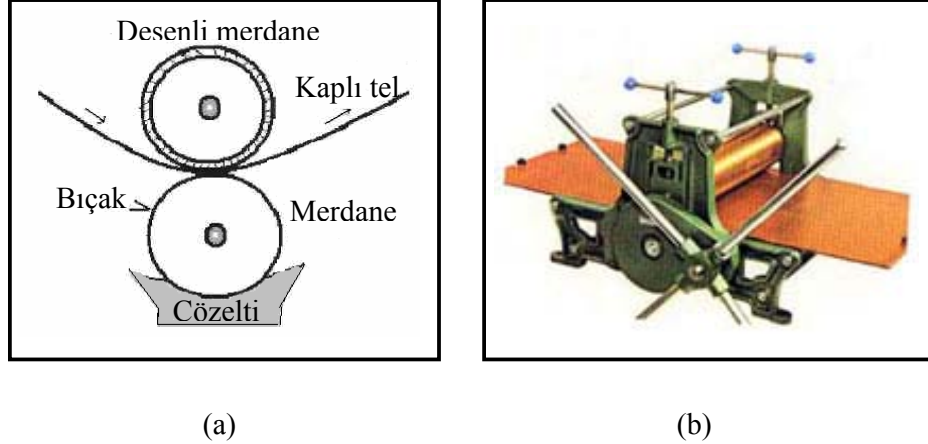


Şekil 5.5. Laminer kaplama tekniği

5.2.5. Merdaneli Kaplama Yöntemi

Merdaneli kaplama prosesi sürekli dönen bir yada birden fazla sayıdaki merdane kullanarak sürekli hareketli bir altlık yada ağ üzerine ince sıvı film kaplama işlemidir. En yaygın uygulama türü gravür kaplamadır. Gravür kaplama bir merdaneli kaplama tekniğidir ve baskı sanayisinde yaygın olarak kullanılır.

Bu teknik, genel olarak Şekil 5.6'da gösterilmiştir. Düşük viskoziteli sıvılar kullanılarak yüksek hızlarda ince kaplamalar uygulanmasını kapsar. Bu yöntemler 15 m/s kaplama hızlarında 1 -50 mm kalınlıklarında kaplamalar elde edilebilir.



Şekil 5.6. (a) Merdaneli Kaplama Yöntemi, (b) kaplama presi

Gravür kaplamada desenler krom merdane yüzeyine kimyasal dağlama, mekanik yada elektromekanik olarak kazınarak hazırlanırlar. Fazla kaplama çözeltisi esnek bıçaklar ile sıyrılır. Bu tür kaplamaların en önemli avantajları yüksek hızlarda üretim yapılabilmesidir. Kaplama kalınlıkları ve homojenliği merdane yüzeylerindeki doku hacmi ve homojenliği ile kontrol edilmektedir. Ancak bu yöntemde proses parametrelerinin değiştirmenin uzun zaman alması ve merdanelerin aşınması problem oluşturmaktadır. Bu yöntem plastik şeritler üzerine anti-reflektif kaplamalar uygulanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır

5.2.6. Baskı Kaplama

Yaygın olarak dekor camlar için kullanılan baskı tekniğidir. Bu teknikte, belirli bir dokuya sahip ipekten yapılmış taslak tabakasına çözelti emdirildikten sonra malzeme yüzeyine baskı uygulanması ile kaplama gerçekleşir. Tipik film kalınlığı 10–100 µm aralıklarındadır. Kaplama malzemeleri organik polimer kökenlidir. Bu kaplama işleminde seramik boyalı emaye kaplamalar ve uygun ergime sıcaklıklı flitler kullanılabilir. Bu tür kaplamalarda düşük sıcaklık pirolizi veya UV pirolizi kullanılmalıdır. Inkjet baskı gibi çeşitli türde baskı

Bu teknik endüstride genellikle organik vernikler için kullanılmaktadır. Preslenmiş cam, lamba veya cam kaplar gibi gelişigüzel şekillendirilmiş cam formların kaplanması da geçerli bir tekniktir. TV ekranlarının sol-gel yöntemiyle kaplanmasını sağlamak için Philips birleştirilmiş döndürme ve püskürtme prosesleri de geliştirmiştir.

5.2.8. Elektrosprey Yöntemi ile Kaplama

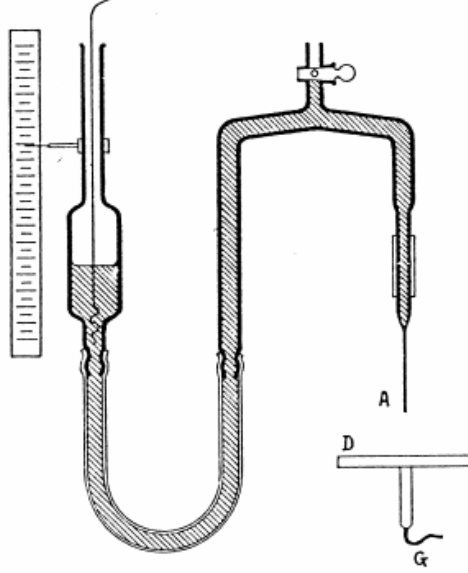
Kaplama prosesinde kullanılan birçok yöntem vardır, özellikle uygulamalarda döndürme, daldırma gibi yöntemler sıklıkla kullanılmaktadır. Ancak bu kaplama tekniklerinde elde edilen kaplamalar kalın kaplamalardır ve genellikle 5 µm'den kalın kaplamalar ortaya çıkar. Ayrıca, çözücünün uzaklaştırılması gerekir, bu nedenle büyük fırınlara ve bu çözücülerin ortaya çıkardıkları gazların kontrolü amacıyla kirlilik kontrol cihazlarına ihtiyaç duyulur. Sonuç olarak toplamda fazla maliyet ve zaman kaybına neden olmaktadır. Bunların yanı sıra, bazı durumlarda uygun prosesler seçilerek 500 Å gibi çok ince kaplamalar elde edilebilir, ancak bu durumda çok seyreltik çözeltilere ihtiyaç duyulur, bu nedenle uzaklaştırılması gereken çözücü miktarı ve buna bağlı olarak maliyet artar aynı zamanda düzgün yapıda ve homojen kalınlıkta kaplama elde etmek için prosesin kontrolü oldukça zordur. Tüm bu etkenler göz önüne alındığında özellikle homojen ve ince kaplamaların üretiminde elektrosprey yöntemi karşımıza çıkmaktadır [28].

Günümüzde nanopartiküllerin üretimi ve yüzeye kaplanarak uygulanması dikkat çekmektedir ve birçok alanda uygulanmaktadır. İnce kaplamaların özellikle nanoboyuttaki kaplamaların üretiminde en kolay metot elektrosprey yöntemidir.

Elektrosprey yöntemi, süspansiyon halindeki çözeltilen koloidal nanopartiküllerin direk olarak numune yüzeyine damlacıklar halinde püskürtülmesi işlemidir. Elektrosprey yöntemi diğer kaplama teknikleriyle kıyaslandığında; istenilen ince film tabakanın oluşumu, atmosfer koşullarında çalışabilme, homojen yapı gibi birçok önemli avantaja sahiptir.

Elektrosprey yöntemi ilk olarak 1913 yılında John Zeleny tarafından bulunmuştur. Şekil 5.9'de kullanılan bu düzenek gösterilmiştir. John Zeleny

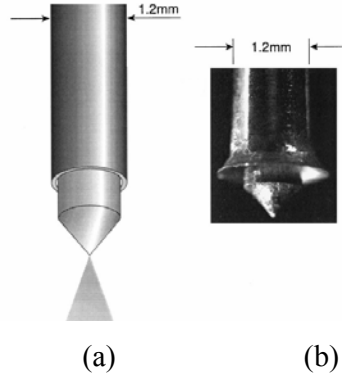
tarafından ilk olarak kurulan bu düzende yüksek voltaj atındaki sıvı moleküllerinin iğne ucunda deşarj olarak püskürtülmesi sonucu topraklanan disk üzerindeki numuneye kaplanması temeline dayanmaktadır.



Şekil 5.9. John Zenely tarafından kullanılan deney düzeneği, burada A spreylemenin yapıldığı iğne ucu, D numunenin bulunduğu disk ve G topraklama kısmını göstermektedir.

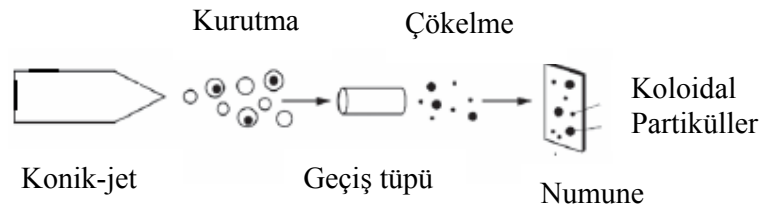
Elektrosprey yöntemiyle kaplama prosesinde; hazırlanan çözeltinin özellikleri, akış hızı, iğne ucu kaplamayı etkileyen önemli parametrelerdir. Alkol, aseton gibi çözücülerin kullanıldığı durumlarda Şekil 5.2.8.2 a)'da gösterilen iğne ağızlıklarının seçimi uygundur. İğne ağızlığı, kesilmiş ve parlatılmış iğne ucu ve bunun merkezinden geçen ve sıvı akışına izin veren bir telden oluşmaktadır. İğnenin iç çapı ile merkezden geçen tel arasında sıvı geçiş yolu bulunmaktadır ve 10 μm den az miktardadır. Elektrosprey damlacık boyutu ve spre y yönü uygulanan voltaja bağlı olarak değişmektedir. Artan voltajla damlacık boyutu küçülür ve oluşan spre y konisinin açısını 90°'e kadar değiştirebilir. Toluen gibi çözücüler elektrospreylemesi zor olan sıvılardır. Ancak bazı uygulamalarda çözünürlük yüzünden toluen'e ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle toluen çözücüsünün kullanıldığı durumlarda Şekil 5.10 b)'de gösterilen iğne uçları tercih edilmektedir. Diğer iğne uçlarında toluen kullanımında aşırı ıslanmayı önlemek amacıyla çok düşük akış hızlarında çalışılması gerekirken bazı basit

modifikasyonlarla diğer iğne ucu geliştirilmiş böylelikle sıvının birikimini engelleyerek kararlı haldeki spreylemenin gerçekleştirilmesi sağlanmıştır.



Şekil 5.10. Elektrosprey için kullanılan iğne ucu, (a)alkol ve benzeri çözücüler için, (b) toluen çözücüsünün kullanıldığı durumlarda seçilen iğne ucu [29]

Günümüzde kullanılan elektrosprey üniteleri temelde ilk olarak John Zenely tarafından geliştirilen sisteme oldukça benzerdir, çalışma prensipleri aynı iken bazı modifikasyonlarla gelişimi sağlanmıştır [29].



Şekil 5.11. Elektrosprey yönteminin şematik diyagramı [30]

Elektrosprey yöntemi ile kaplamada temel amaç damlacıklar halinde püskürtülen koloidal parçacıkların maksimum seviyede yüzey üzerine püskürtülerek homojen ince film oluşturulmasını sağlamaktır [30].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan bu çalışmanın amacı; birçok alanda kullanılmakta olan fotokromik malzemelerin seramik yüzeylerde elektrosprey yöntemi kullanılarak ince filmler halinde uygulanması ve sonuç olarak seramik yüzeyler üzerinde nanofilm fotokromik kaplamalar elde etmektir.

Yapılan literatür araştırmaları sonucu bu çalışma için nanoboyutlu SrTiO₃ ve Fe₂O₃ tozları fotokromik malzeme olarak seçilmiş ve Sigma-Aldrich firmasından tedarik edilmiştir.

Bu çalışmada, yüzey üzerine uygulanan kaplamalar çözelti şeklinde hazırlanmış, gerekli optimum miktarın, çözelti kararlılığının ve tanecik boyutunun belirlenmesi için Malvern Zeta Sizer cihazı kullanılarak gerekli ölçümler yapılmıştır. Optimizasyonlar sonucu hazırlanan çözeltiler ile yapılan kaplamalar Stereo Mikroskop kullanılarak kaplamanın genel olarak yüzeyde oluşup oluşmadığı ve ana morfolojisi belirlenmiştir. Ayrıntılı yüzey morfolojisi için SEM Supra cihazı kullanılmıştır. Farklı sıcaklıklarda uygulanan toz karışımının faz analizleri için 20–80 ° açıları arasında 2°/dk hassasiyette ölçümler yapılmıştır. Sonrasında uygulanan kaplamanın fotokromik etkisinin saptanması için Minolta Spektrofotometresi ile değişim gösteren renk değerleri belirlenmiştir.

6.1 Fotokromik Etki İçin Gerekli Kimyasalların Belirlenmesi

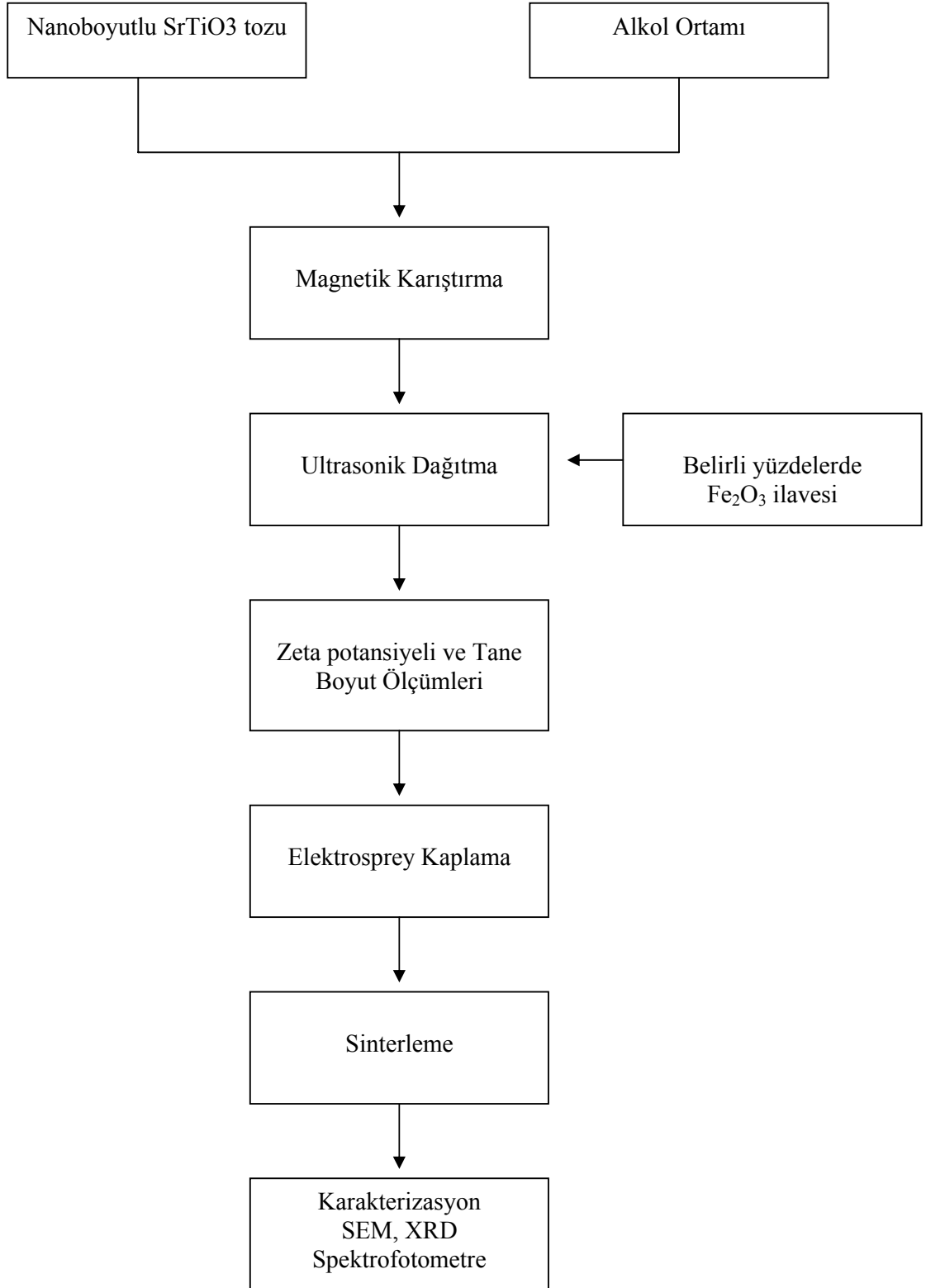
Fotokromik etki, malzemenin UV ışınına maruz kalması sonucu renk değiştirebilme özelliği olarak özetlenebilir. Bu etki genel olarak metal oksitlerin katkılanması (doped) ve fotokromik boyaların kullanılması olarak iki ana yöntemle elde edilebilmektedir. Yapılan literatür araştırmaları sonucunda düşük maliyetli olması ve kolay uygulanabilirliği dolayısıyla metal oksitlerin katkılanması tercih edilmiştir. Özellikle seramik yüzeyler üzerine uygulanacağından SrTiO₃ tozu ve bu tozun katkılanması sonucu fotokromik özellik göstermesini sağlayan Fe₂O₃ tozu tercih edilmiştir, Fotokromik etkinin sağlanmasında önemli parametrelerden biri kaplama kalınlığıdır. Yapılan literatür araştırmalarında kaplama kalınlığının 450nm ile 0,5mm arasında değiştiği

saptanmıştır, bu nedenle olabildiğince ince homojen film elde edebilmek amacıyla nanoboyutlu tozlar kullanılmıştır.

6.2. Nanofilm Fotokromik Kaplamaların Elde Edilmesi

Fotokromik malzemeler; ışığın şiddetiyle ters orantılı olarak renk değiştiren malzemelerdir. Gerek güneş ışığı gerekse buna eşdeğer ışıklar ya da ultraviyole ışınımıyla karşı karşıya geldiklerinde, öz malzemenin moleküler yapısındaki yer değiştirmeler yeni rengin oluşmasına yol açarlar. Bu çalışmayla fotokromik etkiye sahip nanofilm fotokromik kaplamaların seramik yüzeylerinde oluşumu hedeflenmiştir. Uygulama için gerekli deneysel prosedür Şekil 6.1’de gösterilmiştir.

Seramik yüzeylerde homojen nanofilm fotokromik kaplamaların elde edilmesi için öncelikli olarak homojen çözelti hazırlama çalışmaları yapılmıştır, bunun için farklı konsantrasyonlarda çeşitli çözeltiler hazırlanmış ve bu çözeltilerin gerekli sedimentasyon ve stabilizasyon çalışmaları yapılmıştır. Sedimentasyon aşamasında tozların farklı çözücülerde dağılımı sağlanmış belirli süreler sonunda çökme dağılımlarına bağlı olarak en uygun çözücüler seçilmiştir. Stabilizasyon aşamasında ise bu çözücüler ve nanoboyutlu tozlar kullanılarak hazırlanan çözeltilerin magnetik karıştırıcı ve ultrasonik karıştırıcı uygulanması sonucu dağılım kararlılığının saptanması için zeta potansiyeli ölçümleri ile yapılmıştır. Sonraki aşamada hazırlanan çözeltilerin elektrosprey yöntemi ile kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Elektrosprey ile kaplama yönteminde uygulanan voltaj, akış miktarı, altlık mesafei önemli parametrelerdir. Yapılan deneyler sonucu optimum voltaj, akış hızı ve altlık mesafesinde kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Kaplamanın yüzeye yapışmasını ve homojen örtücülüğünü sağlamak için farklı sıcaklıklarda ısıl işlemler ve sinterleme çalışmaları yapılmıştır. Kaplanan ve belli sıcaklıklarda ısıl işlemlerden geçirilen seramik yüzeylerin ve uygulanan tozların SEM, XRD ile karakterizasyonları yapılmıştır. Tüm bu aşamalardan sonra seramik yüzeye nanofilm olarak kaplanan fotokromik malzemenin spektrofotometre cihazı kullanılarak renk değerlerindeki değişimler saptanmıştır. Deneysel prosedür Şekil 6.1’de gösterilmiştir.



Şekil 6.1. Nanofilm fotokromik kaplamaların Uygulanmasına ait akış diyagramı

Uygun çözeltilerin hazırlanması için öncelikli olarak sedimentasyon testleri yapılmış, literatür araştırmalarından elde edilen bilgilerin yanı sıra test yöntemi ile en uygun çözücünün saptanması için çalışmalar yapılmıştır. Sedimentasyon için etanol, metanol ve isopropanol gibi alkol ortamlarında katı sıvı oranı 1 gr/L olacak şekilde süspansiyonlar hazırlanmıştır. Bu süspansiyonlar magnetik karıştırıcıda 1 saat karıştırılmış sonrasında homojenizasyonu sağlamak ve oluşabilecek topaklanmaları kırmak amacıyla ultrasonik karıştırıcıda dağıtılmıştır. Bu aşamada farklı yüzdelerde Fe₂O₃ sisteme ilave edilmiştir. Elde edilen süspansiyonların sedimentasyon davranışlarını incelemek için karışımlar deney tüplerine aktarılmıştır. Başlangıç hali, 5dk-30dk-60dk ve 24 saatlik süreçler sonucunda gözlemler yapılmıştır. Uygun olarak seçilen çözücüler ve nanoboyutlu tozlarla farklı konsantrasyonlarda süspansiyonlar hazırlanmış ve elektrosprey kaplamaları yapılmıştır. Elektrosprey ile kaplama aşamasında farklı voltaj ve akış hızı kullanılmıştır. Ancak kaplama için en uygun parametrelerin akış hızı 0.07 ml/dk, voltaj 8 kV olduğu ortaya çıkmıştır. Yapılan kaplamada iğne ucundan çıkan çözeltinin bu değerlerde püskürtme moduna geçtiği ve kaplamanın yüzeyde olduğu saptanmıştır. Elektrosprey ile kaplama esnasında yüzeyde daha fazla malzeme birikimi sağlamak ve alkolün ortamdan hızla uzaklaşmasını sağlamak amacıyla altlık ısıtma işlemi yapılarak kaplanmıştır, bu ısıtma işlemi yaklaşık olarak 40 °C sıcaklıkta uygulanmıştır. Yüzeğe uygulanan kaplamaların dağılımını ve genel olarak morfolojisini saptamak amacıyla stereo mikroskopta incelemeleri yapılmıştır. Sonrasında uygun olan film kaplamaların yüzeye yapışması ve dayanımını arttırmak amacıyla 600, 900,1200°C sıcaklıklarda sinterleme işlemleri yapılmıştır. Oluşan kaplamaların karakterizasyonu ve yüzey özelliklerinin incelenmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDX analizleri, bunun yanı sıra ısıtma işlemler sonucu oluşabilecek faz analizleri için XRD analizi yapılmıştır. Son olarak seramik yüzey üzerine nanofilm olarak uygulanan kaplamanın fotokromik özelliklerinin ve UV ışınına bağlı olarak oluşabilecek renk değişimlerinin belirlenmesi amacıyla spektrofotometre cihazı kullanılarak gerekli ölçüm ve saptamalar yapılmıştır.

7. DENEYSEL SONUÇLAR

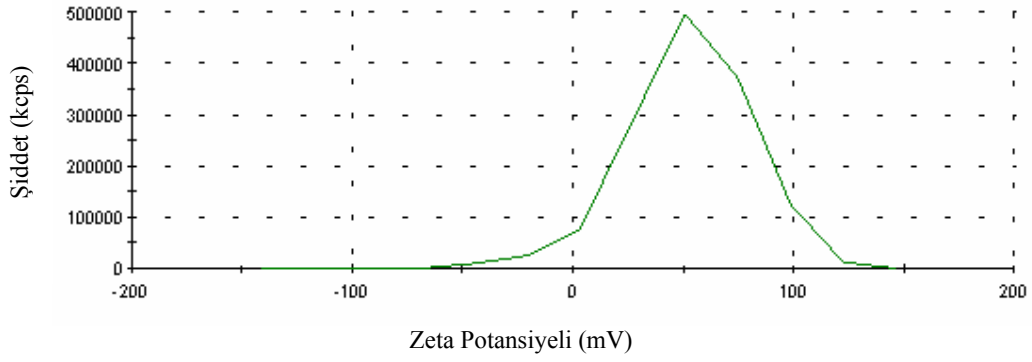
7.1. Yüzey Olarak Seçilen Malzeme ve Hazırlanma Süreci

Nanofilm fotokromik kaplamanın yapılması için Kale Seramik firmasının ürettiği Kalesinterflex adı verilen ürünler kullanılmıştır. Bu seramikler 3m boyuna, 1m uzunlukta ene sahip 3mm kalınlığındaki ürünlerdir. Kalesinterflex kuru presleme yöntemiyle elde edilen yaklaşık 1200°C sıcaklıkta sinterlenerek elde edilen malzemelerdir. Bu seramik ürünler kesilerek 2cm x 2cm olacak şekilde kaplama ünitesi için hazırlanmıştır. Sonrasında etanol ve saf su ile yüzeyi temizlenmiş ve ardından kurutulularak kaplama işlemi için hazır hale getirilmiştir.

7.2. Nanoboyutlu SrTiO₃ Tozunun Alkol Ortamında Karalı Hale Getirilmesi

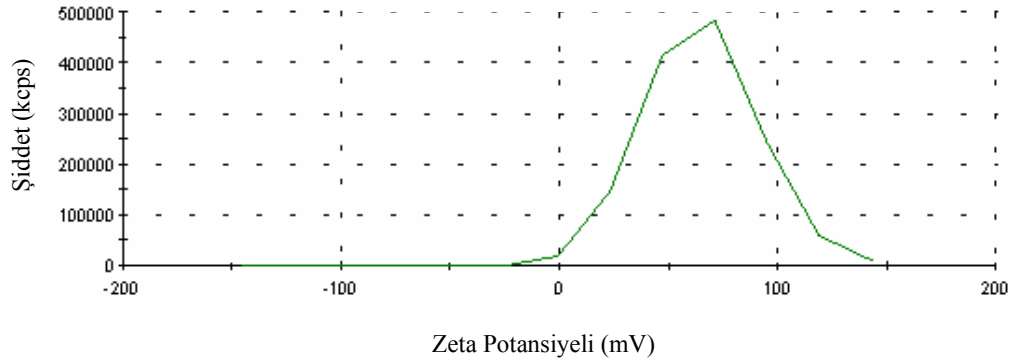
Elektrosprey yöntemi ile kaplanacak tozlar solüsyon halinde püskürtülerek yüzeye uygulandığından hazırlanan bu solüsyonların homojen dağılımı ve kararlılığı oldukça önemlidir. Uygun kararlılıkta solüsyon hazırlamak amacıyla SrTiO₃ tozunun farklı alkol ortamında dağılımı yapılmıştır. Bunun için öncelikli olarak 1gr/L olacak şekilde tartımı yapılan tozlar etanol, metanol ve isopropanol kullanılarak yaklaşık 1 saat magnetik karıştırıcı kullanılarak karıştırılmıştır. Süspansiyon içindeki topaklanmaların giderimi için kullanılan en etkin yöntemlerden biri ultrasonik dağıtma işlemidir. Bu yöntemde ultrasonik dalgalar vasıtasıyla topaklar dağıtılmakta ve kararlı süspansiyonlar elde edilmektedir. Bu nedenle sedimentasyon testleri sonucu en uygun çözücü olarak etanol belirlenmiş, ultrasonik karıştırıcı kullanılarak 30 Watt şiddetinde farklı sürelerde ultrasonik dağıtma işlemi uygulanmış ve en uygun süre saptanmıştır. Elde edilen bu süspansiyonların kararlılığının belirlenmesi amacıyla zeta ölçümleri ve tane boyut analizleri yapılmış, belirlenen zeta potansiyel ve tane boyut ölçüm grafikleri Şekil 7.1-7.12'de gösterilmiştir. En uygun ultrasonik karıştırma için gerekli süre saptanmış ve zeta potansiyeli ve tane boyut dağılımı grafikleri incelenerek en uygun değer 4 dk olarak belirlenmiştir. Bu durumda zeta potansiyelinin 62 mV olduğu kaydedilmiştir.

Zeta Potansiyel Dağılımı



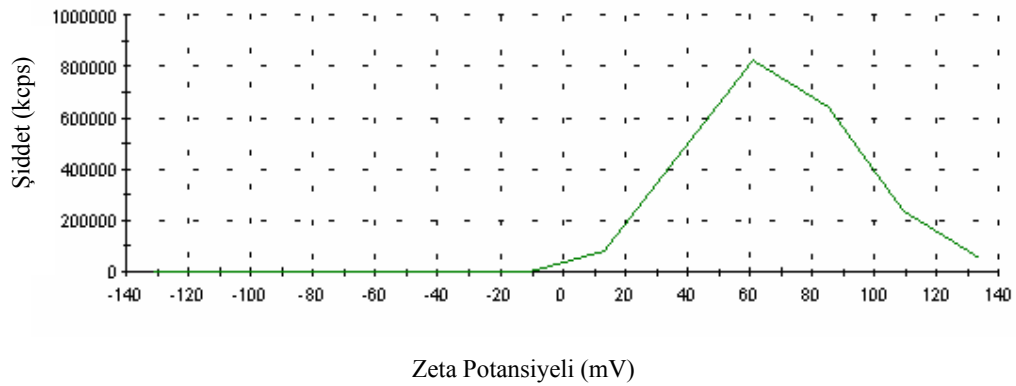
Şekil 7.1. Magnetik karıştırma sonucu etanol ortamındaki SrTiO₃ tozunun zeta potansiyeli

Zeta Potansiyel Dağılımı

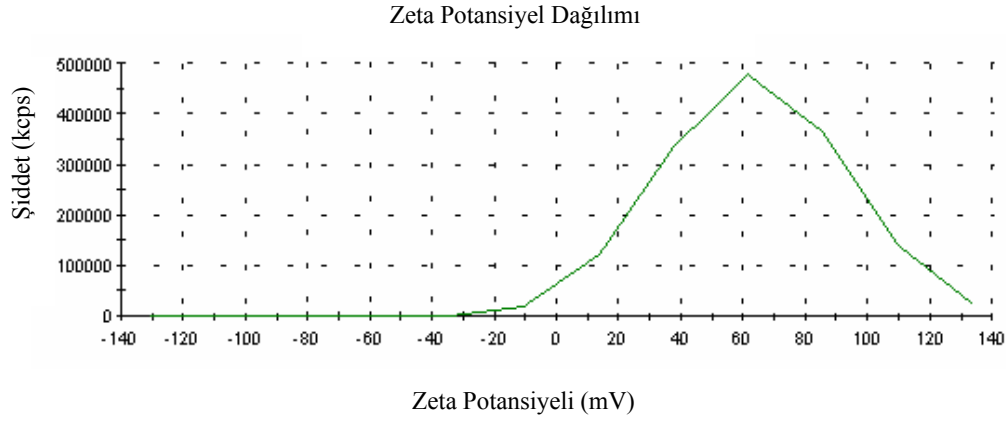


Şekil 7.2. Magnetik karıştırma sonrasında 1 dk ultrasonik karıştırma sonucu etanol ortamındaki SrTiO₃ tozunun zeta potansiyeli

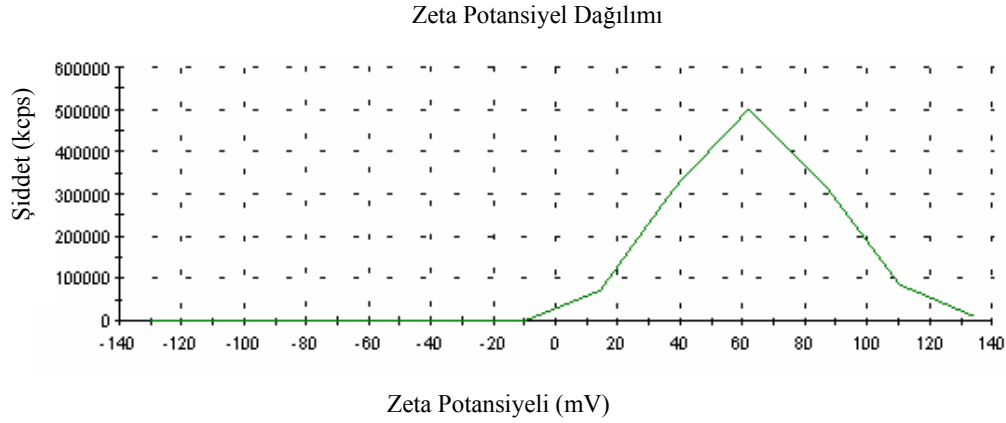
Zeta Potansiyel Dağılımı



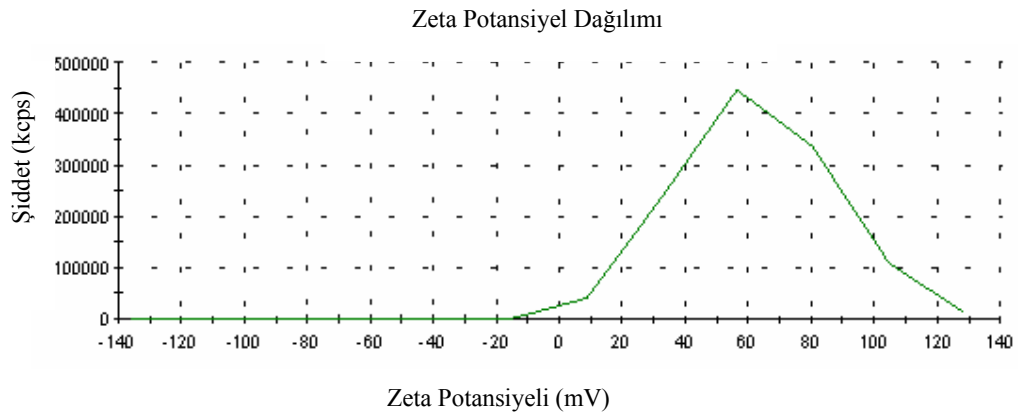
Şekil 7.3. Magnetik karıştırma sonrasında 2 dk ultrasonik karıştırma sonucu etanol ortamındaki SrTiO₃ tozunun zeta potansiyeli



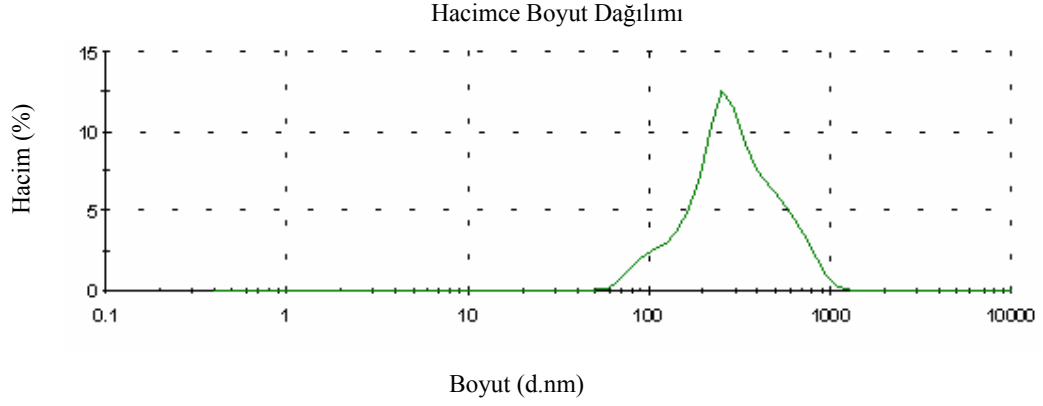
Şekil 7.4. Magnetik karıştırma sonrasında 3 dk ultrasonik karıştırma sonucu etanol ortamındaki SrTiO₃ tozunun zeta potansiyeli



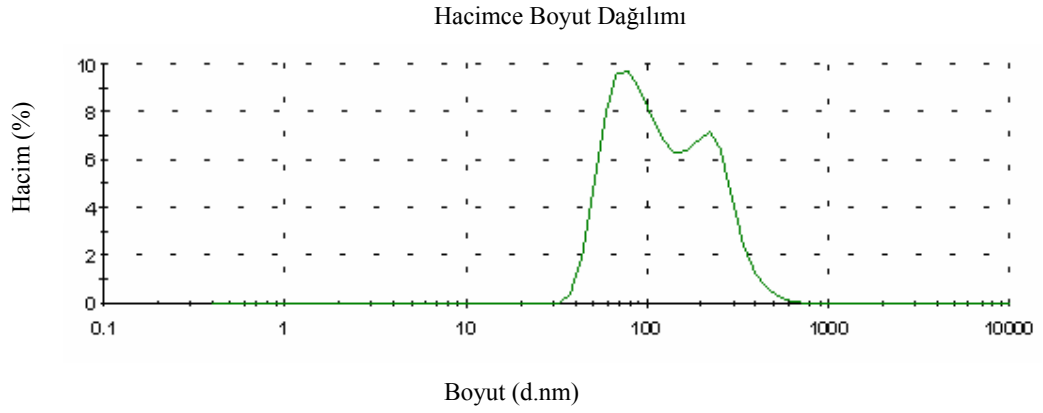
Şekil 7.5. Magnetik karıştırma sonrasında 4 dk ultrasonik karıştırma sonucu etanol ortamındaki SrTiO₃ tozunun zeta potansiyeli



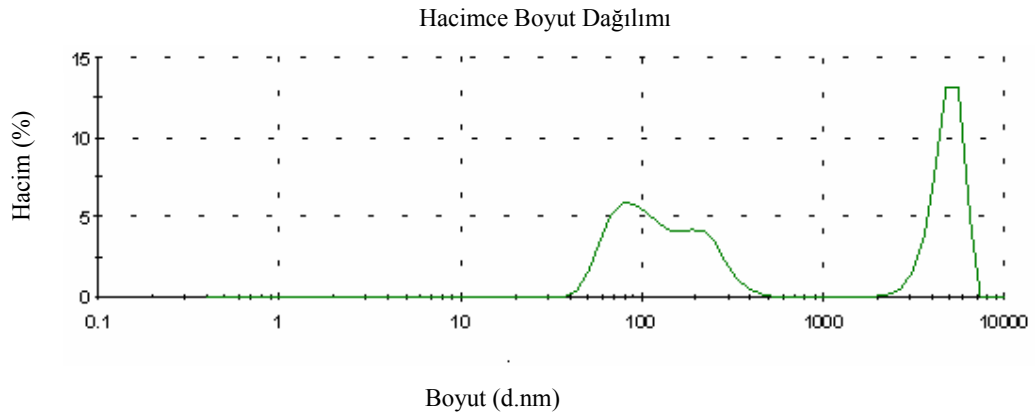
Şekil 7.6. Magnetik karıştırma sonrasında 5 dk ultrasonik karıştırma sonucu etanol ortamındaki SrTiO₃ tozunun zeta potansiyeli



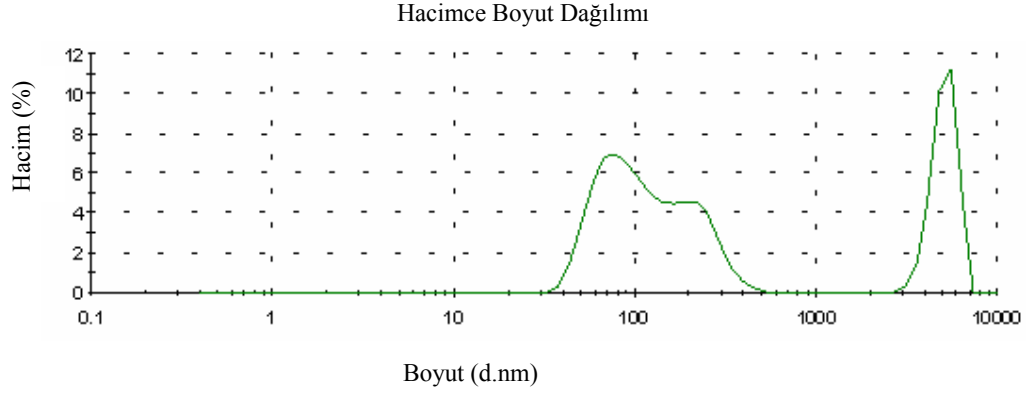
Şekil 7.7. Magnetik karıştırma sonucu etanol ortamındaki SrTiO₃ tozunun tane boyut dağılımı



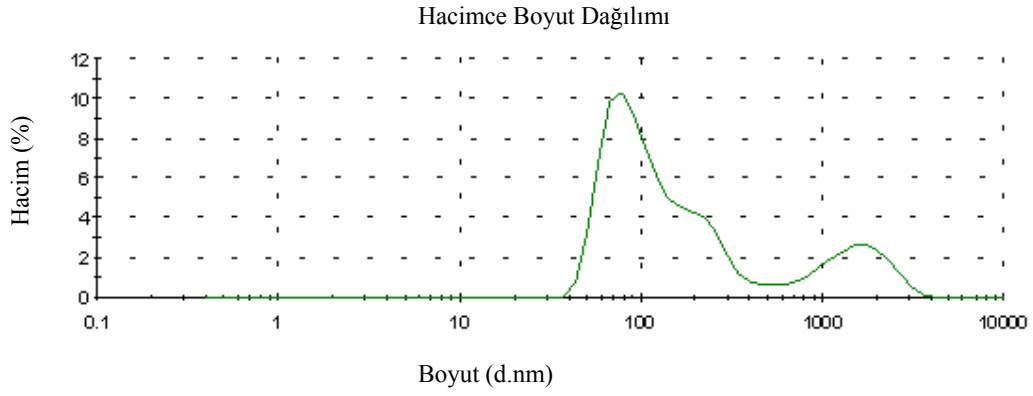
Şekil 7.8. Magnetik karıştırma ve 1dk ultrasonik karıştırma sonucu etanol ortamındaki SrTiO₃ tozunun tane boyut dağılımı



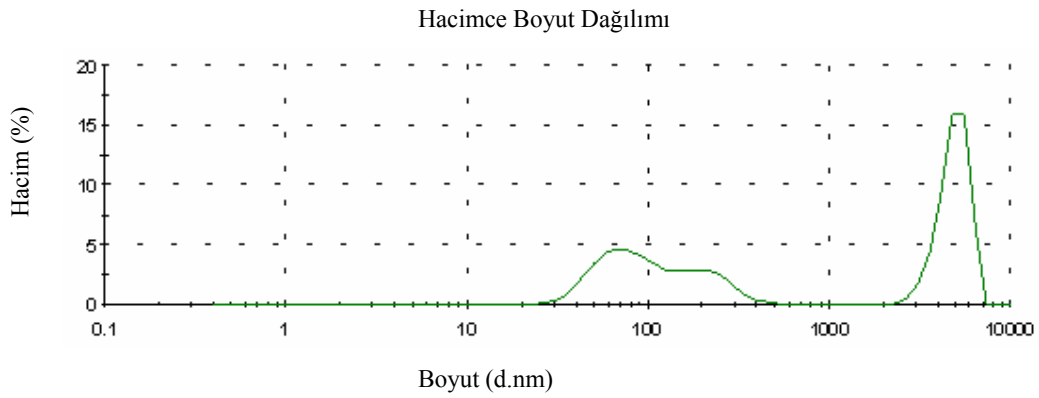
Şekil 7.9. Magnetik karıştırma ve 2dk ultrasonik karıştırma sonucu etanol ortamındaki SrTiO₃ tozunun tane boyut dağılımı



Şekil 7.10. Magnetik karıştırma ve 3dk ultrasonik karıştırma sonucu etanol ortamındaki SrTiO₃ tozunun tane boyut dağılımı



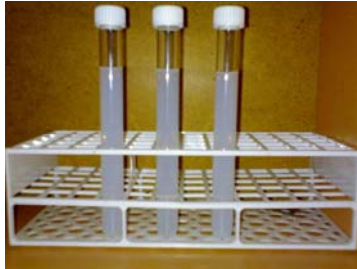
Şekil 7.11. Magnetik karıştırma ve 4dk ultrasonik karıştırma sonucu etanol ortamındaki SrTiO₃ tozunun tane boyut dağılımı



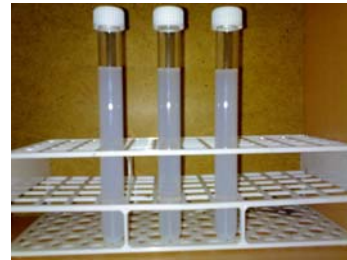
Şekil 7.12. Magnetik karıştırma ve 5dk ultrasonik karıştırma sonucu etanol ortamındaki SrTiO₃ tozunun tane boyut dağılımı

Yapılan tane boyut dağılımı analizlerinde malzemenin nanoboyutlu olmasından kaynaklanan topaklanma eğilimi bulunmaktadır. Topaklanma eğilimi etkin olarak ultrasonik karıştırıcı kullanılarak giderilmeye çalışılmıştır. Magnetik karıştırma sonrasında Şekil 7.7’de görüldüğü gibi hacimsel olarak büyük miktara sahip iri taneler gözlemlenmektedir, yapılan ultrasonik karıştırma işlemi ile en uygun zaman aralığı 4 dk olarak saptanmıştır. Topaklanmaları gidermek amacıyla sisteme ilaveler yapılmamıştır, çünkü yapılan literatür araştırmalarında özellikle safsızlığın önemine dikkat çekilmektedir, bu nedenle herhangi bir katkı maddesi kullanılmadan oluşabilecek safsızlıklar da önlenerek mümkün olduğunca az topaklanma davranışı gösteren süspansiyonlar elde edilmiştir.

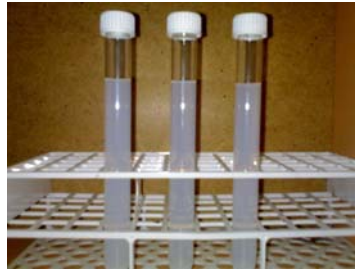
Ayrıca farklı alkoller kullanılarak nanoboyutlu tozun sedimentasyon sonuçları incelenmiştir, sedimentasyon test sonuçları Şekil 7.13’de verilmiştir. SrTiO_3 tozunun en iyi etanol sisteminde dağıldığı gözlemlenmiştir. Bunun için 0 dk–60 dk ve 24 saatlik süreçler sonunda tozun etanol, metanol ve isopropanol’deki dağılımları incelenmiş tozun en iyi etanol sisteminde sonrasında metanol ve isopropanolde dağıldığı saptanmıştır.



(a)



(b)



(c)

Şekil 7.13. SrTiO_3 tozunun farklı alkol ortamlarında (etanol, metanol, isopropanol) dağılımı, (a) başlangıç hali, (b) 1 saat, (c)24 saat sonraki hali

7.3. Elektrosprey Yöntemi ile Kaplama Çalışmaları

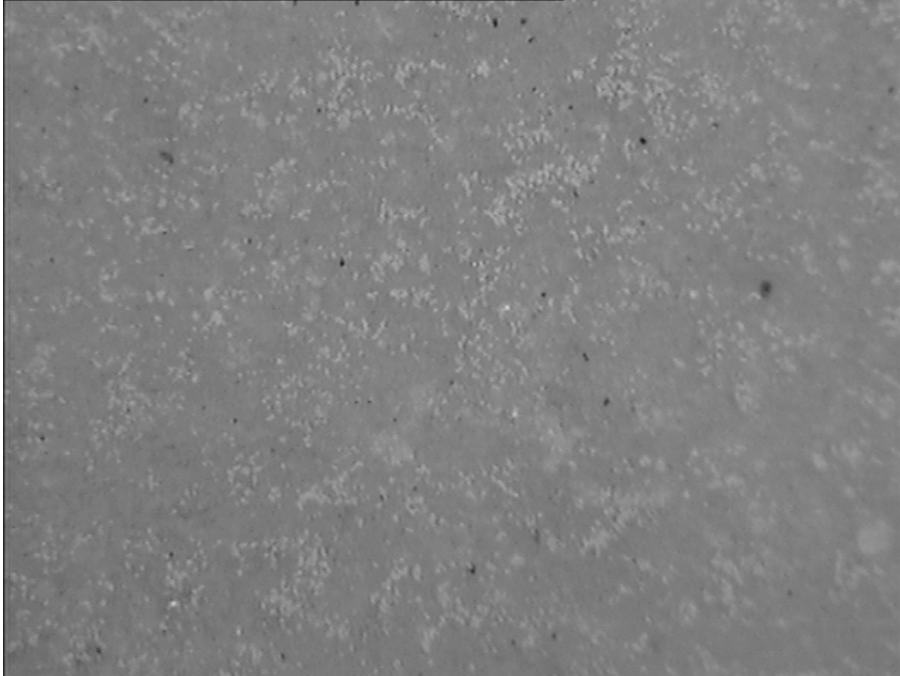
Elektrosprey genel olarak yüzey üzerinde homojen ve ince yapıdaki film tabakasını oluşturmak için kullanılmıştır. Ancak önceki bölümlerde de belirtildiği gibi yüzey morfolojisini ve film kalitesini etkileyen önemli parametreler bulunmaktadır. Bunlar uygulanan voltaj, akış hızı, süspansiyon derişimi gibi özelliklerdir.

7.3.1. Uygun Voltaj ve Akış Hızının Belirlenmesi

Homojen film tabakasının elde edilmesi için hazırlanan süspansiyonlar farklı voltaj ve akış hızlarında seramik yüzey üzerine uygulanmıştır. Elektrosprey düzeneğinde 5–10 kV arası voltajlar denenmiştir. Ancak en uygun çalışma voltajı 8 kV olarak belirlenmiştir. Bu değerin altındaki voltaj değerlerinde iğne ucundan çıkan süspansiyonun püskürtme moduna geçmediği ve buna bağlı olarak kaplamanın yüzeye homojen halde uygulanamadığı, damlacıklar halinde yüzey üzerine düştüğü ve istenilen film tabakasının oluşamadığı gözlenmiştir. Belirlenen 8 kV üstündeki değerlerde ise özellikle 10 kV gibi yüksek voltaj uygulamalarında sistemde kaçakların oluştuğu ve bu nedenle kaplam için uygun olmadığı belirlenmiştir. Bu nedenlerden dolayı sistem sabit 8 kV değerinde kullanılarak kaplamalar yapılmıştır. Hazırlanan çözelti farklı konsantrasyonlarda hazırlanmıştır, ancak maksimum katı oranında bile genel olarak toz miktarı az olduğundan yüzeyde daha fazla SrTiO₃ ve Fe₂O₃ birikimi için 0.07 ml/dk seçilmiştir. Genelde elektrosprey ünitelerinde daha düşük akış hızlarında çalışılabilmektedir. Ancak kullanılan optimum konsantrasyon miktarları düşük olduğundan en yüksek seviyede tozun yüzeyde tutunması için bu akış hızı tercih edilmiştir. Daha düşük akış hızlarında homojen ve uygun kaplamanın elde edilemediği gözlenmiştir. Farklı akış hızlarında yapılan kaplamalar Şekil 7.14–7.17’de gösterilmiştir.



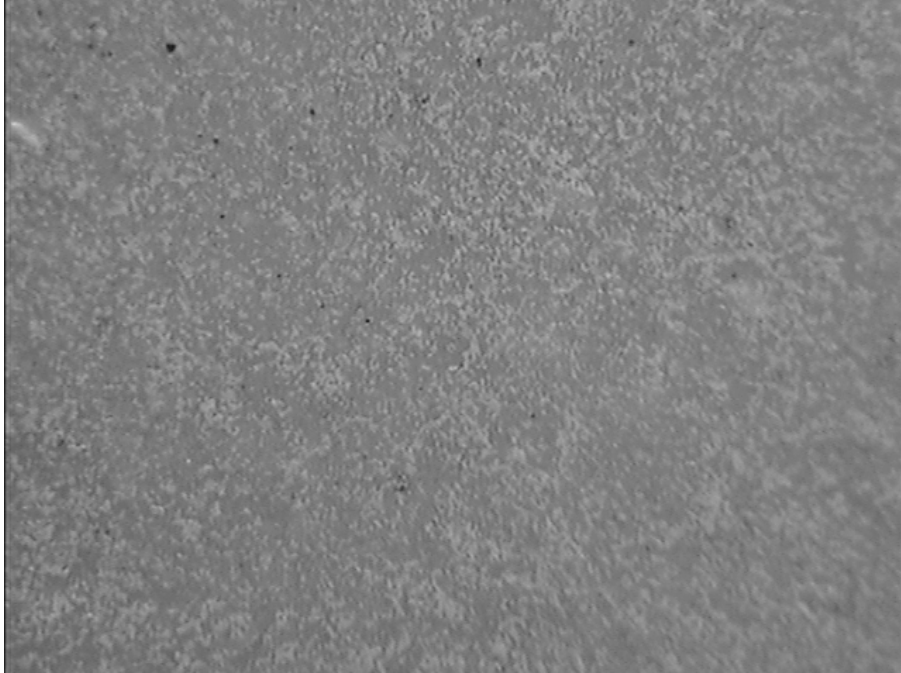
Şekil 7.14. Kaplanmamış yüzeyin stereo mikroskop görüntüsü



Şekil 7.15. 0.05 ml/dk akış hızında kaplanmış numunenin stereo mikroskop görüntüsü



Şekil 7.16. 0.06 ml/dk akış hızında kaplanmış numunenin stereo mikroskop görüntüsü



Şekil 7.17. 0.07 ml/dk akış hızında kaplanmış numunenin stereo mikroskop görüntüsü

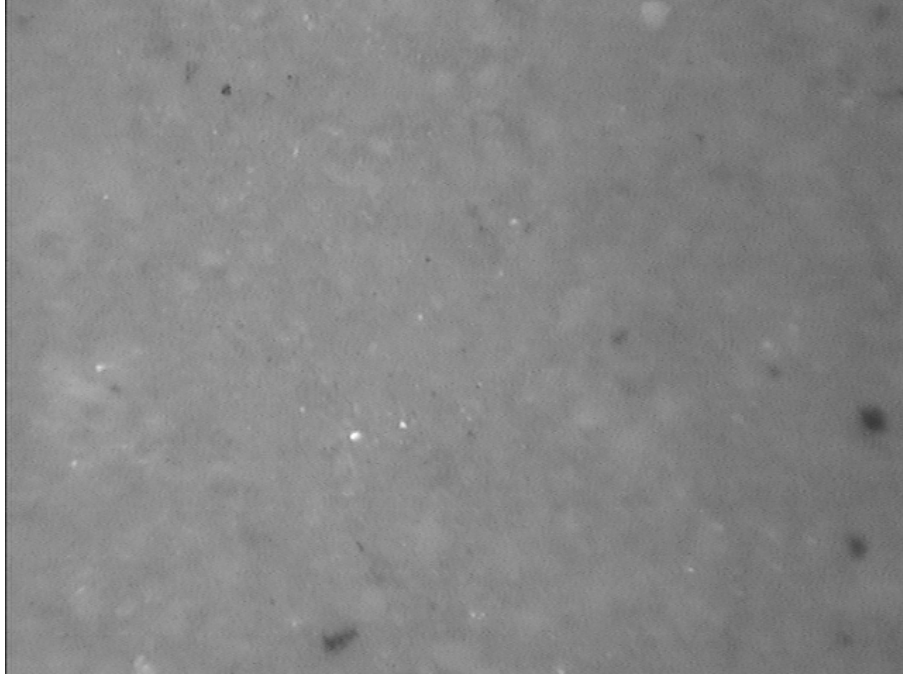
Farklı akış hızlarıyla elde edilen kaplamaların stereo mikroskop kullanılarak görüntüleri alınmıştır. Elde edilen görüntüler incelendiğinde; Şekil 7.14'te verilen kaplanmamış yüzey üzerine Şekil 7.17'te görüldüğü gibi 0.07 ml/dk akış hızındaki uygulama ile en iyi sonuç elde edilmiştir. Düşük akış hızlarındaki uygulamalarda yüzeyde ara ara toz taneciklerinin oluşturduğu kaplama görülürken, artan akış hızına bağlı olarak yüzeyde oluşan kaplama artmış ve daha homojen bir dağılım gözlenmiştir. Sonuç olarak; uygun voltaj 8 kV ve akış hızı 0.07 ml/dk olacak şekilde belirlenmiş ve kaplamalar yapılmıştır.

7.3.2. Solüsyon Derişimi ve Katkılanan Fe₂O₃ miktarının Belirlenmesi

Yapılan deneylerde farklı konsantrasyonlarda solüsyonlar hazırlanmıştır. 50 ml'lik etanole 0.025gr–0.05–0.1 gr SrTiO₃ tozu kullanılarak farklı derişimler elde edilmiştir. Hazırlanan çözelti derişimlerinden en uygun miktarın 0.05 gr toz kullanılarak elde edildiği saptanmıştır, bu derişim litre bazında 1gr/L'ye denk gelmektedir. Daha düşük derişimlerde yüzeyde alkol biriktiği ve arttırılan akış hızına rağmen kaplama oluşmadığı gözlenmiştir. Bunun nedeni iğne ucundan püskürtülen solüsyonda oluşan damlacık başına az miktarda toz partikülü düşmesi ve istenilen kaplamanın oluşmamasıdır. Belirlenen değerden yüksek miktarda hazırlanan solüsyonlarda tozun çöktüğü, iğnede biriktiği ve yüzeye kaplanamadığı saptanmıştır. SrTiO₃ ve etanolden oluşan karışıma uygulanacak kaplamanın fotokromik etki göstermesini sağlamak amacıyla Fe₂O₃ ilaveleri yapılmıştır. İncelenen literatür araştırmalarında optimum miktarın ağırlıkça SrTiO₃ tozunun %0.1'i oranında olduğu katkılanmalarda uygun değerlerin elde edildiği belirlenmiş ve Fe₂O₃ ilaveleri bu oranda yapılmıştır.

7.3.3. Kaplama Süresinin Etkisi

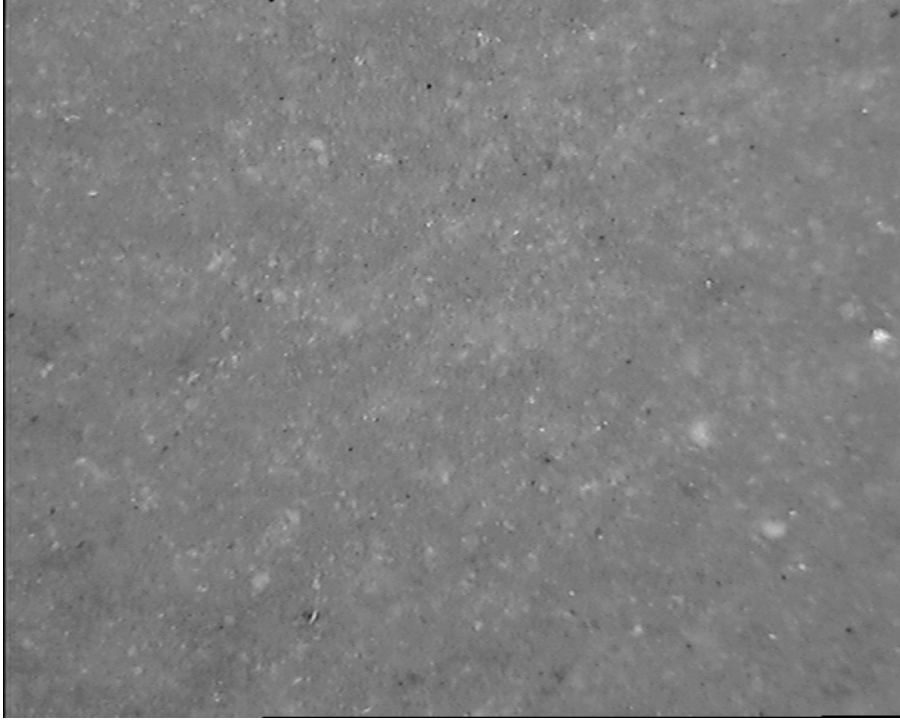
Film kalınlığını etkileyen önemli parametrelerden biri olan farklı kaplama süreleri incelenmiştir. Kaplama süresinin kaplama yapısı üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla 5–10–15 dk'lık sürelerle kaplama yapılmış ve 1X büyütmede alınan stereo mikroskop görüntüleri Şekil 7.18–7.21'de verilmiştir.



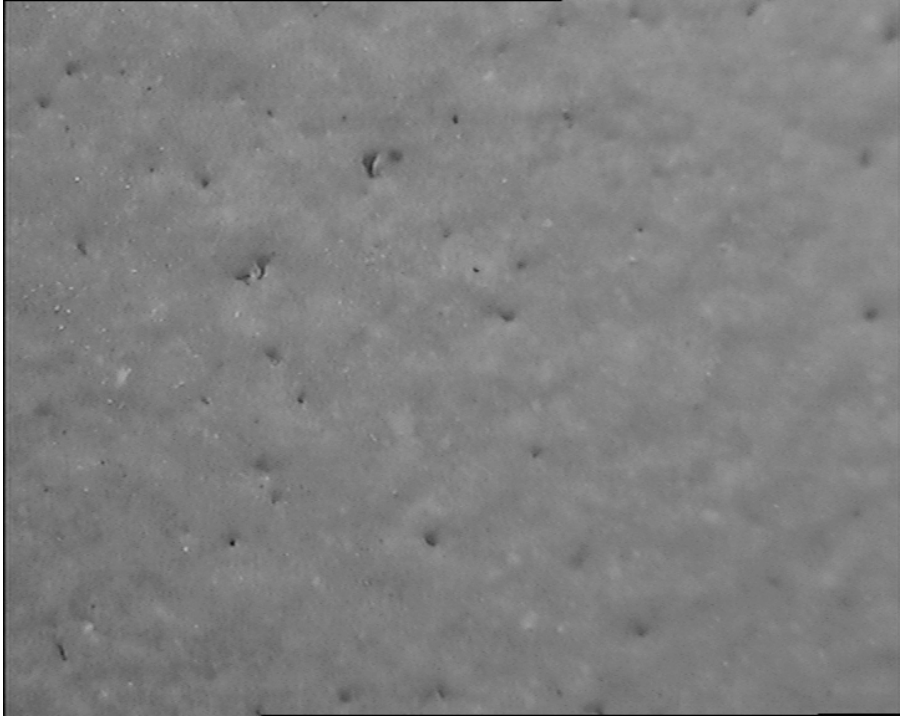
Şekil 7.18. Kaplanmamış numunenin stereo mikroskop görüntüsü



Şekil 7.19. 5 dk süreyle kaplanmış numunenin stereo mikroskop görüntüsü



Şekil 7.20. 10 dk süreyle kaplanmış numunenin stereo mikroskop görüntüsü



Şekil 7.21. 15 dk süreyle kaplanmış numunenin stereo mikroskop görüntüsü

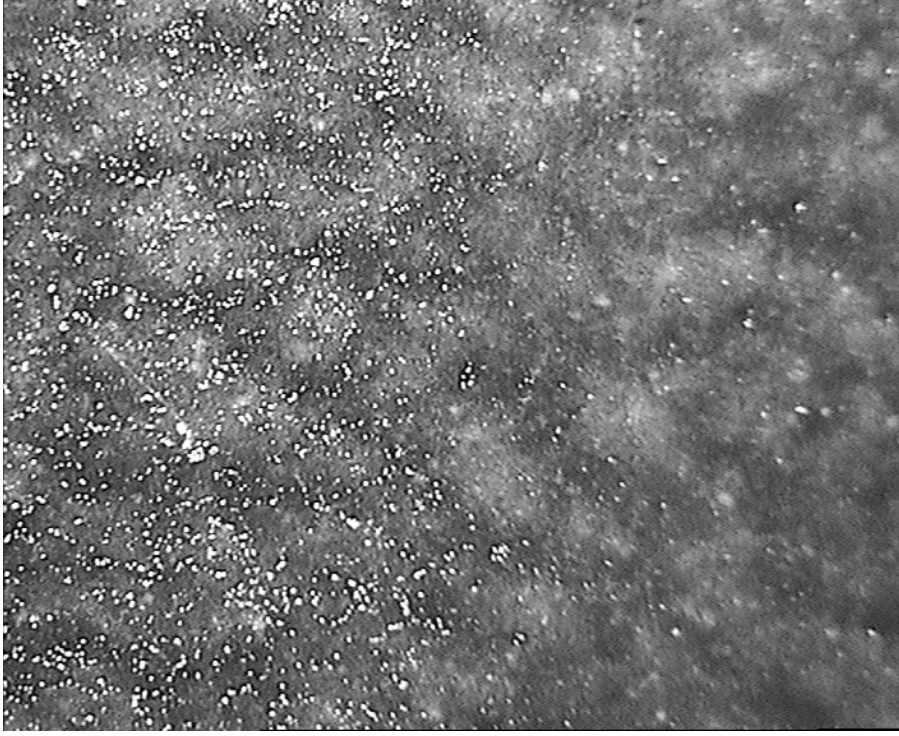
Önceki aşamalarda belirlenen parametreler sabit tutularak farklı sürelerde kaplamalar yapılmıştır. Şekil 7.19’da görüldüğü gibi 5 dk’lık kaplama süresinde çok az bir film tabakası oluşurken özellikle 10 dk’dan itibaren artan süre ile birlikte yüzeyde daha homojen bir film tabakasının oluştuğu gözlemlenmiştir.

7.3.4 Kaplamaya Yönelik Isıl İşlemler

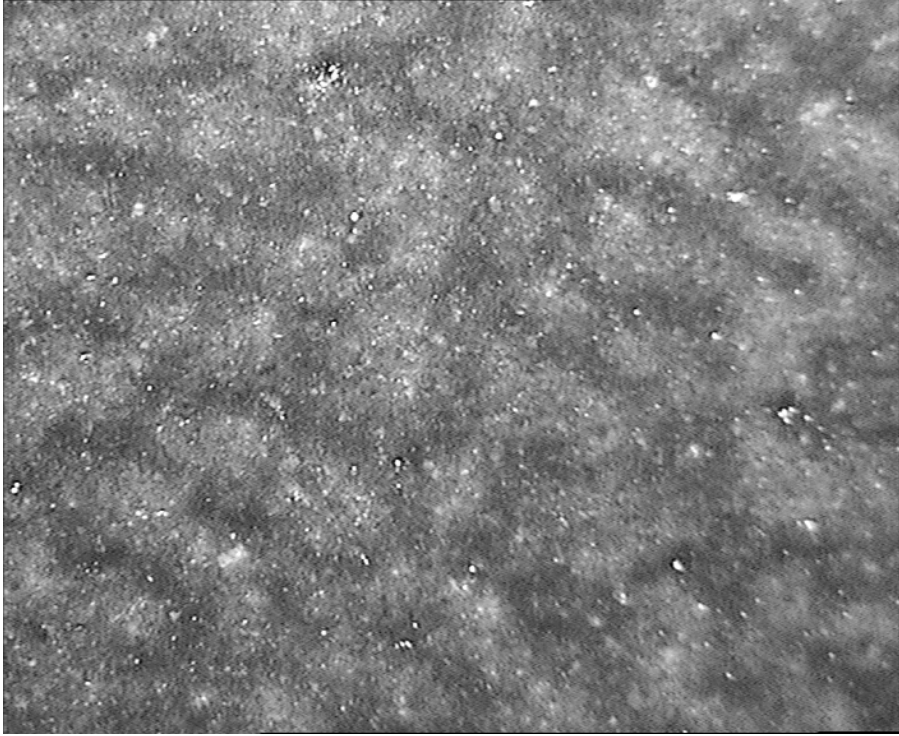
Seramik yüzeyine uygulanan kaplamaların hem fiziksel dayanımını artırmak hem de yüzey üzerinde iyice tutunmasını sağlayarak daha kaliteli filmler elde etmek için 600–900–1200°C sıcaklıklarında 10 dk sinterleme işlemi yapılmıştır. Sinterleme öncesi ve sonrasında numunelerin kaba yüzey yapısı Şekil 7.22–7.25’de gösterilmiştir.



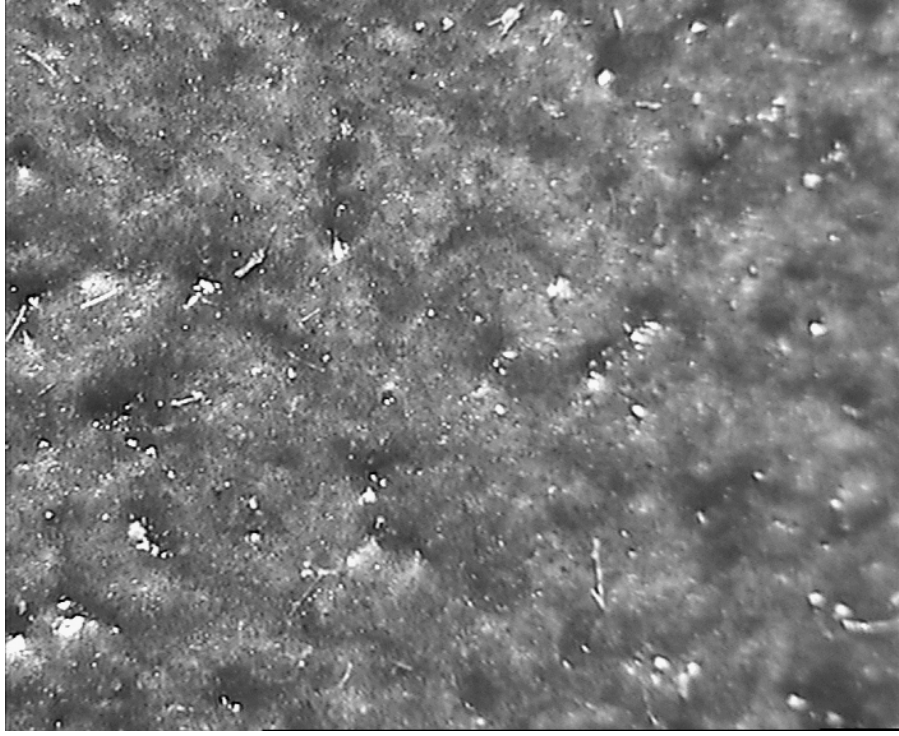
Şekil 7.22. Sinterlenmemiş numunenin stereo mikroskop görüntüsü



Şekil 7.23. 600 °C sıcaklığında sinterlenmiş numunenin stereo mikroskop görüntüsü



Şekil 7.24. 900 °C sıcaklığında sinterlenmiş numunenin stereo mikroskop görüntüsü



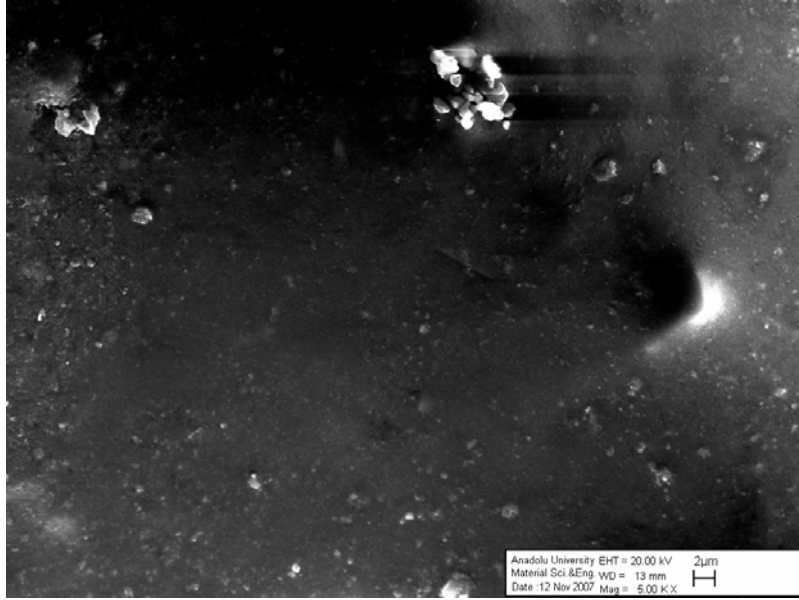
Şekil 7.25. 1200 °C sıcaklığında sinterlenmiş numunenin stereo mikroskop görüntüsü

Farklı sıcaklıklarda yapılan sinterleme çalışmaları sonucu 600°C’de yapılan sinterleme sonuucu kaplamanın yüzey üzerine tam olarak tutunmadığı ve fiziksel darbelerle kolayca silinebildiği gözlemlenmiştir. 1200 °C’de yapılan sinterleme işleminde ise, kaplama seramik yüzeyine uygulandığından seramik yüzey için ikinci bir pişirim olmakta ve yüzey morfolojisi oldukça değişmektedir. En iyi sonuç 900°C’de yapılan sinterleme işlemi ile elde edilmiştir. Kaplama ısıl işlemle yüzeye homojen bir biçimde tutunmuş ve fiziksel darbelere rağmen herhangi bir değişim olmadığı gözlemlenmiştir. Şekil 7.23’de görüldüğü gibi kaplama 600 °C sıcaklıkta sinterlendiğinde kaplamanın yüzey üzerinde tam olarak yapışmadığı ve toz olarak yüzeyde kaldığı gözlemlenmiştir. Aynı zamanda yüzey üzerindeki kaplamanın yarısı kolayca silinebilmektedir. 1200 °C sıcaklıkta yapılan sinterleme işlemi sonrası incelenen numunede seramik yüzeyin morfolojisinin iyice bozulduğu gözlemlenmiştir. En uygun sonuç Şekil 7.24’te görüldüğü gibi 900 °C sıcaklıkta sinterleme işlemi ile elde edilmiştir. Bu durumda hem yüzey üzerinde kaplama homojen bir biçimde tutunmuş hem de yüzey morfolojisinde herhangi olumsuz değişime neden olmadığı görülmüştür.

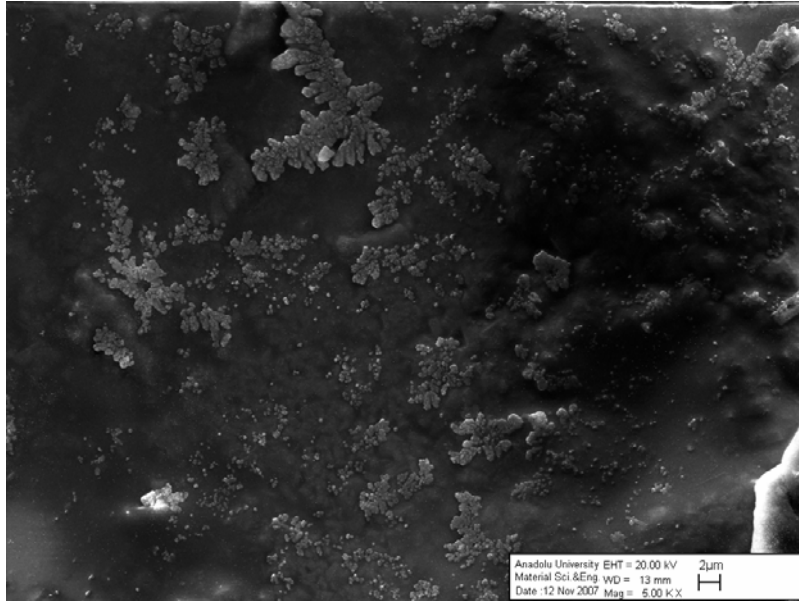
7.4. Karakterizasyon Sonuçları

7.4.1. Kaplama Yüzeyinin Karakterizasyonu

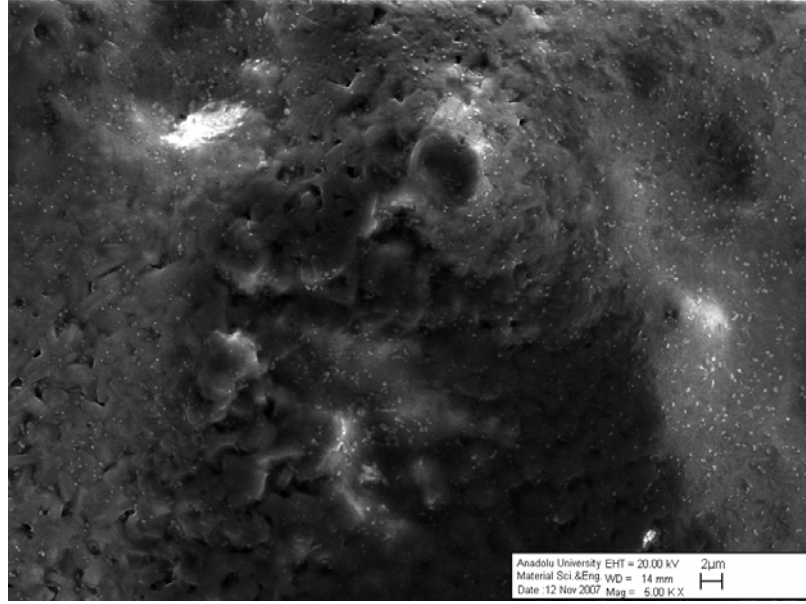
Kaplama çalışmaları sonrası ayrıntılı yüzey morfolojisinin saptanması amacıyla SEM görüntüleri alınmıştır, bu görüntüler Şekil 7.26-7.28’de verilmiştir.



Şekil 7.26. Kaplanmamış yüzeyin 5000 büyütmedeki SEM görüntüsü

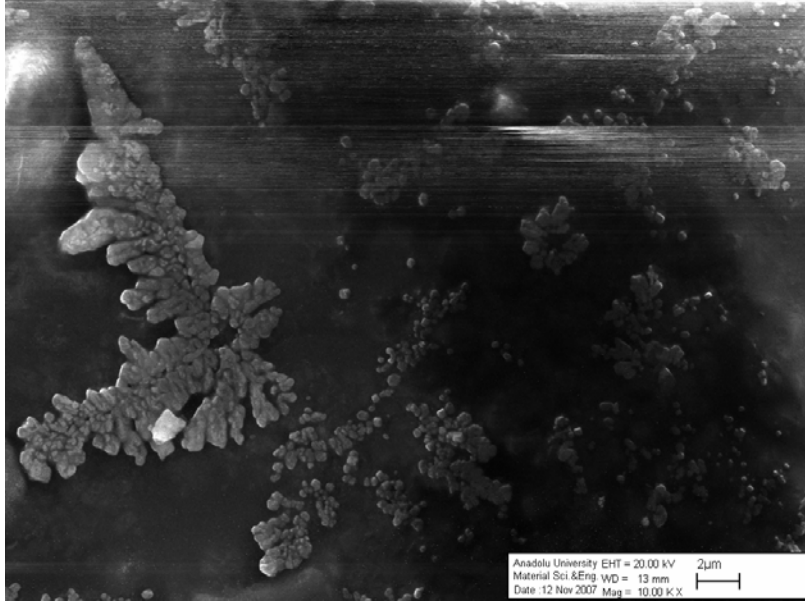


Şekil 7.27. 5 dk süreyle kaplanmış yüzeyin 5000 büyütmedeki SEM görüntüsü

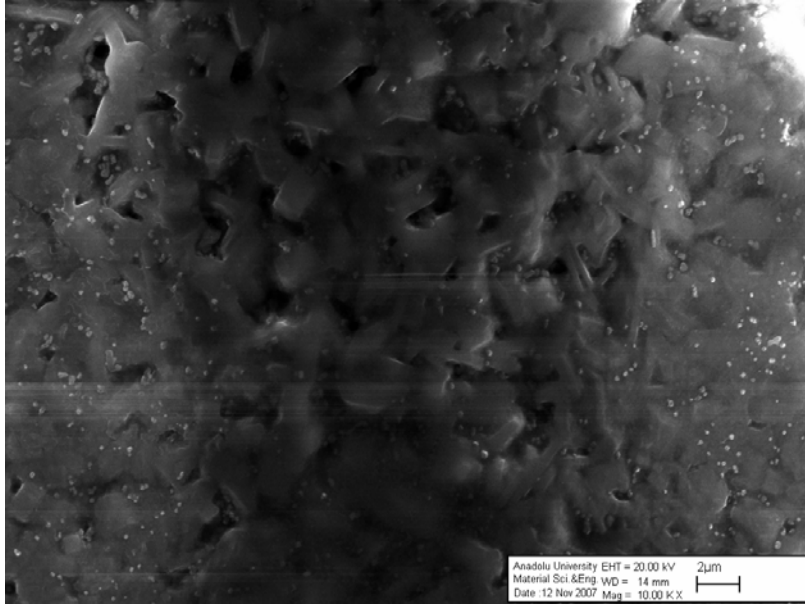


Şekil 7.28. 10 dk süreyle kaplanmış yüzeyin 5000 büyütmedeki SEM görüntüsü

Öncelikli olarak kaba yüzey yapıları stereo mikroskopla incelenen numunelerin daha ayrıntılı olarak yüzey morfolojisinin incelenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu kullanılarak görüntüleri alınmıştır. Şekil 7.26- 7.28'dan görüldüğü gibi seramik yüzeyin genel yapısı ve 5 dk–10dk sürelerle uygulanan elektrosprey ile kaplama sonrası genel yüzey yapıları belirlenmiştir. 5 dk süreyle kaplama yüzeyde ara ara oluşmaktadır. Yüzeyde biriken tozlar yanı sıra bu tozların arasındaki boşluklar ve homojen olmayan yapı kolayca görülebilmektedir. Yüzeyde genel olarak kristalit yapıda odacıkların olduğu gözlenmiştir. 10 dk süre ile kaplama sonrası yapı oluşumu incelendiğinde yapıdaki boşlukların tamamen dolduğu yüzey üzerinde homojen bir dağılım gösterdiği saptanmıştır. Taramalı elektron mikroskobu kullanılarak daha yüksek büyütme yapıldığında fark iyice anlaşılmaktadır. 10000 büyütmede alınan SEM görüntüleri Şekil 7.29–7.30'da verilmiştir.



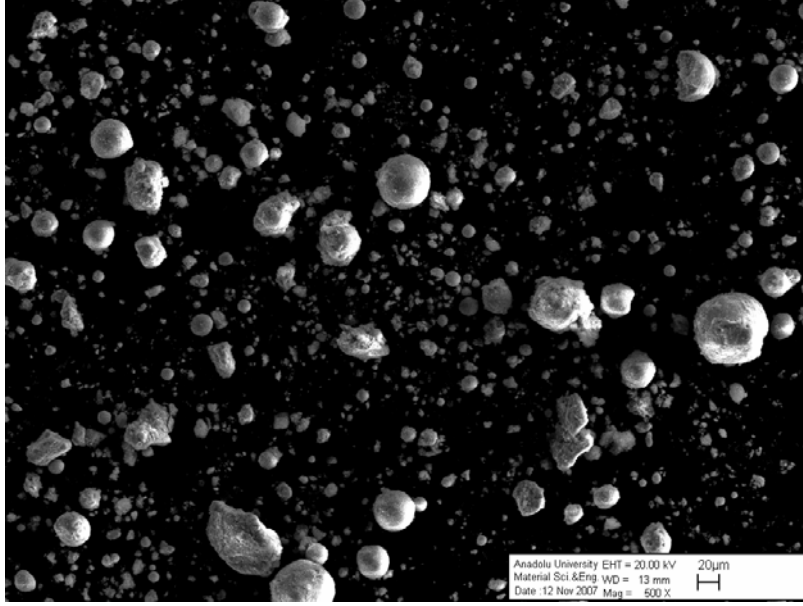
Şekil 7.29. 5 dk süreyle kaplanmış yüzeyin 10000 büyütmedeki SEM görüntüsü



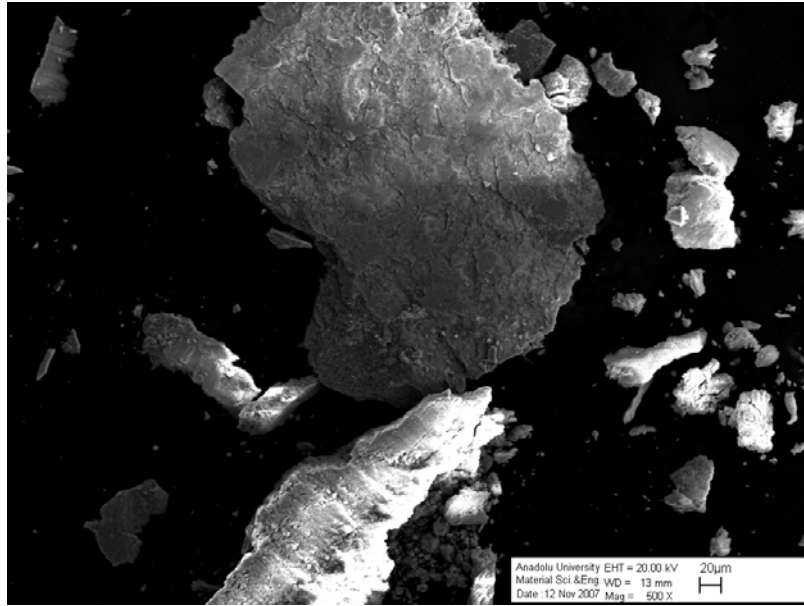
Şekil 7.30. 10 dk süreyle kaplanmış yüzeyin 10000 büyütmedeki SEM görüntüsü

7.4.2. Toz yapısının Karakterizasyonu

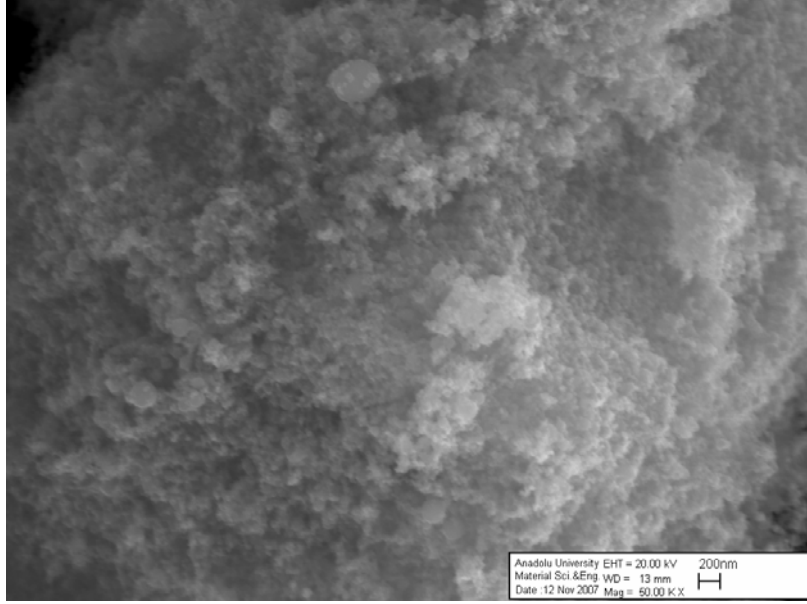
Toz yapısının ayrıntılı olarak belirlenmesi amacıyla farklı büyütmelerde SEM görüntüleri alınmıştır, bu görüntüler Şekil 7.31–7.34’de verilmiştir.



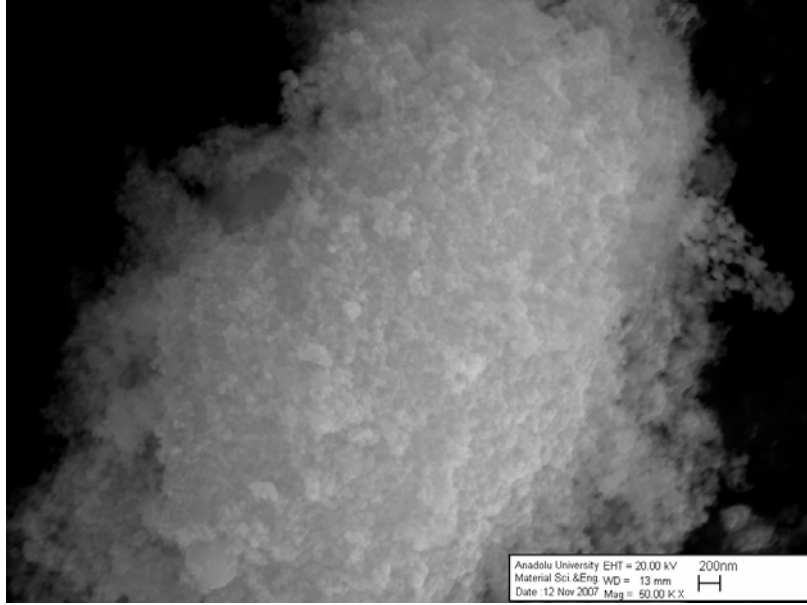
Şekil 7.31. SrTiO₃ ve Fe₂O₃ toz karışımının ısı işlem öncesindeki genel yapısı



Şekil 7.32. SrTiO₃ ve Fe₂O₃ toz karışımının 600°C sıcaklıkta sinterleme sonrası genel yapısı

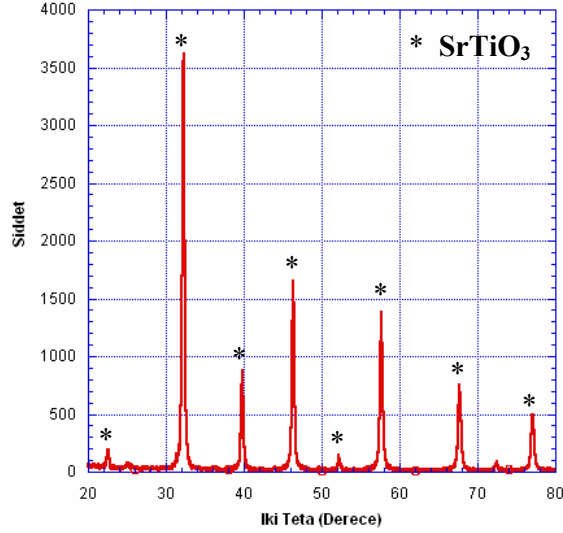


Şekil 7.33. SrTiO₃ ve Fe₂O₃ toz karışımının ısıtılma öncesindeki genel yapısı

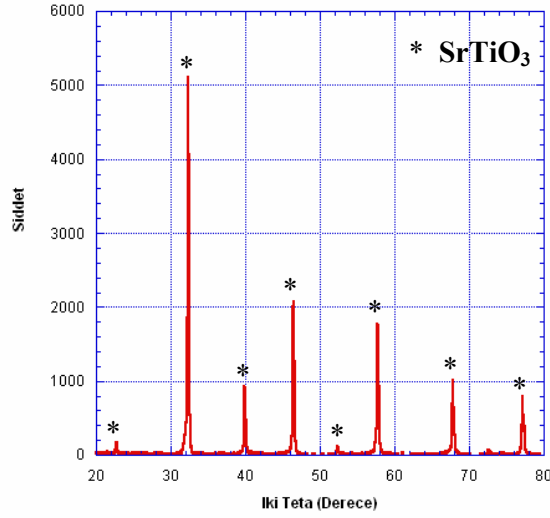


Şekil 7.34. SrTiO₃ ve Fe₂O₃ toz karışımının 600°C sıcaklıkta sinterleme sonrası genel yapısı

Uygulanan elektrosprey kaplamalarında nanoboyutlu SrTiO_3 ve Fe_2O_3 tozları kullanılmıştır. Fe_2O_3 tozu az miktarda olup kütlece SrTiO_3 tozunun %0.1 olacak şekilde ilave edilerek kullanılmıştır. Toz karışımı kaplamanın yüzeye tutunabilmesi için ısı işlemlere maruz kalmaktadır. Bu nedenle toz karışımının genel yapısını ve ısı süreçler sonunda oluşabilecek yapısal değişimleri saptamak amacıyla SEM ve XRD analizleri yapılmıştır. Şekillerden görüldüğü gibi artan sıcaklıkla ısı işlem sonucu toz yapısında boyunlar oluşmakta daha sıkı bir paketlenme yapısı olduğu gözlenmektedir, bu şekillerin elde edilmesinde genel yüzey yapısının saptanabilmesi için taramalı elektron mikroskobu SEM'de 500 ve 50000 büyütmede görüntüler alınmıştır. Ayrıca uygulanan ısı işlemler sonucu oluşabilecek faz değişimlerini tayin edebilmek için farklı sıcaklıklarda sinterlenen toz karışımlarının XRD analizleri yapılmıştır, analiz sonucu elde edilen grafikler Şekil 7.35 ve Şekil 7.36'da verilmiştir.



Şekil 7.35. 600°C sıcaklıkta sinterlenen toz karışımının XRD analizi



Şekil 7.36. 1200°C sıcaklıkta sinterlenen toz karışımının XRD analizi

Şekil 7.35-7.36'da XRD analizleri sonucu elde edilen 600 °C ve 1200°C sıcaklıklarda sinterlenmiş SrTiO₃ tozu ve buna kütlece %0.1 oranında eklenen Fe₂O₃ tozunun grafikleri verilmiştir. Bu grafikler incelendiğinde SrTiO₃ tozunun oranı Fe₂O₃ tozuna kıyasla oldukça fazla olduğu için genel olarak SrTiO₃ fazına ait pikler görülmektedir. Artan sıcaklıkla piklerin şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir, her iki grafikte de aynı derecelerde pikler ortaya çıkmış herhangi bir faz oluşumu ya da safsızlık gözlemlenmemiştir.

7.4.3.Fotokromik Etki için Yapılan Spektrofotometre Analizleri

Fotokromik malzemeler; ışığın şiddetiyle ters orantılı olarak renk değiştiren malzemelerdir. Karanlık bir alanda bu malzemeler renksizdirler. Gerek güneş ışığı gerekse buna eşdeğer ışıklar ya da ultraviyole ışınımıyla karşı karşıya geldiklerinde, öz malzemenin moleküler yapısındaki yer değiştirmeler yeni rengin oluşmasına yol açarlar. Bu çalışmada SrTiO₃ tozunun belirli yüzdede Fe₂O₃ tozu ile karıştırılarak çözelti halinde elektrosprey kaplamaları seramik yüzeylere uygulanarak nanofilm fotokromik kaplama oluşumu amaçlanmıştır. Bu nedenle elde edilen kaplamanın oluşabilecek renk değişimini saptamak amacıyla spektrofotometre cihazı ile ölçümleri yapılmıştır. Farklı renklere belirlenen

parametrelerde yüzeylere uygulanan kaplamaların değişimlerini saptamak amacıyla yapılan spektrofotometre ölçümleri Çizelge 7.1–7.4’de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Başlangıç halinde kaplamanın renk değerleri

	Hedef	Numune 1
L	36,82	40,36
a	5,07	5,13
b	5,73	7,13
C	7,65	8,78
h	48,50	54,25
ΔL^*		3,54
Δa^*		0,06
Δb^*		1,40
ΔC^*		1,13
ΔH^*		0,82
ΔE^*_{ab}		3,81

Çizelge 7.2. UV ışınması sonucu kaplamanın renk değerleri

	Hedef	Numune 1
L	36,85	40,68
a	5,01	5,02
b	5,79	7,08
C	7,65	8,68
h	49,13	54,67
ΔL^*		3,83
Δa^*		0,01
Δb^*		1,29
ΔC^*		1,02
ΔH^*		0,79
ΔE^*_{ab}		4,04

Elektrosprey ile kahverengi seramik yüzeyine uygulanan kaplamanın fotokromik etkisini incelemek amacıyla, kaplama 1 saat süreyle UV kaynağı altında ışımaya maruz bırakılmıştır. Işımadan önceki ve sonraki renk değerleri Çizelge 7.1 ve 7.2’de verilmiştir. Burada ölçümlerin alınmasında kaplamasız yüzey hedef olarak gösterilmiş, bu hedefin renk değerlerine kıyasla ölçümler alınmıştır. Şekil7.17’de verilen kaplamanın UV ışıması öncesi 3.81’lik bir değerde renk farkı gözlenirken, UV ışıması sonucu Çizelge 7.2’de gösterilen 4.04 değeri elde edilmiştir. UV ışıması sonucu yaklaşık 0.24 değerinde bir değişim elde edilmiştir.

Çizelge 7.3. Başlangıç halinde kaplamanın renk değerleri

	Hedef	Numune 1
L	74,93	76,42
a	1,79	1,47
b	9,92	10,21
C	10,08	10,32
h	79,79	81,80
ΔL^*		1,49
Δa^*		- 0,32
Δb^*		0,29
ΔC^*		0,24
ΔH^*		0,36
ΔE^*_{ab}		1,55

Çizelge 7.4. UV ışması sonucu kaplamanın renk değerleri

	Hedef	Numune 1
L	74,89	76,60
a	1,79	1,50
b	9,93	9,30
C	10,09	9,42
h	79,75	80,82
ΔL^*		1,72
Δa^*		- 0,29
Δb^*		-0,63
ΔC^*		-0,67
ΔH^*		0,18
ΔE^*_{ab}		1,85

Çizelge 7.3 ve 7.4’de seramik yüzeyine uygulanan kaplamanın UV ışması öncesi ve sonrasında renk değerlerindeki değişimleri ölçülmüştür. Işıma sonrasında renk değişimlerinde yaklaşık 0.30’luk bir değişim gözlenmiştir. Ölçümlerde kaplanmamış yüzey hedef numune olarak seçilmiş sonrasında farklı renge sahip seramik yüzeyler üzerine uygulanan kaplama UV ışına maruz bırakılmış ve oluşan renk değişim değerleri belirlenmiştir.

Sonuç olarak elektrosprey yöntemi kullanılarak seramik yüzeyler üzerine nanofilm fotokromik kaplama uygulanabilmektedir. Elektrosprey parametreleri, kullanılacak fotokromik malzeme seçimi film yapısının ve özelliklerini etkileyen önemli parametrelerdir.

8. DEĞERLENDİRME

Yapılan bu çalışmada farklı birçok alanda kullanılan fotokromik etkiye sahip tozlardan SrTiO₃ ve Fe₂O₃ nanoboyutlu ticari tozlar kullanılarak nanofilm yapıdaki fotokromik filmler seramik yüzeyler üzerine uygulanmıştır.

Elektrosprey yöntemi ile uygulanan kaplamanın birçok parametrele bağlı olarak değişim gösterdiği saptanmıştır. Yapılan deneyler sonucu optimum seviyeler belirlenerek en uygun parametrelerde seramik yüzeylere kaplamalar yapılmıştır.

İncelenen parametrelerden farklı akış hızı, derişim ve süreler kullanılarak kaplamalar yapılmıştır. Uygulanan SrTiO₃ ve Fe₂O₃ nanoboyutlu ticari tozları için derişim 1 gr/L, akış hızı 0.07 ml/dk ve voltaj 8 kV olarak belirlenmiştir. Bu parametreler kullanılarak fotokromik film kaplamaları elde edilmiştir. Çeşitli analiz ve yöntemlerle bu film kaplamaların özellikleri incelenmiştir.

Yapılan ölçümler sonucu fotokromik etkiye sahip tozlarla uygulanan kaplamaların UV ışınması sonucu belirli oranda bir renk değişimi gösterdiği ve ışıkla yüzeyde belirli bir renk tayfi oluşturduğu saptanmıştır.

Sonraki aşamalarda iyileştirme amacıyla daha yüksek fotokromik etkiye sahip organik yapıların çeşitli bağlayıcılar kullanılarak yüzeye uygulanması ve böylece daha yüksek oranlarda renk değişimi gösteren kaplamaların yapılması planlanmaktadır.

Bu çalışma ile birçok alanda uzun yıllardır kullanılan fotokromik etkiye sahip malzemelerin ilk kez seramik sektöründe uygulanması hedeflenmiş ve sonraki çalışmalar için bir temel oluşturması amaçlanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Vizyon 2023 Projesi Malzeme Teknolojileri Strateji Grubu, *Malzeme Teknolojisi Strateji Raporu*, Tübitak, Ankara, (2006).
- [2] Menning, M., Fries, K., Schmidt H., *Development of Fast Switching Photochromic Coatings on Transparent Plastics and Glass*, *Thin Solid Films*, **351**, 230–234, (1996).
- [3] Sorensen, G., *Ion Bombardment of Electrospayed Coatings: An Alternative to Reactive Sputtering*, *Surface and Coatings Technology*, **112**, 221–225, (1999).
- [4] Laurent, H., Dürr, H., *Organic Photochromism*, *Pure Appl. Chem.*, **73**, 639-665, (2001).
- [5] Tücks, A., Beck, H., *The Photochromic Effect of Bismuth Vanadate Pigments: Investigations on the Photochromic Mechanism*, *Dyes and Pigments*, **72**, 163- 177, (2007).
- [6] Bertelson, R.C., *Photochromism*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **246**(1), (1996).
- [7] Crano, J.C., Flood, T., *Photochromic Compounds*, *Pure & Appl. Chem* **68**, 1395–1398, (1996).
- [8] Tomonaga. H., Morimoto ., *Photochromic Coatings Including Silver Halide Microcrystals via Sol-gel Process*, *Thin solid Films*, **392**, 355–360, (2001).
- [9] Mehl, G., *Introduction to Photochromism*, The University of Hull, 2003.
- [10] Balık, M., *Tekstilde Renk Değiştiren Giysiler*, Yüksek Lisans Bitirme Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, (2006).
- [11] Soane, D., Milward, D., *Photochromic Glass Nanoparticles and Methods of Preparation*, *Adv. In Coll and Interface Science*, **55**, 241–269, (1995).
- [12] Umaroğulları, F., Kartal, S., *Binalarda Kullanılan İleri teknoloji Ürünü Saydam Elemanların Isıl ve Optik Özellikleri*, *Trakya Univ. J. Sci.*, **6**, 1–8, (2005).
- [13] Ayçam, İ., Utkutuğ G., S., *Farklı Malzemelerle Üretilen Pencere Tiplerini Isıl Performanslarının İncelenmesi ve Enerji Etkin Pencere Seçimi*, IV. Ulusal Tesisat Mühendisliği ve Kongresi, (1999).

- [14] Feng, W., Ding, Y., *The Photochromic Process of polyoxometalate-based Nanocomposite Thin Film by in Situ AFM and Spectroscopy*, Materials Chemistry and Physics, **98**, 347–352, (2006).
- [15] Zhang, R., Feng, W., *Synthesis and Characterization of Polyoxometalate Based Photochromic Inorganic-Organic Nanocomposites*, Thin Solid Films, **402**, 237–241, (2002).
- [16] Shah M., J., Grumbling, M., V., *Photochromic Spiropyran Compounds*, Japan, 5241075, (1989).
- [17] Crano, J., C., Guglielmetti, R., J., *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, Kluwer Academic Publishers, New York, (2002).
- [18] Avellaneda C., Bulhoes L., *Photochromic Properties of WO₃ and WO: X (X=Ti, Nb, Ta and Zr) Thin Films*, Solid State Ionics, **165**, 117–121, (2003).
- [19] Faughan B., *Photochromism in Transition-Metal-Doped SrTiO₃*, Physical Review B, **4**, 3623–3635, (1970).
- [20] Yang, H., Shang, F., Gao, L., Han, H., *Structure, Electrochromic and Optical Properties of WO₃ Film Prepared by Dip Coating Pyrolysis*, Applied Surface Science, **253**, 5553–5557, (2007).
- [21] Luo, Z., Yang, J., Cai, H., *Preparation of Silane WO₃ Film Through Sol-Gel Method and Characterization of Photochromism*, Thin Solid Films, (2007).
- [22] Huang, M., Xia J., Xi, Y., Ding, C., *Study on Photochromism in SrTiO₃:Fe Ceramic Powder*, Journal of the European Ceramic Society, **17**, 1761-1765, (1996).
- [23] Bamfield, P., *Chromic Phenomena The Technological Applications of Colour Chemistry*, Royal Society of Chemistry, U.K, (2001).
- [24] Hoşcan, M., Kandemirli, F., Öztürk, A., Uluadaoğlu, E., *Sol-Gel Metoduyla Ferroelektrik İnce Filmlerin Hazırlanması Mikroyapısal ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi*, BAPB-Proje No:112, Kocaeli Üniversitesi, (2003).
- [25] Halefoğlu, Y., Evliya H., *Seramik Pigment Üretiminde Sol-jel Yönteminin Kristal Yapısı ve renk Şiddeti Üzerine Etkileri*, II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi, İstanbul , (2005).

- [26] Brinker C. J., Sherer G. W., *Sol-Gel Science*, Academic Press, San Diego, (1990).
- [27] Schmidt, H., Menning, M., *Wet Coating Technologies for Glass*, The Sol-Gel Gateway, Germany, (2000).
- [28] Kittle, J., Bashore, A., *Electrospray Coating Process*, Journal of Applied Physics, **5**, 3171, (1979).
- [29] Neagu, R., Perednis, D., Princivale A., *Zirconia Coatings Deposited by Electrostatic Spray Deposition. Influence of the Process Parameters*, Surface & Coatings Technology, **200**, 6815–6820, (2006).
- [30] Bottger, P., Bi, Z., Adolph, D., *Electrospraying of Colloidal Nanoparticles for Seeding of Nanostructure Growth*, Nanotechnology, **18**, (2007).