

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ŞEKİL LİSTESİ	iv
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
SİMGE LİSTESİ	ix
KISALTMA LİSTESİ	xi
ÖNSÖZ.....	xiii
ÖZET	xiv
ABSTRACT	xv
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	3
2. GENEL BİLGİLER.....	14
2.1 Seryum Elementinin Yapısal Özellikleri	14
2.2 Seryum Oksidin Yapısal Özellikleri	16
2.3 Erbiyum Elementinin Yapısal Özellikleri	19
2.4 Nadir Toprak Elementlerinin Oksitleri	20
2.5 Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemleri	21
2.5.1 Atımlı Elektron Demeti Kaplama Yöntemi	22
2.6 Optik Ölçümler	24
2.6.1 Yansıtma ve Geçirgenlik	24
2.6.2 Kırma İndisi ve Sönüm Katsayısı	27
2.6.1 Optik Soğurma Katsayısı ve Yasak Bant Aralığının Belirlenmesi.....	28
2.7 Elektrokromizm	31
2.7.1 Elektrokromik Cihazın Genel Özellikleri.....	32
2.7.2 Elektrokromik Ölçümler	35
2.7.2.1 Çevrimsel Voltametri.....	38
2.7.2.2 Akım-Zaman Ölçümleri.....	39
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	41
3.1 Serya ve Erbiyum Katkılı Serya Filmlerin PED Yöntemi ile Üretilmesi.....	41
3.1.1 Hedef Tabletlerin Hazırlanması.....	41
3.1.2 Taşıyıcıların Hazırlanması.....	42
3.1.3 Serya ve Erbiyum Katkılı Serya Filmlerin Üretilmesi	42
3.2 Serya ve Erbiyum Katkılı Serya Filmlerin Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi İçin Kullanılan Yöntemler	44
3.2.1 Serya ve Erbiyum Katkılı Serya Filmlerin XRD Yöntemi ile İncelenmesi.....	44
3.2.2 Serya ve Erbiyum Katkılı Serya Filmlerin Raman Spektroskopisi ile İncelenmesi.....	46
3.3 Serya ve Erbiyum Katkılı Serya Filmlerin Yüzeysel Özelliklerinin Belirlenmesi İçin Kullanılan Yöntemler	49

3.3.1	Serya ve Erbiyum Katkılı Serya Filmlerin FEG–SEM ile İncelenmesi	49
3.4	Serya ve Erbiyum Katkılı Serya Filmlerin Optiksel Özelliklerinin Belirlenmesi .	50
3.4.1	Serya ve Erbiyum Katkılı Serya Filmlerin Yansıtma ve Geçirgenlik Ölçümleri ile İncelenmesi	50
3.5	Serya ve Erbiyum Katkılı Serya Filmlerin Elektrokromik Özelliklerinin Belirlenmesi	52
3.5.1	Serya ve Erbiyum Katkılı Serya Filmlerin Elektrokimyasal Ölçümler ile İncelenmesi	52
4.	BULGULAR.....	53
4.1	Serya Filmlerin Yapısal Özellikleri	53
4.1.1	XRD Analizi Sonuçları.....	53
4.1.2	Raman Spektroskopisi Analizi Sonuçları	55
4.2	Serya Filmlerin Yüzeysel Özellikleri	56
4.2.1	FEG–SEM Analizi Sonuçları	56
4.3	Serya Filmlerin Optiksel Özellikleri.....	58
4.3.1	Yansıtma ve Geçirgenlik Ölçümleri	58
4.3.1.1	Yasak Bant Aralığının Belirlenmesi	60
4.4	Erbiyum Katkılı Serya Filmlerin Yapısal Özellikleri.....	61
4.4.1	XRD Analizi Sonuçları.....	61
4.4.2	Raman Spektroskopisi Analizi Sonuçları	67
4.5	Erbiyum Katkılı Serya Filmlerin Yüzeysel Özellikleri	70
4.5.1	FEG–SEM Analizi Sonuçları	70
4.6	Erbiyum Katkılı Serya Filmlerin Optiksel Özellikleri.....	75
4.6.1	Yansıtma ve Geçirgenlik Ölçümleri	75
4.6.2	Yasak Bant Aralıklarının Belirlenmesi	84
4.7	Elektrokromik Ölçümler	87
4.7.1	Çevrimsel Voltametri Analizi Sonuçları	88
4.7.2	Akım–Zaman Ölçümü Sonuçları	99
5.	SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	104
EKLER		108
Ek 1 CeO _x –O ₂ Sistemi Faz Geçişleri.....		108
Ek 2 Fresnel Katsayıları		110
Ek 3 Hava–Film–Taşıyıcı Sisteminde Yansıtma ve Geçirgenlik		111
Ek 4 Optik Soğurma Katsayısı ile Söndürme Katsayısı Arasındaki İlişki		115
Ek 5 Yarıiletkenlerde Optik Geçişler		116
Ek 6 Elektrokromizmde Renklenme Modelleri.....		119
Ek 7 Sol–Jel Daldırarak Kaplama Yöntemi		123
KAYNAKLAR.....		124
ÖZGEÇMİŞ.....		135

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Seryum Elementinin Kristal Yapısı.....	14
Şekil 2.2 Seryum Elementinin Faz Diyagramı	14
Şekil 2.3 Seryum Oksidin Kristal Yapısı.....	16
Şekil 2.4 CeO ₂ ve Ce ₂ O ₃ için Elektronik Durum Yoğunluklarının Gösterilişi	18
Şekil 2.5 Erbiyum Elementinin Kristal Yapısı	19
Şekil 2.6 1000°C’de Kalsine Edilmiş Lântanit Oksitlerinin Temel Bölgelerinin Dayanıklılığı ile Lântanit Katyonlarının Yarıçapları Arasındaki İlişki	20
Şekil 2.7 PVD Yöntemlerinin Buharın Oluşturulma Şekline Göre Sınıflandırılması.....	21
Şekil 2.8 Farklı Kırma İndislerine Sahip Olan İki Ortam Arasındaki Yüze Düşen, Yansıyan ve Geçen Elektromanyetik Dalgalar	25
Şekil 2.9 Amorf Yarıiletkenlerde Durum Yoğunluğunun Şematik Gösterimi.....	29
Şekil 2.10 Elektrokromik Cihaza Elektrik Alan Uygulandığında İyonların Hareketi.....	32
Şekil 2.11 Elektrokromik Cihaza Gerilim Uygulandığında Cihazın Yapısındaki İyon ve Elektronların Hareketleri	35
Şekil 2.12 Voltametrik Kullanım için Üç Elektrotlu Bir Sistemin Şematik Gösterimi.....	37
Şekil 2.13 Çevrimsel Voltametri Uygulanan Gerilimin Zamanla Değişimi.....	38
Şekil 2.14 Başlangıçta İndirgenmiş Olduğu Kabul Edilen Bir Numunenin CV Deneyi Sonucunda Elde Edilen Akım Gerilim Grafiği.....	38
Şekil 2.15 CA Deneplerinde Uygulanan Gerilim ve Ölçülen Akımın Zamana Göre Değişimi.....	40
Şekil 3.1 Serya Filmlerin Elde Edildiği PED Sisteminin Şematik Gösterimi.....	43
Şekil 3.2 X–Işınlarının Atomik Düzlemlerden Kırınımı	44
Şekil 3.3 XRD Sisteminin Şematik Gösterimi	45
Şekil 3.4 Philips PW3710 Model XRD Cihazı	46
Şekil 3.5 Rayleigh Saçılması ve Raman Saçılması	47
Şekil 3.6 Raman Spektroskopisinin Şematik Gösterimi.....	48
Şekil 3.7 Horiba Jobin Yvon Labram HR800UV Model Mikro Raman Cihazı	48
Şekil 3.8 FEG–SEM Ölçüm Sisteminin Şematik Gösterimi	49
Şekil 3.9 JEOL 7000F FEG–SEM Model Taramalı Elektron Mikroskobu	50
Şekil 3.10 Aquila Marka NKD 7000V Model Optik Analiz Cihazı	51
Şekil 3.11 NKD 7000V Model Ölçüm Sisteminin Şematik Gösterimi.....	51
Şekil 3.12 Parstat 2263 Model Elektrokimyasal Ölçüm Cihazı	52
Şekil 4.1 PED Yöntemi ile (a)Corning Cam (b)ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine Üretilen	

CeO ₂ Filmlerin XRD Desenleri	54
Şekil 4.2 (a)Toz CeO ₂ (b)ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine CeO ₂ Film için Raman Spektrumu	55
Şekil 4.3 Corning Cam Üzerine CeO ₂ Filmlerin (a)x10000, (b)x40000 Büyütmede FEG–SEM Görüntüleri	56
Şekil 4.4 ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine CeO ₂ Filmlerin (a)x10000 (b)x40000 (c)x100000 Büyütmede FEG–SEM Görüntüleri	57
Şekil 4.5 Corning Cam Taşıyıcılar Üzerine CeO ₂ Filmlerin (a)Geçirgenlik (b)Yansıtma Spektrumları.....	58
Şekil 4.6 Corning Cam Taşıyıcılar Üzerine CeO ₂ Filmler için (a)Kırma İndisi (b)Sönüm Katsayısının Dalga Boyuna Göre Değişimi	59
Şekil 4.7 Corning Cam Taşıyıcılar Üzerine CeO ₂ Filmlerin İndirekt Optik Bant Aralıklarının Hesaplanması için $(ahv)^{1/2}-E(hv)$ Grafiği.....	60
Şekil 4.8 (a)Corning Cam (b)ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine %2 Er Katkılı CeO ₂ Filmlerin XRD Desenleri	61
Şekil 4.9 (a)Corning Cam (b)ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine %4 Er Katkılı CeO ₂ Filmlerin XRD Desenleri	62
Şekil 4.10 (a)Corning Cam (b)ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine %8 Er Katkılı CeO ₂ Filmlerin XRD Desenleri	63
Şekil 4.11 Corning Cam Taşıyıcılar Üzerine Er Katkılı CeO ₂ Filmlerin XRD Desenlerinin Karşılaştırılması	64
Şekil 4.12 ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine Er Katkılı CeO ₂ Filmlerin XRD Desenlerinin Karşılaştırılması	65
Şekil 4.13 ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine %2 Er Katkılı CeO ₂ Filmlerin Raman Spektrumu	67
Şekil 4.14 ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine %4 Er Katkılı CeO ₂ Filmlerin Raman Spektrumu	68
Şekil 4.15 ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine %8 Er Katkılı CeO ₂ Filmlerin Raman Spektrumu	68
Şekil 4.16 ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine CeO ₂ ve Er Katkılı CeO ₂ Filmlerin Raman Spektrumları.....	69
Şekil 4.17 Corning Cam Taşıyıcılar Üzerine %2 Er Katkılı CeO ₂ Filmlerin (a)x10000 (b)x40000 Büyütmede FEG–SEM Görüntüleri	70

Şekil 4.18 ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine %2 Er Katkılı CeO ₂ Filmlerin (a)x10000 (b)x40000 (c)x100000 Büyütmede FEG–SEM Görüntüleri.....	71
Şekil 4.19 ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine %4 Er Katkılı CeO ₂ Filmlerin (a)x7500 (b)x10000 (c)x40000 (d)x100000 Büyütmede FEG–SEM Görüntüleri.....	72
Şekil 4.20 ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine %8 Er Katkılı CeO ₂ Filmlerin (a)x10000 (b)x40000 (c)x100000 Büyütmede FEG–SEM Görüntüleri.....	73
Şekil 4.21 ITO Kaplı Cam Üzerine (a)CeO ₂ (b)%2 (c)%4 (d)%8 Er Katkılı CeO ₂ Filmlerin x100000 Büyütmede FEG–SEM Görüntülerinin Karşılaştırılması	74
Şekil 4.22 Corning Cam Taşıyıcılar Üzerine %2 Er Katkılı CeO ₂ Filmlerin (a)Geçirgenlik (b)Yansıtma Spektrumları.....	75
Şekil 4.23 Corning Cam Taşıyıcılar Üzerine %4 Er Katkılı CeO ₂ Filmlerin (a)Geçirgenlik (b)Yansıtma Spektrumları.....	76
Şekil 4.24 Corning Cam Taşıyıcılar Üzerine %8 Er Katkılı CeO ₂ Filmlerin (a)Geçirgenlik (b)Yansıtma Spektrumları.....	77
Şekil 4.25 Corning Cam Taşıyıcılar Üzerine CeO ₂ Filmlerin (a)Geçirgenlik (b)Yansıtma Spektrumları.....	78
Şekil 4.26 Corning Cam Taşıyıcılar Üzerine %2 Er Katkılı CeO ₂ Filmlerin Dalgaboyuna Karşılık (a)Kırma İndisi (b)Sönüm Katsayısı Grafikleri	79
Şekil 4.27 Corning Cam Taşıyıcılar Üzerine %4 Er Katkılı CeO ₂ Filmlerin Dalgaboyuna Karşılık (a)Kırma İndisi (b)Sönüm Katsayısı Grafikleri	80
Şekil 4.28 Corning Cam Taşıyıcılar Üzerine %8 Er Katkılı CeO ₂ Filmlerin Dalgaboyuna Karşılık (a)Kırma İndisi (b)Sönüm Katsayısı Grafikleri	81
Şekil 4.29 Corning Cam Taşıyıcılar Üzerine CeO ₂ Filmlerin Dalgaboyuna Karşılık (a)Kırma İndisi (b)Sönüm Katsayısı Grafikleri.....	82
Şekil 4.30 Corning Cam Taşıyıcılar Üzerine %2 Er Katkılı CeO ₂ Filmlerin İndirekt Optik Bant Aralıklarının Hesaplanması için $(ahv)^{1/2}-E(hv)$ Grafiği	84
Şekil 4.31 Corning Cam Taşıyıcılar Üzerine %4 Er Katkılı CeO ₂ Filmlerin İndirekt Optik Bant Aralıklarının Hesaplanması için $(ahv)^{1/2}-E(hv)$ Grafiği	84
Şekil 4.32 Corning Cam Taşıyıcılar Üzerine %8 Er Katkılı CeO ₂ Filmlerin İndirekt Optik Bant Aralıklarının Hesaplanması için $(ahv)^{1/2}-E(hv)$ Grafiği	85
Şekil 4.33 Corning Cam Taşıyıcılar Üzerine CeO ₂ Filmlerin Optik Bant Aralıklarının Hesaplanması için $(ahv)^{1/2}-E(hv)$ Grafiği.....	86
Şekil 4.34 ITO–WO ₃ Taşıyıcılar Üzerine (a)CeO ₂ (b)%2 Er Katkılı CeO ₂ (c)%4 Er Katkılı	

CeO ₂ (d)%8 Er Katkılı CeO ₂ Filmlerin XRD Desenleri.....	87
Şekil 4.35 ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine %2 Er Katkılı CeO ₂ Filmlerin CV Eğrileri....	89
Şekil 4.36 ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine %4 Er Katkılı CeO ₂ Filmlerin CV Eğrileri....	90
Şekil 4.37 ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine %4 Er Katkılı CeO ₂ Filmlerin CV Eğrileri....	90
Şekil 4.38 ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine Er Katkılı CeO ₂ Filmlerin 4. CV Eğrileri.....	91
Şekil 4.39 ITO–WO ₃ Taşıyıcıların CV Eğrileri	92
Şekil 4.40 ITO–WO ₃ Taşıyıcılar Üzerine CeO ₂ Filmlerin CV Eğrileri	92
Şekil 4.41 ITO–WO ₃ Taşıyıcılar Üzerine %2 Er katkılı CeO ₂ Filmlerin CV Eğrileri.....	93
Şekil 4.42 ITO–WO ₃ Taşıyıcılar Üzerine %4 Er katkılı CeO ₂ Filmlerin CV Eğrileri.....	94
Şekil 4.43 ITO–WO ₃ Taşıyıcılar Üzerine %8 Er katkılı CeO ₂ Filmlerin CV Eğrileri.....	95
Şekil 4.44 ITO–WO ₃ Taşıyıcılar Üzerine Er Katkılı CeO ₂ Filmlerin 4. CV Eğrileri	96
Şekil 4.45 Çevrimsel Voltametri Eğrileri	97
Şekil 4.46 ITO–WO ₃ Taşıyıcılar Üzerine %2 Er Katkılı CeO ₂ Filmler için Üst üste 90 CV ..	98
Şekil 4.47 ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine %2 Er Katkılı CeO ₂ Filmlerin CA Eğrileri....	99
Şekil 4.48 ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine %4 Er Katkılı CeO ₂ Filmlerin CA Eğrileri..	100
Şekil 4.49 ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine %8 Er Katkılı CeO ₂ Filmlerin CA Eğrileri..	100
Şekil 4.50 ITO–WO ₃ Taşıyıcılar Üzerine CeO ₂ Filmlerin CA Eğrileri	101
Şekil 4.51 ITO–WO ₃ Taşıyıcılar Üzerine %2 Er Katkılı CeO ₂ Filmlerin CA Eğrileri.....	101
Şekil 4.52 ITO–WO ₃ Taşıyıcılar Üzerine %4 Er Katkılı CeO ₂ Filmlerin CA Eğrileri.....	102
Şekil 4.53 ITO–WO ₃ Taşıyıcılar Üzerine %8 Er Katkılı CeO ₂ Filmlerin CA Eğrileri.....	102
Şekil 4.54 ITO–WO ₃ Taşıyıcılar Üzerine %2 Er Katkılı CeO ₂ Filmlerin 450 Çevrim için CA Eğrileri	103
Şekil Ek 1.1 CeO _x –O ₂ Sistemi için Faz Diyagramı	108
Şekil Ek 1.2 Serya içinde Oksijen–Boşluk Oluşumu	109
Şekil Ek 3.1 Hava–Film–Taşıyıcı Sisteminde Bir Düzlem Dalganın Çoklu Yansıma ve Geçirgenlikleri	112
Şekil Ek 3.2 Taşıyıcının Arka Arayüzeyindeki Yansımaları İçeren Çoklu Yansıma ve Geçiş Elemanları	113
Şekil Ek 5.1 Direkt Bant Aralıklık Yarıiletkenlerde Bant İçi Geçişler	117
Şekil Ek 5.2 İndirekt Bant Aralıklık Yarıiletkenlerde Bant İçi Geçişler.....	117
Şekil Ek 6.1 Katodik Elektrokromik Bir Malzemede Renklenmenin Bant Yapısı ile İlişkisi	121
Şekil Ek 6.2 Kristal Yapıya Sokulan Elektronun Polaron Oluşturması	122
Şekil Ek 7.1 Sol–Jel Daldırarak Kaplama Yöntemi	123

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Seryum Elementinin Çeşitli Parametreleri	15
Çizelge 2.2 Saf ve Stokiyometrik Seryum Oksidin Çeşitli Parametreleri	16
Çizelge 2.3 Erbiyum Elementinin Çeşitli Parametreleri	19
Çizelge 2.4 Tauc Yasasında Soğurmanın Türüne Göre Ω 'nin Aldığı Değerler	30
Çizelge 2.5 Katodik ve Anodik Renklenme Gösteren Bazı Malzemeler	34
Çizelge 3.1 Neocera PEBS–20 Marka Atımlı Elektron Kaynağının Özellikleri.....	43
Çizelge 4.1 ITO Kaplı Cam ve Corning Cam Taşıyıcılar Üzerine CeO ₂ ve Er Katkılı CeO ₂ Filmlerin (111) Düzlemine Karşılık Gelen Çeşitli Parametreleri	66
Çizelge 4.2 ITO–WO ₃ Taşıyıcılar Üzerine CeO ₂ ve Er Katkılı CeO ₂ Filmlerin (111) Düzlemine Karşılık Gelen Çeşitli Parametreleri.....	88
Çizelge 4.3 ITO Taşıyıcılar Üzerine Er Katkılı CeO ₂ Filmlerin Katodik Yük Yoğunlukları ..	91
Çizelge 4.4 ITO–WO ₃ Taşıyıcılar Üzerine Er Katkılı CeO ₂ Filmlerin Katodik Yük Yoğunlukları	96

SİMGE LİSTESİ

φ_1	Geliş Açısı
φ_2	Kırılma Açısı
E	Elektrik Alan Şiddeti
H	Manyetik Alan Şiddeti
\hat{s}	Poynting Vektörü
T	Geçirgenlik Katsayısı
R	Yansıtma Katsayısı
n	Kırma İndisi
c	Işık Hızı
v	Işığın Ortamdaki Hızı
ϵ_r	Statik Dielektrik Sabiti
μ_r	Relatif Permeabilite
κ	Sönüm Katsayısı
N	Karmaşık Kıma İndisi
α	Soğurma Katsayısı
$g(E)$	Durum Yoğunluğu
Ω	Soğurmanın Türünü Belirten Sabit
E_g	Yasak Bant Aralığı
j	Elektro Aktif Malzemenin Akısı
μ	İyonik Mobilite
c	Malzeme Konsantrasyonu
v	Çözeltinin Vektörel Hızı
D_i	Difüzyon Katsayısı
v	Tarama Hızı
\check{R}	İndirgenmiş Bileşen
\check{O}	Yükseltgenmiş Bileşen
i_p	Tepe Akımı
A	Elektrot Alanı
R	Gaz Sabiti
F	Faraday Sabiti
t	Zaman
T	Sıcaklık

Q	Yük
λ	Dalgaboyu
a_{hkl}	Örgü Parametresi
d	Atomik Düzlemler Arası Uzaklık
\tilde{n}	Yansımanın Mertebesi
θ	Bragg Açısı
D	Taneciklerin Ortalama Çapı
W	Pikin FWHM'i
$a_{(111)}$	(111) Düzlemi Yönelimi İçin Örgü Parametresi
$d_{(111)}$	(111) Düzlemi Yönelimi İçin Düzlemler Arası Uzaklık
$D_{(111)}$	(111) Düzlemi Yönelimi İçin Taneciklerin Ortalama Çapı
a_p	Kutuplanabilirlik
M	Mol Ağırlığı
N_A	Avagadro Sayısı
ρ	Film Yoğunluğu
δ	Faz Değişimi
$\Delta\tau$	Koherens Süresi
$\Delta\omega$	Spektral Bant Genişliği
$\Delta\ell$	Koherens Uzunluğu
I_0	Optik Şiddet
\vec{k}	Dalga Vektörü
w	Açısal Frekans
$\tilde{\sigma}(w)$	Sanal İletkenlik
$\tilde{\epsilon}(w)$	Sanal Dielektrik Sabiti
D_d	Dolu Durumların Durum Yoğunluğu
D_b	Boş Durumların Durum Yoğunluğu
N	Renk Merkezi Sayısı
f	Salıncı Gücü
n	Renklenmemiş Haldeki Malzemenin Kırma İndisi
a_p	Kristalin Soğurma Yaptığı En Büyük Enerjideki Soğurma Katsayısı
$\Omega_{1/2}$	Soğurma Eğrisinin FWHM'i
d	Film Kalınlığı

KISALTIMA LİSTESİ

ALD	Atomik Tabaka Biriktirme Yöntemi
ATO	Antimon Katkılı Kalay Oksit
CA	Kronoamperometri
CE	Sayaç Elektrot
CHM	Kompozit Hidroksit Dolaylı
CMOS	Bütünleyici Metal Oksit Yarıiletken
CV	Çevrimsel Voltametri
CW	Sürekli Dalga
CNP	Seryum Oksit Nano Parçacık
CPE	Çapraz Bağlantılı Polietilen
CRT	Katot Işını Tüpü
DFT	Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi
DLAR	Çift Tabakalı Yansıtma Önleyici
DRAM	Dinamik Rastgele Erişimli Bellek
DOS	Durum Yoğunluğu
EBPVD	Elektron Demeti Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi
ECD	Elektrokromik Cihaz
EELS	Elektron Enerji Kayıp Spektroskopisi
EPR	Elektron Paramanyetik Rezonans
ESAVD	Elektrostatik Sprey Destekli Buhar Biriktirme Yöntemi
ESR	Elektron Spin Rezonans
EXAFS	Genişletilmiş X–Işını Soğurma İnce Yapı Spektroskopisi
FCC	Yüzey Merkezli Kübik
FEG–SEM	Alan Emisyonu Tabancalı Taramalı Elektron Mikroskobu
FTO	Flor Katkılı Kalay Oksit
FWHM	Yarı Yükseklikteki Tam Genişlik
HTS	Yüksek Sıcaklık Süper İletken
HUP	Hidrojen Uranil Fosfat
IAD	İyon Destekli Biriktirme Yöntemi
IBAD	İyon Demeti Destekli Biriktirme Yöntemi
IBE	İyon Demeti Epitaksi Yöntemi
ITO	İndiyum Katkılı Kalay Oksit

IVCT	Bantlar Arası Yük Geçişi
LA	Lazer Ablasyon
LAPLD	Geniş Alanda Atımlı Lazer Biriktirme Yöntemi
MFSFET	Metal Ferroelektrik Yarıiletken Alan Etkili Transistör
MOCVD	Metal–Organik Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi
MPCVD	Mikrodalga Plazma Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi
PCE	Pasif Sayaç Elektrot
PEB	Atımlı Elektron Demeti
PECVD	Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi
PED	Atımlı Elektron Demeti Biriktirme Yöntemi
PEO	Polietilen Oksit
PLD	Atımlı Lazer Biriktirme Yöntemi
PLE	Atımlı Lazer Buharlaştırma Yöntemi
PMMA	Polimetil Metakrilat
PSSA	Polistren Sülfonik asit
PVA	Polivinil Alkol
PVSA	Polivinil Sülfonik Asit
RE	Referans Elektrot
RIBSD	Reaktif İyon Demeti Sıçratma Yöntemi
SCL	Uzay Yüğü Sınırlamalı
SGDC	Sol–Jel Daldırarak Kaplama Yöntemi
SGSC	Sol–Jel Döndürerek Kaplama Yöntemi
SOD	Süper Oksit Dismutaz
SOFCs	Katı Yakıt Oksit Pilleri
SOI	Yarıiletken Üzerine Yalıtkan
SPLD	Standard Atımlı Lazer Biriktirme Yöntemi
TCO	Şeffaf İletken Oksit
XPS	X–Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X–Işını Kırınımı Spektroskopisi
WE	Çalışan Elektrot

ÖNSÖZ

Her zaman değerli fikir ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, gerekli olanakların sağlanmasında her türlü desteği veren saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Kubilay KUTLU'ya çok teşekkür ederim.

Tezimin planlanması ve gerçekleştirilmesinde her konuda yardımcı olan hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Beyhan TATAR'a,

Çalışmalarım süresince önerileri ile beni yönlendiren hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Orhan ÖZDEMİR'e,

Tezimde kullandığım malzemelerin üretimini ve cihazların kullanımını sağlayan Sayın Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e,

Bu cihazların kullanımında yardımcı olan İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü çalışanlarına,

İstanbul Teknik Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü Laboratuvarını kullanmamıza izin veren Sayın Prof. Dr. Fatma Z. TEPEHAN'a,

Elektrokromik ölçümlerin gerçekleştirilmesini sağlayan Sayın Arş. Gör. Dr. Esat PEHLİVAN'a,

Her zaman ve her konuda yanımda olan çalışma grubu arkadaşlarım Arş. Gör. Uğur Deneb YILMAZER, Arş. Gör. Ayşe Evrim BULGURCUOĞLU ve Pelin AYDOĞAN'a,

Fizik bölümündeki tüm hocalarıma ve tüm araştırma görevlilerine,

Yıllardır benim için çok önemli olan arkadaşım Arda KAYA'ya,

Her zaman yanımda olup beni destekleyen aileme,

Çok teşekkür ederim.

PED YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN SERYUM DİOKSİT İNCE FİMLERİN İNCELENMESİ VE ERBİYUM KATKISININ ETKİLERİ

ÖZET

CeO₂ ve %2, %4, %8 Er katkılı CeO₂ filmler Corning cam ve ITO kaplı cam taşıyıcılar üzerine herhangi bir tavlama işlemi yapılmadan PED yöntemi ile büyütülmüştür. Filmlerin genel özellikleri ve farklı oranlarda erbiyum katkısının etkileri incelenmiştir.

XRD desenleri filmlerin polikristal FCC yapıda olduklarını ve ITO kaplı cam taşıyıcılar üzerinde büyütülen filmlerin daha iyi kristallendiğini göstermiştir. Ayrıca Er katkısının CeO₂ filmlerin XRD desenlerini etkilediği görülmüştür. Raman ölçümlerinden, 465 cm⁻¹'de CeO₂'in F_{2g} titreşim moduna ait olan pikin %2 Er katkısı ile maviye kaydığı ve artan katkı miktarı ile orijinal konumuna gelmeye başladığı belirlenmiştir. FEG-SEM görüntüleri, filmlerin yüzeylerinin düzgün ve pürüzsüz olduğunu ayrıca ITO kaplı cam taşıyıcılar üzerine filmlerin daha iyi kristallendiğini göstermiştir.

Optik ölçümler, filmlerin görünür ve yakın kızıl ötesi bölgelerde %80'nin üzerinde yüksek geçirgenliğe ve mor ötesi bölgede yaklaşık ~350 nm civarında keskin bir soğurma kenarı ile birlikte yüksek soğuruculuğa sahip olduklarını göstermiştir. Saf CeO₂ filmlerin kırma indisi değerlerinin Er katkılı filmlere göre daha yüksek olduğu ve tüm filmlerin 375-1000 nm dalgaboyu aralığında kırma indisi ve sönüm katsayısı değerlerinin sırasıyla 1.66-2.70 ile 0.01-0.16 aralığında değiştiği bulunmuştur. CeO₂ filmlerin indirekt optik bant aralıklarının 2.58 eV-2.78 eV aralığında olduğu, %2 Er katkısı ile bant aralıklarının arttığı, katkı miktarı arttıkça azalmaya başladığı belirlenmiştir.

Elektrokromik ölçümlerden, ITO-WO₃ taşıyıcılar üzerine büyütülen %2 Er katkılı CeO₂ filmlerin en yüksek yük yoğunluğuna sahip olduğu bulunmuştur. Yaklaşık 6.49 mC/cm² katodik yük yoğunluğuna sahip olduğu belirlenen filmlerin kararlılıklarını test etmek için uzun süreli CV ve CA ölçümleri yapılmıştır. Deneyler filmlerin birkaç çevrim sonra kararlı hale geldiklerini ve kararlılıklarını koruduklarını göstermiştir. Bu nedenle, ITO-WO₃ taşıyıcılar üzerinde büyütülen %2 Er katkılı CeO₂ filmlerin diğer filmlere göre elektrokromik cihazlarda iyon depolayıcı olarak kullanılmaya daha uygun olabilecekleri düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Seryum Oksit İnce Filmler, Erbiyum Katkısı, Atımlı Elektron Demeti Kaplama Yöntemi, Optik ve Elektrokromik Özellikler

INVESTIGATION OF CERIUM DIOXIDE FILMS GROWN BY PULSED ELECTRON BEAM DEPOSITION AND EFFECTS OF ERBIUM DOPING

ABSTRACT

CeO₂ and %2, %4, %8 Er doped CeO₂ films grown by pulsed electron beam deposition on Corning glass and ITO coated glass substrates without any annealing process. General properties of the films and effects of different erbium doping percentages have been investigated.

XRD patterns indicated that all the grown films are polycrystalline with FCC structure but films grown on ITO coated glass substrates have better crystallization. Also it has been determined that Er doping affects the XRD patterns of the cerium oxide films. From the Raman measurements, it has been determined that, the peak at the 465 cm⁻¹, which belongs to F_{2g} vibration mode of CeO₂ showed a blue shift by %2 Er doping and it reverts to its original position with increasing doping concentration. FEG-SEM images showed that, films have a smooth and uniform surface also they crystallized better on ITO coated glass substrates.

Optical measurements showed that films have high transmittance over %80 in visible and near infra red regions and high absorption in ultraviolet region with a sharp absorption edge which is around the 350 nm. It is obtained that pure CeO₂ films have higher refractive index values than Er doped CeO₂ films and in the range of 375–1000 nm wavelength refractive index and extinction coefficient values of the films were found to be varying between 1.66–2.70 and 0.01–0.16 respectively. Indirect optic band gaps of the films have been determined in the range of 2.58 eV–2.78 eV and we found that %2 Er doping increased the band gap value and began to decrease with increasing doping concentration.

From the electrochromic measurements, we determined that %2 Er doped CeO₂ films which grown on ITO-WO₃ substrates had highest charge density. To investigate the stability of this film which had a cathodic charge density nearly 6.49 mC/cm², longtime CV and CA measurements were carried out. Experiments have shown that films became stable after some cycles and they sustain their stability. As a consequence we can say that %2 Er doped films which grown on ITO-WO₃ substrates are more suitable than other films for use as ion storage layers in electrochromic devices.

Keywords: Cerium Oxide Thin Films, Erbium Doping, Pulsed Electron Beam Deposition, Optical and Electrochromic Properties

1. GİRİŞ

Nadir toprak elementlerinin oksitleri, optik ve elektronik birçok uygulama alanına sahiptir ve nadir toprak elementlerinin oksitleri arasında yer alan seryum oksit sahip olduğu benzersiz özelliklerden dolayı sayısız alanda otuz yılı aşkın süredir çalışmalara konu olmaktadır.

Saf seryum oksit temel olarak elektriksel iletkenliğe sahip n tipi bir yarıiletkenidir ve temel olarak indirekt izinli geçişe sahip olup (3–3.5 eV) geniş bir yasak bant aralığına sahip olduğu bilinmektedir (Arndt D. P., 1984), (Koelling D. D., 1983) ve (Tsunekawa S., 2006).

Seryum oksit filmlerin optik özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalar sonucu yüksek kırma indisine (2.1–2.7) ve yüksek DC dielektrik sabitine (11–26) sahip oldukları belirlenmiştir (Sainz M.A., 1990), (Özer N., 2001), (Janicki V., 2002), (Logothetidis S., 2004). Silikon üzerinde de yüksek kırılma indisine sahip bir malzeme olarak belirlenen seryum dioksit DLAR'da kullanılmaktadır (Lee I., 2001) ve (Wiktorczyk T., 2006). Seryum oksidin görünür ve yakın kızıl ötesi bölgede %80'nin üzerinde yüksek geçirgenliğe ve mor ötesi bölgede 350 – 400 nm civarında keskin bir soğurma kenarına sahip olduğu bilinmektedir. Bu nedenle seryum dioksit mor ötesi radyasyona karşı hassas yapılar için koruyucu kaplamalarda ve güneş ışınlarına karşı koruyucu kozmetik ürünlerinde kullanılmaktadır (Morimoto T., 1999) ve (Yabe S., 2003). Bununla beraber değerlik düzeylerinin çeşitliliği nedeni ile seryumun kanyonları iyi bilinen elektron akseptörleri arasında olup mor ötesi bölgede ışığı soğurabildiği için seryum dioksidin suyu oksijene dönüştürebilen bir foto katalizör olduğu bilinmektedir (Bamwenda G. R., 2000).

İki farklı oksidasyon düzeyine sahip olan seryum oksit görünür bölgede sahip olduğu yüksek geçirgenliğini, yükseltgenmiş ve indirgenmiş düzeylerinde bile koruyabildiği için elektrokromik camlarda PCE olarak kullanılmaktadır (Mattsson M. S., 1997), (Azens A., 1997), (Varsano F., 1999) ve (Özer N., 2001). Zayıf katodik elektrokromik özellik gösteren seryum oksidin gözenekli (porozlu) yapıda iken hidrojen ve lityum gibi iyonların kolayca giriş çıkışlarını sağladığından yüksek yük depolama kapasitesine sahip olduğunu belirten çalışmalar bulunmaktadır (Deroo D., 1988), (Veersson F. A. M., 1993) ve (Orel Z. C., 1994).

Seryum oksidin kristal yapısından kaynaklanan mekanik dayanıklılığı ve aşınma direnci 1940'lardan itibaren cilalama tozlarının temel bileşeni olarak kullanılmasına neden olmuştur (Kosynkin, 2000). Ayrıca boya mühendisliğinde pigment olarak kullanılan seryum dioksidin (Šulcova P., 1998) bileşenlerinin seryum oksit/hidroksit oluşumundan kaynaklanan korozyon

direncine sahip oldukları ve kromatlara kıyasla zehirli ya da kanserojen olmadıkları için korozyon önleyici kaplamalarda kullanıldıkları bilinmektedir (Arenas M. A., 2001).

Serya ya da katkılı serya temelli malzemeler katalitik ve katalitik düzenleyici özelliklerinden dolayı sülfür oksidin ayrıştırılmasında; “sıvı katalitik parçalayıcı”, kirli sulardaki organiklerin yok edilmesinde; “katalitik ıslak oksidasyon için” ve otomobil egzozlarının yok edilmesinde; “üç yollu katalitik dönüştürücü” olarak kullanılmaktadır (Shen W., 2000), (Lin S. S., 2002), (Trovarelli A., 2002) ve (Martorana A., 2004). Seryum oksit, oksijen depolama kabiliyetinin yanı sıra yüksek oksijen difüzyon katsayısından dolayı hızlı yanıt veren oksijen sensörlerinde kullanılmaktadır (Jasinski P., 2003). Ayrıca oksijen boşluklarının neden olduğu iyonik iletkenliğinin sayesinde pH sensörü olarak da kullanıldığı bilinmektedir (Shuk P., 1996). Bununla beraber karışık elektronik–iyonik iletkenlik gösteren seryum oksit, yakıttan doğrudan elektrik üreten SOFC’lerinde farklı görevlerde yapı bileşeni olarak kullanılmaktadır (Putna E. S., 1995), (Marina O. A., 1999) ve (Kharton V., 2001).

Silikon dioksite kıyasla sahip olduğu yüksek dielektrik sabiti nedeni ile ilgileri üzerine çeken seryum dioksit, DRAM’lerde kapasitör dielektrik olarak uygulama potansiyeline sahiptir (Nakazawa T., 1995). Ayrıca seryum oksit ile silikon arasındaki örgü uyumsuzluğu (~% 0.35) düşük olduğundan silikon üzerine epitaksiyel seryum oksit üretilebilmektedir (Zarraga–Colina J., 2004). Çok yüksek sıcaklıklarda bile koruyabildiği kimyasal kararlılığı ve yüksek yalıtkanlık direnci seryum oksidin SOI yapılarında kullanılmasını sağlamaktadır (Inoue T., 1991) ve (Oh. C. S., 2001). Ek olarak silikona benzer termal genişleme katsayısından dolayı HTS’lerde tampon tabaka, MFSFET’lerde ferroelektrik malzeme ile silisyum taşıyıcı arasında iç difüzyonu önleyici ara tabaka olarak kullanıldığı bilinmektedir (Kang J., 2001) ve (Wu Z., 1998).

Seryum oksit temelli malzemelerin sahip olduğu geniş uygulama alanları ve seryum oksidin yapısal özelliklerinin kaplama parametrelerine bağlı olması farklı teknikler kullanılarak üretilmesine neden olmuştur. Bu üretim teknikleri arasında kimyasal buhar biriktirme yöntemlerinden; MOCVD, (Graboy I.E., 1997), PECVD, (Barreca D., 2003), MPCVD, (Takahashi N., 2004), sprey piroliz yöntemi (Wang S., 2000), atımlı ultrasonik sprey piroliz yöntemi (Wang S., 2000*), ALD, (Paivasaari J., 2002) bulunmaktadır.

Islak kimyasal biriktirme yöntemlerinden ise Sol–Jel temelli, döndürerek kaplama yöntemi, (Özer N., 2001) ve daldırarak kaplama yöntemi (Berton M. A. C., 2003) özellikle elektrokromik uygulamalar için seryum oksit filmlerin üretiminde kullanılmaktadır.

Seryum oksit ince filmlerin üretim teknikleri arasında fiziksel buharlaştırma yöntemlerinden, DC manyetik alanda sıçratma (Hollmann E. K., 1993), RF manyetik alanda sıçratma (Ivill M., 2002), RIBSD, (Kanakaraju S., 1997), ani buharlaştırma, (Ramirez–Duverger A., 1996), ESAVD, (Wei M., 2005), IBE, EBPVD, (Porqueras I., 2004), IAD, (Gnanarajan S., 1999), IBAD, (Kim C. S., 2005), lazer ablasyon (Chikyow T., 1994), PLD, (Hirschauer B., 1998), PLE, (Morshed A. H., 1997) ve geniş bant aralığına sahip ya da oksitler gibi karmaşık malzemelerin bile oda sıcaklığında yüksek kalitede kaplanmasını sağlayan PED, (Tatar B., 2008) sayılabilir.

Bu çalışmada seryum oksit ve farklı oranlarda erbiyum katkılı seryum oksit ince filmler ilk kez PED yöntemi ile elde edilmiştir ve filmlerin genel özelliklerine farklı miktarlarda erbiyum katkısının etkisi incelenmiştir. Filmlerin yapısal özellikleri, XRD ve Raman spektroskopisi yöntemi, yüzey morfolojileri ise FEG–SEM kullanılarak incelenmiştir. Filmlerin optik özellikleri geçirgenlik ve yansıtma ölçümleri ile incelenerek, indirekt bant aralıkları hesaplanmıştır. Ek olarak filmlerin elektrokromik özellikleri çevrimsel voltametri ve akım–zaman ölçümleri ile incelenmiştir.

1.1 Literatür Özeti

Seryum oksit ve seryum oksit temelli yapılar ile ilgili çok fazla sayıda araştırma bulunmaktadır. Bu çalışmalardan bazıları kronolojik sıra ile aşağıda verilmiştir.

(McKee D.W., 1985) 1985 yılında nadir toprak elementlerinin oksitleri arasında yapılan bir çalışmada grafitin havada oksitlenmesi için Ce(IV) ve Ce(III) oksidasyon düzeyleri arasındaki geçişlerden dolayı sadece seryum dioksidin katalizör olarak kullanabileceği belirlenmiştir.

(Fransen T., 1985) Sol–Jel yöntemi ile üretilip 850 C°’de sinterlenen seryum oksit filmlerin paslanmaz çelik için seryum içeren seramik kaplamaların iyi bir koruyucu olduğu belirlenmiştir.

(Beie H. J., 1991) 1991 yılında seryum dioksit temelli kalın ve ince film oksijen sensörleri geliştirilmiştir ve CeO₂ filmlerin çok iyi adhezyon özelliğine, yüksek termal şok direncine sahip olduğu ve 1000°C’e kadar olan sıcaklıklarda herhangi bir yaşlanma göstermediği belirlenmiştir.

(Eguchi K., 1992) 1992 yılında samaryum ve gadolinyum katkılanmış seryum oksidin elektriksel özellikleri incelenmiştir ve Ce⁺⁴’e yakın olan iyonik yarıçaplarından dolayı Sm³⁺

ve Gd^{3+} katkılı örneklerde yüksek elektriksel iletkenlik gözlenmiştir. SOFCs'lerde samaryum katkılı serya elektrolitlerin yüksek oksijen iyonik iletkenliğinden dolayı yüksek elektrik gücü ürettikleri belirlenmiştir.

(De Guire M. R., 1992) CeO_{2-x} , beş veya altı değerlikli katyonlarla katkılı olduğunda elektronik olarak iletken yapılabilmektedir. 1992 yılında Nb, Ta ve W katkılanmış serya filmler için deney sonuçları her birinin elektronik iletken olmakla beraber W katkılı materyallerin havada $600-900^{\circ}C$ aralığında en yüksek iletkenliğe sahip olduğunu göstermiştir.

(Hollmann E. K., 1992) CeO_2 ince filmlerin $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, yüksek sıcaklık süper iletken ince filmler için harika bir tampon tabaka olduğu bilinmektedir. CeO_2 ince film özellikle safir üzerine elde edilen Y-Ba-Cu-O filmler taşıyıcı ile örgü uyumsuzluğunu ve taşıyıcıdan filme Al difüzyonunu önlemek için önemlidir. 1992 yılında CeO_2 ince filmler DC reaktif manyetik alanda sıçratma yöntemi ile safir taşıyıcılar üzerine kaplanmıştır ve deneysel sonuçlar filmin iyi kristal yönelime sahip olduğunu ve herhangi bir Al difüzyonu olmadığını göstermiştir.

(Duverger A. R., 1997) Florit tipi oksit iyon iletkenler içerisinde seryum oksit temelli sistemler düşük aktivasyon enerjisinden dolayı yakıt pillerinde katı elektrolit olarak araştırma konusu olmuştur. 1996 yılında ilk defa ani buharlaştırma yöntemi ile elde edilen CeO_2 filmlerin yapısal özellikleri incelendiğinde sonuçlar elektriksel iletkenliğinin iyonik temelli olduğunu göstermiştir.

(Kanakaraju S., 1997) 1997 yılında IBSD yöntemi ile farklı kısmi oksijen basıncı ve taşıyıcı sıcaklıklarında kaplanan CeO_2 filmlerin optik ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Filmlerin polikristal yapıda olup kırma indislerinin 2.34-2.44 arasında değiştiği belirlenmiştir.

(Tsai W.-C., 1997) RF manyetik alanda sıçratma yöntemi ile Si taşıyıcılar üzerine biriktirilen CeO_2 ince filmlerin yapısal ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. CeO_2 ve Si arasında amorf bir SiO_2 ara yüzey tabakasının oluştuğu ve filmlerin elektriksel iletkenliğinin uzay yük sınırlamalı (SCL) akım mekanizması olduğu bulunmuştur.

(Rottkay K. von, 1998) 1998 yılında DC manyetik alanda sıçratma yöntemi ile üretilen seryum titanyum oksit bileşiminin elektrokromik özelliklerine stokiometrinin etkisi incelenmiştir. Bileşimdeki TiO_2 içeriğinin katodik renklenme derecesini belirlediği, orta düzeyde CeO_2-TiO_2 bileşimlerin en yüksek yük kapasitesine sahip oldukları ve tanecik boyutu küçüldükçe yük kapasitesinin arttığı ve bunun tanecik sınırı destekli iyon difüzyonundan kaynaklanabileceği rapor edilmiştir.

(Azens A., 1998) DC manyetik alanda sıçratma yöntemi ile W–Ce oksit ve Ti–Ce oksit filmler üretilmiştir ve Li^+ interkalasyonu/deinterkalasyonu elektrokromik renklenme etkinliğinin Ce/W ve Ce/Ti oranına bağlı olduğunu göstermiştir. Ti–Ce oksit filmlerin, Ce/Ti oranı 1 değerine yaklaştığında birkaç yüz çevrimden sonra yük kapasitesinin 20 mC cm^{-2} 'de sabitlendiği ve elektrokromik cihazlarda pasif CE olarak kullanılabilirleri belirlenmiştir.

(Mullins D.R., 1998) 1998 yılında tek kristal ve polikristal seryum oksit yüzeyler için yapılan elektron spektroskopisi çalışmaları ile Ce^{3+} ve Ce^{4+} oksidasyon düzeyleri incelenmiştir. Ce^{4+} 'ün seryumun 4d spektrumunda 122.8 eV ile 126.0 eV'da en yüksek bağlanma enerjisi piklerine sahip olduğu ve oksijenin 1s XAS spektrumunda 530 eV'da en düşük enerji pikine sahip olduğu belirlenmiştir. Ce^{3+} için ise seryumun 4d spektrumunda 105.4 eV'da en düşük bağlanma enerjisine sahip olduğu, 4f değerlik düzeyi pikinin 2.0 eV'da ve EELS'de bant aralığı içerisinde uyarılmalar olduğu belirlenmiştir.

(Luo X.,1999) Görünür ışığa karşı geçirgen ve iyon iletken Ce–Zr karışım oksit filmler Sol–Jel teknolojisi ile elde edilmiştir ve yeterli miktarda Ce oranı içeren filmlerin elektrokromik camlarda CE olarak kullanılabilirleri belirlenmiştir.

(Varsano F., 1999) Sol–Jel ve RF sıçratma yöntemi ile üretilen Ce–Zr karışım oksit filmlerin kırma indislerinin 2.15–2.30 aralığında değiştiği, 320 nm'de keskin bir soğurma kenarına sahip oldukları ve elektrokromik cihazlar için PCE olarak kullanılabilirleri belirlenmiştir.

(Morimoto T., 1999) 1999 yılında CeO_2 içeren filmler otomobiller için cam üzerine UV ışığı soğurucu kaplama olarak geliştirilmiştir. Sol–Jel yöntemi ile seryum oksit ve titanyum oksit karışım cam üzerine kaplanmıştır ve titanyum oksidin eklenmesi ile CeO_2 'in UV soğuruculuğunun geliştiği rapor edilmiştir. Ayrıca çift taraflı kaplama olarak CeO_2 – TiO_2 kullanıldığında aralarına girişimden kaynaklanabilecek olan renklenmeyi önleyen ve kaplamaların cam taşıyıcıya daha iyi adhezyonunu sağlayan TiO_2 – SiO_2 tabaka yerleştirilmiştir ve çift katlı bu sistemin yüksek UV zırhlamanın yanı sıra kimyasal ve fiziksel olarak dayanıklı olduğu belirlenmiştir.

(Hirschauer B., 1999) 1999 yılında epitaksiyel CeO_2 ince filmler Si(111) taşıyıcılar üzerine PLD yöntemi ile üretilmiştir ve oksijen ortamında temiz Si taşıyıcılar kullanıldığında ara yüzeyde seryum silikat oluştuğu belirlenmiştir.

(Varsano F., 1999) 1999 yılında sıçratma yöntemi ile üretilmiş CeO_2 , Ce–Zr, Ce–V karışım oksit ince filmlerin elektrokimyasal ve optik özellikleri incelenmiştir. CeO_2 ve Ce–Zr karışım

oksit filmler görünür bölgede yüksek geçirgenlik ile filmlerin 633 nm’de kırılma indisi 2.15–2.30 aralığında bulunmuştur. Ayrıca 320 nm civarında keskin bir soğurma gözlenen filmler yükseltgenme/indirgenme sırasında pasif (geçirgenlikleri aynı kalmıştır) davranış sergilemişlerdir. Ce–V karışım oksit filmler ise anodik/katodik karışık elektrokromik özellik göstermişlerdir ve tersinir bir şekilde yük yoğunlukları 22 mC/cm^2 olarak belirlenmiştir.

(Wang S., 2001) 2001 yılında sprey piroliz yöntemi ile elde edilen CeO_2 nanometre filmlerin oda sıcaklığında elde edilen Raman spektrumlarından seryumun bilinen 463 cm^{-1} Raman kaymasının dışında 270 cm^{-1} ve 315 cm^{-1} olmak üzere, artan kristal boyutuna bağlı olarak şiddetleri azalan iki yeni Raman kayması belirlenmiştir ve yeni piklerin CeO_2 filmlerin yüzey fonon modlarından kaynaklandığı açıklanmıştır.

(Özer N., 2001) 2001 yılında yapılan bir çalışmada CeO_2 filmler Sol–Jel döndürme kaplama yöntemi ile üretilmiştir ve elektrokromik özellikleri incelenmiştir. XRD analizleri filmlerin cerianite yapıda olduğunu XPS değerlendirmeleri ise filmin stokiyometrisinin CeO_2 olduğunu göstermiştir. SEM sonuçlarından yüzeyin çok düzenli ve homojen olduğu görülen filmlerin 300–900 nm aralığında geçirgenlik spektrumundan hesaplanan kırılma indisi ve sönüm katsayısı 550 nm’de sırası ile 1.82 ± 0.01 ve 0.02 ± 0.002 olarak rapor edilmiştir. Optik bant aralığı $3.1 \pm 0.003 \text{ eV}$ olan filmlerin çevrimsel voltametri ölçümleri sonucunda Li iyonlarının interkalasyonu/deinterkalasyonu süresince optik olarak geçirgenliklerini koruduklarından geçirgen elektrokromik cihazlarda PCE olarak kullanılabilirleri belirlenmiştir.

(Masetti E., 2001) Vanadyum seryum karışım oksit ince filmler argon ve oksijen atmosferinde RF sıçratma yöntemi ile elde edilmiştir ve elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Anodik elektrokromik özellik gösteren filmlerin Li girişi sırasında sarımtırak bir renkten şeffafa dönüştükleri belirlenmiştir.

(Tschöpe A., 2001) Nanometre ve mikrometre boyutlarındaki polikristal seryum oksidin elektriksel iletkenliği, kısmi oksijen basıncı ve sıcaklık gibi üretim parametrelerine bağlı olarak incelenmiştir. Nano kristal örneklerin elektronik iletkenlik mikro kristal örneklerin ise kusur kontrollü iyonik iletkenlik gösterdikleri belirlenmiştir. Ayrıca nano kristal örneklerin saf tek kristal seryum oksitten daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olduğu ve azalan tanecik boyutu ile arttığı belirlenmiştir.

(Khodadai A., 2001) 2001 yılında yapılan bir çalışmada karbon monoksit ve metan gazı dedeksiyonu için $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$ temelli gaz sensörleri üretilmiştir.

(Kang J., 2001) Yüksek dielektrik sabiti, Si'ya yakın örgü parametresi ve yüksek sıcaklıklarda sahip olduğu kimyasal kararlılığından dolayı CeO₂ filmler Si temelli cihazlarda dielektrik olarak potansiyele sahiptir. 2001 yılında CeO₂ epitaksiyel filmler Si(100) taşıyıcılar üzerine PLD yöntemi ile epitaksiyel olarak kaplama yapabilmek için Si yüzeyinin kaplama öncesinde nitrojen plazması bombardımanına maruz bırakılması gerektiği belirlenmiştir.

(Patil S., 2002) 2002 yılında yapılan bir çalışmada nano kristal serya parçacıklar mikro emülsiyon yöntemi ile sentezlenmiştir ve yüksek sıcaklık oksitlenme önleyici kaplama olarak kullanılacakları belirlenmiştir.

(Janicki V., 2002) 2002 yılında reaktif buharlaştırma yöntemi ile üretilen CeO₂ ince filmlerin kırma indisi profilleri yeni bir mühendislik yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Yaklaşık 200 nm kalınlıklı filmlerin kırma indisi 1.6 civarında bulunmuştur.

(Khawaja E. E., 2003) Isıl işlem görmüş ve görmemiş taşıyıcılar üzerine seryum dioksit ince filmler elektron demeti buharlaştırma yöntemi ile üretilmiştir. Geçirgenlik spektrumlarından filmlerin optik olarak homojen olmadığı yani filmin derinliklerine inildikçe kırılma indisinin değiştiği (tüm filmler için 1.469–2.178 aralığında) ve bu düzensizliğin derecesinin önceden ısıtılmış olan filmlerde daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

(Berton M. A. C., 2003) Sol–Jel yöntemi ile hazırlanan CeO₂–SiO₂ ince filmler elektrokromik cihaz için sayaç elektrot olarak kullanılmak üzere üretilmiştir ve kronoamperometrik ölçümler ile seryum dioksite SiO₂ eklenmesinin CeO₂'in elektrokimyasını nasıl değiştirdiği incelenmiştir. Eş zamanlı UV–görünür bölge spektroelettrokimyasal ölçümler filmlerin interkalasyon işlemi süresince görünür bölgede geçirgen kaldıklarını göstermiştir. En yüksek yük kapasitesi 13 mC cm⁻² olarak belirlenmiştir.

(Yabe S., 2003) 2003 yılında yapılan bir çalışmada Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Y³⁺, La³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺ katkılı serya elde edilmiştir ve katkılı serya parçacıkların kübik florit yapıda oldukları ve katkılanan metal iyonuna bağlı olarak XRD desenlerinin değiştiği belirlenmiştir. Ca²⁺ katkılı CeO₂ en iyi UV soğurma özelliği göstermiştir ve saf CeO₂ ile kıyaslandığında görünür bölgede daha yüksek geçirgenliğe sahip olduğu belirlenmiştir.

(Qi X., 2003) Sm, Tb, Pr ve Zr katkılı serya filmlerin elektriksel iletkenlikleri 600–900°C sıcaklık aralığında, 10⁻²²–0.21 atm kısmi oksijen basıncı altında ölçülmüştür. CeO₂ filmlerdeki Sm ve Pr katkılarının sırasıyla serya filmlerin iyonik iletkenliğini ve elektron–delik iletkenliğini arttırdığı ve Sm–Pr katkısı için ise serya filmlerin, düşük oksijen basıncı

altında n tipi, yüksek oksijen basıncı altında p tipi elektronik ve iyonik iletkenlik gösterdikleri belirlenmiştir. Tb ve Sm katkısının filmlerin iyonik iletkenliğini düşürdüğü ve Zr–Pr katkılı filmlerin düşük oksijen basıncı altında n tipi, yüksek oksijen basıncı altında p tipi elektronik iletkenliğe sahip oldukları belirlenmiştir. Zr–Pr katkılı filmlerin iyonik iletkenliklerinin Sm katkılı filmlere göre yüksek olduğu fakat saf CeO₂ filmlerin daha yüksek iyonik iletkenliğe sahip oldukları belirlenmiştir.

(Kossov A., 2004) RF sıçratma yöntemi ile üretilen CeO₂ nano kristal filmlerin oda sıcaklığında faz geçişleri incelenmiştir ve filmlerin örgü parametresi yaklaşık 5.47 Å olarak bulunmuştur. Deneysel sonuçlar oda sıcaklığın florit ve triklinik fazın birlikte bulunabileceğini göstermiştir.

(Porqueras I., 2004) 2004 yılında CeO₂ ince filmler cam, ITO cam ve silisyum gibi farklı taşıyıcılar üzerine iyon bombardımanı ile birlikte EBPVD yöntemi ile elde edilmişlerdir ve iyon bombardımanının filmleri oksijen akısına karşı daha duyarlı yaptığı ve DC iletkenliklerini yükselttiği belirlenmiştir.

(Logothetidis S., 2004) Optik geçirgenliği, yüksek kırılma indisi ve yüksek DC dielektrik sabitinden dolayı seryum dioksit CMOS teknolojisinde ultra ince geçit oksit olarak çekici bulunmaktadır. 2004 yılında yapılan bir çalışmada 110–500 nm kalınlıklı Si taşıyıcılar üzerine EBE ve IBAD yöntemleri ile kaplanmış olan CeO_x filmlerin nano ve gözenekli yapıları incelenmiştir. Filmlerin kırma indisinin gözenekli yapıya bağlı olarak spektroskopik elipsometri sonuçlarından 1.6–2.5 aralığında olduğu belirlenmiştir.

(Arshak K., 2004) 2004 yılında yapılan bir çalışmada kapasitör, resistör ve pn eklem olarak kalın CeO₂ filmlerin gama radyasyonuna maruz kalma duyarlılıkları ölçülmüştür. %2 C katkılanmış CeO₂ ile oluşan pn eklemlerin gama radyasyonuna karşı daha duyarlı olduğu ve düşük doz dozimetrelerde kullanılmak için uygun oldukları belirlenmiştir. Katkılanmamış CeO₂ kapasitörler ise daha yüksek radyasyona dayanabildiklerinden yüksek doz dozimetrelerde kullanılmak için önerilmiştir.

(Pedrosa A. M. G., 2004) 2004 yılında CeO₂–Er₂O₃ bileşimindeki seryum ve erbiyum karışım oksitler yeni bir yöntem ile sentezlenmiş ve 488 nm uyarma altında fotoluminesans spektrumlarından, sistemin kristal fazda aktif iyonu Er⁺³'ün ⁴S_{3/2} → ⁴I_{5/2} geçişine karşılık gelen, 545 nm civarında dar bir çizgi elde edilmiştir.

(Verma A., 2005) Ce–Ti karışım oksit filmler geçirgen iletken oksit kaplı cam taşıyıcılar

üzerine Sol–Jel tekniği ile kaplanmıştır. Çevrimsel voltametri sonuçları Li iyonu difüzyonunun CeO₂ nano taneciklerinin boyutlarından ve TiO₂ matrisi içindeki dağılımlarında etkilendiğini göstermiştir. Kronoamperometrik ölçümler ise kalın filmlerin daha yüksek yük kapasitesine sahip olduklarını ve bunun Li iyonu için aktif giriş alanlarının sayısının artmasından kaynaklandığı göstermiştir. Elektrokimyasal ölçümlerde en yüksek iyon depolama kapasitesinin 800 nm kalınlıklı filmler için 18.36 mC cm⁻² olduğu belirlenmiştir.

(Charitidis C., 2005) 2005 yılında EBE ve IBAD yöntemi ile üretilen nano yapılı CeO_{2-x} filmlerin optik ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Optik özelliklerinin film yapısından oldukça etkilendiği, O 2p→Ce 4f geçişinin, direkt ve indirekt bant aralığının üç değerlikli Ce³⁺ konsantrasyonu ve dolaylı olarak tanecik boyutu ile bağlantılı olduğu rapor edilmiştir.

(Yamamoto T., 2005) 2005 yılında yapılan bir çalışmada florit CeO₂, hegzagonal (h) ve kübik (c) Ce₂O₃'in dielektrik özellikleri teorik olarak incelenmiştir ve deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu gözlenmiştir. Teorik olarak hesaplanan statik dielektrik sabiti değerlerinin CeO₂ için 16.8, h–Ce₂O₃ için 14.9 ve c–Ce₂O₃ için 9.2 olduğu belirlenmiştir.

(Verma A., 2006) 2006 yılında Sol–Jel yöntemi ile üretilen CeO₂–TiO₂ filmlerin TiO₂ içeriğine bağlı olarak optik ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. TiO₂ eklenmesi ile filmlerin oldukça yüksek bir geçirgenliğe ve iyon depolama kapasitesine sahip oldukları ve bu özelliklerinden dolayı akıllı elektrokromik camlarda sayaç elektrot olarak kullanılacakları rapor edilmiştir. Ce ve Ti mol oranına göre elde edilen filmlerin iyon depolama kapasiteleri en yüksek ve en düşük Ti içeriği için sırasıyla 23.3 ve 14.0 mC cm⁻² olduğu belirlenmiştir.

(Verma A., 2006*) 2006 yılında yapılan bir çalışmada Sol–Jel yöntemi ile üretilen CeO₂ ince filmlerin elektrokromik özelliklerine sitrik asidin etkisi ve filmlerin optik özellikleri incelenmiştir. Prekürsör çözeltiye farklı miktarlarda sitrik asidin eklenmesi ile filmlerin homojenliğinin arttığı fakat iyon depolama kapasitelerinin azaldığı belirlenmiştir. Uygun miktarda sitrik asit kullanılarak elde edilen filmlerin elektrokimyasal olarak tersinir bir davranış gösterdiği ve geçirgenlik karakteristiğini koruduğu gözlenmiştir. Sitrik asit içermeyen filmler 13.5 mC cm⁻² iyon depolama kapasitesine sahip iken en yüksek sitrik asit bileşimini içeren filmlerin iyon depolama kapasitesi 7.6 mC cm⁻² olarak bulunmuştur.

(Siokou A., 2006) CeO_x filmler ITO kaplı cam ve Al üzerine EBE yöntemi ile kaplanmıştır ve filmlerin elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. ITO üzerine kaplı polikristal filmlerin amorf CeO_x/Al filmlere göre daha küçük tanecik boyutu ile daha fazla miktarda oksijen

boşluklarına ve daha yüksek Li^+ difüzyon katsayısına sahip oldukları belirlenmiştir. CeO_x filmlerin elektronik özellikleri ve XPS ölçümleri yükseltgenmiş lityum atomlarının (LiO_x veya Li_2CO_3) film yüzeyinde konumlandıklarını ve filmin optik özelliklerinde herhangi bir değişime neden olmadıklarını göstermiştir ve her seryum atomu başına 0.5 elektron film içine alınmadıkça filmin renksiz kaldığı gözlenmiştir.

(Chen, J, 2006) 2006 yılında CNP'ların retinal hücreler için tehlikeli olan reaktif oksijen türlerine karşı koruyucu oldukları belirlenmiştir.

(Zhang D.–E., 2006) 2006 yılında seryum oksalat nano çubuklara ısı işlem uygulanarak tek boyutlu CeO_2 nano parçacıklar elde edilmiştir. Optik ölçümler seryum oksidin direkt bant aralığının kalsinasyon sıcaklığı 500°C 'den 800°C 'ye artarken 3.95 eV'dan 3.86 eV'a düştüğü belirlenmiştir.

(Saitzek S., 2006) 2006 yılında seryum dioksitin vanadyum dioksit ile birlikte kullanıldığı termokromik ikili tabaka üretilmiştir ve $\text{CeO}_2\text{--VO}_2$ sisteminin 68°C 'de bir geçiş ile birlikte ilginç optoelektronik özellikleri olduğu belirlenmiştir. Ayrıca seryum oksidin yüzey sıcaklığını kontrol etmesinin yanı sıra VO_2 için kimyasal koruyucu olduğunu da belirlenmiştir.

(Wiktorczyk T., 2006) 2006 yılında monokristal silikon taşıyıcılar üzerine seryum oksit–magnezyum florit çift tabakalı yansıtma önleyici kaplamalar PVD yöntemi ile üretilmiştir ve optik özellikleri incelenmiştir. $\text{MgF}_2\text{--CeO}_2\text{--Si}$ DLAR yapılar $0.5\ \mu\text{m}\text{--}1.2\ \mu$ dalga boyu aralığında %3 civarında yansıtıcılık sergilemiştir.

(Zhang Z., 2007) Ba katkılı CeO_2 nano teller CHM yöntemi ile elde edilmiştir ve neme karşı duyarlılıkları test edilmiştir. Harika kimyasal ve termal dayanıklılıklarından dolayı Ba katkılı CeO_2 nano tellerin nem sensörleri olarak potansiyele sahip oldukları belirtilmiştir.

(Yang Z., 2007) Hidrotermal bir uygulama ile sentezlenen CeO_2 tek kristal nano küplerin tanecik boyutu kontrollü sentezi yapılarak, redoks özellikleri incelenmiştir ve nano küplerin mükemmel indirgenebilirliğe ve yüksek oksijen depolama kapasitesine sahip olduğu rapor edilmiştir.

(Inguanta R., 2007) CeO_2 nano tüpler anodik alüminyum oksit zar kalıplar kullanılarak susuz bir elektrolit ile tek basamaklı bir yöntem olan potansiyostatik elektrokimyasal kaplama ile elde edilmiştir ve nano tüpler polikristal yapıda olup Raman analizleri sonucu katalizör olarak uygun oldukları belirlenmiştir.

(Barreca D., 2007) 2007 yılında kolon şeklinde olan CeO_2 nano yapılar Si(100) ve Al_2O_3 taşıyıcılar üzerine CVD yöntemi ile kaplanmıştır ve nitrojen dioksit ve etanol ile yapılan dedeksiyon çalışmaları elde edilen yapıların çok duyarlı olduklarını göstermiştir.

(Fu X. Q., 2007) 2007 yılında yapılan bir çalışmada hidrotermal yöntem ile sentezlenen CeO_2 nano tellere dayalı hızlı nem sensörleri üretilmiştir.

(Web Q.Y., 2007) 2007 yılında saf ve Co katkılı CeO_2 pudraların oda sıcaklığında ferromanyetik özellikleri incelenmiştir. Yalıtkan ve manyetik olmayan CeO_2 tek kristallerin pudraya dönüştürüldükten sonra oda sıcaklığında ferromanyetik, oksijen tavlamasından sonra ise paramanyetik özellik gösterdiği belirlenmiştir.

(Gritschneider S., 2007) 2007 yılında yapılan bir çalışmada oda sıcaklığında bile suyun stokiometrik CeO_2 (111) tarafından adsorbe edildiği belirlenmiştir.

(Grosse V., 2007) 2007 yılında amorf CeO_2 filmlerin iletkenliği ve dielektrik özellikleri incelenmiş, kapasitans ölçümlerinden oda sıcaklığında dielektrik sabiti $\epsilon_r=26.9\pm 0.5$ olarak belirlenmiştir. Ayrıca akım gerilim karakteristikleri yalıtkan boyunca elektrot sınırlandırılmı iletim mekanizmasından bulk sınırlandırılmı iletim mekanizmasına bir değişim olduğunu göstermiştir.

(Yeh T. H., 2007) 2007 yılında samaryum ve stronsiyum katkılı serya sistemlerin iyonik iletkenlikleri incelenmiş ve orta sıcaklık SOFCs için elektrolit malzemesi olarak potansiyele sahip oldukları belirlenmiştir.

(Chaudhuri T., 2007) CeO_2 ince filmler cam taşıyıcılar üzerine PLD yöntemi ile oda sıcaklığında kaplanmıştır ve elde edilen filmlerin (110) yöneliminin baskın olduğu polikristal yapıda oldukları belirlenmiştir.

(Develos K., 2007) 2007 yılında epitaksiyel CeO_2 ince filmler SPLD, LAPLD ve EBE olmak üzere üç farklı yöntemle kaplanmış ve $1050^\circ C$ 'de tavlansarak filmlerin nano yapıları ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. SPLD filmlerin tavlamadan sonra atomik olarak düzgün ve yüzey olarak gözeneksiz bir yapıda oldukları, LAPLD ve EBE filmlerin ise tersine tavlamadan sonra daha gözenekli bir yapı sergiledikleri belirlenmiştir.

(Nolan M., 2008) Altın katkılanan (110) ve (100) serya yüzeylerinin, oksijen boşluk oluşumu ve CO adsorbsiyonu üzerine katkının etkisi DFT teorisi ile çalışılmıştır. Altın katkısının yüzey tabakadaki Ce atomu yerine geçtiği ve yüksek derecede yapısal distorsiyona neden olduğu, katkı atomunun yakınında oksijen boşluğu oluşumunun enerjistik olarak "kolay" fakat

aynı katkı atomu etrafında ikinci bir boşluk oluşması için enerji gerektiği belirlenmiştir.

(Heckert E. G, 2008) Seryum oksit nano parçacıkların antioksidan özellikleri tam olarak açıklanamamış olmasa da 2008 yılında yapılan bir çalışmada seryum oksidin yüzey oksidasyon düzeylerinin SOD aktivitesinde etkili olduğu belirlenmiştir.

(Ohno H., 2008) Seryum oksit ince filmler ve bulk numuneler 200 MeV Xe iyonları ile ışınlanmış ve ışınlanmanın yapılar üzerine etkisi EXAFS, XPS ölçümleri ile incelenmiştir. EXAFS spektrumları Ce K kenarında Ce iyonları yakınında oksijen boşluklarının oluştuğunu göstermiştir. XPS spektrumları ise ışınlama nedeni ile Ce atomlarının değerlik düzeylerinin Ce^{4+} dan Ce^{3+} düzeyine geçtiğini göstermiştir.

(Avellaneda C. O., 2008) Geçirgen CeO_2 ince filmler Sol–Jel daldırma kaplama yöntemi ile hazırlanmıştır ve çevrimsel voltametri deneyleri Li^+ interkalasyon/deinterkalasyonunun tersinir olduğunu göstermiştir. CeO_2 filmler için toplam içe alınan ve verilen yük miktarı kronoamperometri ölçümleri ile belirlenmiştir ve iyon depolama kapasitesi yaklaşık 14 mC/cm^2 olarak bulunmuştur.

(Zhang Q. C., 2008) Seryum oksit nano kristaller yeni bir Sol–Jel yöntemi ile elde edilmiştir ve elde edilen numunelerin kristal boyutları 3–5 nm aralığında, direkt optik bant aralıkları 3.56 eV civarında bulunmuştur. Bulk seryaların optik bant aralığının 3.19 eV bulunmasının kristallerdeki kuantum boyut hapsetme etkisinden kaynaklandığı söylenmiştir.

(Masek K., 2009) RF manyetik alanda sıçratma yöntemi ile elde edilen serya filmlere Sn katkısının Ce^{3+} büyümesine neden olduğu ve $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ dönüşümünün Sn atomlarından dolu olmayan Ce $4f^0$ yörüngelerine yük transferi ile Ce $4f^1$ düzeyinin oluştuğu belirlenmiştir.

(Bagarinao K. D., 2009) PLD yöntemi ile safir taşıyıcılar üzerine çift Y_2O_3/CeO_2 tampon tabakalı yüksek derecede epitaksiyel YBCO filmler üretilmiştir. Y_2O_3 tabakanın CeO_2 ve YBCO ile harika bir uyum içerisinde olduğu, filmlerin a ekseni boyunca yönlendirilmiş epitaksiyel büyüme gösterdiği belirlenmiştir.

(Nagy K., 2009) Mikro emülsiyon yöntemi ile elde edilen nano seryum oksit parçacıkların yapısal özellikleri incelenmiştir ve soğurma spektrumlarından indirekt optik bant aralıklarının 3.1–3.6 eV aralığında olduğu bulunmuştur.

(Guo Z., 2009) $Ce(NO_3)_3$ 'ün silika mikro tabakalar üzerine hidrotermal ayrıştırma yöntemi ile içi boş CeO_2 mikro tabakaların elde edildiği ve yüksek UV soğurmaya sahip oldukları belirlendiği için UV filtre olarak kullanılabilirler rapor edilmiştir.

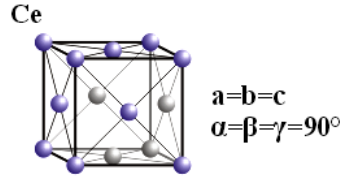
(Minakshi M., 2009) Elektrolit olarak lityum hidroksit kullanılan Zn–MnO₂ bataryalarda, MnO₂ katotlarının elektrokimyasal özelliklerine CeO₂'in etkisi mikroskopik ve spektroskopik yöntemlerle incelenmiştir ve CeO₂ eklenmesinin bataryanın şarj kapasitesini arttırdığı rapor edilmiştir.

(Phoka S., 2009) Basit bir yöntem olan PVP (polyvinyl pyrrolidone) yöntemi ile elde edilen CeO₂ nano parçacıkların optik özellikleri incelenmiştir. 400 nm civarında güçlü soğurma kenarı ile 285 nm'de keskin bir soğurma piki belirlenmiştir ve CeO₂ için direkt optik bant aralığı 3.44 eV olarak rapor edilmiştir. Filmlerin Raman spektrumlarından Ce–8O titreşim moduna karşılık geldiği bilinen 461.04 cm⁻¹'de aktif Raman modu elde edilmiştir ve bu termal işlem, katkılama ya da tanecik boyutu değişimi gibi oksijenin alt örgüsünde oluşabilecek düzensizliklerden çok etkilendiği ek olarak da örneklerin oda sıcaklığında fotoluminesans gösterdikleri belirlenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

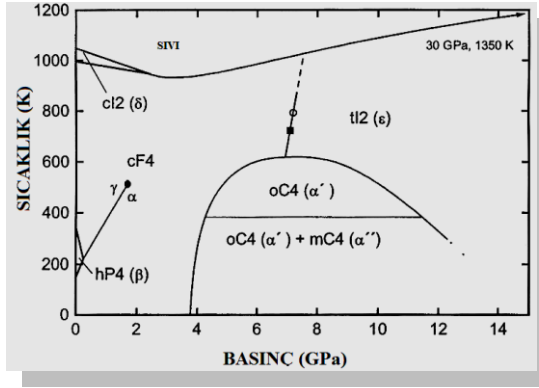
2.1 Seryum Elementinin Yapısal Özellikleri

Seryum elementi periyodik tabloda Ce simgesi ile lantanitler grubunda bulunmaktadır. Seryumun elektron dağılımı: $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^1 5d^1 6s^2) = [Xe]4f^1 5d^1 6s^2$ olarak bilinmektedir. Şekil 2.1'de görüldüğü gibi yüzey merkezli kübik kristal yapıda olan ve Fm3m uzay grubunda bulunan seryum elementinin örgü parametresi 0.485 nm'dir.



Şekil 2.1 Seryum Elementinin Kristal Yapısı

Şekil 2.2'de faz diyagramı verilen seryum elementinin alfa, beta ve gama fazları bulunmaktadır.



Şekil 2.2 Seryum Elementinin Faz Diyagramı

Doğada diğer nadir toprak elementlerine kıyasla bol bulunan saf seryum elementi Eu'dan sonra en reaktif elementtir. Gri parlak bir görünüme sahip alan saf Ce hava ile temas halinde hemen donuklaşmaktadır. Saf seryum kalay gibi yumuşak bir malzeme olduğu için kolayca işlenebilmektedir. +3 ve +4 olmak üzere iki bilinen oksidasyon düzeyi bulunan seryum elementi soğuk suda yavaşça oksidize olurken sıcak suda hızlı bir şekilde oksitlenmektedir. Seryumun en bilinen bileşiği Ce(IV) oksit (CeO_2) olup birçok alanda kullanılmaktadır. Seryum elementi ayrıca Ce(III) klorür ($CeCl_3$), Ce(III) karbonat ($Ce_2(CO_3)_3$), Ce(III) florür (CeF_3), Ce(III) oksit (Ce_2O_3), Ce(IV) sülfat ($Ce(SO_4)_2$) ve Ce(III) triflate ($Ce(OSO_2CF_3)_3$)

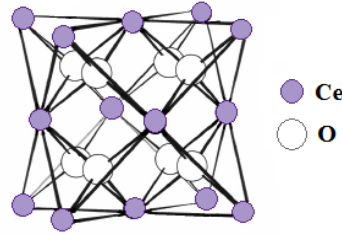
olarak bulunabilmektedir. Birçok mineral seryum içerse de ticari olarak bilinenler monazit kumu, bestansit ve serit mineralleridir. Seryum elementinin bazı özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir (Çizelge 2.1 ve 2.3 için “*”oda sıcaklığı, “**” erime noktası).

Çizelge 2.1 Seryum Elementinin Çeşitli Parametreleri

Genel Özellikleri	
Atom Numarası	58
Atom Kütlesi ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	140.116 \pm 0.001
Atom Hacmi ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)	α : 17, β : 20.76, γ : 20.69
Grup, Periyot, Blok	n/a, 6, f
Elektron Dağılımı	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²
Fiziksel Özellikleri	
Katı Haldeki Yoğunluk ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)*	α : 8.240, β : 6.749, γ : 6.773
Sıvı Haldeki Yoğunluk ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	6.55
Erime Noktası	1068 K, 795 C, 1463 F
Kaynama Noktası	3716 K, 3443 C, 6229 F
Buharlaşma Isısı ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	398
Isı Kapasitesi ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)*	26.94
Atomik Özellikleri	
Kristal Yapı, Uzay Grubu	FCC, Fm3m
Birim Hücre Boyutu (pm)	485
Oksidasyon Düzeyleri	3, 4
Elektron Alınganlığı	1.12
İyonlaşma Enerjileri ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1. iyonlaşma enerjisi: 534.4 2. iyonlaşma enerjisi: 1050 3. iyonlaşma enerjisi: 1949
Atom Yarıçapı (pm)	182.5
Çeşitli Özellikleri	
Elektriksel Özdirenci* ($\text{n}\Omega\cdot\text{m}$) ^b	828
Isısal İletkenliği* ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	11.3
Isısal Genleşme ($\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) ^γ	6.3

2.2 Seryum Oksidin Yapısal Özellikleri

Değerlik düzey teorisinden seryum elementinin CeO_2 ve Ce_2O_3 olarak iki tip oksidi olması beklenmektedir. Seryum dioksit lantanitler serisinin ikinci üyesi olup serideki en reaktif ikinci element olan seryumun en kararlı oksididir. Diğer lantanitler gibi çok elektro-pozitif olan seryum oksit, üç en zayıf bağlı 4f elektronlarından kaynaklanan düşük iyonizasyon potansiyeli nedeni ile Ce(III) oksidasyon düzeyine sahip olduğu bilinmektedir. Ce(IV) $[\text{Xe}]4f^0$, Ce(III) $[\text{Xe}]4f^1$ ile kıyaslandığında boş 4f⁰ düzeyinden dolayı seryumun en kararlı oksidasyon düzeyidir. Ce_2O_3 , hegzagonal (A tipi) ve kübik (C tipi) olmak üzere iki farklı yapıda, CeO_2 ise Fm3m uzay grubunda olup FCC florit (CaF_2) yapıda bulunmaktadır. Şekil 2.3’de stokiyometrik seryum oksidin FCC yapısı görülmektedir (Trovareli A., 1996).



Şekil 2.3 Seryum Oksidin Kristal Yapısı

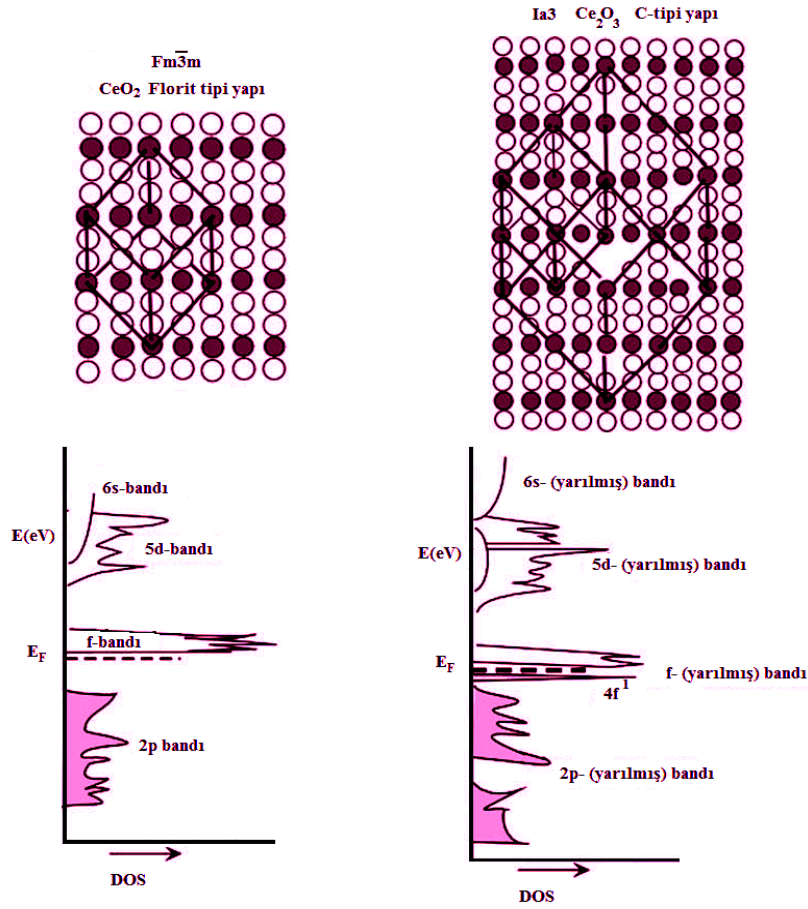
Genelde seryum oksit stokiyometrik olmayan bir şekilde Ce(III) oksit ve Ce(IV) oksidin karışımı halinde florit kübik yapıda bulunmaktadır. Stokiyometrik CeO_2 , Ce(IV)–O yük transferlerinden dolayı soluk sarı renktedir. Stokiyometrik olmayan seryum oksitler ise daha koyu renklerde görülmektedirler. Çizelge 2.2’de seryum oksidin bazı özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.2 Saf ve Stokiyometrik Seryum Oksidin Çeşitli Parametreleri

Fiziksel Özellikleri	
Renk	CeO_2 : sarı–beyaz, Ce_2O_3 : sarı–yeşil
Atom Kütlesi ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	CeO_2 : 172.115, Ce_2O_3 : 328.24
Yoğunluk ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	CeO_2 : 7.65 ^{kati} , 7.215 ^{florit faz} , Ce_2O_3 : 6.2
Yüzey Alanı ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	~9.5
Erime Noktası (C) ^{hesap}	CeO_2 : 2100, Ce_2O_3 : 1690
Oluşma Isısı ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)	~246
Spesifik Isı ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) ^{hesap}	460

Asitlik	Zayıf baz
Elektriksel İletkenlik ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$1,2\sim 2\cdot 10^{-8}$
Termal İletkenlik ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)^{hesap}	12
Kırma İndisi ^{hesap}	2.1 ^{IR} , 2.2 ^{görünür bölge}
Optik Soğurma Kenarı (nm)	~ 420
Relatif Dielektrik Sabiti	11
Bant Aralığı	~ 2.95 eV ^{UV} , ~ 5.5 eV ^{elektronik hesap}
Atomik Özellikleri	
Kristal Yapı, Uzay Grubu	FCC, Fm3m
Birim Hücre Hacmi (\AA^3)	158.4
a, b, c (\AA)	5.4112(10), 5.4112(10), 5.4112(10)
α, β, γ ($^\circ$)	90, 90, 90

Lântanit elementler genelde 3 değerlik düzeyine sahip olup, R_2O_3 şeklinde oksitlere sahiptirler. Ce, Pr ve Tb elementlerinin özel elektron konfigürasyonlarından dolayı Ce^{4+} , Pr^{4+} , Tb^{4+} düzeyleri ortaya çıkabilmektedir. CeO_2 ve Ce_2O_3 'ün elektronik yapıları hesaplanmıştır ve CeO_2 içerisinde Ce^{4+} iyonunun Xe çekirdeğinin elektron konfigürasyonuna sahip olduğu ve boş $4f^1$ düzeyinin Fermi düzeyinin 1.5 eV üzerinde bulunduğu belirlenmiştir. Böylece seryum oksidin geniş bant aralığına sahip bir yalıtkan olduğu ve Ce'un 4f elektronları ile oksijenin 2p elektronları arasında güçlü bir p-f hibritleşmesi olduğu bulunmuştur. Diğer yandan Ce^{3+} iyonunun 4f yörüngesinde yerleşmiş $4f^1$ elektronuna sahip olduğu bilinmektedir. Bunun bir sonucu olarak Ce_2O_3 'ün birim hücre boyutu florit fazdaki boyutun iki katı kadar büyük olup Fm3m simetrisi Ia3'e dönüşmektedir. Bu nedenle CeO_2 'ün bant genişliği daralmaktadır ve Fermi düzeyi modifiye olmaktadır. Hesaplamalar sonucunda (Ce^{3+} 'ün) $4f^1$ enerji düzeyinin Fermi enerjisinin birkaç eV altında olduğu ve $4f^1$ elektronunun f-p hibritleşme bandının içinde yerleşmek yerine Ce^{3+} katyonunun yakınında yerleştiği belirlenmiştir.

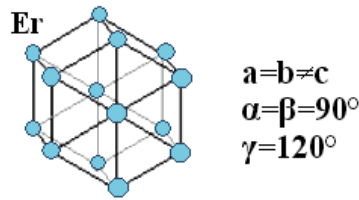


Şekil 2.4 CeO₂ ve Ce₂O₃ için Elektronik Durum Yoğunluklarının Gösterilişi

Şekil 2.4’de CeO₂ ve Ce₂O₃ için elektronik durumların yoğunluğu gösterilmiştir. Seryum oksit gibi lantanit yüksek oksitlerin özellikleri Fermi enerjileri ile 4f düzeyleri arasındaki ilişkiye bağlı olabilmektedir. E_{4f} düzeyi Fermi enerjisine yakın olduğunda katyonlar orta düzey değerlik haline gelmektedir. Hibritleşme, başlangıçta yerleşmiş olan 4f düzeylerini 5d iletim bandı elektronları ile karıştıracaktır. Bu nedenle 4f düzeyleri daha dar genişliğe ve dağınıma sahip olacaktır. Fermi enerjisi düzeyinde kısmen dolu olan bu dar bantlar diğer iletim bandı elektronları için çukur gibi davranacaktır ve bunun sonucunda kristal kendi enerjisini minimize edecektir. Başlangıçta yerleşmiş 4f düzeyleri, tam sayılı elektronlar ile ve dar bant durumunda ise her bir katyon için tam sayılı olmayan elektronlar ile dolmuş olacaktır. Lantanit yüksek oksitlerde bir oksijen boşluğuna yakın durumda bulunana katyonların 3+ değerliğine sahip olduklarını söylemek zordur. Dar 4f bandındaki elektronlar, oksijen boşluğu miktarına ve yapının birim hücre boyutuna bağlı olan elektronik bant yapısı tarafından bastırılırlar. Stokiyometrik olmayan yüksek lantanit oksitlerin gizemli karakteristikleri 4f bant yapıları ile ilişkilidir (Gschneidner Jr K. A., 2008).

2.3 Erbiyum Elementinin Yapısal Özellikleri

Erbiyum elementi periyodik tabloda Er simgesi ile lantanitler grubunda bulunmaktadır. Erbiyumun elektron dağılımı: $[\text{Xe}] 4f^{12}6s^2$ şeklindedir. Üç değerlikli bir element olan Er Şekil 2.5’de gösterildiği gibi hegzagonal kristal yapıda bulunmaktadır. Saf Er metali kolay şekillendirilebilir, yumuşak ve diğer lantanitlerden farklı olarak havada kararlı yani çok çabuk oksitlenmeden kalabilmektedir. Er elementinin bazı özellikleri Çizelge 2.3’te verilmiştir.



Şekil 2.5 Erbiyum Elementinin Kristal Yapısı

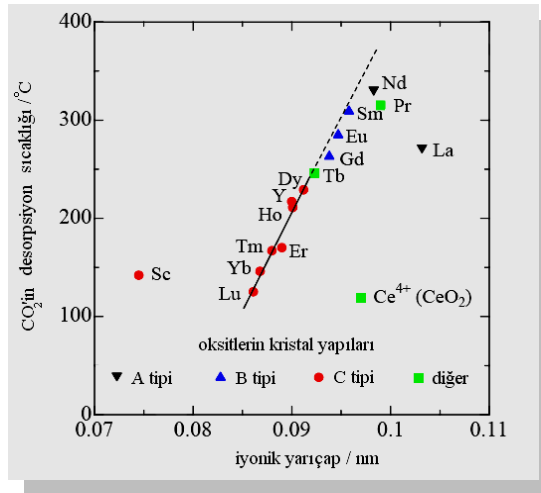
Çizelge 2.3 Erbiyum Elementinin Çeşitli Parametreleri

Genel Özellikleri	
Atom Numarası	68
Atom Kütle (g·mol⁻¹)	167.259
Grup, Periyot, Blok	n/a, 6, f
Elektron Dağılımı	$[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$
Fiziksel Özellikleri	
Katı Haldeki Yoğunluk (g·cm⁻³)*	9.066
Sıvı Haldeki Yoğunluk (g·cm⁻³**)	8.86
Erime Noktası	1802 K, 1529 C, 2784 F
Kaynama Noktası	3141 K, 2868 C, 5194 F
Buharlaşma Isısı (kJ·mol⁻¹)	280
Isı Kapasitesi (J·mol⁻¹·K⁻¹)*	28.12
Atomik Özellikleri	
Kristal Yapı	Hegzagonal
Oksidasyon Düzeyleri	3
Elektron Alınganlığı	1.24

İyonlaşma Enerjileri ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1. iyonlaşma enerjisi: 589.3 2. iyonlaşma enerjisi: 1150 3. iyonlaşma enerjisi: 2194
Atom Yarıçapı (pm)	175
Çeşitli Özellikleri	
Elektriksel Özdirenci* ($\mu\Omega\cdot\text{m}$)	0.860
Isısal İletkenliği* ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	14.5
Isısal Genleşme ($\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	12.2

2.4 Nadir Toprak Elementlerinin Oksitleri

Büyük hızlandırıcılar, bilgisayarlar ve disk oynatıcılar gibi birçok sistemde genellikle nadir toprak elementlerinin oksitlerinden oluşan “lântanit malzemeler” önemli rol oynamaktadırlar. Cam endüstrisinde de önemli yere sahip olan nadir toprak elementlerinin oksitleri termal olarak kararlı ve kimyasal olarak aktiftirler.



Şekil 2.6 1000°C'de Kalsine Edilmiş Lântanit Oksitlerinin Temel Bölgelerinin Dayanıklılığı ile Lântanit Katyonlarının Yarıçapları Arasındaki İlişki

Nadir toprak elementlerinin oksitlerinin temel özellikleri CO₂ yüzeysel salınımı (desorpsiyonu) ile ölçülmektedir. Lântanit oksitlerin genel olarak dayanıklılığı içerdikleri lântanit konsantrasyonuna bağlıdır temel alanların dayanıklılığı nadir toprak elementlerinin katyonlarının yarıçapları azalırken düşmektedir (Sato S., 2008).

Oksitlerdeki lântanit iyonlarının yükseltgenme düzeylerini, indirgenme potansiyelleri

cinsinden anlamak mümkündür. Genellikle üç değerlikli düzey, sulu çözeltilerde en kararlı düzey olduğundan seskioksitler (üç kısmı oksijen ve iki kısmı başka bir element içeren) tüm lantanit iyonları için ortaya çıkmaktadır. Seskioksitler, A tipi (hegzagonal), B tipi (mono klinik) ve C tipi (kübik) olmak üzere lantanit iyonunun iyonik yarıçapına bağlı olarak üç şekilde yapılanmaktadır.

Seryum ise praseodimyum ve terbiyum gibi oksijen metal oranının 1.5–2.0, aralığında olduğu yüksek oksitler arasında bulunmaktadır. Bu oksitler, $x=2.0$ olması gerekmeyen ama genellikle x değerinin 2.0'dan biraz küçük olduğu florit tipinde dioksitlerdir. Diğer oksitlerde de olduğu gibi bu oksitlerin de bileşimleri, hazırlanış ve uygulanan işlemlerin yanı sıra sıcaklığa, oksijen potansiyeline ve fiziksel duruma bağlıdır. Seryum oksit için, CeO_x-O_2 sisteminin faz geçişleri Ek 1'de verilmiştir. Şekil 2.6'da ise Er ve Ce'un da içinde bulunduğu lantanit katyonlarının yarıçapları ile temel bölgelerinin dayanıklılığı arasındaki ilişki verilmiştir (Sato S., 2008).

2.5 Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemleri

Malzemenin katı, sıvı, yarı sıvı fazda bulunan bir kaynaktan buharlaştırılarak atom veya moleküller halinde vakum veya düşük basınç ortamında taşıyıcı üzerine taşınması ve yoğunlaşması fiziksel buhar biriktirmenin temelini oluşturmaktadır. Birkaç nanometre ile binlerce nanometre aralığındaki kalınlıklarda film üretmek için kullanılan fiziksel buhar biriktirme yöntemleri için buharın oluşumuna göre sınıflandırılması Şekil 2.7'de verilmiştir.

Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri üç adımda tanımlanabilir. Birinci adım “malzemenin buhar fazının oluşturulması”, ikinci adım “kaynaktan taşıyıcıya götürmek”, üçüncü adım ise “filmin taşıyıcı üzerinde büyümesi”dir.



Şekil 2.7 PVD Yöntemlerinin Buharın Oluşturulma Şekline Göre Sınıflandırılması

Buhar fazının oluşturulması için buharlaştırma yöntemlerinde malzeme termal bir ısı kaynağı ile buhar haline getirilmektedir. Rezistans ısıtıcı ile buharlaştırma yönteminde, etrafına rezistans teli sarılmış yüksek sıcaklığa dayanıklı bir pota içerisinde malzeme ısıtılmaktadır. İndüksiyon akımı ile buharlaştırma yönteminde, su soğutmalı bakır tel sarılmış sıcaklığa dayanıklı potalara RF akımı uygulanarak buharlaştırma sağlanmaktadır. Elektron bombardımanı ile buharlaştırma yönteminde, elektron kaynağı tarafından sağlanan elektronlar ile malzeme bombardımana tutularak buharlaşma sağlanmaktadır. Elektronların odaklanması kolaylıkla sağlanabildiği için çok yüksek güç yoğunlukları elde edilerek yüksek erime sıcaklıklarına sahip malzemeler bile kolaylıkla buharlaştırılabilmektedir. Ayrıca elektronların yönlendirilmeleri kolay olduğu için yüzeyde tarama yapılarak homojen buharlaştırma yapılması mümkün olmaktadır.

PVD yöntemlerinde buhar fazının oluşturulması için yaygın olarak kullanılan bir diğer yöntem ise katı malzemeyi pozitif iyonlar ile bombardıman ederek yüzeyden atomları sıçratma tekniğidir. İyon kaynağı olarak iyon tabancası ya da plazma kullanılmaktadır. Diyot sıçratma yönteminde, iki yüzey arasına bir potansiyel farkı uygulayarak bir elektron akışı elde edilerek sıçratma gerçekleştirilmektedir. Triyot sıçratma yönteminde ise plazmanın iyon akım yoğunluğunu arttırmak için, diyot sıçratma yönteminden farklı olarak anot ve katot arasına yerleştirilen elektron yayan bir flaman ve elektron toplayıcı bulunmaktadır. Manyetik alanda sıçratma yönteminde, katot yüzeyine yakın bölgelerde katot malzemesi arkasına yerleştirilen mıknatıs ya da elektro mıknatıslar yardımı ile manyetik alan oluşturularak elektronların yönleri değiştirilmektedir (Bunshah R. F., 1994).

2.5.1 Atımlı Elektron Demeti Kaplama Yöntemi

PED yöntemi çok bileşenli metal oksitler, organik malzemeler, karmaşık alaşımlar ve yeni polimerler gibi çeşitli malzemelerin stokiyometrik olarak üretilmesinde uygun bir yöntemdir. PED yönteminde hedef malzemenin plazma durumuna dönüşmesini sağlayan atımlı elektron demeti kaynakları kullanılmaktadır. Atımlı elektron demetlerinin düşük maliyetinin yanı sıra elektron enerjisinin hedef malzeme tarafından kolayca soğurulabilmesi, geniş bant aralıklı malzemelerin üretilmesini sağlamaktadır. PED yönteminde kullanılan yüksek güçlü PEB'lerin atım genişliği birkaç 10–100 ns aralığında, enerjileri ise birkaç 10 keV'a kadar değişmektedir. PEB kaynağı hedef malzeme ile etkileştiğinde hedef yüzeyinde çok ince bir tabakanın erimesine ve buharlaşarak plazma bulutu oluşmasına neden olmaktadır. Oluşan plazma, kaplama odasındaki gazın içerisinde taşıyıcılara doğru ilerleyip, taşıyıcıların üzerinde

yoğunlaşarak ince film oluşumunu sağlamaktadır. Böylece hedef malzemenin dengede olmayan ablasyonu plazmanın stokiyometrik bir bileşime sahip olmasına dolayısıyla hedef malzemenin stokiyometrisinin üretilen filmlerde de elde edilebilmesini sağlamaktadır. Tüm katı malzemeler, metaller, yarı iletkenler ve yalıtkanlar ince film olarak PED yöntemi ile üretilmektedir.

PED yönteminde filmin stokiyometrisinde oluşabilecek farklılıkların iki temel nedeni olduğu düşünülmektedir. Bunlardan ilki elektron demeti ile hedef malzeme arasındaki etkileşim sırasında, hedefin yüzeyi yakınında atomik ayrışmaların oluşması yani hedef malzemenin bileşiminde değişim olması olasılığıdır. Fakat yapılan hesaplamalar, PED yönteminde hedef malzemenin elektronlarla etkileşmesi ve buharlaşması olaylarının birkaç ns mertebesinde olduğunu gösterdiği için karmaşık bileşimli bir malzemenin bile atomlarının ayrışımı çok düşük bir olasılığa sahip olmaktadır.

İkinci bir neden ise kaplama odası içerisindeki gazdır. Hedef malzemedan yayılan türler, taşıyıcılara doğru ilerlerken birbirleriyle ve gaz atomları ile çarpışarak plazmanın genişlemesine neden olabilmektedir. Bunun sonucunda elementlerin yanal konsantrasyon oranlarında oluşacak herhangi bir farklılığın film bileşimini etkilemesi olasılığı ortaya çıkmaktadır. Bununla beraber bu durum, ortamdaki gaz basıncına bağlı olarak, türlerin ortalama serbest yolları, taşıyıcı ile hedef arasındaki uzaklıktan çok daha küçük olduğunda ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle PED yönteminde hedef ile taşıyıcı arasındaki uzaklık olabildiğince kısa tutulmaktadır. Örneğin, PED yönteminde tipik olarak kullanılan, $1-2 \cdot 10^{-2}$ mbar Ar gazı basıncı altında ortalama serbest yol 0.5 cm mertebesinde olmaktadır.

EBE gibi CW tekniklerinin tersine atımlı sistemlerin temel özelliği, hedef malzemenin yüzeyinde yaklaşık 10^8 W/cm² yüksek güç yoğunluğu oluşturabilmesi ve sonucunda hedef malzemenin erime noktası, spesifik ısı gibi termodinamik özellikleri buharlaşma işlemi için önemsiz hale gelmektedir. Böylece karmaşık, çok bileşenli malzemelerin üretiminde avantaj sağlanmaktadır. PLD yöntemi ile PED yöntemi arasındaki temel fark soğurulan elektron enerjisinin malzemenin optik özellikleri ile sınırlandırılmamış olmasıdır. Çünkü PLD yönteminde kullanılan lazerlerin maliyetlerinin yüksek olmasıyla birlikte geniş bant aralıklı malzemeler için foton enerjisinin yeterli olmama olasılığı bulunmaktadır. Ek olarak PLD yönteminde, taşıyıcının soğurma katsayısına bağlı olarak, film yüzeyinde çok sayıda “droplet” olarak adlandırılan parçacıklar oluşabilmektedir. Bu parçacıkların oluşumu PED yönteminde kaplama parametrelerinin optimizasyonu ile engellenebilmektedir. Ayrıca termal etkiler

elektron hedef malzeme arası etkileşme sırasında olmadığından makroskobik dropletlerin oluşumu daha az olasılıklıdır. Mikrometre boyutlarında oluşabilen bu parçacıkların doğrudan hedef malzeme ile elektron demeti arasındaki etkileşme sırasında salındıkları veya gaz fazda oluşarak taşıyıcılara iletdikleri düşünülmektedir. PLD yönteminde çok sayıda ve büyük dropletlerin varlığı lazer–hedef malzeme arasındaki etkileşme sonucunda ortaya çıkan çok yüksek termal etkilerden ve hedefin erimiş bölgesindeki sıvı malzemenin fırlatılmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

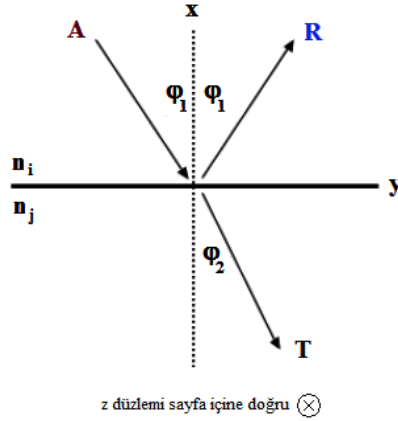
Ablasyon işleminin hedef malzemenin optik soğurma katsayısı ile kritik bir şekilde ilişkili olduğu PLD yönteminin tersine, PED yönteminde ablasyon sadece hedef malzemedeki elektronların erimine bağlı bulunmaktadır. PED yönteminde hedef ile etkileşim fotonlar yerine yüksek enerjili elektronlar tarafından olduğu için hedef yüzeyine enerji transferi PLD’den daha etkilidir ve yüksek bant aralıklı ve yüksek yansıtıcılığa sahip malzemelerin kaplanmasına olanak sağlamaktadır. Çoğu katı için bu erim birkaç mikrometre mertebesindedir. 10 eV optik bant aralığına sahip olan SiO₂, 248 nm Kr–F excimer lazer radyasyonuna karşı geçirgendir ancak PED yönteminde yüksek güçlü elektronlar SiO₂ film üretimini sağlayabilmektedirler. PED yönteminin tüm bu özelliklerinin yanı sıra ölçeklendirilebilir olduğu ve fabrika üretimleri için daha verimli olduğu bilinmektedir (Nistor M., 2008), (<http://www.neocera.com/What%20is%20PED.htm>).

2.6 Optik Ölçümler

2.6.1 Yansıtma ve Geçirgenlik

Bir elektromanyetik dalganın şiddeti genliğinin karesi ile orantılıdır ve ışığın ilerleme doğrultusu elektrik ve manyetik alan bileşenlerine diktir. Elektrik alan vektörünün gerçek kısmı $\vec{E}_A e^{i(k \cdot r - \omega t)}$ olan bir elektromanyetik dalga Şekil 2.8’de gösterildiği gibi n_i ve n_j kırma indislerine sahip iki dielektrik ortamın sınırına düştüğünde, genliği \vec{E}_A geliş düzlemine paralel olarak polarize olmuş E_A^{\parallel} ve ona dik olarak polarize olmuş E_A^{\perp} bileşenlerine ayrılarak incelenebilir. Şekil 2.8’den $\vec{E}_R e^{i(\vec{k}_R \cdot \vec{r} - \omega t)}$ nin gerçek kısmı ile verilen elektrik alan vektörüne sahip yansıyan bir dalga ve $\vec{E}_T e^{i(\vec{k}_T \cdot \vec{r} - \omega t)}$ nin gerçek kısmı ile verilen elektrik alan vektörüne sahip geçen bir dalga görülmektedir (Şekil 2.8’de, ϕ_1 ve ϕ_2 sırasıyla geliş ve kırılma açısı olarak verilmektedir). Bu iki dalganın genlikleri de geliş düzlemine paralel olan ($E_R^{\parallel}, E_T^{\parallel}$) ve

geliş düzlemine dik olan (E_R^\perp, E_T^\perp) bileşenlere ayrılarak incelenebilir. Manyetik alan vektörlerinin paralel ve dik bileşenleri ise $\vec{H} = \sqrt{\epsilon}(\hat{s} \times \vec{E}) = n(\hat{s} \times \vec{E})$ bağıntısı kullanılarak bulunabilmektedir.



Şekil 2.8 Farklı Kırma İndislerine Sahip Olan İki Ortam Arasındaki Yüzeğe Düşen, Yansıyan ve Geçen Elektromanyetik Dalgalar

Eğer bir koordinat sistemi geliş düzlemi xz düzleminde ve iki ortamın ara yüzeyi yz düzleminde olacak şekilde belirlenir ise, x ve y doğrultularındaki elektrik ve manyetik alan vektörlerinin tüm bileşenler; gelen, yansıyan ve geçen dalgaların paralel ve dik bileşenlerinin toplanması ile bulunabilmektedir (Heavens, O., 1991).

Ara yüzeyde herhangi bir yüzey yükü yok ise Maxwell denklemleri elektrik ve manyetik alan vektörlerinin tüm bileşenlerinin sürekli olmasını gerektirmektedir. Gelen dalga cinsinden, geçen ve yansıyan dalgalarının genlikleri çözüldüğünde sırasıyla denklem 2.1 ve 2.2'de verilen Fresnel yansıtma ve geçirgenlik katsayıları bulunmaktadır (Ek 2), (Born M. F. ve Wolf E., 1999).

$$r_{ij} = \left(\frac{n_i - n_j}{n_i + n_j} \right) \quad (2.1)$$

$$t_{ij} = \left(\frac{2n_i}{n_i + n_j} \right) \quad (2.2)$$

Fresnel geçirgenlik katsayısı, geçen dalganın genliğinin gelen dalganın genliğine oranını, Fresnel yansıtma katsayısı da yansıyan dalganın genliğinin gelen dalganın genliğine oranını vermektedir. Deneysel olarak ilgilendiğimiz ise geçen ve yansıyan dalgaların gelen dalgaya

oranlarının şiddetleridir. Bu nedenle, Eşitlik (2.3) ve (2.4)'de sırasıyla, “ T ” geçirgenlik ve “ R ” yansıtma ifadeleri verilmiştir.

$$R_{ij} = |r_{ij}|^2 = \frac{(n_i - n_j)^2}{(n_i + n_j)^2} \quad (2.3)$$

$$T_{ij} = \frac{n_j}{n_i} |t_{ij}|^2 = \frac{n_j}{n_i} \frac{4n_i^2}{(n_i + n_j)^2} \quad (2.4)$$

Ortama gelen ve ortamdaki yansıyan ışığın aynı ortamda olması nedeni ile R ifadesinde açı bağımlılığı bulunmamaktadır. Aynı nedenden dolayı ışığın hızı da değişmemektedir ve R ifadesi kırma indisinden de bağımsız olmaktadır. T ifadesinde ise hem açı hem de kırma indisi bağımlılığı bulunmaktadır çünkü ışık ortam değiştirirken hızı değişmektedir. Ayrıca ortama geliş açısı ile ortamdaki çıkış açısı da aynı değildir. Bu neden ile denklem 2.4'teki T_{ij} ifadesi, t_{ij}^2 şeklinde yazılamamaktadır.

Ek 2'de verildiği gibi geçirgenlik ve yansıtma ifadeleri dik (s durumu) ve paralel (p durumu) olmak üzere her iki tür polarizasyon için geçerlidir.

$$\frac{E_R^{\parallel}}{E_A^{\parallel}} = \left(\frac{n_1 \cos \varphi_2 - n_2 \cos \varphi_1}{n_1 \cos \varphi_2 + n_2 \cos \varphi_1} \right) \equiv r_{\parallel} \quad (2.5)$$

2.5 eşitliği ile verilen r_{\parallel} ifadesi,

$$r_{\parallel} = \tan(\varphi_1 - \varphi_2) / \tan(\varphi_1 + \varphi_2) \quad (2.6)$$

şeklinde de yazılabilmektedir. $\varphi_1 + \varphi_2 = \pi/2$ olduğu durumda, $\tan(\varphi_1 + \varphi_2) = \infty$ olacağından, r_{\parallel} “sıfır” olacaktır. Bir başka deyişle iki ortam da soğurucu olmadığı durumda, Snell yasası gereği, $\varphi_1 = \tan^{-1}(n_j/n_i)$ eşitliği sağlanacaktır. Paralel durumda polarize olmuş yansıyan dalganın olmadığı bu özel geliş açısı “Brewster açısı” olarak adlandırılmaktadır. Eğer yansıtıcı yüzey soğurucu ise, paralel olarak polarize olmuş gelen ışığın yansıtması, temel geliş açısı olarak adlandırılan geliş açısının sadece küçük bir kısmında bir minimuma ulaşacaktır. Bununla ilgili olarak temel geliş açısı ve Brewster açısı soğurmanın sıfır olduğu durumda birbirine eşit olacaktır. Tüm bu ifadeler ışık iki ortamın sınırına düştüğünde geçerlidir. Pratikte ise, hava–film–taşıyıcı gibi bir sistemde daha farklı durumlar ortaya çıkmaktadır. Bir düzlem dalganın çoklu yansıtma, geçirgenlik ifadeleri Ek 3'de verilmiştir.

2.6.2 Kırma İndisi ve Sönüm Katsayısı

Optik veya dielektrik bir ortamın kırma indisi n , ışığın vakumdaki hızına, ortamdaki hızının oranı olarak bilinmektedir.

$$n = \frac{c}{v} \quad (2.7)$$

“ ϵ_r ” statik dielektrik sabiti ve “ μ_r ” relatif permeabilite olmak üzere Maxwell denklemlerini kullanarak kırma indisi,

$$n = \sqrt{\epsilon_r \mu_r} \quad (2.8)$$

olarak elde edilebilmektedir. “ μ_r ” manyetik olmayan malzemeler için “1” olarak verilmektedir. Böylece malzemenin dielektrik özellikleri ile optik özellikleri arasında kullanışlı bir bağlantı kuran Eşitlik 2.9 elde edilmektedir.

$$n = \sqrt{\epsilon_r} \quad (2.9)$$

ϵ_r ve n ışığın dalga boyuna bağlıdır ve bu bağımlılık dispersiyon (dağınım) olarak bilinmektedir. Dispersiyona ek olarak, elektromanyetik dalga kayıplı bir ortam içersinden geçerken sönüme uğramaktadır bu da enerji kaybetmesi anlamına gelmektedir. Elektromanyetik dalga enerjisini; fononların oluşumu, fotonların oluşumu, serbest taşıyıcı soğurulması ve saçılma gibi mekanizmalar ile kaybetmektedir. Bu tarz malzemelerde kırma indisi ışığın dalgaboyunun karmaşık bir fonksiyonu haline gelmektedir. “Karmaşık kırma indisi” genellikle “ N ” ile gösterilmektedir. Sönüm katsayısı “ κ ”, karmaşık relatif permitivite “ $\epsilon_r = \epsilon_r' - j\epsilon_r''$ ” ile ϵ_r' ve ϵ_r'' sırasıyla “ ϵ_r ”nin gerçek ve sanal kısımları olmak üzere, birbirlerine Eşitlik 2.10 ifadesi ile bağlantılıdır. Bu bağıntılardan, aşağıdaki ifadeler bulunmaktadır.

$$N = n - j\kappa = \sqrt{\epsilon_r} = \sqrt{\epsilon_r' - j\epsilon_r''} \quad (2.10)$$

$$n^2 - \kappa^2 = \epsilon_r' \quad (2.11)$$

$$2n\kappa = \epsilon_r'' \quad (2.12)$$

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{(\epsilon_r'^2 + \epsilon_r''^2)} + \epsilon_r' \right]^{1/2} \quad (2.13)$$

$$\kappa = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{(\varepsilon_r'{}^2 + \varepsilon_r''{}^2)} - \varepsilon_r' \right]^{1/2} \quad (2.14)$$

n ve κ , bir malzemenin yüzeyinden polarizasyon ve geliş açısının fonksiyonu olarak yansıma ölçülerek belirlenebilmektedir. Malzemelerin optik özellikleri ise genellikle “ n ve κ ” veya “ ε_r' ve ε_r'' ”nin frekans bağımlılığı ile verilmektedir (Born M. F. ve Wolf E., 1999), (Singh J., 2006).

2.6.1 Optik Soğurma Katsayısı ve Yasak Bant Aralığının Belirlenmesi

Soğurma, ışığın ilerlediği ortamı oluşturan atomların geçiş frekansları ile ışığın frekansı rezonant olduğu durumda ortaya çıkmaktadır. Soğurma genellikle değerlik bandından iletim bandına bir elektronun geçmesine, banttan banda elektron geçişlerine veya eksiton geçişlerine karşılık gelmektedir ve ışık demeti bu süreç boyunca zayıflatılmış olmaktadır. Ortamın geçirgenliği soğurma ile doğrudan ilişkilidir çünkü soğurulmayan ışık ortamı geçecektir. Optik bir ortam tarafından bir ışığın soğurulması, ortamın soğurma katsayısı “ α ” ile ölçülmektedir. Optik soğurma katsayısı ile söndürme katsayısı arasındaki ilişki Eşitlik 2.15 ile verilmektedir. Bu ifade söndürme katsayısının doğrudan soğurma katsayısı ile orantılı olduğunu göstermektedir (Ek 4) (Fox M., 2001).

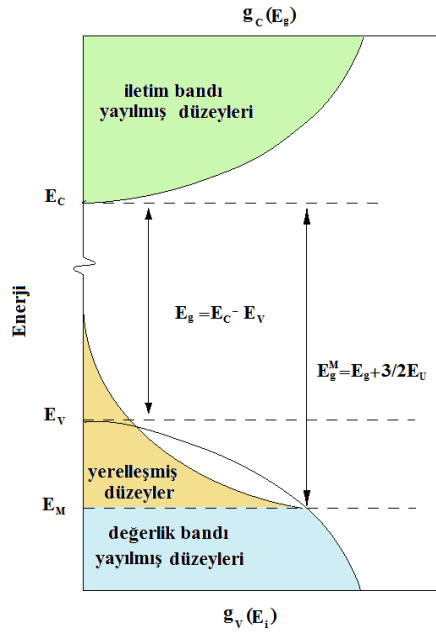
$$\alpha = \frac{2\kappa\omega}{c} = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad (2.15)$$

Amorf katılarda uzun erimli düzen olmadığı halde, soğurma spektrumunda bir optik bant aralığının varlığını gösteren, bir soğurma kenarı bulunmaktadır. Kusursuz bir yarıiletkende değerlik ve iletim bantları arasında iyi sınırlanmış belirgin bir enerji aralığı bulunurken amorf yarıiletkende değerlik ve iletim bantlarındaki elektronik düzeylerin dağılımı bant kenarlarının keskin sınırları olmasını engellemektedir. Soğurma kenarlarının kristal katılarınkine göre daha geniş olduğu amorf katılarda bant aralığı içersine doğru sokulan elektronik düzeylere kuyruk düzeyler gözüyle bakılmaktadır. Kuyruk düzeylere ek olarak bant aralığı içerisinde derinlerde, amorf yarıiletkenlerde kusurlarla birlikte artan yerleşmiş düzeyler bulunmaktadır.

Kristallerde $E(k)$ enerjisi Brillouin bölgesinde farklı yönlerde k 'nın fonksiyonu olarak belirlenmektedir. Fakat amorf fazda uzun erimde periyodiklik olmadığı için ve dalga sayısı k , ters örgünün yokluğunda tanımlanmamış durumda bulunacağı için elektron düzeylerinin belirlenmesinde kullanılamamaktadır. Amorf katılar makroskobik düzeyde yapısal olarak izotropik olduğundan, k 'dan bağımsız bir izotropik büyüklüğün elektronik yapıyı

tanımlamakta kullanılması gerekmektedir. Bu yüzden $g(E)$ “durum yoğunluğu” olarak bilinen skaler bir fonksiyon, amorf fazda elektronik düzeylerinin tanımlanması için kullanılmaktadır.

$g(E)$, ortalama enerji düzeyi etrafında (yakınında) birim enerji aralığında birim hacimde bulunan elektron durumlarının sayısını vermektedir. Bununla beraber yayılmış düzeyleri tanımlayan $g(E)$, yerleşmiş elektron düzeylerine neden olan topolojik düzensizlikten dolayı yeterli değildir. Bu nedenle düzeylerin yayılmış ya da yerleşmiş olarak etiketlenmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Genelde bağ uzunlukları ve açılardaki dalgalanmalar değerlik (iletim) bandının en üstündeki (altındaki) durumların enerji düzeylerini yükseltirken (azaltırken) bant aralığında yerleşmiş kuyruk düzeylerinin oluşumuna neden olmaktadır. Bununla beraber değerlik bandında kuyruk düzeylerinin oluşması deneysel çalışmalar sonucunda iletim bandında kuyruk düzeylerinin oluşmasından daha geniş bulunmuştur. Böylece değerlik bandındaki kuyruk düzeylerinin sayısı iletim bandından daha fazla olduğu için iletim bandındaki kuyruk düzeyler Şekil 2.9’daki gibi ihmal edilebilmektedir (Cody G.D., 1984).



Şekil 2.9 Amorf Yarıiletkenlerde Durum Yoğunluğunun Şematik Gösterimi

Amorf katılarda kuyruk düzeylerinin var oluşu banttan banda optik soğurma için büyük etkiye sahiptir. Kristal yarıiletkenlerde ise optik geçişlerde elektronun enerjisi ve kristal momentumu korunmak zorundadır. Kristallerin tersine, amorf bir katıda fotonların soğurulması, yasak bant aralığında kuyruk düzeylerinin varlığından dolayı foton enerjisi optik bant aralığının altında “ $\hbar\omega \leq E_0$ ” ise gerçekleşmektedir, çünkü amorf yarıiletkenlerde sadece enerji korunmak

zorundadır ve bunun bir sonucu olarak “ $\hbar\omega \geq E_0$ ” enerjili fotonlar tarafından optik geçişler gerçekleşebilmektedir (Singh J., 2006).

Hem iletim ve hem de değerlik bandındaki durum yoğunlukları ile karşılık gelen soğurma katsayısı hesaplanabilmektedir. Amorf yarıiletkenlerde soğurma katsayısını hesaplayabilmek için iki yaklaşım bulunmaktadır. Bunlardan ilki, momentum geçiş matrisi elemanının soğurulan fotonun enerjisinden bağımsız olduğunu varsayan “Tauc Yöntemi”dir. İkincisi ise diğerinin tersine dipol yaklaşımını kullanarak, dipol geçiş matris elemanının foton enerjisinden bağımsız olduğunu varsayan “Cody Yöntemi”dir.

Cody yöntemi ile $(\alpha/\hbar\omega)^{1/2} \propto (\hbar\omega - E_{g,Cody})$ bağıntısı elde edilmektedir. Ancak genelde yasak bant enerjisini bulmak için grafiksel yöntem olarak Tauc Yasası kullanılmaktadır. Tauc Yöntemi ile amorf yarıiletkenlerde soğurma katsayısı için bulunan ifade ise Eşitlik (2.16)’da verilmektedir.

$$(\hbar\omega\alpha)^2 \propto (\hbar\omega - E_{g,Tauc}) \quad (2.16)$$

Tauc Yasasına göre kuvvetli soğurma bölgesinde ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde) yasak bant enerjisi ile soğurma katsayısı arasında Eşitlik 2.17 ile verilen bir ilişki bulunmaktadır.

$$\alpha E = B_{\alpha}^{Tauc} (E - E_{g,Tauc})^{\Omega} \quad (2.17)$$

Burada, $E = hc/\lambda$ foton enerjisi, “ E_g ” yasak bant aralığı, “ B_{α}^{Tauc} ” ise soğurma olasılığı ile ilgili bir sabit, “ Ω ” soğurmanın türünü belli eden ve soğurmanın “parmak izi” olarak bilinen bir sabittir. Ω ’nin aldığı değerlere göre soğurmanın türü Çizelge 2.4’de verilmektedir.

Çizelge 2.4 Tauc Yasasında Soğurmanın Türüne Göre Ω ’nin Aldığı Değerler

Ω	1/2	Doğrudan İzinli Geçiş
	2	Dolaylı İzinli Geçiş
	3/2	Doğrudan Yasak Geçiş
	3	Dolaylı Yasak Geçiş

Tauc Yönteminde ile yasak bant aralığını bulmak için “ $\alpha E = B_{\alpha}^{Tauc} (E - E_{g,Tauc})^{\Omega}$ ” ifadesinin her iki tarafının “ $(1/\Omega)$ ” kuvveti alınmaktadır. “ $(\alpha E)^{1/\Omega}$ ” değerleri dikey eksene, “ E ” değerleri yatay eksene yerleştirilerek bir grafik çizilmektedir. Bu grafiğin iki tane doğrusal

parçası bulunmaktadır. Bunlardan biri yatay eksene paralel olup eğimi sıfırdır ve düşük enerji (büyük dalgaboyu) değerlerindedir. Büyük dalga boyu değerleri için soğurma sıfırdır. Dolayısı ile bu kısımdan yasak bant ilgili bir bilgi elde edilememektedir. Diğer kısmın eğimi sıfırdan farklıdır. Bu kısmın yüksek enerji (küçük dalgaboyu) bölgesidir ve bu bölgede soğurma çok kuvvetlidir. Bu nedenle Tauc Yasası kullanılabilir. Bu kısma bir teğet çizilerek yatay eksene doğru uzatılmaktadır. Bu teğetin " $\alpha = 0$ " doğrusunu kestiği nokta bulunmaktadır. Buradan okunan enerji değeri aynı zamanda yasak bant aralığı enerjisidir, çünkü " $\alpha = 0$ " için $E = E_g$ olmaktadır (bu nokta optik soğurma için değerlik bandı yayılmış düzeyleri ile iletim bandı yayılmış düzeyleri arasındaki eşik enerji değerini vermektedir).

Düşük enerji düzeylerinde doğrusallıktan herhangi bir sapma, bu enerji aralığı için diğer tip geçişlerin baskın olduğuna işaret etmektedir. Yarıiletkenlerde ışığın soğurulması ile gerçekleşen bu geçişler; bantdan banda direkt geçişler, indirekt geçişler, kusurdan banda geçişler, kusurdan kusura geçişler, eksitonik geçişler, bant içi geçişler ve fonon geçişleri olarak sınıflandırılabilir (Ek 4), (Simmons J. H, 2000).

2.7 Elektrokromizm

Elektrokromizm uygulanan küçük bir gerilim ile malzemenin optik özelliklerinin değiştirilebilmesidir. Elektrokromik malzemelerin geçirgenliklerinin kontrollü ve tersinir bir şekilde değiştirilebilmesi ve elektrokromik malzemelerin kromojenik malzemeler içerisinde özel olmasını sağlamıştır. Temel olarak elektrokromik özellik gösteren malzemeler; metal oksit filmler, moleküler boyalar ve organik polimerler olarak sınıflandırılmaktadır.

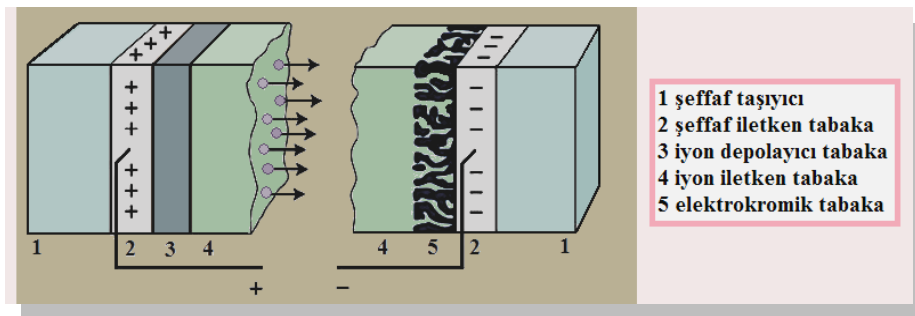
Bazı metallerin oksitlerine bir elektrik alan yardımı ile Li^+ , H^+ veya 1A grubu alkali metallerinin iyonları katkılı olduğunda bu malzemelerin tersinir bir renklenme gösterdikleri bilinmektedir. Pratikte Li^+ veya H^+ kullanılmasının nedeni iyon yarıçaplarının küçük olması ve elektronegatifliklerinin yüksek olmasıdır. Elektrokromik özellik gösteren metal oksitler arasında en çok ilgi çeken WO_3 basitçe "boş perovskite" olarak bilinmektedir. Kübik yapısının içerisindeki boş yerler oldukça geniş olduğu için renklenme reaksiyonunu gerçekleştirecek iyonlar için birçok giriş bölgesine sahiptir. Katodik elektrokromik özellik gösteren tungsten oksit iyon aldığı anda şeffaf renkten mavi renge dönmektedir. Katodik elektrokromik malzemeler indirgenmiş düzeylerinde, anodik elektrokromik malzemeler ise yükseltgenmiş düzeylerinde renklenmektedir. Elektrokromik filmin rengi ise malzemenin cinsine, kristal yapısına, kullanılan iyon göre değişmektedir. Eğer elektrokromik bir

malzeme ikiden fazla redoks düzeyine kimyasal olarak ulaşabiliyor ise farklı renkler sergileyebilmektedir. Bu malzemeler “polielektrokromik” malzemeler olarak adlandırılmaktadır. Genellikle çoğu malzeme tek bir redoks düzeyine sahiptir ve bu malzemelerin rengi uygulanan gerilim ile farklı bir renge dönüştürülemez. Bununla beraber uygulanan gerilimin şiddetinin değiştirilmesi ile malzeme daha koyu ya da daha açık renklere sahip olabilmektedir.

Elektrokromik malzemeyi renklendirmek için gerekli gerilim 2 volt kadar düşük olduğu için özellikle yaz aylarında klimalar için harcanan enerjinin elektrokromik pencereler kullanılarak yarı yarıya düşürüldüğü rapor edilmiştir. Elektrokromik malzemelerin, kasklar, güneş gözlükleri, reklam panoları, araba cam-aynaları, hesap makineleri, uçak camları gibi birçok yerde uygulama alanına sahip olmasına rağmen üretim maliyetinden dolayı kullanımı sınırlı durumda bulunmaktadır. 1990 yılından bu yana birçok firmanın ticari olarak elektrokromik cam üretimine başlamış olduğu bilinmektedir (Granqvist C. G., 1995).

2.7.1 Elektrokromik Cihazın Genel Özellikleri

En basit şekilde bir ECD Şekil 2.10’da gösterildiği gibi yedi tabakadan oluşmaktadır (Granqvist C. G., 1995). Bununla beraber cihazı nem, sıcaklık gibi dış ortam koşullarına karşı koruyabilmesi için ek tabakalar kullanılmaktadır. Elektrokromik cihaz oluşturulurken şeffaf taşıyıcı üzerine, şeffaf iletken tabaka ve iyon depolayıcı tabaka kaplanmaktadır. Benzer şekilde diğer taraftan şeffaf taşıyıcı üzerine şeffaf iletken tabaka ve elektrokromik tabaka kaplanmaktadır. Bu iki yapı iyon iletken bir malzeme kullanılarak birleştirilmektedir.



Şekil 2.10 Elektrokromik Cihaza Elektrik Alan Uygulandığında İyonların Hareketi

Şeffaf taşıyıcı, elektrokromik cihaza sağlamlık kazandırmalı fakat cihazın geçirgenliğini etkilememelidir. Bu tabaka genellikle cam veya cihazın esnek olması istendiğinde şeffaf plastik malzemeden oluşmaktadır.

Şeffaf iletken tabaka, TCO, renk değişimine neden olacak olan gerilimin uygulandığı tabaka olduğu için direncinin az olması istenmektedir. Genellikle şeffaf iletken tabaka olarak cam üzerine ITO, FTO, ATO, Cd_2SnO_4 , $ZnSnO_3$ ve Zn_2SO_4 kullanılmaktadır. $ZnSnO_3$ ve Zn_2SO_4 'in optik geçirgenlikleri maksimum olsa da elektriksel iletkenlikleri diğerlerinden daha düşük olduğu için çok tercih edilmemektedir. FTO daha düşük maliyetli ve daha geniş alanlı kaplamalarda mevcut olsa da optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı en çok ITO tercih edilmektedir (Granqvist C. G., 2003).

Elektrokromik tabaka, iyon giriş bölgelerinin artabilmesi için düzensiz ve gözenekli bir yapı olarak seçilmektedir. Yapılan deneysel çalışmalarda amorf yapıların daha yüksek iyon depolama kapasitelerine sahip oldukları bu nedenle renklenme etkinliklerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bununla beraber kristal durumda renklenen malzemelerde bulunmaktadır. Örneğin, özel bir elektrokromik malzeme olan niobyum pentoksit amorf halde iken kahverengi renklenme gösterirken kristal halde mavi renklenme göstermektedir. Yani, filmin kristal yapısı da renklenmeyi etkiler. Ayrıca bazı elektrokromik malzemelere içerilerine sokulan iyon göre farklı renklenme göstermektedirler. Örneğin, titanyum oksite hidrojen iyonu katkılılandığında mavi, lityum iyonu katkılılandığında gri renklenme gösterdiği bilinmektedir. Elektrokromik malzemeler katodik ve anodik elektrokromik özellik gösteren malzemeler olarak sınıflandırılmaktadır. Anodik elektrokromik özellik gösteren malzemeler iyon çıkışları sırasında, katodik elektrokromik özellik gösteren malzemeler ise iyon girişleri sırasında renklenmekte göstermektedirler. Çizelge 2.5'de katodik ve anodik renklenme gösteren bazı malzemeler verilmektedir.

İyon depolayıcı tabaka, IS, iyonların depolandığı tabakadır. Bu tabaka sayaç elektrot (CE) olarak da adlandırılmaktadır. CE, elektrokromik tabakanın renklenmesi istendiğinde depoladığı iyonları elektrokromik tabakaya iletebilmesi için elektrokromik tabaka ile benzer iyon depolama kapasitesine sahip ve kararlı olmalıdır. CE, indirgenmiş ve yükseltgenmiş düzeylerinde geçirgenliğini koruyor ise pasif sayaç elektrot (PCE) olarak adlandırılmaktadır. Diğer yandan bu tabaka aynı zamanda diğer elektrokromik tabakadan farklı tür elektrokromik (katodik veya anodik) özellik gösteren bir tabaka olarak seçilebilmektedir. Bu durumda tabakalardan birinin iyon alırken diğerinin ise iyon verirken renklenmesi sağlanarak, renklenme şiddeti artırılabilir.

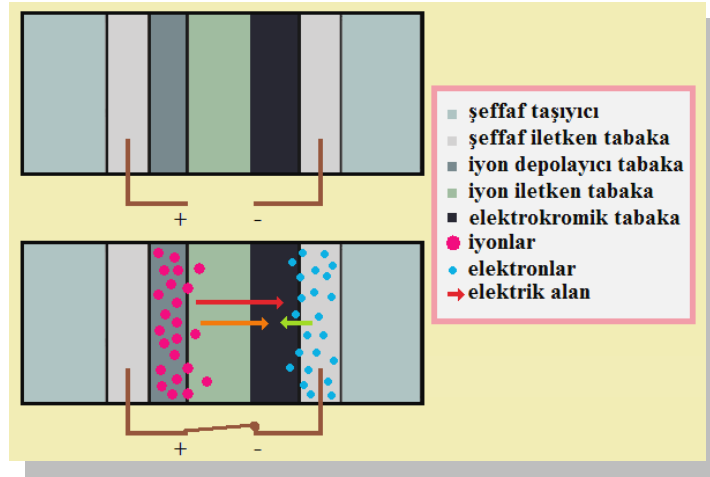
Çizelge 2.5 Katodik ve Anodik Renklenme Gösteren Bazı Malzemeler

Renklenme	Metal Oksit	Şeffaf Durum	Renkli Durum
Katodik	WO ₃	Şeffaf	Mavi
	MoO ₃	Sarı	Mor–Mavi
	WO ₃ /MoO ₃	Şeffaf	Mavi
	WO ₂	Şarap kırmızısı	Mavi
	Nb ₂ O ₃	Şeffaf	Kahverengi
	TiO ₂	Şeffaf	Mavi
	CeO ₂	Soluk sarı	Çok açık mavi
Anodik	Ir(OH) ₃	Şeffaf	Mavi–Siyah
	RhO ₂	Soluk sarı	Koyu yeşil
	Ni(OH) ₂	Açık yeşil	Kahverengi– Bronz
	CoO ₂	Kırmızı–Mor	Gri–Siyah
	Cu(OH) ₂	Şeffaf	Koyu kahverengi

İyon iletken tabaka, iyonların kolay ve rahatça hareket edebilecekleri özelliklere sahip olmalıdır. Cihazın renklenme ve şeffaflaşma hızı iyonların elektrokromik tabakaya ne hızla girip çıktıklarına bağlıdır. Bu tabaka film halinde olabilirken deneysel çalışmalarda sıvı elektrolitler kullanılmaktadır. Genellikle iyon iletken tabaka olarak organik polimer elektrolitler, organik polielektrolitler ve inorganik elektrolitler kullanılmaktadır. Uygulamalarda en çok CPE, gliserin, PEO gibi organik polimer elektrolitler, PVSA, PVA, PMMA, PSSA gibi organik polielektrolitler, β -Alumina, Cr₂O₃, HUP, nasicon (sodyum silikon iletken), Ta₂O₅ gibi inorganik elektrolitler kullanılmaktadır. Deneysel çalışmalar genellikle sıvı elektrolitler içerisinde gerçekleştirilse de pratikte bu tabaka cihazın sağlamlığı ve ömrü açısından katı bir tabaka olarak seçilmektedir (Monk P. M. S., 1995).

Şekil 2.11’de görüldüğü gibi şeffaf iletken tabakalara gerilim uygulandığında bu tabakalar arasında düzgün bir elektrik alan oluşacak ve iyonlar elektrokromik tabakaların (pratikte iyon depolayıcı tabaka da elektrokromik tabaka olarak seçilmektedir) içine veya dışarısına doğru hareket edecektir. Elektronların yük dengeleyici hareketi elektrokromik malzeme içerisinde elektron yoğunluğunda bir değişime neden olacak ve bu da malzemenin optik özelliklerini

etkileyecektir. Elektrokromik malzemelerin renklenmesi ile ilgili tam olarak geçerli bir teori bulunmamaktadır bununla birlikte en çok kabul edilen model “küçük polaron” modeli olmak üzere bir kaç model bulunmaktadır (Ek 7) (Granqvist C. G., 1995).



Şekil 2.11 Elektrokromik Cihaza Gerilim Uygulandığında Cihazın Yapısındaki İyon ve Elektronların Hareketleri

Elektrokromik filmin optik modülasyonun yavaş olmaması için iyon ve elektron iletkenliği yüksek olmalıdır. Terminolojik olarak iyon girişleri “interkalasyon” ve iyon çıkışları ise “deinterkalasyon” olarak tanımlanmaktadır. Elektrokromik malzemelerde iyon difüzyonunu sınırlandıran birçok mekanizma bulunmaktadır. Bunlardan biri elektrolit ile elektrokromik tabaka ara yüzeyinde yük enjeksiyonunu engelleyecek bir bariyer oluşmasıdır. Bir diğeri ise iyonların tersinmez olarak tuzaklanmasıdır bu durumda her gerilim uygulandığında olaya katılan iyon sayısı azalacaktır.

2.7.2 Elektrokromik Ölçümler

Elektrokromik cihaza gerilim uygulayıp cihazı renklendirmek ve ardından da ters yönde gerilim uygulayarak cihazı tekrar şeffaf hale geçirmek “çevrim” olarak adlandırılmaktadır. Elektrokromik cihazın binlerce çevrimden sonra bile veriminin değişmemesi beklenmektedir çünkü bu filmlerin kararlılığını, sağlamlılığını ve iyi bir elektrokromik malzeme olduğunu göstermektedir. Bu yüzden elektrokromik filmlere giren yük miktarının hesaplanması önemlidir. Elektrokromik cihazın etkinliğinin test edildiği deneylerde uygulanan gerilime bağlı olarak elektroda sokulan iyon veya elektron sayısı o elektrot üzerinde meydana gelen reaksiyon sayısını, böylece renklenme şiddeti belirlemektedir.

Kütle Transferi: Elektrotun yüzeyinde elektron transferi olmadan önce çözültideki maddenin elektrotun yakınına gelmesi veya elektro aktif malzemenin elektrotta doğru olan akısı “kütle transferi” olarak tanımlanmaktadır ve Nerst Planck eşitliği ile verilmektedir.

$$j = \mu c \frac{\partial E}{\partial x} + cv - D_i \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.18)$$

Bu ifadedeki “ j ”, elektro aktif malzemenin akısı, “ μ ” iyonik mobilite, “ c ” malzemenin konsantrasyonu, “ E ” elektrik alan şiddeti, “ v ” çözültinin vektörel hızı ve “ D_i ” difüzyon katsayısı olarak bilinmektedir.

İlk terim, iyonların elektrik alan nedeni ile sürüklenmesini (göçünü) ifade etmektedir. Elektrik alana bağlı olarak hareket eden zıt yüklü iyonlar çarpışarak hızlanıp, yavaşlamaktadır ve “ $v = \mu E$ ” ile verilen ortalama bir sürüklenme hızına sahip olmaktadır.

İkinci terim ise iletim terimi olarak bilinmektedir. Çözelti deney sırasında karıştırılıyor ise iletim akısı çözültinin hızının olduğu yöne dik doğrultuda birim alandan geçen kütle miktarı olarak tanımlanmaktadır. Fakat elektrokromik ölçümlerde çözelti karıştırılmamaktadır ve bu terimden katkı gelmemektedir.

Üçüncü terim ise difüzyon terimi olarak bilinmektedir ve difüzyon “Fick Yasaları” ile belirlenmektedir. Sırasıyla denklem 2.19 ve 2.20’de verilen “Birinci Fick Yasası” konsantrasyon değişiminden kaynaklanan akıyı; “İkinci Fick Yasası” ise konsantrasyonun zamanla nasıl değiştiğini tanımlamaktadır (Monk P. M. S., 1995).

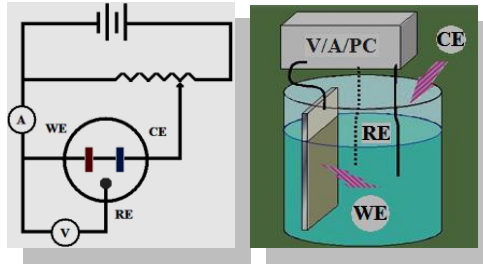
$$j = -D_i \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.19)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.20)$$

Üç Elektrot Yöntemi: Elektrokromik film basit bir kaplamadan çok bir cihaz gibi düşünülebilir. Elektrokromik film, uygun bir elektrolit ve yük dengeleyici CE bir ECD gibi düşünülebilir. Pratikte cihaz oluşturulmadan önce elektrokromik tabakanın etkinliğini test etmek için “üç elektrot yöntemi” kullanılmaktadır. Bu elektrokimyasal deneylerde bir elektrotta oluşan süreçler bu elektrotta bir potansiyel uygulandığında akımdaki değişim ile izlenmektedir ve akım elektrotta uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak kaydedilmektedir. Uygulanan potansiyel, “tarama hızı = $v = dV/dt$ ” sabit tutularak düzgün bir şekilde değiştirilmektedir. Elektrokimyasal değişimlerin olduğu elektrot, çalışan elektrot

(WE) olarak bilinmektedir. Bu elektrottaki potansiyel farkının bilinebilmesi için bir referans elektrot (RE) kullanılmaktadır. “v” tarama hızı RE’ a göre verilmektedir.

Dengedeki elektrokimyasal deneylerde (akımın geçmediği), WE ile RE arasındaki gerilim bir voltmetre ile ölçülerek potansiyel, elektroaktif türlerin değişen konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak kaydedilmektedir. Elektrokromik ölçümlerde ise deney hücresine uygulanan gerilim sonrasında numunenin uygulanan gerilime verdiği yanıt yani akım ölçülmektedir. Bu nedenle deney hücresine uygulanan gerilim çok hassas bir şekilde kontrol edilmelidir. Bunu sağlamak için üçüncü bir elektrot olan CE kullanılmaktadır. İki elektrot sistemi ile bunun yapılamamasının nedeni gerilim uygulandığında çözeltinin direncinden kaynaklanan gerilim düşmesi ve üzerinden akım geçen bir elektrotun gerilimini sabit tutmanın zor olmasıdır. Eğer yükseltgenme WE üzerinde olacak ise, indirgenme CE üzerinde olacaktır (ya da tersi) ve bu durumda bir akım akacaktır. Üç elektrot arasındaki bağlantılar Şekil 2.12’de görülmektedir (Monk P. M. S., 1995).

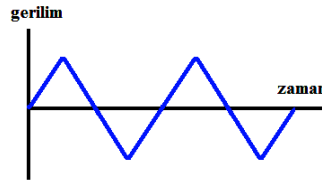


Şekil 2.12 Voltametrik Kullanım için Üç Elektrotlu Bir Sistemin Şematik Gösterimi

Şekil 2.12’de görüldüğü gibi elektrokimyasal deneylerde çalışan elektrot, zamana göre değişen bir gerilimin uygulandığı, ölçümü yapılacak olan malzemedir. Deney sırasında yükseltgenme ve indirgenme gibi tüm reaksiyonlar bu elektrot üzerinde meydana gelmektedir ve daha kolay polarize olmasını sağlamak için boyutları küçük tutulmaya çalışılmaktadır. Referans elektrotun üzerindeki gerilim deney boyunca sabit tutulmaktadır. Yardımcı elektrot ise genelde bir çubuk formunda olup uygulanan gerilimi güç kaynağından çözeltiliye aktarmaktadır. WE güç kaynağının negatif ucuna bağlanmış ise negatif, pozitif ucuna bağlanmış ise pozitif gerilim uygulanıyor demektir. Avrupa sisteminde, katodik akımlar negatif işaretli, anodik akımlar pozitif işaretli alınmaktadır (Granqvist C. G.,1995), (Pehlivan E., 2007).

2.7.2.1 Çevrimsel Voltametri

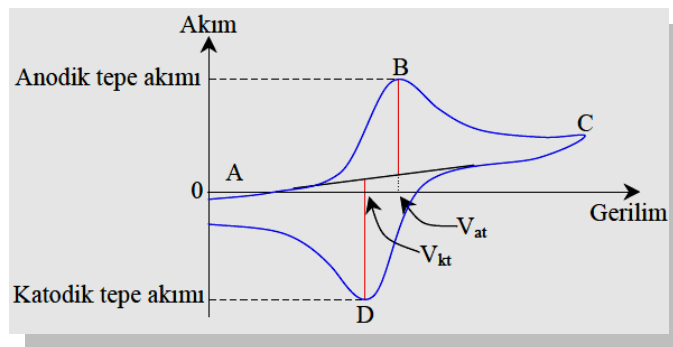
Çevrimsel voltametrde bir DC güç kaynağı ile ardı ardına gerilimin yönü değiştirilerek, WE ile CE arasında zamanla değişen bir gerilim uygulanmaktadır ve WE ile RE arasındaki akım kayıt edilmektedir. Çevrimsel voltametri deneylerinde ileri yönde tarama yapılırken, elektron transferi sonucunda oluşan ürünlerin geri tarama sırasında kullanılabilmesi için genellikle gerilimin değişimi Şekil 2.13'deki gibi alınmaktadır.



Şekil 2.13 Çevrimsel Voltametrde Uygulanan Gerilimin Zamanla Değişimi

Uygulanan gerilim sıfırdan büyük ise “ileri yönde tarama”, sıfırdan küçük ise “geri yönde tarama” yapılıyor demektir. Uygulanan gerilime bağlı olarak WE üzerinde indirgenme veya yükseltgenme reaksiyonları oluşacaktır. Redoks denklemlerinde, indirgenmiş yerine \check{R} , yükseltgenmiş yerine \check{O} kısaltılması kullanılmaktadır.

Çevrimsel voltametrde Şekil 2.13'teki gibi zamanla değişen bir gerilim uygulandığında numunenin başlangıçta indirgenmiş olduğu varsayılmaktadır, çünkü ilk yarı çevrim için pozitif bir başlangıç potansiyeli seçilmiştir ve anodik akım gözlenmiştir.



Şekil 2.14 Başlangıçta İndirgenmiş Olduğu Kabul Edilen Bir Numunenin CV Deneyi Sonucunda Elde Edilen Akım Gerilim Grafiği

Çevrimsel voltametri deneylerinde ilk önce uygulanan gerilim, elektrolizin olmadığı bir başlangıç potansiyelinde tutulmaktadır. Daha sonra gerilim ileri yönde belli bir hızla artırılarak, başlangıçta indirgenmiş olduğu kabul edilen bileşenin elektrot yüzeyinde yükseltgenmesi sağlanmaktadır. Gerilim belli bir değere geldiğinde tarama yönü ters

çevirilerek yükseltgenmiş bileşenin tekrar indirgenmesi sağlanmaktadır. Daha sonra ise gerilim başlangıç değerine ulaştığında deney sonlandırılmaktadır. Böyle bir deneyde elde edilecek olan akım–gerilim grafiği Şekil 2.14’te verilmiştir.

A noktası için; deneye başlamadan önce çözeltide sadece redoks çiftinin indirgenmiş halinin olduğunu bilinmektedir. Bu nedenle redoks potansiyeli olarak adlandırılan bir potansiyelden daha düşük gerilimlerde indirgenmiş bileşen yükseltgenememektedir. Uygulanan gerilim redoks gerilimine ulaştığında üstel olarak artan anodik bir akım oluşmaktadır. Böylece \check{R} , \check{O} ’ya dönüşürken \check{R} ’nin miktarı azalacak, \check{O} ’nun miktarı artacak ve her ikisinin de konsantrasyonu değişmiş olacaktır. Bu durumda yüksek konsantrasyondan alçak konsantrasyona doğru olur bir difüzyon olacak ve konsantrasyon değişimini azaltmaya çalışacaktır.

B noktası; anodik akımın maksimum olduğu yerdir ve “anodik tepe” olarak adlandırılmaktadır. Bu noktada redoks gerilimi elektrot yüzeyine ulaşan herhangi bir \check{R} ’yi anında \check{O} ’ya dönüştürebilecek kadar pozitifdir. Dolayısıyla artık akım, elektrot yüzeyine doğru olan kütle transferinin değişim hızına bağlı olmaktadır. B ve C noktaları arasında ise artık akım “ $t^{-1/2}$ ” ile orantılı olmaktadır.

C noktasından sonra, gerilim ters yönde tarama yapıldığı için azalmaya başlamaktadır ve redoks gerilimine yaklaşıncaya kadar akım azalmaya devam etmektedir.

D noktası; \check{O} ’dan \check{R} ’ye net bir indirgenme olduğu noktadır ve bunun sonucunda “katodik tepe” olarak adlandırılan bir şekil ile katodik akım kendini belli etmektedir.

Çevrimsel voltametri de Fick Yasaları geçerlidir ve tepe akımı (i_p) Eşitlik 2.21 ve 2.22’de “Randles–Sevcik” Denklemi ile verilmektedir. Bu ifadede; “ n ” elektronun mol sayısı, “ A ” elektrotun alanı, “ c_i ” yükseltgenmiş malzemenin konsantrasyonu, “ D_i ” difüzyon katsayısı, “ R ” gaz sabiti, “ F ” Faraday sabiti, “ T ” sıcaklık ve “ v ” tarama hızıdır (Gosser D. K., 1994).

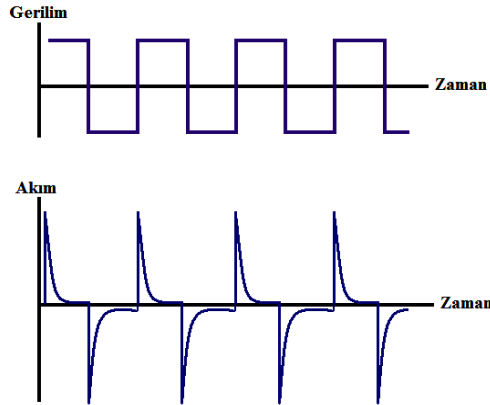
$$i_p = 0.4463AnF \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} D_i^{1/2} v^{1/2} c_i \quad (2.21)$$

$$i_p = 2.69 \cdot 10^5 n^{3/2} A c_i \sqrt{D_i v} \quad (2.22)$$

2.7.2.2 Akım–Zaman Ölçümleri

Elektrokromik cihazın ne kadar hızlı renklenip, ne kadar hızlı şeffaflaştığını görmek ve cihazın ne kadar kararlı olduğunu ölçmek için akım–zaman (CA) ölçümleri yapılmaktadır.

Bu ölçümlerde en basit dalga formu olan kare dalga potansiyeli kullanılarak, başlangıçta gerilim, herhangi bir indirgenme veya yükseltgenme reaksiyonunun olmadığı, Faraday akımının geçmediği bir değerde tutulmaktadır. Daha sonra gerilim aniden reaksiyonun olacağı bir değere yükseltilerek yani WE'dan bir akım geçmesi sağlanarak, sistemin bu gerilimde belirli bir süre beklemesi sağlanmaktadır. Akım zaman ölçümlerinde elde edilen grafik Şekil 2.15'te verilmiştir.



Şekil 2.15 CA Deneğinde Uygulanan Gerilim ve Ölçülen Akımın Zamana Göre Değişimi

Akım, elektrotun yüzeyinde meydana gelecek olan elektroliz miktarı ile doğru orantılı olduğundan başlangıçta şiddetli ve büyük bir akım akması beklenmektedir daha sonra akım moleküllerin elektrot yüzeyine difüzyonu ile orantılı olacağından akımda azalma gözlenmektedir.

$$i_p(t) = nFAC_i \sqrt{\frac{D_i}{\pi t}} \quad (2.23)$$

Akımın azaldığı bölgede, akımın davranışı Eşitlik 2.23'te "Cottrell Denklemi" ile verilmektedir. Akımın zamanın ters karekökü ile orantılı olması ölçülen malzemenin elektrot yüzeyine difüzyon ile nüfuz ettiğini göstermektedir.

Cottrell Denkleminden, reaksiyon sırasında yükün zamana göre değişimini veren Eşitlik 2.24'te verilen "Anson Denklemi" bulunmaktadır.

$$Q(t) = 2nFAC_i \sqrt{\frac{D_i t}{\pi}} \quad (2.24)$$

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada seryum dioksit ve farklı oranlarda erbiyum katkılı seryum dioksit filmler, PED yöntemi ile oda sıcaklığında ITO kaplı cam ve Corning cam taşıyıcılar üzerine elde edilmiştir. Kaplama işlemi başlamadan önce kaplama odası vakuma alınmıştır ve ortama oksijen gazı verilmiştir. Seryum dioksit ve %2, %4 ve %8 oranında erbiyum katkılı seryum dioksit hedef tabletler soğuk baskı yöntemi ile hazırlanmıştır. Taşıyıcılar, aseton ve izopropil alkol içerisinde ultrasonik olarak temizlenmiştir. Bu işlemlerden sonra kaplama sürecine geçilmiştir ve filmler elde edilmiştir.

Serya ve erbiyum katkılı serya filmlerin yapısal özellikleri XRD ve Raman spektroskopisi ile araştırılmıştır. Filmlerin yüzey morfolojileri ise FEG-SEM kullanılarak incelenmiştir. Corning cam üzerine kaplanan filmlerin optik özellikleri incelenmiştir ve geçirgenlik ölçümlerinden yasak bant aralıkları hesaplanmıştır. Ek olarak filmlerin elektrokromik özelliklerinin incelenmesi için, ITO kaplı cam üzerine Sol-Jel daldırarak kaplama yöntemi ile tungsten oksit (WO_3) tek kat olarak kaplanmıştır. WO_3 iyon depolama kapasitesi yüksek, renklenmiş ve şeffaf durumlarında yüksek kontrasta sahip ve farklı sıcaklıklarda kararlılığını koruduğu bilenen en önemli inorganik elektrokromik malzemelerden biri olarak bilinmektedir. Bu nedenle ITO kaplı camlar üzerine WO_3 kaplanarak oluşturulan taşıyıcılar üzerine PED yöntemiyle üretilen serya ve erbiyum katkılı serya filmlerin elektrokromik özellikleri çevrimsel voltametri ve kronoamperometri ölçümleri ile incelenmiştir.

3.1 Serya ve Erbiyum Katkılı Serya Filmlerin PED Yöntemi ile Üretilmesi

3.1.1 Hedef Tabletlerin Hazırlanması

Kaplama işleminde kullanılan hedef tabletleri elde etmek için MERCK marka %99.99 saflıkta seryum dioksit toz ve ABCR marka %99.9 saflıkta erbiyum toz kullanılmıştır. Hedefler soğuk baskı yöntemi ile elde edilmiştir. Saf serya filmler için seryum oksit tozu 10 mm çapında paslanmaz çelik silindirik bir kalıp içerisine yerleştirilmiştir ve 15.000 kg değerinde bir yük ile soğuk baskı işlemi gerçekleştirilerek, hedef tabletler elde edilmiştir. Erbiyum katkılı serya filmler için kullanılacak hedef tabletler için kütlece %2, %4 ve %8 oranında erbiyum tozu seryum oksit toz ile karıştırılarak aynı koşullarda hedef tabletler elde edilmiştir.

3.1.2 Taşıyıcıların Hazırlanması

Deneysel çalışmadan doğru sonuçları alabilmek için taşıyıcıların çok iyi bir şekilde temizlenmesi gerekmektedir. ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$) kaplı cam ve Corning cam taşıyıcılar, kaplama yapılmadan önce aseton ve izopropil alkol içerisinde ultrasonik olarak temizlenmiştir.

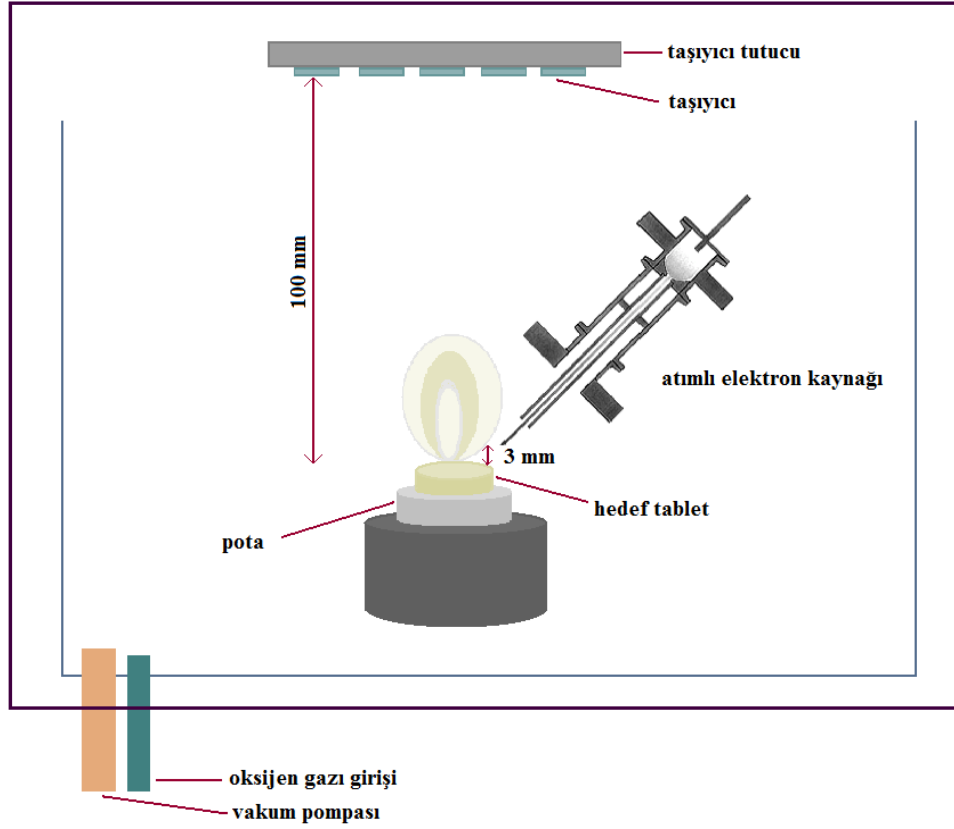
Taşıyıcıların temizlenme işlemi bittikten sonra elektrokromik ölçümlerde kullanılacak olan serya ve erbiyum katkılı serya filmler için ITO kaplı cam taşıyıcılar üzerine Sol–Jel, daldırma kaplama yöntemi ile tek kat tungsten oksit kaplanmıştır (Ek 7). Tungsten oksit solü, 1 gram tungsten klorit (WCl_6), 10 gram etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) içerisinde hava ortamında çözülerek hazırlanmıştır. Çözünme başlangıcında sarı renkli olan çözelti daha sonra yeşilden, koyu mavi renge dönüşmüştür. Bu renk dönüşümünün sebebi, tungsten oksitin çözücü tarafından indirgenmesidir. Bu durumda tungsten oksitin W^{+5} değerlikli düzeylerinin oluştuğu düşünülmektedir.

Hazırlanan tungsten solü kullanılarak 134 mm/dk daldırma hızında Sol–Jel daldırarak kaplama yöntemi ile tek kat tungsten oksit ITO kaplı cam taşıyıcılar üzerine kaplanmıştır. Yaklaşık kaplama kalınlığı, 30 nm olan filmlere 100°C 'de 30 dakika boyunca ısı işlem uygulanarak, içlerinde bulunan su ve alkol gibi uçucu maddelerin uçurulması sağlanmıştır.

3.1.3 Serya ve Erbiyum Katkılı Serya Filmlerin Üretilmesi

Serya ve erbiyum katkılı serya filmler, İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde bulunan “PEBS 20 Neocera Inc” marka atımlı elektron demeti kaynağı kullanılarak elde edilmiştir.

Taşıyıcılar kaplama odasına Şekil 3.1’de gösterildiği gibi taşıyıcılar ile hedef tablet arası uzaklık 100 mm, PEB kaynağı ile hedef tabletler arası uzaklık 3 mm olacak şekilde yerleştirilmiştir. Kaplama süreci başlamadan önce kaplama odasının basıncı 10^{-5} Torr değerine düşürülmüştür ve daha sonra ortama oksijen gazı verilerek ortamın gaz basıncı yaklaşık 5 mTorr değerinde sabitlenmiştir. PEB kaynağı 15 kV ve 8 Hz frekans değerinde toplamda 20.000 atım olacak şekilde işlem görmüştür. Ek olarak atımlı elektron demeti kaynağının özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir. Katkısız serya filmler için yaklaşık kaplanma kalınlığı FEG–SEM görüntülerinden ve XPS ölçümlerinden “67 nm” olarak belirlenmiştir (Tatar B., 2008).



Şekil 3.1 Serya Filmlerin Elde Edildiği PED Sisteminin Şematik Gösterimi

Çizelge 3.1 Neocera PEBS–20 Marka Atımlı Elektron Kaynağının Özellikleri

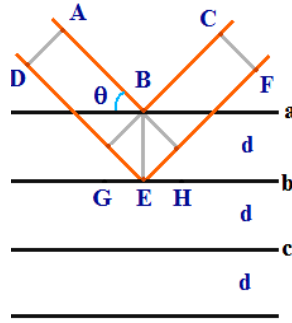
Giriş Voltajı	115–230 VAC, 50/60 Hz, tek faz
Gaz Basıncı, Oksijen	5–20 mTorr
Elektronların Enerjisi	8–20 kV
Tek Faz Enerjisi	0.1–0.8 J
Maksimum Atımlı Enerji Değişimi	±%10
Enerji Korunum Etkinliği	%25–30
Atım Genişliği	~100 nm
Maksimum Atım Tekrarlama Hızı	15 Hz
Minimum Demet Kesit Alanı	$6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$
Maksimum Demet Kesit Alanı Değişimi	±%20
Maksimum Atım Gücü Yoğunluğu	$1.3 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$
PEBS Sisteminin Maksimum Sıcaklığı	85 °C

3.2 Serya ve Erbiyum Katkılı Serya Filmlerin Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi İçin Kullanılan Yöntemler

Yapısal ölçümler serya filmlerin kristal yapısı ve farklı oranlarda erbiyum katkısının kristal yapıya etkisi hakkında bilgi sahibi olmak için yapılan ölçümlerdir.

3.2.1 Serya ve Erbiyum Katkılı Serya Filmlerin XRD Yöntemi ile İncelenmesi

XRD yöntemi kristal katıların yapısal özelliklerinin incelenmesinde kullanılan güçlü analitik bir yöntemdir. X-Işını radyasyonunun dalgaboyu " λ " ile numunenin atomik düzlemleri arasındaki uzaklık " d " arasındaki ilişki "Bragg Yasası" ile verilmektedir. Birbirlerine paralel ve eşit mesafeli atomik düzlemlerden kırılan X-Işınları bu düzlemlerden yansıyorlarmış gibi hareket etmektedirler. XRD'de kaydedilen yansıma tek bir düzlemden değil paralel düzlemler takımından gelen yansımaların toplamıdır.



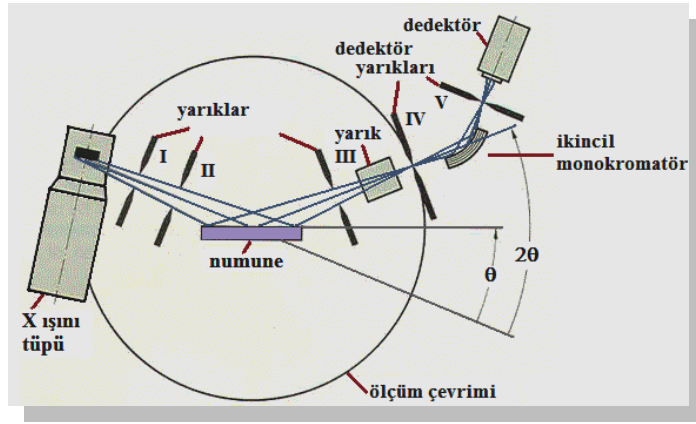
Şekil 3.2 X-Işınlarının Atomik Düzlemlerden Kırınımı

Şekil 3.2'de görüldüğü gibi 1, 2 ve 3 numaralı düzlemlerden yansıyan dalgaların kaydedilebilmesi için birbirlerini kuvvetlendirmeleri, bu nedenle aynı fazda olmaları gerekmektedir. İki ışının aynı fazda olması için yol farkı λ 'nın tam katlarına eşit olmalıdır. $GE+EH=n\lambda$ ve $GE=d\sin\theta$, $EH=d\sin\theta$ olduğu Şekil 3.2'den görülmektedir.

İfadeler yerine koyulduğunda "Bragg Yasası" olarak bilinen, Eşitlik 3.1 elde edilmektedir.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.1)$$

" n " yansımanın mertebesi ve " θ " difraksiyon veya Bragg açısı olarak adlandırılmaktadır (numune düzlemi ile X-Işını kaynağı veya yansıma doğrultusu arasındaki açı). Difraksiyon desenleri farklı atomların girişimi sonucu oluştuğu için farklı bileşikler için difraksiyon deseni tek olmaktadır.



Şekil 3.3 XRD Sisteminin Şematik Gösterimi

Şekil 3.3'den görüldüğü gibi Bragg açısı numune ile X-ışını kaynağı arasındaki açı olduğu için yansıyan X-ışını demeti ile detektör arasında açı " 2θ " kadardır. Oluşan desen, 2θ açılara karşılık gelen yansıma şiddetlerinin serisini içeren difraksiyon desenindeki her bir pik numune içerisindeki spesifik düzlem setlerine karşılık gelmektedir. XRD desenindeki her bir pikin FWHM'i (yarı yükseklikteki tam genişliği), kristal boyutu ve örgüdeki biçim değişiklikleri (örgü distorsiyonu) hakkında bilgi taşımaktadır. Eşitlik 3.1'de verilen Bragg Bağıntısı, farklı kristal yapılar için örgü parametreleri ile düzlem Miller indislerine ait parametreler arasındaki bağıntılar birleştirilerek tanecik boyutu hakkında bilgi veren Scherrer bağıntısı bulunmaktadır.

Serya ve erbiyum katkılı serya filmlerin yapısal özelliklerini belirlemek için İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesi, Yüzey Teknolojisi ve Korozyon Laboratuvarı'nda bulunan "Philips PW3710" model XRD cihazı ile 40 kV-40 mA'de üretilen 0.154 nm dalgaboyuna sahip olduğu bilinen Cu- K_{α} radyasyonu kullanılmıştır. X-ışını giriş açısı olarak 0.5° alınmıştır. (2θ) $20-100^{\circ}$, arasındaki açılar her biri 0.02° olan adımlar ile taranmıştır ve her bir adımda 0.20 saniye boyunca ölçüm alınmıştır. Ölçümler sonucunda elde edilen XRD spektrumları JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) XRD veri analizi kartı ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 3.4 Philips PW3710 Model XRD Cihazı

Kübik yapıya sahip olan filmler için Eşitlik 3.2 ve 3.1 kullanılarak Eşitlik 3.3'te verilen Scherrer Bağıntısı elde edilmiştir ve filmlerin tanecik boyutları hesaplanmıştır.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a_{(hkl)}^2} \quad (3.2)$$

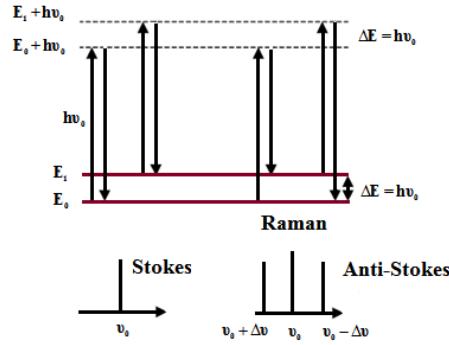
$$D = \frac{0.94\lambda}{W \cos(\theta)} \quad (3.3)$$

“ λ ” kristal örgüsüne düşen X-Işınlarının dalgaboyu, “ θ ” örgüye düşen X-Işınları ile örgünün yüzeyi arasındaki açı, “ d ” kristaldeki atomik düzlemler arası mesafe, “ a_{hkl} ” örgü parametresi ve “ n ” yansıma derecesi, (hkl) düzlemlere ait Miller indisleri, “ D ” taneciklerin ortalama çapı, “ W ” pikin FWHM'nin radyan cinsinden ifadesidir.

3.2.2 Serya ve Erbiyum Katkılı Serya Filmlerin Raman Spektroskopisi ile İncelenmesi

Raman spektroskopisi molekül ve fotonunun elastik olmayan çarpışmasının bir sonucu olan, moleküler saçılma spektroskopisi olarak bilinmektedir. Bir numune foton kaynağı ile ışınlandığında kaynağın enerjisinin bir kısmını moleküle vererek molekülü daha yüksek bir enerji seviyesine uyarabilmektedir. Uyarılmış düzey kararlı olmadığı için molekül düşük enerjili düzeye geri dönmektedir. Bu olay sırasında enerji kaybı yok ise Rayleigh saçılması oluşmuş olmaktadır. Molekül “ $E_0+h\nu_0$ ” düzeyine uyarılıp tekrar “ E_1 ” düzeyine geri döner ve molekül “ (E_1-E_0) ” kadar enerji kazanır iken, foton “ (E_1-E_0) ” kadar enerji kaybeder ise, bu durumda saçılan ışığın frekansı, gelen radyasyonun frekansından daha düşük olmaktadır ve

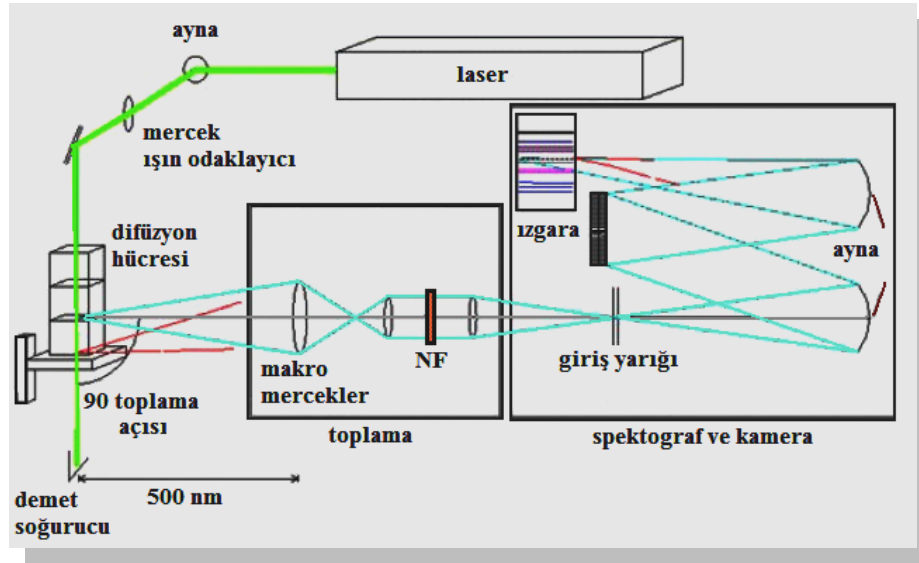
saçılma çizgileri “Stokes Çizgileri” (veya Stokes Hatları) olarak adlandırılır. Yani taban titreşim düzeyinde bulunan atomlar, fotonun enerjisini soğurarak bir üst seviyedeki uyarılmış titreşim düzeyine geçerek Stokes saçılmalarını oluşturmaktadırlar. Birinci uyarılmış titreşim düzeyinde bulunan atomlar ise daha üst bir seviyeye uyarılmaktadırlar ve “ $(\nu_0 + \Delta\nu_{\text{titreşim}})$ ” frekansında saçılarak “Anti–Stokes” saçılmalarını oluşturmaktadırlar. Saçılan ışığın frekansı, gelen ışığın frekansından küçük ise Stokes, büyük ise Anti–Stokes saçılması olarak bilinmektedir. Genellikle oda sıcaklığında atomlar, uyarılmış titreşimsel enerji düzeylerinde bulunmadığı için, Stokes saçılmaları daha şiddetli olmaktadır. Şekil 3.5’te Rayleigh saçılması ve Stokes/Anti–Stokes Hatları gösterilmektedir. Raman saçılmaları $10\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkmaktadır ve kristalde bulunan optik fononların titreşiminden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.5 Rayleigh Saçılması ve Raman Saçılması

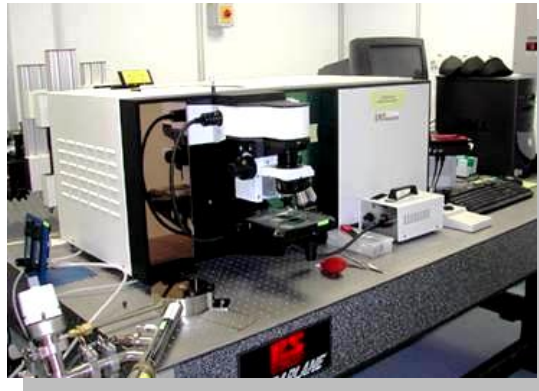
Raman spektroskopisinde ışınlama kaynağı olarak genellikle lazerler kullanılmaktadır. Ölçüm sistemi, numune tutucu sistem ve spektrometre/detektör birleşiminden oluşmaktadır.

Raman spektrumları; x ekseninde “şiddete” karşılık, y ekseninde kaynağının frekansı ile ölçülen radyasyonun frekansı arasındaki fark yani “dalga sayısı” olarak çizilmektedir. Kaynağın frekansı ile ölçülen radyasyonun frekansı arasındaki fark, doğrudan molekülün titreşim ve dönme enerji düzeylerindeki farklar ile ilişkilidir ve bu her malzeme için tek olduğundan malzeme analizlerinde Raman spektroskopisi kullanılmaktadır. Kaynağın frekansı ile ölçülen radyasyonun frekansı arasındaki farklar, ölçümde kullanılan ışığın dalga boyuna bağlı değildir, bir malzemeye saf olmayan bir atom katkılı olduğunda iki etkiye neden olmaktadır. Bunlardan ilki, kristalin öteleme simetrisinin bozulması, diğeri ise kusur atomunun titreşimsel özellikleri ile ilgili yeni modlar oluşmasıdır. Şekil 3.6’da Raman spektroskopisi ölçüm sistemi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.6 Raman Spektroskopisinin Şematik Gösterimi

Serya ve erbiyum katkılı serya filmlerin yapısal özelliklerini belirlemek için, İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde bulunan “Horiba Jobin Yvon Labram HR–UV Spektrometre HR800UV” marka mikro Raman cihazı ile incelenmiştir. Raman ölçümlerinde, çıkış gücü 20mW olan 632.817nm dalga boyuna sahip olduğu bilinen Helyum–Neon lazer kullanılmıştır. He–Ne lazerin çıkış gücü numune yüzeyinde, ~10mW olarak ölçülmüştür. Raman analizleri, standart 100x mikroskop objektifi ile numune üzerinde, spot çapı 0.86µm olan bir bölgeden alınmıştır. Raman spektrumları 100–800cm⁻¹ aralığında seçilerek, ölçümler 5x5 s süre ile yapılmıştır.



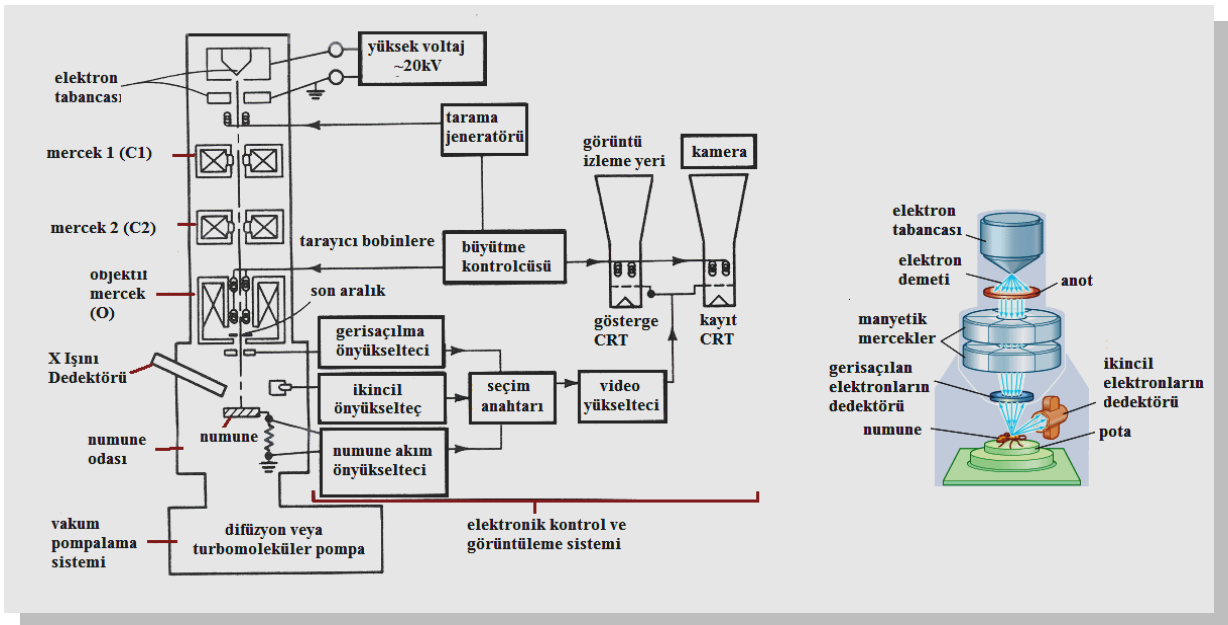
Şekil 3.7 Horiba Jobin Yvon Labram HR800UV Model Mikro Raman Cihazı

3.3 Serya ve Erbiyum Katkılı Serya Filmlerin Yüzeysel Özelliklerinin Belirlenmesi İçin Kullanılan Yöntemler

Yüzey ölçümleri serya filmlerin yüzey morfolojisini ve farklı oranlarda erbiyum katkısının filmlerin yüzey yapılarına etkisi hakkında bilgi sahibi olmak için yapılan ölçümlerdir.

3.3.1 Serya ve Erbiyum Katkılı Serya Filmlerin FEG–SEM ile İncelenmesi

Taramalı elektron mikroskopisinin, katı malzemelerin mikro yapısal özelliklerinin analizinde kullanılan etkili yöntemlerden biri olduğu bilinmektedir. FEG–SEM yönteminde, odaklanmış yüksek enerjili bir elektron demeti numunenin yüzeyi boyunca tarama yapmaktadır. Elektron demeti ve numune arasındaki etkileşimler sonucu oluşan radyasyonların ölçümü, numune hakkında önemli bilgiler vermektedir. FEG–SEM görüntüleme tekniğinde, iki tip radyasyon kullanılmaktadır. Bunlar, kaynağın yüksek enerjili elektronları ile zayıf bağlı iletim bandı elektronları arasındaki etkileşmeden oluşan “ikincil elektronlar” ve kaynak demeti numuneye çarptığında numunenin elektronlarının elastik saçılmasından oluşan “geri saçılma elektronları” olarak bilinmektedir. Bu iki tip radyasyonun sinyallerinin modülasyonu, CRT’de bir görüntü olarak gösterilmektedir ve numunenin yüzey morfolojisi hakkında bilgiler sunmaktadır. Şekil 3.8’de FEG–SEM ölçüm sisteminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.8 FEG–SEM Ölçüm Sisteminin Şematik Gösterimi

Serya ve erbiyum katkılı serya filmlerin yüzeysel özelliklerini belirlemek için İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü,

Elektron Mikroskobu Laboratuvarı'nda bulunan "JEOL 7000F FEG-SEM" model taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Genellikle x10000, x40000, x100000 büyütme oranı kullanılarak çekilen FEG-SEM görüntüleri için 2kV ile 5kV enerjili elektron demetleri kullanılmıştır.



Şekil 3.9 JEOL 7000F FEG-SEM Model Taramalı Elektron Mikroskobu

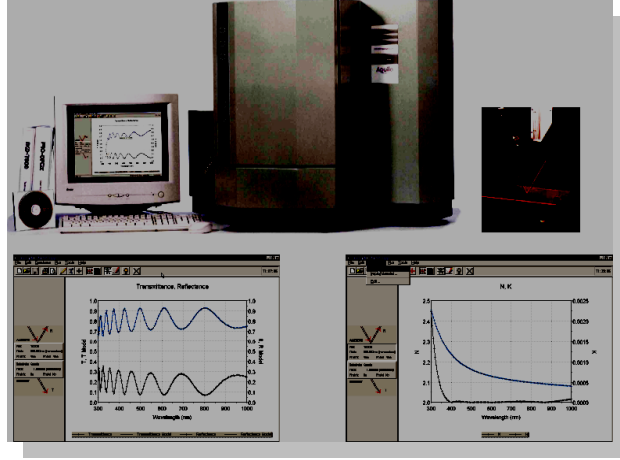
3.4 Serya ve Erbiyum Katkılı Serya Filmlerin Optiksel Özelliklerinin Belirlenmesi

Optik ölçümler serya filmlerin geçirgenliği, yansıtması, kırma indisi, yasak bant aralığı ve farklı oranlarda erbiyum katkısının bu niceliklere etkisi hakkında bilgi sahibi olmak için yapılan ölçümlerdir.

3.4.1 Serya ve Erbiyum Katkılı Serya Filmlerin Yansıtma ve Geçirgenlik Ölçümleri ile İncelenmesi

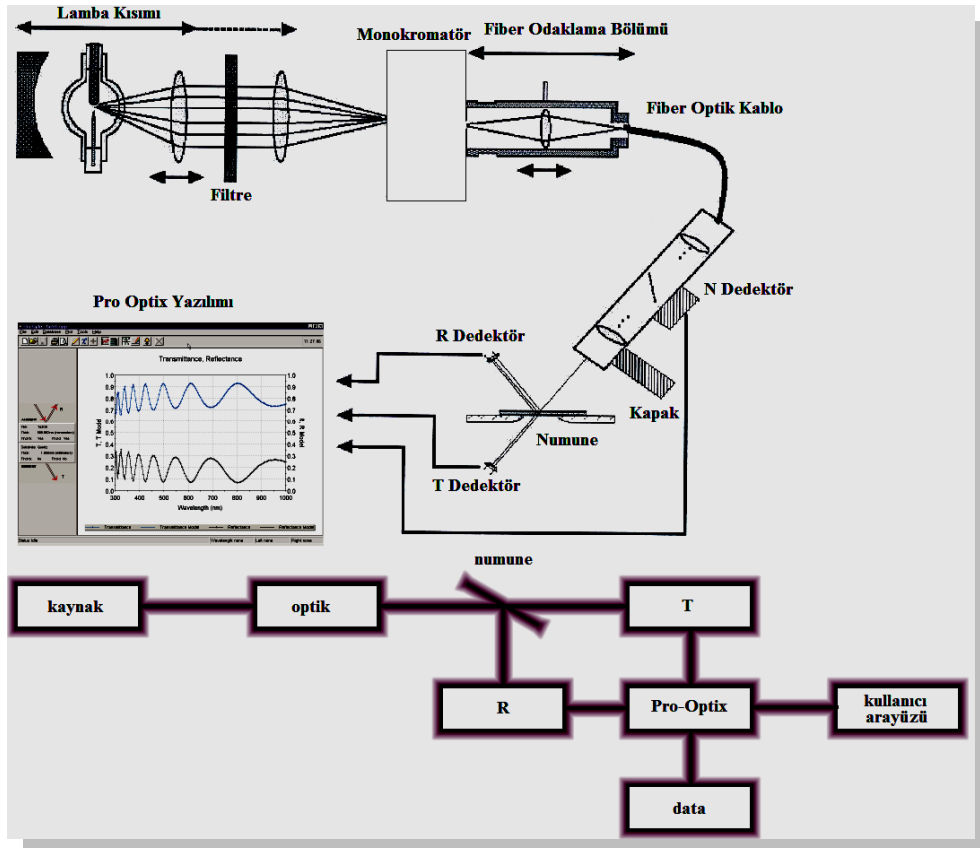
Serya ve erbiyum katkılı serya filmlerin optik özelliklerini belirlemek için İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, İnce Film Laboratuvarı'nda bulunan Aquila Marka "NKD 7000V" model optik analiz cihazı kullanılmıştır. Bu cihaz ince filmlerin ve optik taşıyıcıların analizi için tasarlanmış bilgisayar kontrollü bir spektrofotometredir. Bu sistem ile 20cm x 25cm aralığında numuneler için polarize veya polarize olmamış yansıtma ve geçirgenlik değerlerini aynı anda ölçebilmek ve ardından ölçülen verilerin analizini yaparak kırma indisi ve film kalınlığını bulmak mümkündür. Numunelerin geçirgenlik ve yansıtma analiz değerlerinin belirlenebilmesi için önce referans numunenin ölçümü daha sonra da numunenin ölçümü alınmaktadır. Referans numunenin karakteristikleri tamamen bilinmektedir. Yapılan iki ölçüm oranları ile analiz edilen örneğin istenen değerlerine erişilmektedir. Sistemdeki yazılım sayesinde, kırma indisi ve sönüm katsayısı

hesaplanabilmektedir.



Şekil 3.10 Aquila Marka NKD 7000V Model Optik Analiz Cihazı

NKD 7000V model optik analiz cihazı içerisinde ışık kaynağı olarak 150 W Xe ark lambası kullanılmaktadır. NKD 7000V model optik analiz cihazı ve şematik gösterimi sırası ile Şekil 3.10 ve Şekil 3.11’de verilmiştir.



Şekil 3.11 NKD 7000V Model Ölçüm Sisteminin Şematik Gösterimi

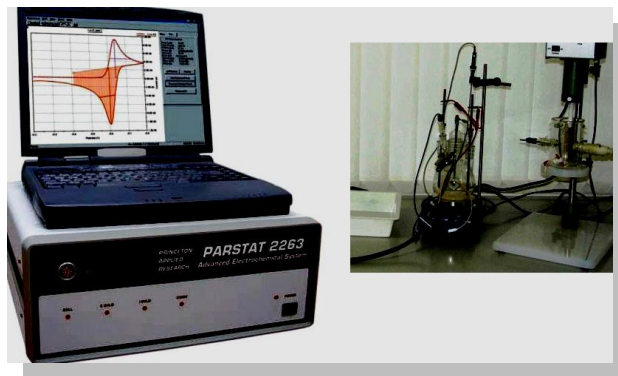
3.5 Serya ve Erbiyum Katkılı Serya Filmlerin Elektrokromik Özelliklerinin Belirlenmesi

Elektrokromik ölçümler serya filmlerin elektrokromik dayanıklılığı, kararlılığı gibi elektrokromik özellikleri ve farklı oranlarda erbiyum katkısının bu özelliklere etkisi hakkında bilgi sahibi olmak için yapılan ölçümlerdir.

3.5.1 Serya ve Erbiyum Katkılı Serya Filmlerin Elektrokimyasal Ölçümler ile İncelenmesi

Serya ve erbiyum katkılı serya filmlerin elektrokromik özelliklerini belirlemek için İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, İnce Film Laboratuvarı'nda bulunan "Parstat 2263" model elektrokimyasal ölçüm cihazı kullanılmıştır.

Ölçümler, propilen karbonat içerisinde çözülmüş 1 molar lityum perklorat ($1M LiClO_4/PC$) çözeltisi içerisinde yapılmıştır. Üç elektrot yöntemi ile gerçekleştirilen deneylerde referans elektrot olarak gümüş bir çubuk, sayaç elektrot olarak ise platin bir çubuk kullanılmıştır. Çevrimsel voltametri deneylerinde $\pm 1.5 V$ aralığında üçgen dalga şeklinde DC gerilim uygulanmıştır. Tüm CV ölçümlerinde tarama hızı olarak $50 mV/s$ kullanılmıştır. Benzer şekilde propilen karbonat içerisinde çözülmüş 1 molar lityum perklorat çözeltisi içerisinde, referans elektrot olarak gümüş bir çubuk, sayaç elektrot olarak ise platin bir çubuk kullanılarak gerçekleştirilen, akım-zaman deneylerinde ise 30 saniye aralıklar ile $\pm 1.5 V$ aralığında bir DC kare dalga kullanılmıştır.



Şekil 3.12 Parstat 2263 Model Elektrokimyasal Ölçüm Cihazı

4. BULGULAR

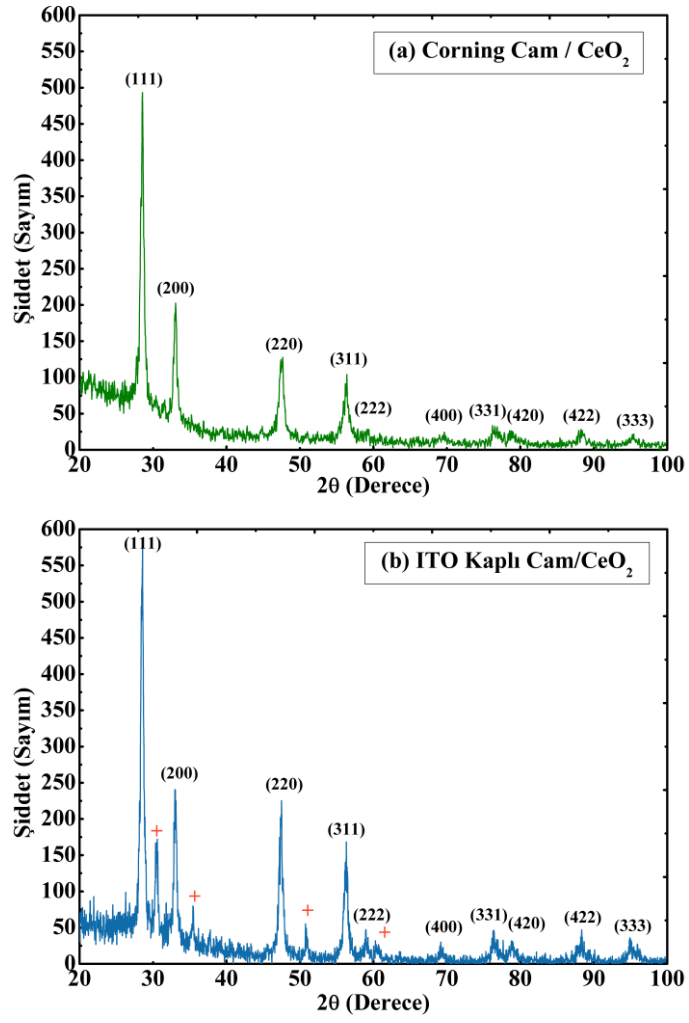
4.1 Serya Filmlerin Yapısal Özellikleri

4.1.1 XRD Analizi Sonuçları

Corning cam üzerine büyütülen seryum oksit filmlerin XRD desenleri Şekil 4.1a'da verilmiştir. XRD spektrumları JCPDS veri analizi kartı 34-0394 numaralı dosya ile karşılaştırılmıştır ve seryum oksit filmlerinin polikristal, FCC kübik yapıda olduğu tespit edilmiştir.

XRD desenlerinden (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (422), (333) düzlemlerinin sırası ile 28.67° , 33.22° , 47.69° , 56.59° , 59.09° , 69.74° , 77.08° , 78.79° , 88.41° , 95.39° ne ait olduğu bilinen pikler belirlenmiştir. PED yöntemi ile elde edilen filmlerin XRD desenlerinde 28.67° de ortaya çıkması beklenen seryum oksidin (111) düzlemine karşılık gelen (%100 piki olan) en şiddetli piki belirlenmiştir. Seryum oksit filmlerin FWHM ölçümlerinden Eşitlik 3.3'te verilen Scherrer bağıntısı kullanılarak tane boyutları hesaplanmış ve filmlerin nano kristal yapıda oldukları belirlenmiştir. Ayrıca FCC yapıda olan filmlerin örgü parametreleri ~ 0.540 nm olarak hesaplanmıştır. (111) yönelimi esas alınarak yapılan tane hesabı sonuçlarından bu yönelimdeki taneciklerin ~ 14.94 nm civarında olduğu bulunmuştur.

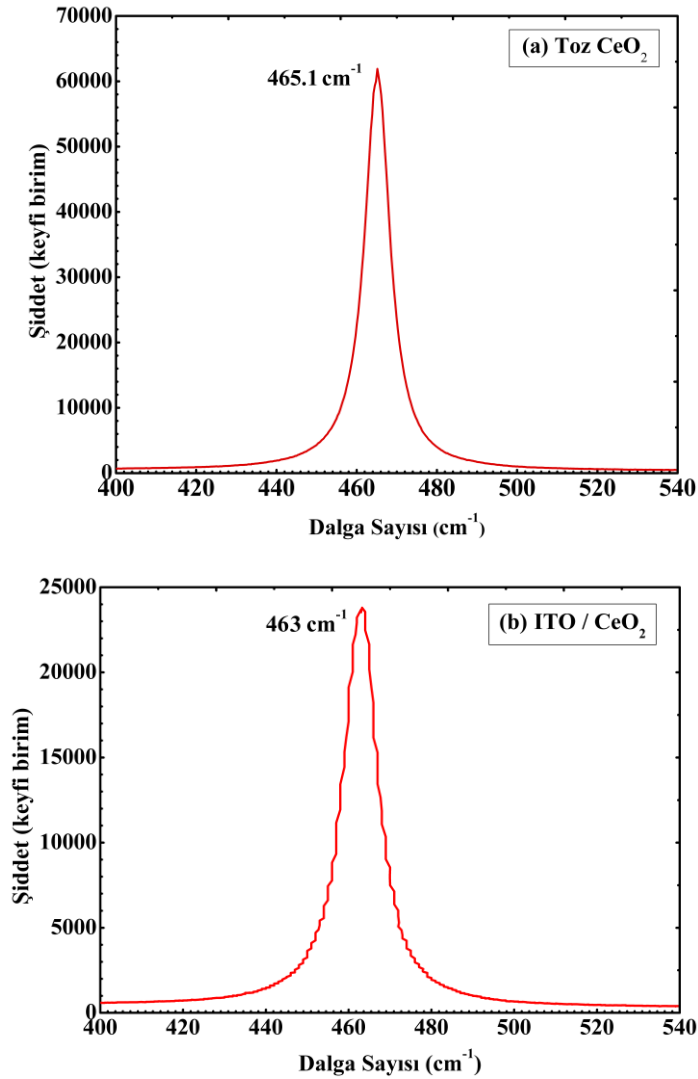
Şekil 4.1b'de verilen ITO kaplı cam üzerine büyütülmüş seryum oksit filmlerin XRD desenlerinden, bu filmlerin de Corning Cam üzerine büyütülmüş seryum oksit filmler ile benzer özellikte olduğu, ayrıca "+" işareti ile gösterilmiş olan ITO'ye ait pikler içerdiği belirlenmiştir. ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin tüm XRD piklerinin daha şiddetli olduğu ve daha iyi kristallendiği görülmektedir. FCC yapıda olan filmlerin örgü parametreleri ~ 0.540 nm olarak hesaplanmıştır. Ayrıca Scherrer bağıntısı kullanılarak yapılan tane hesabından (111) yönelimindeki taneciklerin yaklaşık 16.78 nm civarında olduğu bulunmuştur. Filmlerin tanecik boyutlarının daha büyük olmasının ve daha iyi kristalleşmesinin, ITO taşıyıcılardan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.1 PED Yöntemi ile (a)Corning Cam (b)ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine Üretilen CeO_2 Filmlerin XRD Desenleri

4.1.2 Raman Spektroskopisi Analizi Sonuçları

Kaplama işleminden önce hedef tabletlerin hazırlanmasında kullanılan toz seryum oksidin Raman spektrumu Şekil 4.2a'da verilmiştir. Toz seryum oksidin Raman spektrumunda 465.1 cm^{-1} 'de, seryum oksidin F_{2G} moduna ait olduğu bilinen Raman piki belirlenmiştir. Şekil 4.2b'de ise ITO kaplı cam üzerine büyütülmüş seryum oksit filmlerin Raman spektrumundan görüldüğü gibi seryum oksidin F_{2G} moduna ait Raman piki yaklaşık 463 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır ve orijinal konumu olan 465 cm^{-1} 'den kayma gösterdiği gözlenmiştir. Bu kaymaya ITO/CeO₂ filmlerin büyütülmesi sırasında, ara yüzeyde oluşabilecek olan oksijen bağlarından dolayı, kristal yapının periyodikliği üzerinde belirli bir basınç etkisi olduğu ve Raman kaymasına neden olduğu düşünülmektedir.

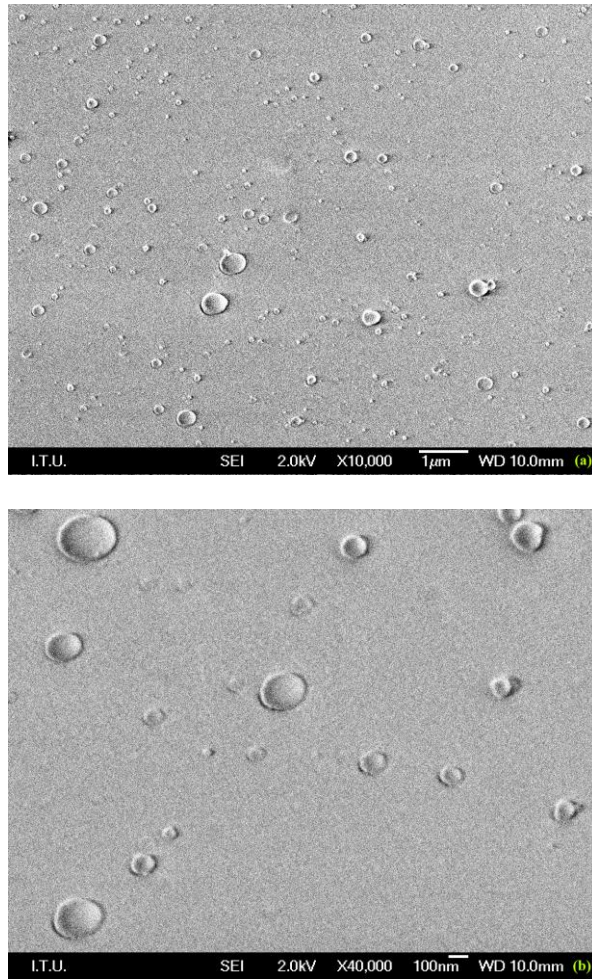


Şekil 4.2 (a)Toz CeO₂ (b)ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine CeO₂ Film için Raman Spektrumu

4.2 Serya Filmlerin Yüzeysel Özellikleri

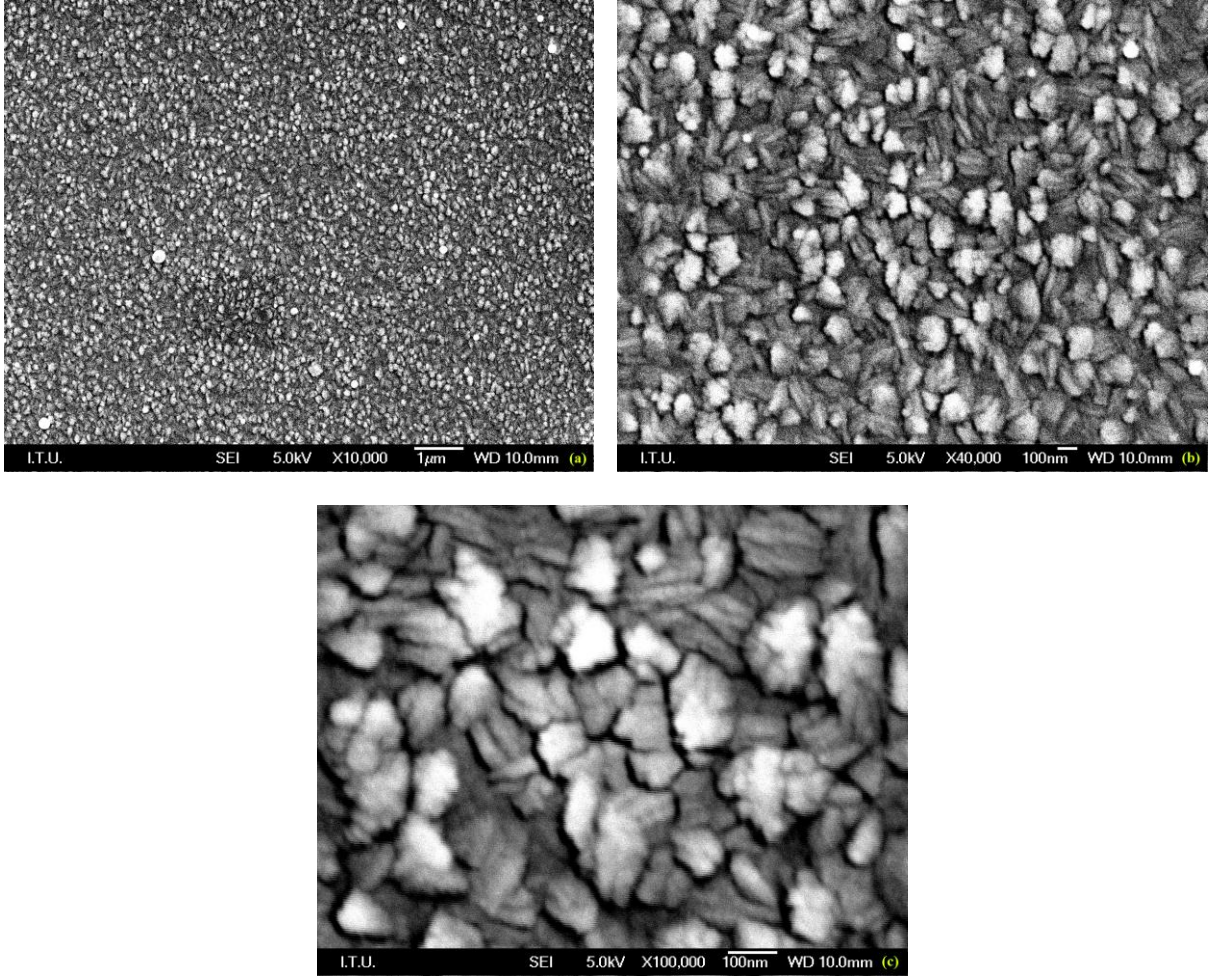
4.2.1 FEG–SEM Analizi Sonuçları

Corning cam taşıyıcılar üzerine büyütülen CeO_2 filmlerin 2 kV enerjili elektron demeti kullanılarak çekilen, sırasıyla x10000 ve x40000 büyütmelerdeki FEG–SEM yüzey görüntüleri Şekil 4.3'te verilmiştir. Ölçümler sonucunda Corning cam üzerine büyütülen CeO_2 filmlerin yüzeylerinin düzgün ve pürüzsüz bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.3 Corning Cam Üzerine CeO_2 Filmlerin (a)x10000, (b)x40000 Büyütmede FEG–SEM Görüntüleri

ITO kaplı cam üzerine büyütülen CeO_2 filmlerin sırasıyla x10000 ve x40000 büyütmedeki FEG–SEM yüzey görüntüleri Şekil 4.4'te verilmiştir. Bu ölçümlerde 5 kV enerjili elektron demeti kullanılmıştır. Bu filmlerin XRD desenlerinden de belirlendiği gibi, Corning cam taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlere göre daha iyi kristalleşme gösterdiği düşünülmektedir.

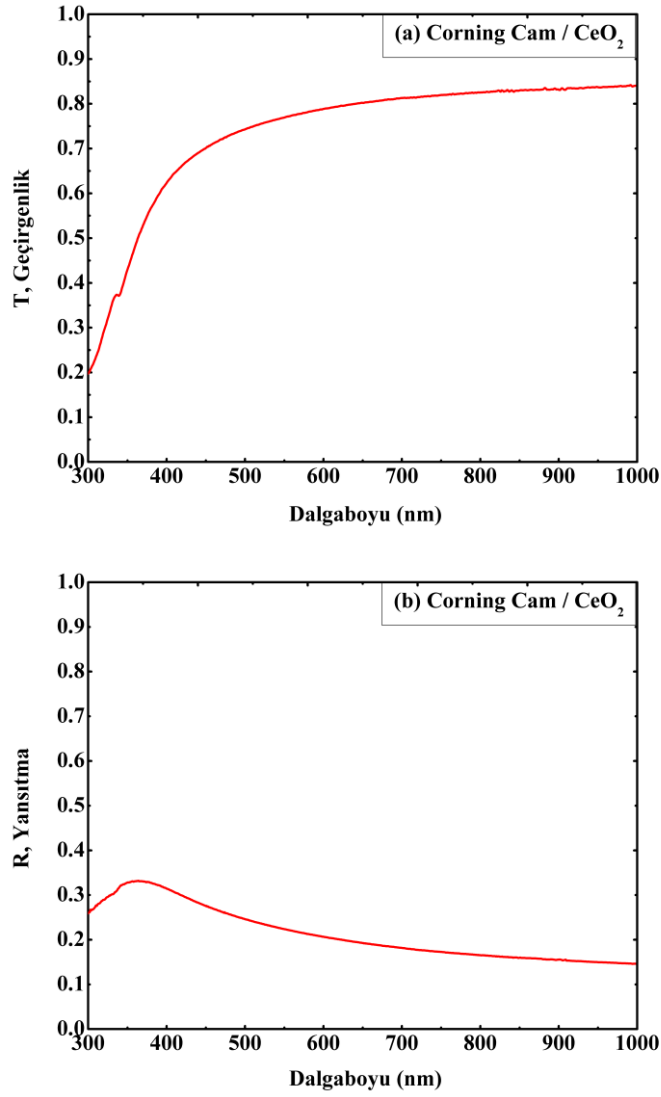


Şekil 4.4 ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine CeO_2 Filmlerin (a)x10000 (b)x40000 (c)x100000 Büyütmede FEG–SEM Görüntüleri

4.3 Serya Filmlerin Optiksel Özellikleri

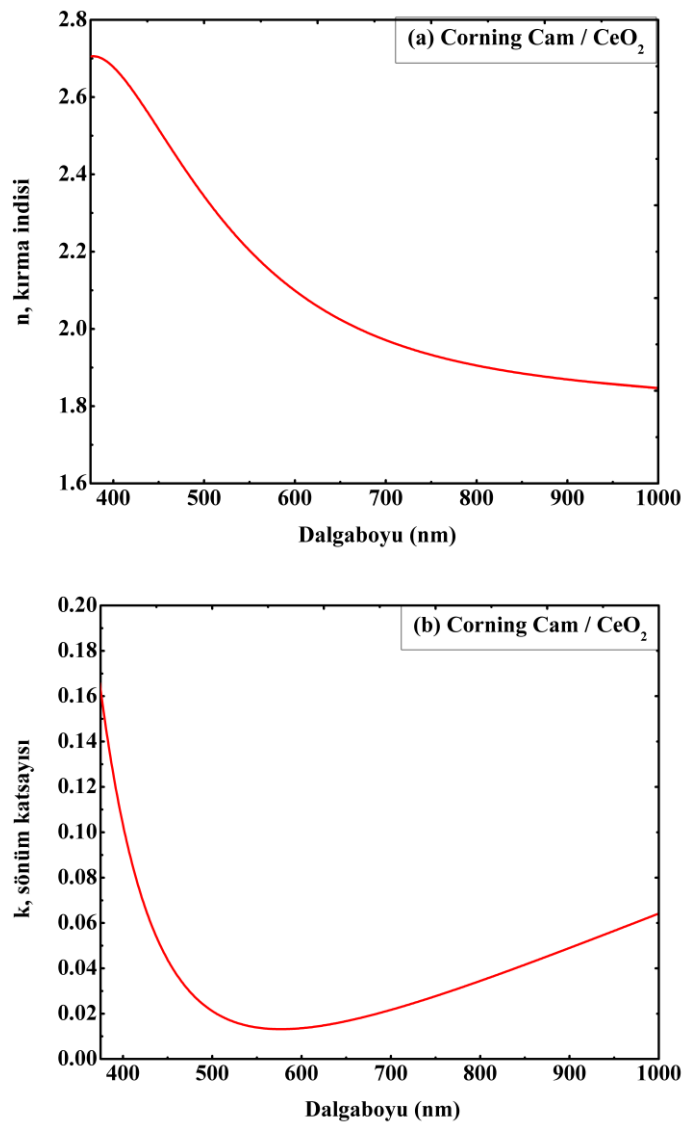
4.3.1 Yansıtma ve Geçirgenlik Ölçümleri

Corning cam üzerine büyütülen CeO_2 filmlerin oda sıcaklığında 300–1000 nm dalgaboyu (3.5 eV ile 1.25 eV foton enerjisi) aralığında alınan geçirgenlik ve yansıtma ölçümleri Şekil 4.5'te verilmiştir. Şekil 4.5a'da görüldüğü gibi filmlerin görünür ve yakın kızıl ötesi bölgede %80'nin üzerinde (yaklaşık %84) geçirgenliğe sahip oldukları belirlenmiştir. Ayrıca mor ötesi bölgede ~350 nm civarında keskin bir soğurma kenarı ile birlikte yüksek soğuruculuğa sahip oldukları görülmektedir tüm bu veriler literatürle uyum içerisindedir.



Şekil 4.5 Corning Cam Taşıyıcılar Üzerine CeO_2 Filmlerin (a)Geçirgenlik (b)Yansıtma Spektrumları

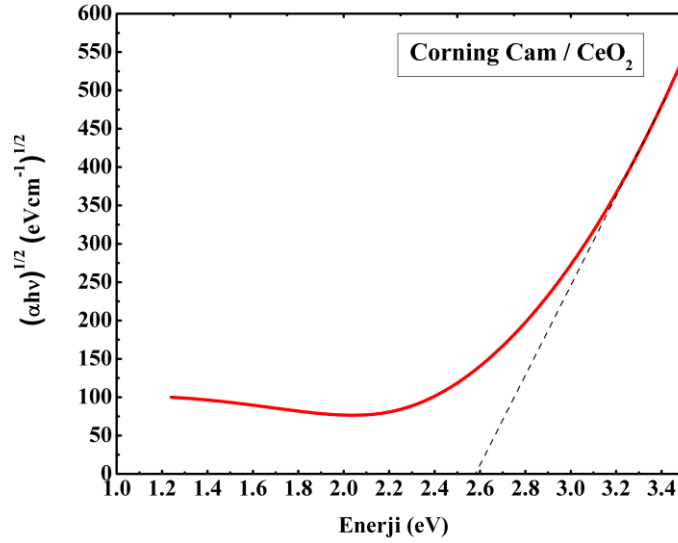
Corning cam üzerine CeO_2 filmlerin oda sıcaklığında, 375–1000 nm dalgaboyu aralığında, kırma indisi ve sönüm katsayılarının dalgaboyuna göre değişimi yansıtma ve geçirgenlik ölçümlerinden elde edilmiştir. Şekil 4.6a'da görüldüğü gibi filmlerin 1.85 ile 2.70 aralığında değişen düşük kırma indisi değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Literatürdeki seryum oksit filmler ile kıyaslandığında filmlerin kırma indislerinin düşük olmasının nano kristal yapılarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 4.6b'de ise filmlerin sönüm katsayılarının 0.06 ile 0.16 aralığında değiştiği ve mor ötesi bölgede yüksek soğuruculuğa sahip oldukları görülmektedir.



Şekil 4.6 Corning Cam Taşıyıcılar Üzerine CeO_2 Filmler için (a)Kırma İndisi (b)Sönüm Katsayısının Dalga Boyuna Göre Değişimi

4.3.1.1 Yasak Bant Aralığının Belirlenmesi

Temel olarak indirekt geçişli bir yarıiletken olduğu bilinen seryum oksidin optik bant aralığının hesaplanması için Şekil 4.7’de verilen $(\alpha h\nu)^{1/2}-E(h\nu)$ grafiği çizilmiştir. Corning cam üzerine büyütülen CeO_2 filmlerin “ α ” soğurma katsayıları Eşitlik 2.15’den yararlanılarak hesaplanmıştır.



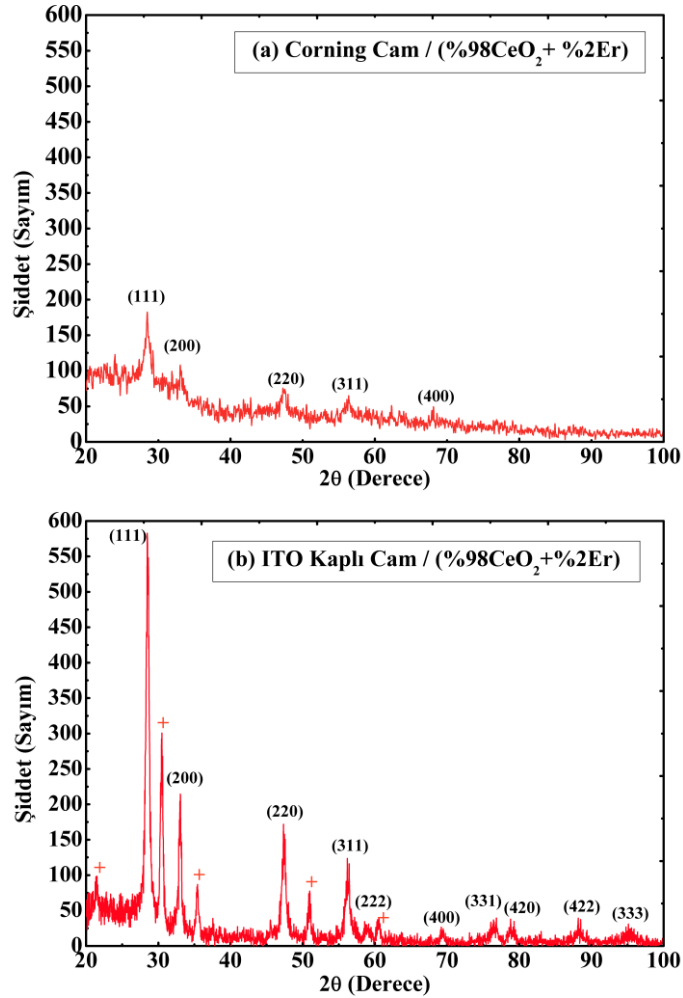
Şekil 4.7 Corning Cam Taşıyıcılar Üzerine CeO_2 Filmlerin İndirekt Optik Bant Aralıklarının Hesaplanması için $(\alpha h\nu)^{1/2}-E(h\nu)$ Grafiği

Bölüm 2.6.3’te anlatıldığı gibi grafiğin $E(h\nu)$ eksenini kestiği yerden indirekt geçişli yarıiletken filmlerin yasak bant aralığı bulunabilmektedir. Şekil 4.7’den Corning cam üzerine büyütülen CeO_2 filmlerin yaklaşık 2.58 eV indirekt optik bant aralığına sahip oldukları belirlenmiştir. Diğer PVD yöntemleri ile elde edilen seryum oksit filmlerin indirekt optik bant aralıklarının 3–3.5 eV aralığında olduğu rapor edilmiştir. Nano kristal seryum oksit filmlerin bant aralığı değerlerinin farklı bulunmasının, bölgesel simetrisinin bozulmasına neden olan nano kristal yapıda artan oksijen boşluklarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Genelde nano kristal yapının kuantum hapsedme etkisinden dolayı maviye kayma göstermesi beklenmektedir. Ancak nano kristal seryum oksit filmlerde belirlenen kırmızıya kaymanın, oksijen boşluklarından ve Ce^{3+} iyon konsantrasyonunun artmasından dolayı bant aralığı içerisinde oluşması beklenen yerleşmiş düzeylerden kaynaklandığı düşünülmektedir (Patsalas P., 2002), (Tatar B., 2008).

4.4 Erbiyum Katkılı Serya Filmlerin Yapısal Özellikleri

4.4.1 XRD Analizi Sonuçları

Er katkılı CeO_2 filmlerin XRD desenlerinden, CeO_2 filmlere benzer şekilde, tüm filmlerin FCC kübik yapıda ve polikristal olduğu belirlenmiştir. XRD desenlerinde görülen “+” işareti ITO’ye ait pikleri belirtmektedir. Corning cam üzerine büyütülen %2 Er katkılı CeO_2 filmlerin XRD desenleri Şekil 4.8a’da verilmiştir ve (111), (200), (220), (311), (400), düzlemlerinin sırası ile 28.67° , 33.22° , 47.69° , 56.59° , 69.74° ’ne ait olduğu bilinen pikler belirlenmiştir. FCC yapıda olan filmlerin örgü parametreleri ~ 0.542 nm ve (111) yönelimindeki tane boyutları ~ 5.63 nm olarak hesaplanmıştır.

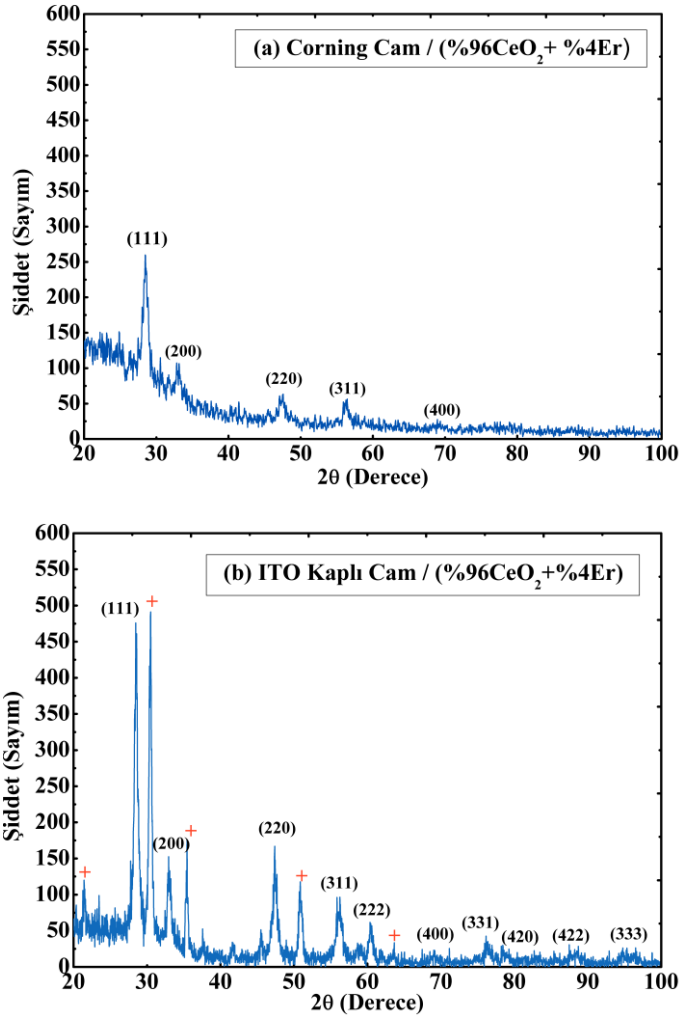


Şekil 4.8 (a)Corning Cam (b)ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine %2 Er Katkılı CeO_2 Filmlerin XRD Desenleri

ITO kaplı cam üzerine büyütülen %2 Er katkılı CeO_2 filmlerin XRD desenleri Şekil 4.8b’de verilmiştir. (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (422), (333), düzlemlerinin

sırası ile 28.67° , 33.22° , 47.69° , 56.59° , 59.09° , 69.74° , 77.08° , 78.79° , 88.41° , 95.39° 'ne ait olduğu bilinen pikler belirlenmiştir. FCC yapıda olan filmlerin örgü parametreleri ~ 0.542 nm ve (111) yönelimindeki tane boyutları ~ 15.56 nm olarak hesaplanmıştır. ITO kaplı cam taşıyıcılar üzerine büyütülen %2 Er katkılı seryum oksit filmlerin Corning cam taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlere göre daha iyi kristallendiği ve tanecik boyutlarının büyüdüğü görülmektedir.

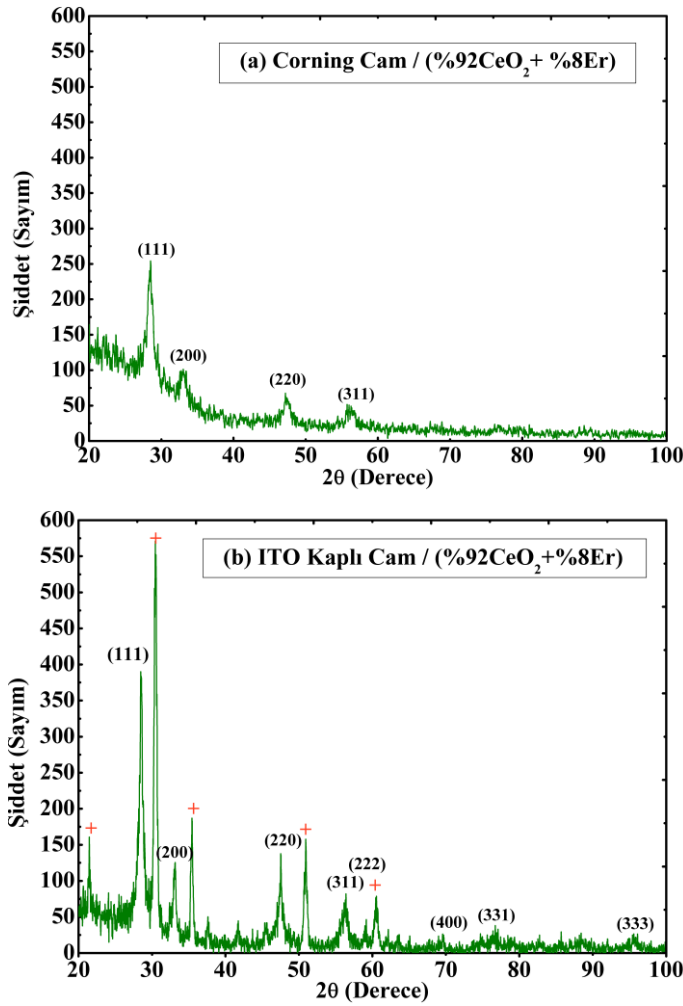
Corning cam üzerine büyütülen %4 Er katkılı CeO_2 filmlerin XRD desenleri Şekil 4.9a'da verilmiştir. %2 Er katkılı filmler ile benzer şekilde XRD desenlerinden (111), (200), (220), (311), (400), düzlemlerinin sırası ile 28.67° , 33.22° , 47.69° , 56.59° , 69.74° 'ne ait olduğu bilinen pikler belirlenmiştir. FCC yapıda olan filmlerin örgü parametreleri ~ 0.542 nm ve (111) yönelimindeki tane boyutları ~ 6.90 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.9 (a)Corning Cam (b)ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine %4 Er Katkılı CeO_2 Filmlerin XRD Desenleri

ITO kaplı cam üzerine büyütülen %4 Er katkıli CeO_2 filmlerin XRD desenleri Şekil 4.9b’de verilmiştir. XRD desenlerinden (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (422), (333) düzlemlerinin sırası ile 28.67° , 33.22° , 47.69° , 56.59° , 59.09° , 69.74° , 77.08° , 78.79° , 88.41° , 95.39° ’ne ait olduğu bilinen pikler belirlenmiştir. FCC yapıda olan filmlerin örgü parametreleri ~ 0.540 nm ve (111) yönelimindeki tane boyutları ~ 18.21 nm olarak hesaplanmıştır. ITO taşıyıcılar üzerine büyütülen diğer CeO_2 filmlere benzer şekilde, XRD desenlerinde ITO’ya ait pikler belirlenmiştir.

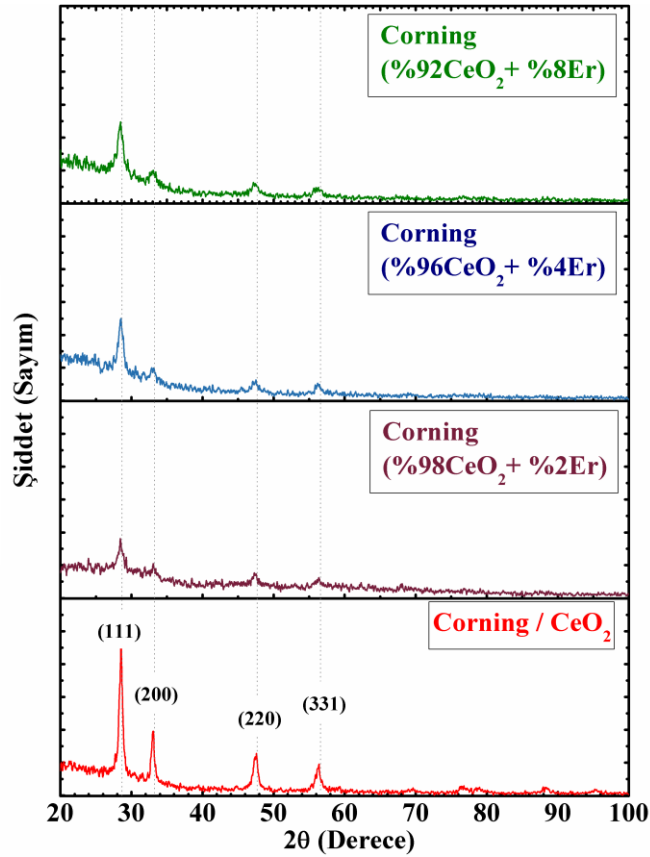
Corning cam üzerine büyütülen %8 Er katkıli CeO_2 filmlerin XRD desenleri Şekil 4.10a’da verilmiştir. XRD desenlerinden (111), (200), (220), (311), düzlemlerinin sırası ile 28.67° , 33.22° , 47.69° , 56.59° ’ne ait olduğu bilinen pikler belirlenmiştir. FCC yapıda olan filmlerin örgü parametreleri ~ 0.541 nm ve (111) yönelimindeki tane boyutları ~ 5.05 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.10 (a)Corning Cam (b)ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine %8 Er Katkılı CeO_2 Filmlerin XRD Desenleri

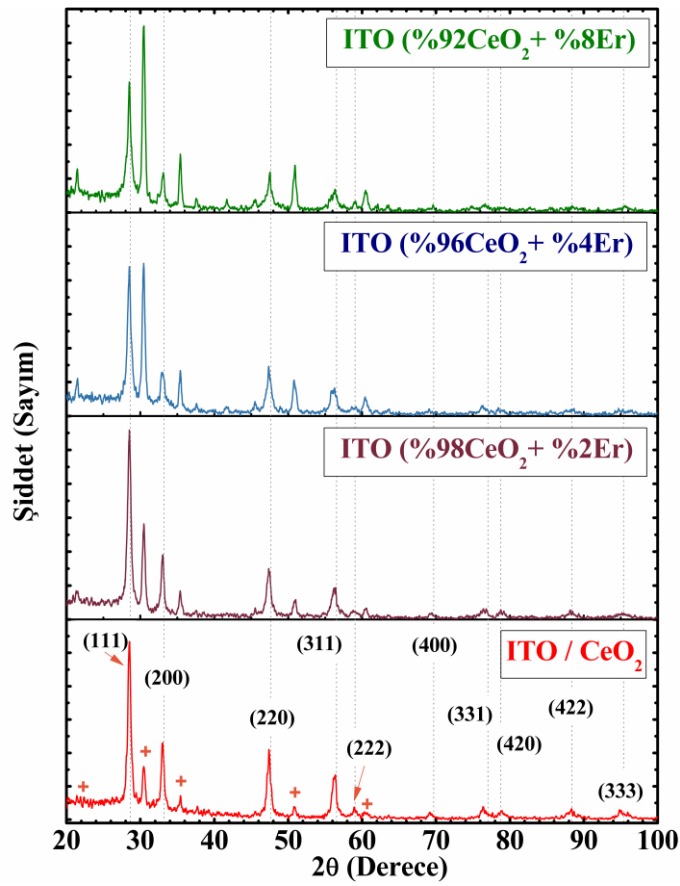
ITO kaplı cam üzerine büyütülen %8 Er katkıli CeO_2 filmlerin XRD desenleri Şekil 4.10b'de verilmiştir. (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (333) düzlemlerinin sırası ile 28.67° , 33.22° , 47.69° , 56.59° , 59.09° , 69.74° , 77.08° , 95.39° 'ne ait olduğu bilinen pikler belirlenmiştir. FCC yapıda olan filmlerin örgü parametreleri ~ 0.541 nm ve (111) yönelimindeki tane boyutları ~ 14.65 nm olarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.11'de Corning cam üzerine saf ve farklı oranlarda Er katkıli filmlerin XRD desenleri görülmektedir. Tüm filmlerin XRD desenlerinin şiddetleri aynı skalada verilmiştir ve kesikli çizgiler, JCPDS veri analizi kartı 34-0394 numaralı dosyadan alınan, derecelere (2θ) karşılık gelmektedir. XRD desenlerinden Er katkısının filmlerin kristal yapısını etkilediği görülmektedir. (111) düzlemine karşılık gelen pikin %2 Er katkıli filmler için oldukça düştüğü ve artan Er katkısı ile hafif de olsa tekrar şiddetlendiği görülmektedir.



Şekil 4.11 Corning Cam Taşıyıcılar Üzerine Er Katkılı CeO_2 Filmlerin XRD Desenlerinin Karşılaştırılması

Şekil 4.12’de ise ITO kaplı cam taşıyıcılar üzerinde farklı oranlarda Er katkıli filmlerin XRD desenleri verilmiştir. Benzer şekilde tüm filmlerin XRD desenlerinin şiddetleri aynı skalada verilmiştir. Kesikli çizgiler, JCPDS veri analizi kartı 34–0394 numaralı dosyadan alınan, derecelere (2θ) karşılık gelmektedir ve “+” işaretleri ITO’ye ait pikleri göstermektedir. Er katkısı ile birlikte farklı yönelimlerde farklı davranışlar gözlenmiştir. Çizelge 4.1’de ITO kaplı cam ve Corning cam taşıyıcılar üzerine büyütülen seryum oksit ve erbiyum katkıli seryum oksit filmlerin (111) düzlemine karşılık gelen çeşitli parametreleri verilmiştir.



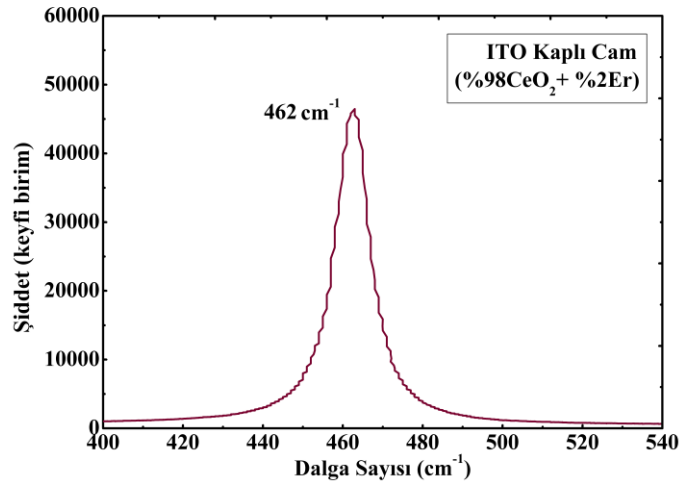
Şekil 4.12 ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine Er Katkılı CeO₂ Filmlerin XRD Desenlerinin Karşılaştırılması

Çizelge 4.1 ITO Kaplı Cam ve Corning Cam Taşıyıcılar Üzerine CeO₂ ve Er Katkılı CeO₂ Filmlerin (111) Düzlemine Karşılık Gelen Çeşitli Parametreleri

Film	2θ	d₍₁₁₁₎(nm)	a₍₁₁₁₎(nm)	D₍₁₁₁₎(nm)
Corning/CeO₂	28.57	0.312	0.540	14.94
ITO/ CeO₂	28.57	0.312	0.540	16.78
Corning/CeO₂/ %2	28.47	0.313	0.542	5.63
Corning/CeO₂/ %4	28.49	0.313	0.542	6.90
Corning/CeO₂/ %8	28.52	0.3125	0.541	5.05
ITO/CeO₂/ %2Er	28.50	0.3128	0.542	15.56
ITO/CeO₂/ %4Er	28.58	0.312	0.540	18.21
ITO/CeO₂/ %8Er	28.53	0.3125	0.541	14.65

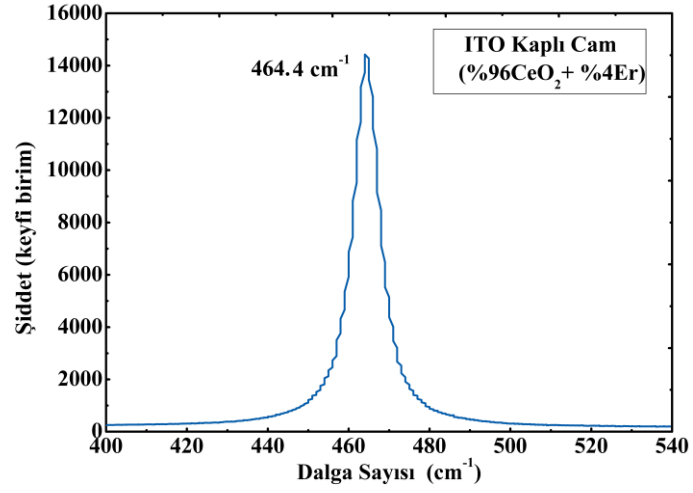
4.4.2 Raman Spektroskopisi Analizi Sonuçları

ITO kaplı cam üzerine %2 Er katkılı CeO_2 filmlerin Raman spektrumu Şekil 4.13'te verilmiştir. Seryum oksidin $\text{F}_{2\text{G}}$ moduna ait olduğu bilinen Raman piki yaklaşık 462 cm^{-1} 'de belirlenmiştir. Seryum oksidin Raman pikinin orijinal konumuna göre maviye doğru kaymasının, erbiyumun bu oranda katkı yapıldığında kristal yapıya girerek örgünün periyodikliğini bozmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



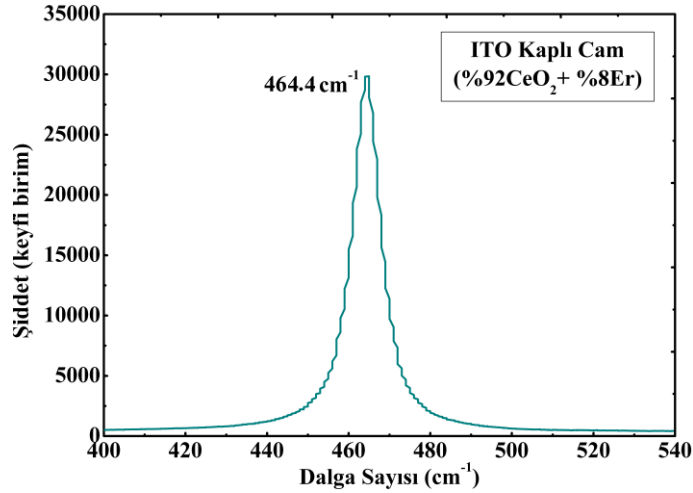
Şekil 4.13 ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine %2 Er Katkılı CeO_2 Filmlerin Raman Spektrumu

ITO kaplı cam üzerine %4 Er katkılı CeO_2 filmlerin Raman spektrumu Şekil 4.14'te verilmiştir ve $\text{F}_{2\text{G}}$ moduna ait olduğu bilinen Raman piki 464.4 cm^{-1} 'de belirlenmiştir. Er katkısı arttıkça farklı bir durum olduğu ve filmlerin Raman piklerinin orijinal konumlarına yakın değerlere gitmeye eğilimli olduğu düşünülmektedir.



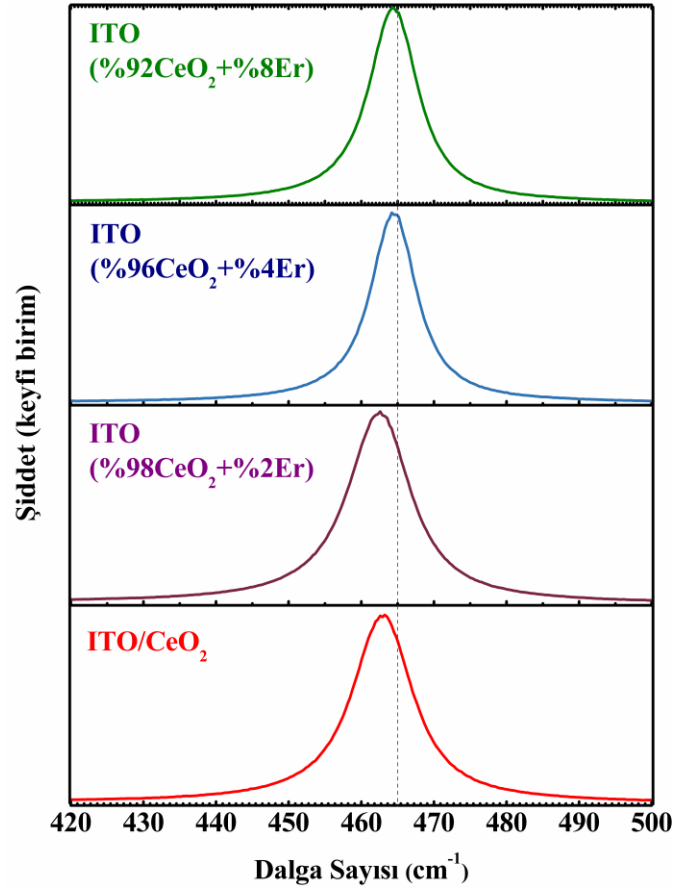
Şekil 4.14 ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine %4 Er Katkılı CeO₂ Filmlerin Raman Spektrumu

ITO kaplı cam üzerine %8 Er katkılı CeO₂ filmlerin Raman spektrumu Şekil 4.15'te verilmiştir. %8 oranında katkıdan sonra 464.4 cm⁻¹'de seryum oksidin F_{2G} moduna ait olduğu bilinen Raman piki konumuna çok yakın olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.15 ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine %8 Er Katkılı CeO₂ Filmlerin Raman Spektrumu

Şekil 4.16'da ITO kaplı cam üzerine CeO_2 filmlerin Raman spektrumları görülmektedir. Filmlerin Raman piklerinin şiddetleri, pik konumları arasındaki farkların daha net görülebilmesi için aynı skalada verilmemiştir. F_{2g} titreşim moduna ait olduğu belirlenen Raman piklerinin konumları, saf CeO_2 , %2, %4 ve %8 Er katkılı filmler için sırası ile yaklaşık olarak 463, 462, 464,4 ve 464,4 cm^{-1} 'de belirlenmiştir. Raman spektrumu analizleri de %2 oranında Er katkısının yapıyı farklı yönde değiştirdiğini göstermektedir. XRD ve Raman analizlerinde benzer şekilde %2 Er katkılı filmlere ait olan pikler sola doğru kayma gösterirken, %4 ve %8 erbiyum katkısı ile piklerin tekrar sağa doğru kaydıkları görülmektedir. Bu nedenle %2 Er katkısının seryum oksidin kristal yapısına girdiği ve örgünün periyodikliğinde belli bir değişime neden olduğu düşünülmektedir. Katkı miktarı arttıkça filmlerin orijinal durumlarına geri dönmeye eğilimli oldukları için, erbiyumun seryum oksidin kristal yapısının dışında kaldığı bu nedenle Er katkısının seryum oksidin özelliklerini değiştirmek için %2 civarında yapılması gerektiği düşünülmektedir.

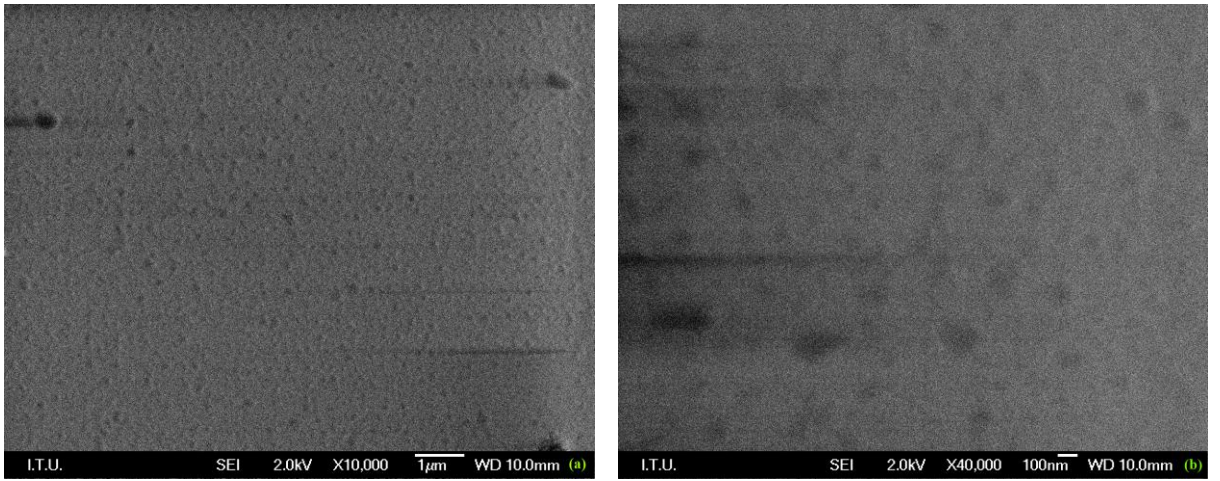


Şekil 4.16 ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine CeO_2 ve Er Katkılı CeO_2 Filmlerin Raman Spektrumları

4.5 Erbiyum Katkılı Serya Filmlerin Yüzeysel Özellikleri

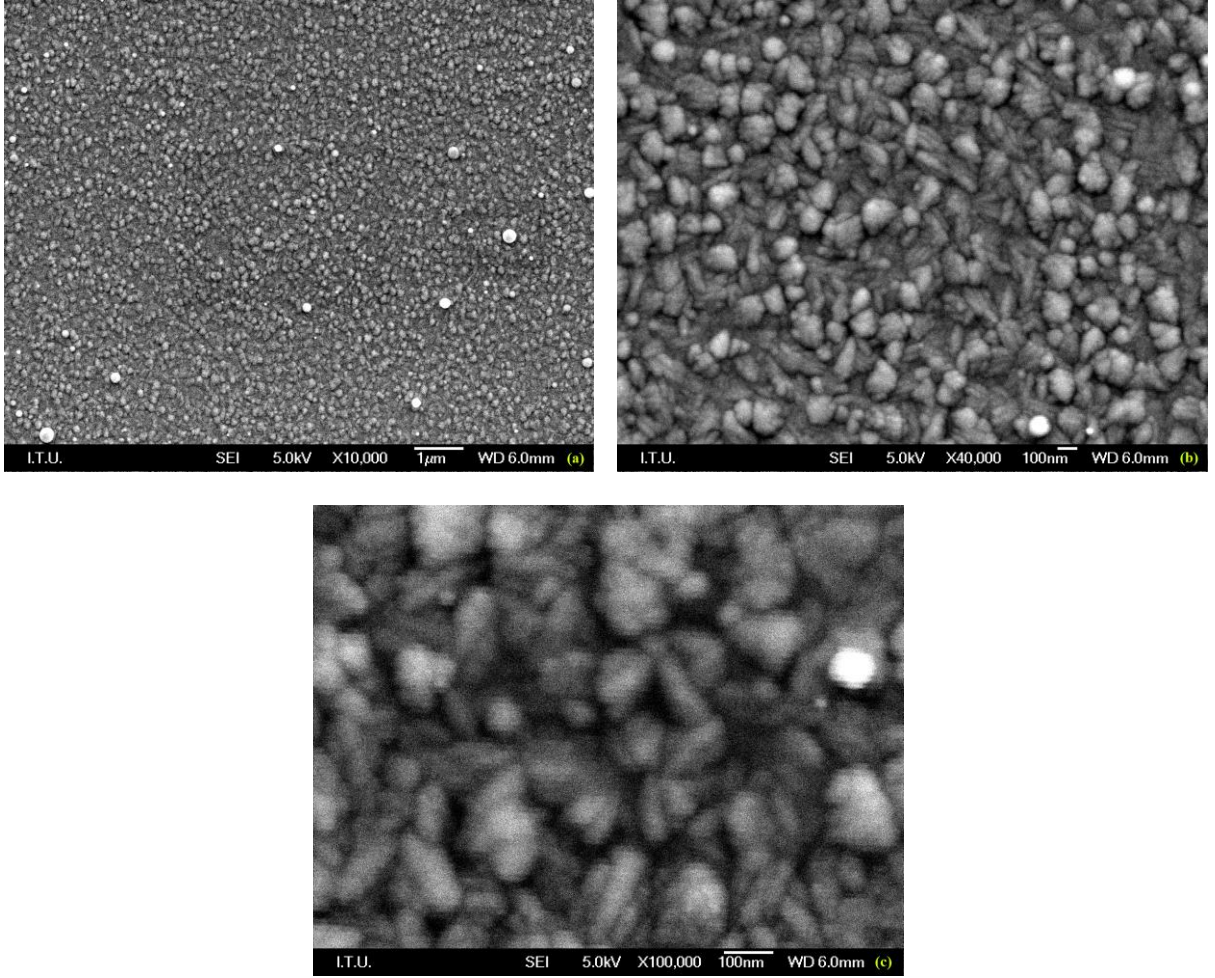
4.5.1 FEG–SEM Analizi Sonuçları

Şekil 4.17’de Corning cam taşıyıcılar üzerine büyütülen %2 Er katkılı CeO₂ filmlerin 2 kV enerjili elektron demeti kullanılarak çekilen, sırasıyla x10000 ve x40000 büyütmelerdeki FEG–SEM yüzey görüntüleri verilmiştir. FEG–SEM ölçümleri sonucunda filmlerin yüzeylerinin düzgün ve pürüzsüz bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir.



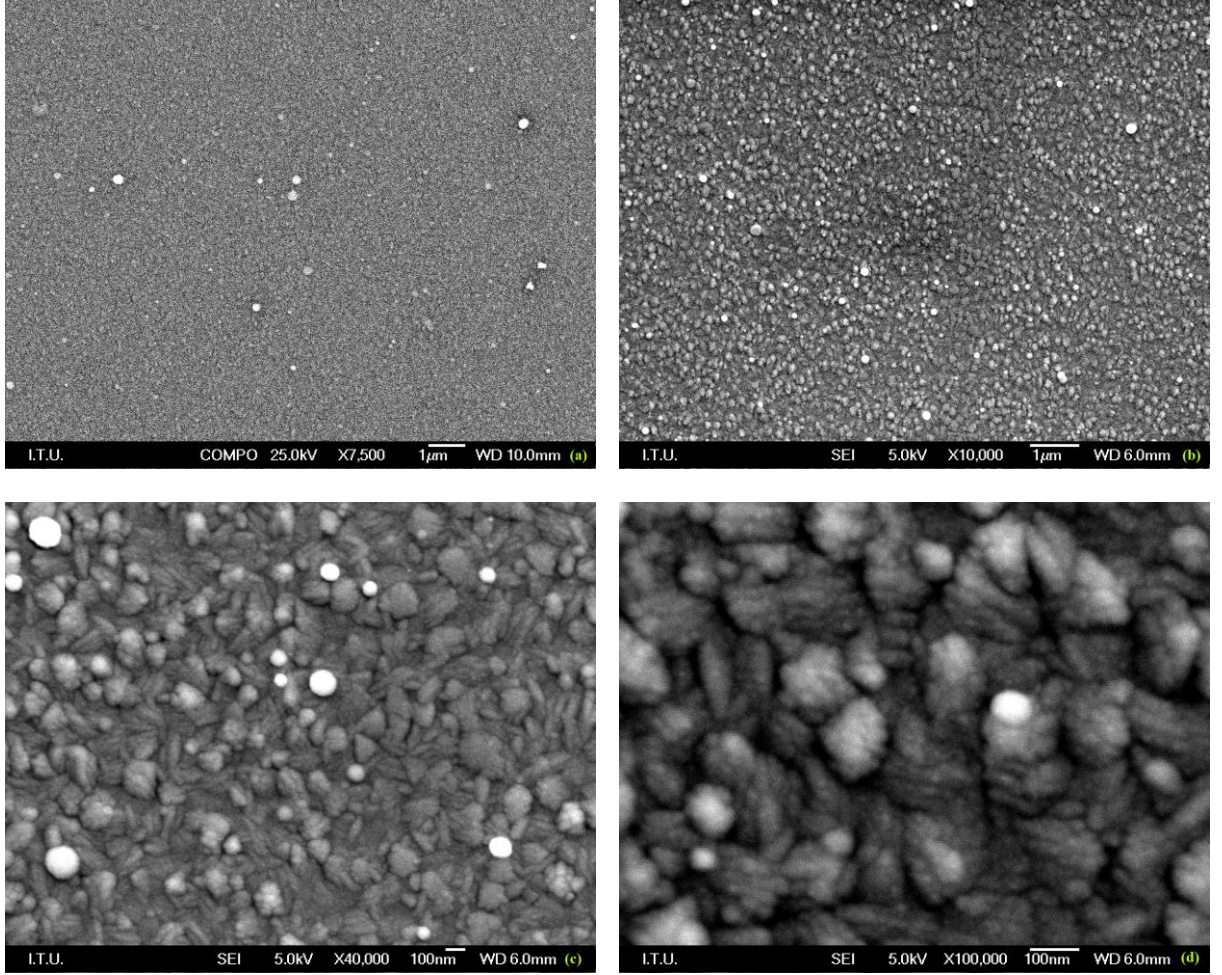
Şekil 4.17 Corning Cam Taşıyıcılar Üzerine %2 Er Katkılı CeO₂ Filmlerin (a)x10000 (b)x40000 Büyütmede FEG–SEM Görüntüleri

Şekil 4.18’de ITO kaplı cam taşıyıcılar üzerine büyütülen %2 Er katkıli CeO₂ filmlerin 5 kV enerjili elektron demeti kullanılarak çekilen, sırasıyla x10000, x40000 ve x100000 büyütmelerdeki FEG–SEM yüzey görüntüleri verilmiştir. FEG–SEM ölçümleri sonucunda filmlerin Corning camlara göre daha iyi kristalleştiği görülmektedir.



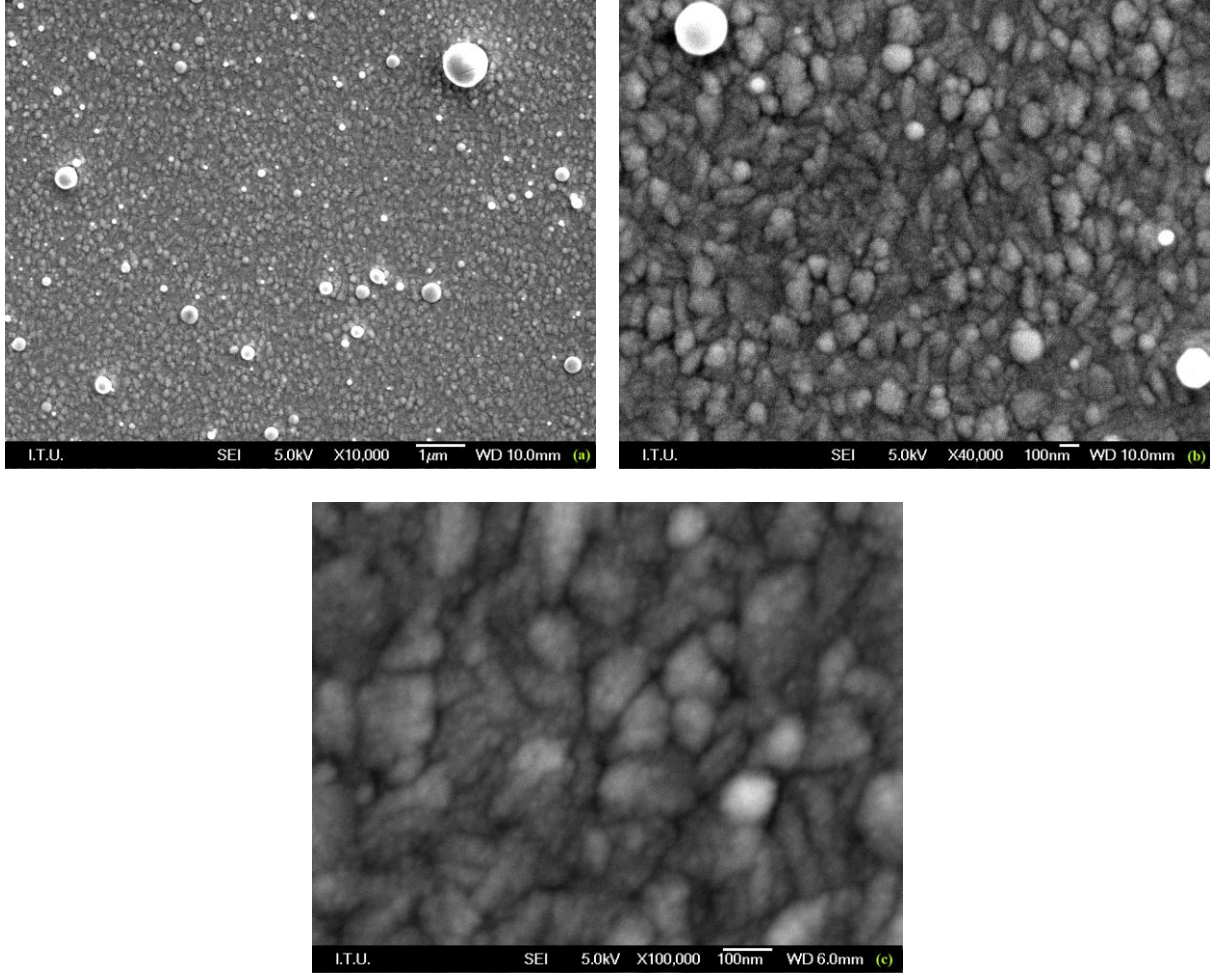
Şekil 4.18 ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine %2 Er Katkılı CeO₂ Filmlerin (a)x10000 (b)x40000 (c)x100000 Büyütmede FEG–SEM Görüntüleri

Şekil 4.19'da ITO kaplı cam taşıyıcılar üzerine büyütülen %4 Er katkılı CeO_2 filmlerin 25 kV ve 5kV enerjili elektron demeti kullanılarak çekilen, sırasıyla x7500, x10000, x40000 ve x100000 büyütmelerdeki FEG-SEM yüzey görüntüleri verilmiştir.



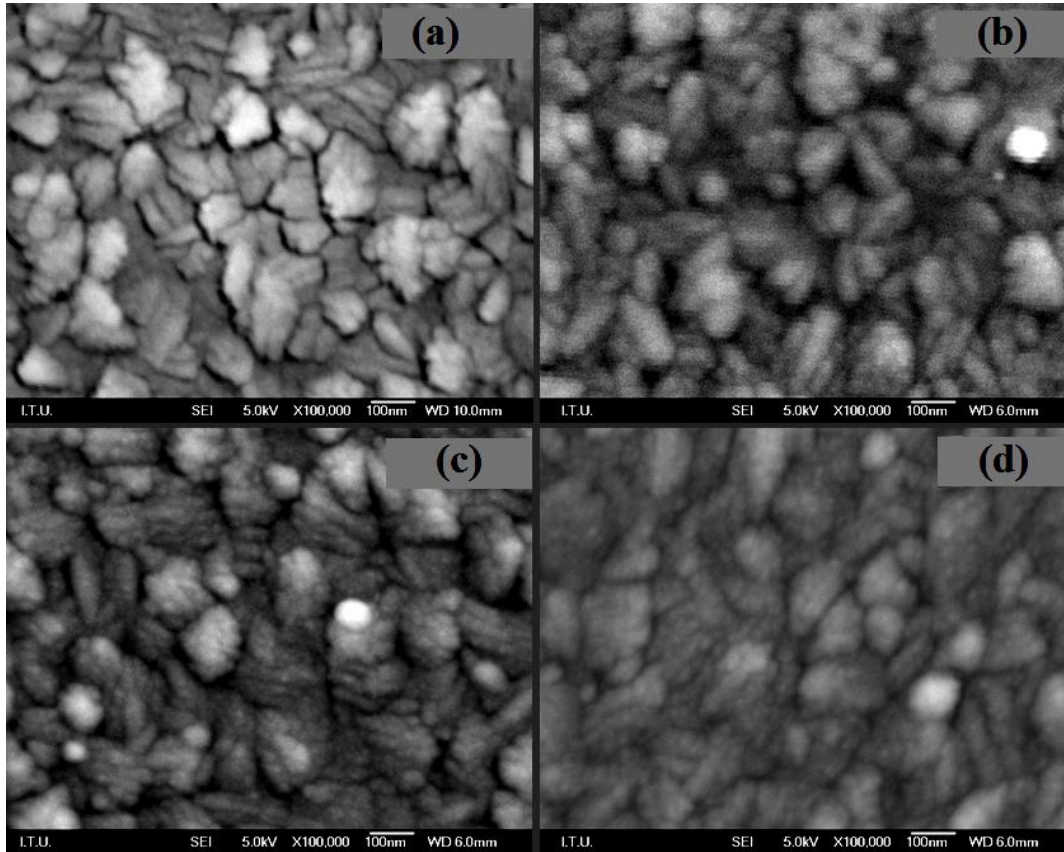
Şekil 4.19 ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine %4 Er Katkılı CeO_2 Filmlerin (a)x7500 (b)x10000 (c)x40000 (d)x100000 Büyütmede FEG-SEM Görüntüleri

Şekil 4.20'de ITO kaplı cam taşıyıcılar üzerine büyütülen %8 Erbiyum katkılı CeO₂ filmlerin 5kV enerjili elektron demeti kullanılarak çekilen, sırasıyla x10000, x40000 ve x100000 büyütmelerdeki FEG–SEM yüzey görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.20 ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine %8 Er Katkılı CeO₂ Filmlerin (a)x10000 (b)x40000 (c)x100000 Büyütmeye FEG–SEM Görüntüleri

Şekil 4.21’de ITO kaplı cam taşıyıcılar üzerine elde edilen filmlerin 100000 büyütmede FEG–SEM görüntüleri verilmiştir. %2 Er katkılı olduğunda filmlerin parçacık boyutlarının çeşitli büyüklüklerde olduğu ve tane sınırlarının düzgün olmadığı düşünülmektedir. %4 ve %8 Er katkılarında ise tane boyutlarının giderek benzer büyüklüğe geldiği, tanelerin birbirlerine yaklaştığı ve film yüzeyindeki boşlukların azaldığı düşünülmektedir.

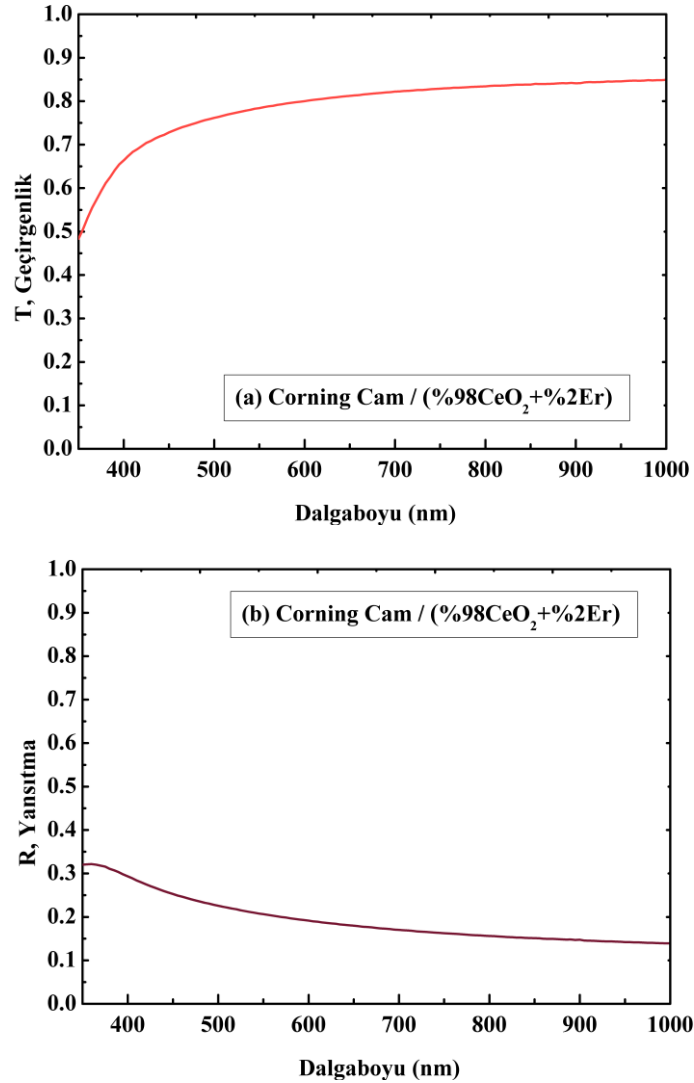


Şekil 4.21 ITO Kaplı Cam Üzerine (a)CeO₂ (b)%2 (c)%4 (d)%8 Er Katkılı CeO₂ Filmlerin x100000 Büyütmede FEG–SEM Görüntülerinin Karşılaştırılması

4.6 Erbiyum Katkılı Serya Filmlerin Optiksel Özellikleri

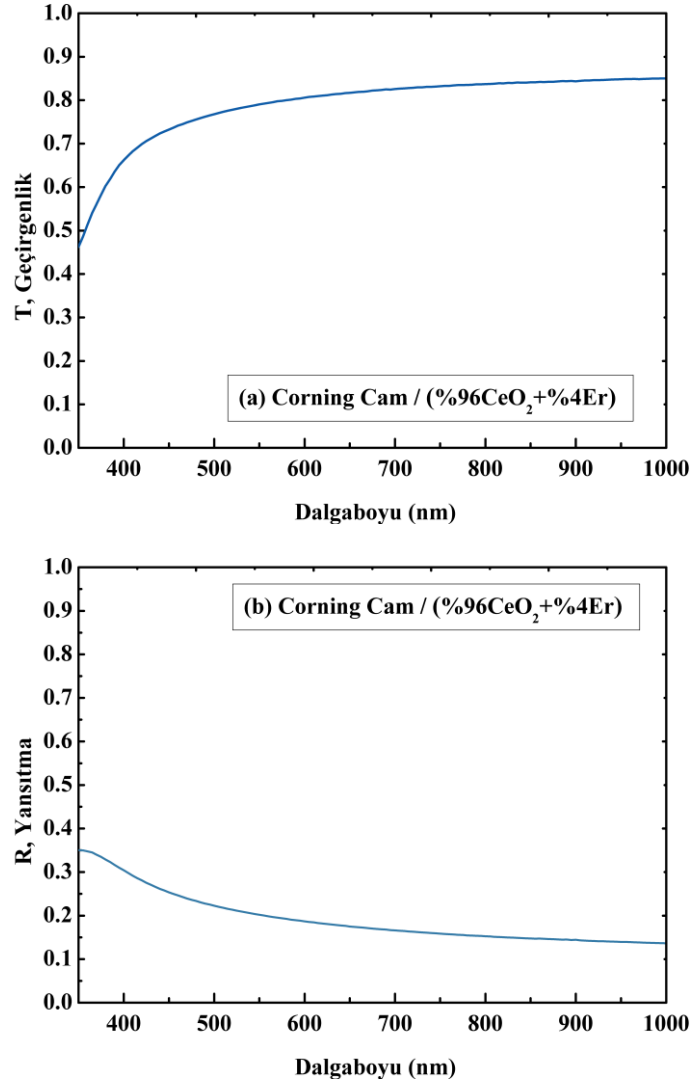
4.6.1 Yansıtma ve Geçirgenlik Ölçümleri

Şekil 4.22'de Corning cam üzerine %2 Er katkılı CeO_2 filmlerin oda sıcaklığında, 350–1000 nm dalgaboyu aralığında alınan, geçirgenlik ve yansıtma ölçümleri verilmiştir. CeO_2 filmlere benzer şekilde görünür ve yakın kızıl ötesi bölgede ~%85 civarında geçirgenliğe sahip oldukları ayrıca mor ötesi bölgede ~350 nm civarında keskin bir soğurma kenarına sahip olduğu görülmektedir.



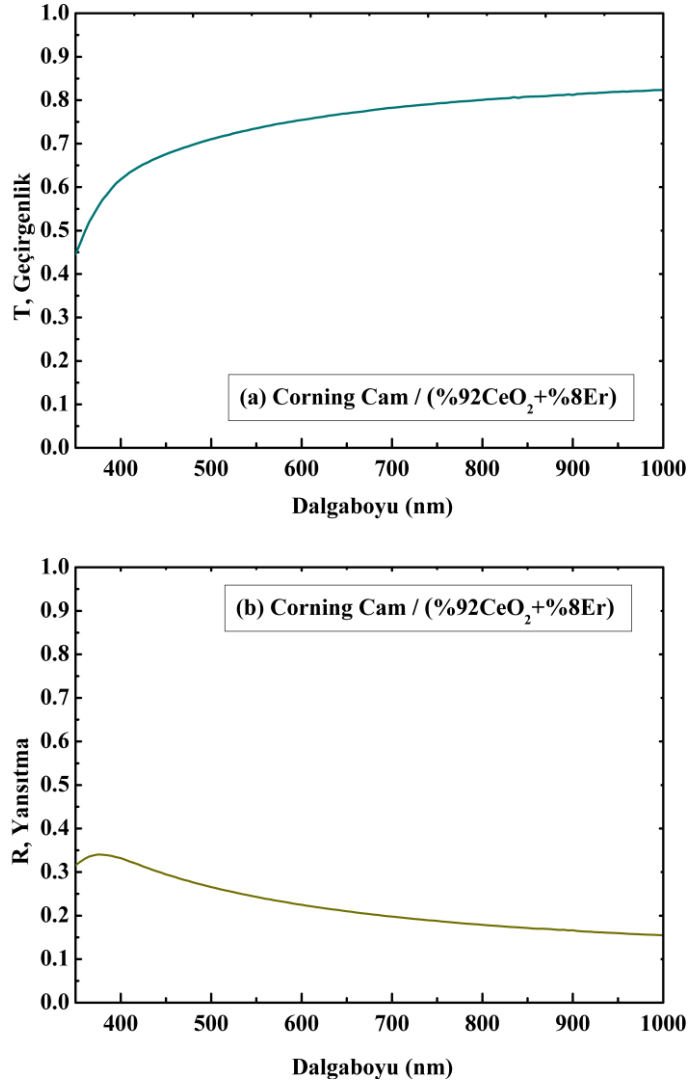
Şekil 4.22 Corning Cam Taşıyıcılar Üzerine %2 Er Katkılı CeO_2 Filmlerin (a)Geçirgenlik (b)Yansıtma Spektrumları

Şekil 4.23’de ise Corning cam üzerine %4 Er katkıli CeO_2 filmlerin oda sıcaklığında 350–1000 nm dalgaboyu aralığında alınan geçirgenlik ve yansıtma ölçümleri verilmiştir. Şekil Şekil 4.23a’da görüldüğü gibi filmlerin, CeO_2 ve %2 Er katkıli CeO_2 filmlere benzer şekilde, görünür ve yakın kızıl ötesi bölgede %85 civarında geçirgenliğe, ~350 nm civarında keskin bir soğurma kenarına sahip oldukları görülmektedir.



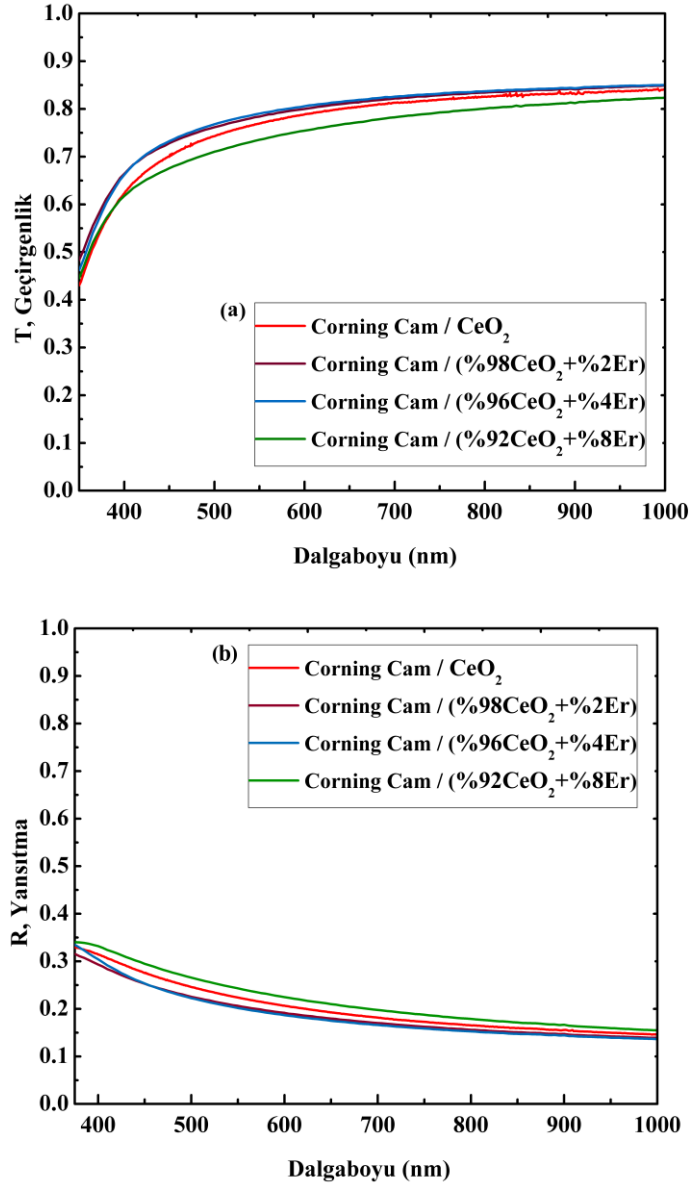
Şekil 4.23 Corning Cam Taşıyıcılar Üzerine %4 Er Katkılı CeO_2 Filmlerin (a)Geçirgenlik (b)Yansıtma Spektrumları

Şekil 4.24’de Corning cam üzerine %8 Er katkıli CeO_2 filmlerin oda sıcaklığında 350–1000 nm dalgaboyu aralığında alınan geçirgenlik ve yansıtma ölçümleri verilmiştir. Şekil 4.24a’da görüldüğü gibi filmlerin, CeO_2 ve %2 Er katkıli CeO_2 filmlere göre daha az geçirgen olduğu, %82 civarında geçirgenliğe sahip oldukları belirlenmiştir. Diğer filmlere benzer şekilde mor ötesi bölgede ~350 nm civarında keskin bir soğurma kenarına sahip oldukları görülmektedir.



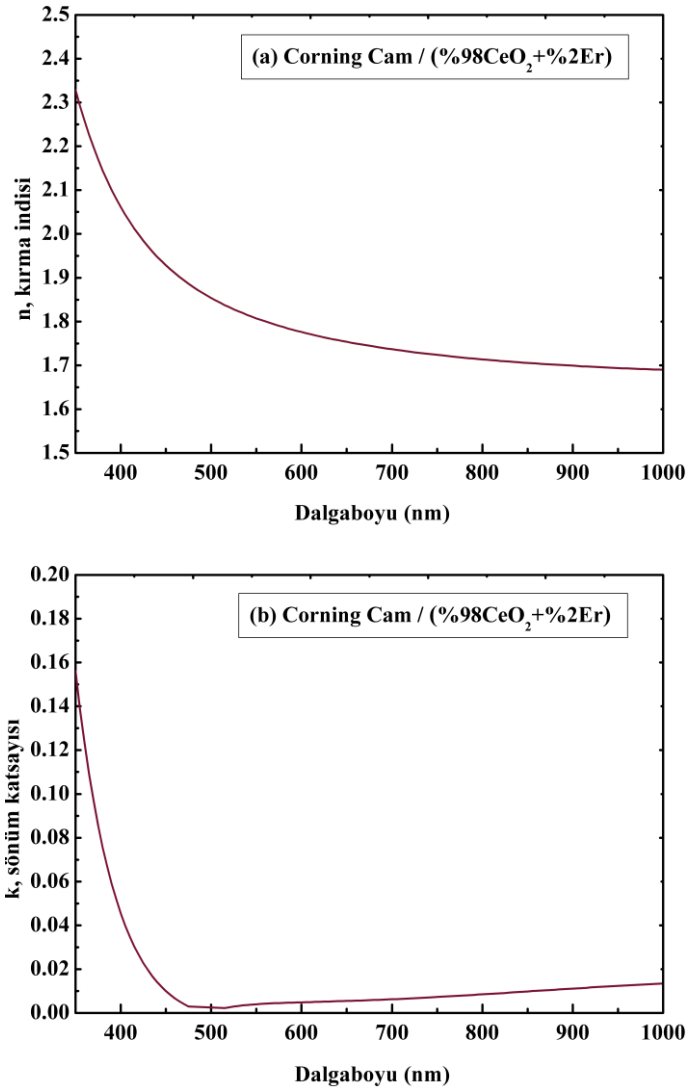
Şekil 4.24 Corning Cam Taşıyıcılar Üzerine %8 Er Katkılı CeO_2 Filmlerin (a)Geçirgenlik (b)Yansıtma Spektrumları

Şekil 4.25’de Corning cam üzerine CeO_2 filmlerin geçirgenlik ve yansıtma ölçümleri verilmiştir. Filmlerin geçirgenlikleri katkı oranı %8 olduğunda yaklaşık %2’lik bir düşme göstermektedir. FEG–SEM görüntülerinden %8 Er katkısı için filmlerin tane sınırlarının birbirine yaklaştığı ve daha yoğun bir yapı oluşmuş olabileceği söylenmiştir. Bu durum geçirgenlik ölçümlerini desteklemektedir.



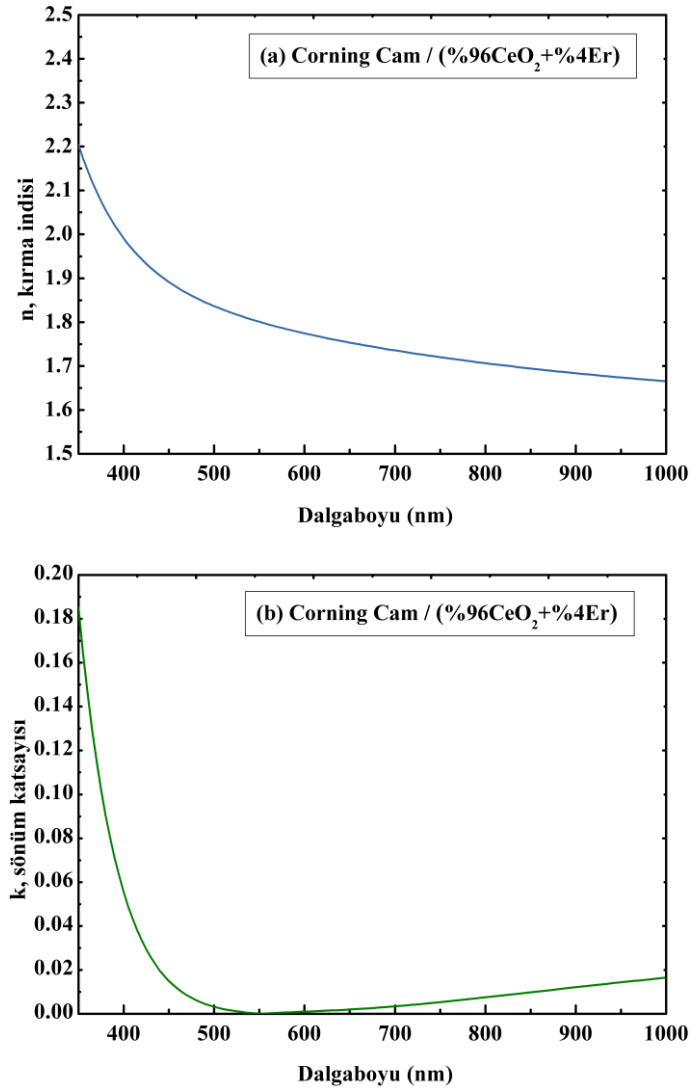
Şekil 4.25 Corning Cam Taşıyıcılar Üzerine CeO_2 Filmlerin (a)Geçirgenlik (b)Yansıtma Spektrumları

Corning cam taşıyıcılar üzerine %2 Er katkıli CeO_2 filmlerin, 350–1000 nm dalgaboyu aralığında, kırma indisi ve sönüm katsayılarının dalgaboyuna göre değişimi yansıtma ve geçirgenlik ölçümlerinden elde edilmiştir. Şekil 4.26a’da görüldüğü gibi filmlerin 1.69 ile 2.33 aralığında değişen kırma indisi değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.26b’de ise sönüm katsayılarının 0.01 ile 0.16 aralığında değiştiği ve mor ötesi bölgede yüksek soğuruculuğa sahip oldukları görülmektedir.



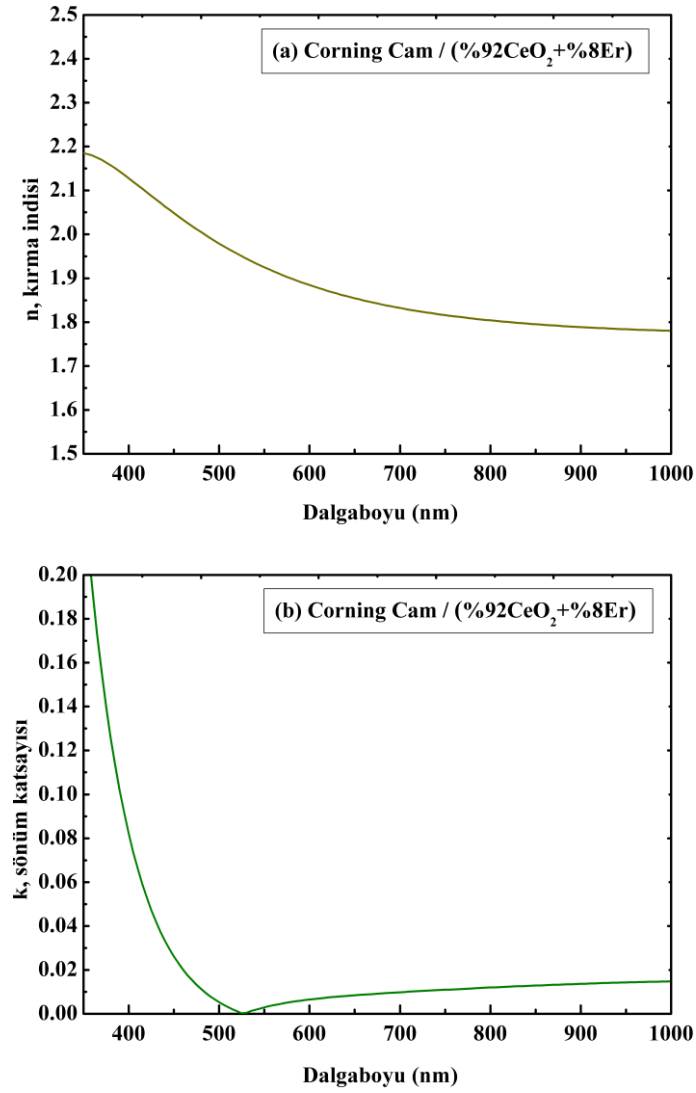
Şekil 4.26 Corning Cam Taşıyıcılar Üzerine %2 Er Katkılı CeO_2 Filmlerin Dalgaboyuna Karşılık (a)Kırma İndisi (b)Sönüm Katsayısı Grafikleri

Corning cam taşıyıcılar üzerine %4 Er katkıli CeO_2 filmlerin oda sıcaklığında, 350–1000 nm dalgaboyu aralığında, kırma indisi ve sönüm katsayılarının dalgaboyuna göre değişimi yansıtma ve geçirgenlik ölçümlerinden elde edilmiştir. Şekil 4.27a’da görüldüğü gibi filmlerin kırma indisi değerleri 1.66 ile 2.21 aralığında değişmektedir. Şekil 4.27b’de ise filmlerin sönüm katsayılarının 0.01 ile 0.18 aralığında değiştiği ve mor ötesi bölgede yüksek soğuruculuğa sahip oldukları görülmektedir.



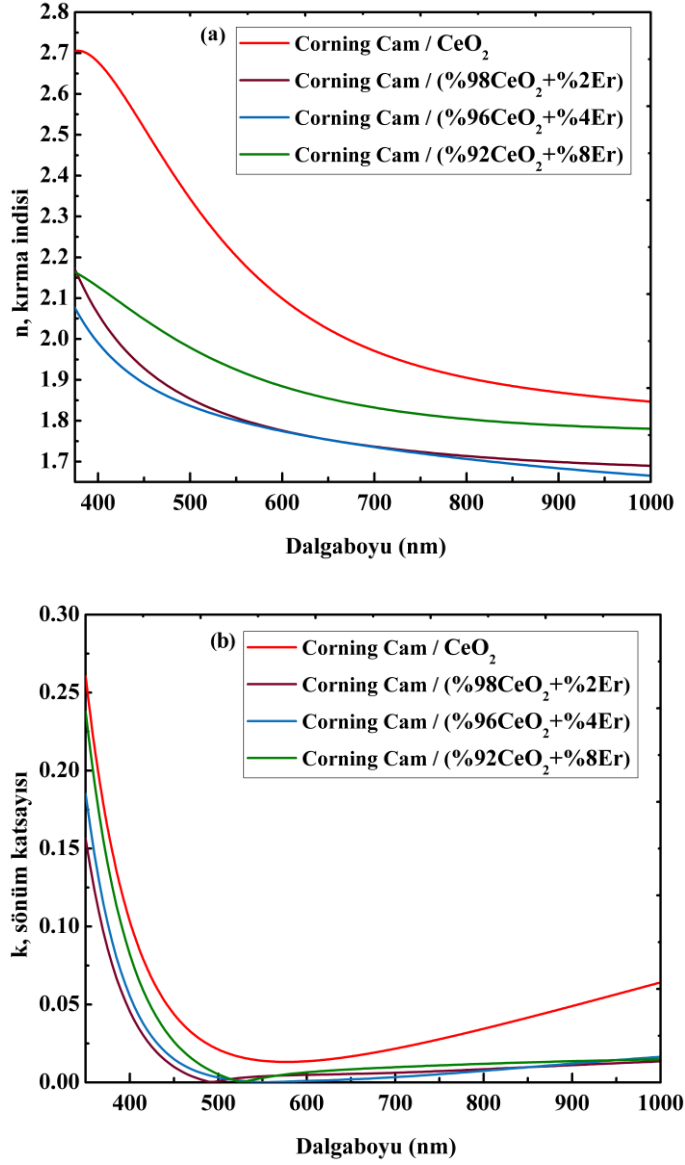
Şekil 4.27 Corning Cam Taşıyıcılar Üzerine %4 Er Katkılı CeO_2 Filmlerin Dalgaboyuna Karşılık (a)Kırma İndisi (b)Sönüm Katsayısı Grafikleri

Corning Cam taşıyıcılar üzerine %8 Er katkıli CeO_2 filmlerin oda sıcaklığında, 350–1000 nm dalgaboyu aralığında, kırma indisi ve sönüm katsayılarının dalgaboyuna göre değişimi yansıtma ve geçirgenlik ölçümlerinden elde edilmiştir. Şekil 4.28a’da görüldüğü gibi filmlerin 1.78 ile 2.18 aralığında değişen kırma indisi değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.28b’de ise filmlerin sönüm katsayılarının 0.01 ile 0.23 aralığında değiştiği ve mor ötesi bölgede yüksek soğuruculuğa sahip oldukları görülmektedir.



Şekil 4.28 Corning Cam Taşıyıcılar Üzerine %8 Er Katkılı CeO_2 Filmlerin Dalgaboyuna Karşılık (a)Kırma İndisi (b)Sönüm Katsayısı Grafikleri

Şekil 4.29'de Corning cam taşıyıcılar üzerine seryum oksit filmlerin 375–1000 nm dalgaboyu aralığında alınan geçirgenlik ölçümlerinden belirlenen, kırma indisi ve sönüm katsayılarının dalgaboyuna göre değişimi birlikte gösterilmiştir.



Şekil 4.29 Corning Cam Taşıyıcılar Üzerine CeO₂ Filmlerin Dalgaboyuna Karşılık (a)Kırma İndisi (b)Sönüm Katsayısı Grafikleri

Erbiyum katkılı serya filmlerin kırma indisleri karşılaştırıldığında %2 ile %4 Er katkılı filmlerin benzer özellik gösterdiği ve CeO₂ filmlere göre kırma indislerinin düştüğü görülmektedir. Sönüm katsayıları incelendiğinde katkılı filmlerin sönüm katsayılarının CeO₂

filmlere göre daha düşük olduğu belirlenmiştir.

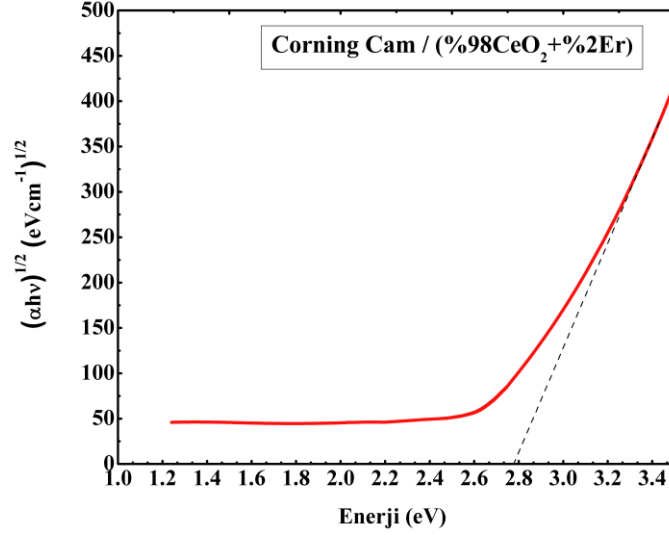
Filmlerin yapısı, optik özelliklerinin üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Kırma indisi ile film yoğunluğu arasında Lorentz–Lorentz Denklemi olarak bilinen Eşitlik 4.1 ile verilen bir ilişki bulunmaktadır.

$$\alpha_p = \frac{3}{4\pi N_A} \frac{(n^2 - 1) M}{(n^2 + 2) \rho} \quad (4.1)$$

Burada “ α_p ” kutuplanabilirlik, “M” mol ağırlığı, “ N_A ” avagadro sayısı ve “ ρ ” filmin yoğunluğudur (Ohring M., 2003). Bu bağıntıdan azalan film yoğunluğu ile birlikte kırma indisinin düşeceği görülmektedir. Bu durum gözenekli, porlu yapıdaki filmler için gözlenen bir durumdur. Corning cam taşıyıcılar üzerine seryum oksit filmlerin kırma indisi değerlerine bakıldığında Er katkısı %2 ve %4 oranlarında iken filmlerin kırma indislerinde azalma olduğu görülmektedir. Ayrıca katkı miktarı %8 olduğunda filmlerin kırma indislerinde bir artış belirlenmiştir.

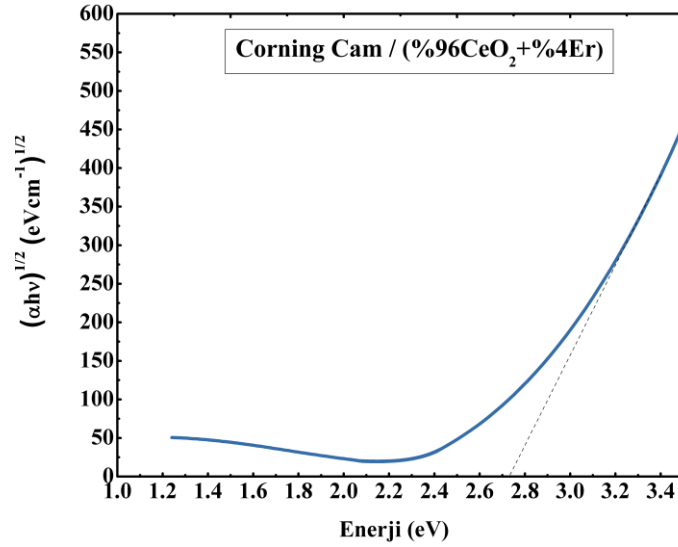
4.6.2 Yasak Bant Aralıklarının Belirlenmesi

Şekil 4.30'dan Corning cam taşıyıcılar üzerine büyütülen %2 Er katkıli CeO_2 filmlerin yaklaşık 2.78 eV indirekt optik bant aralıklarına sahip oldukları belirlenmiştir. CeO_2 filmler ile karşılaştırıldığında bant aralıklarında 0.2 eV'luk bir artış görülmektedir.



Şekil 4.30 Corning Cam Taşıyıcılar Üzerine %2 Er Katkılı CeO_2 Filmlerin İndirekt Optik Bant Aralıklarının Hesaplanması için $(\alpha h\nu)^{1/2}-E(h\nu)$ Grafiği

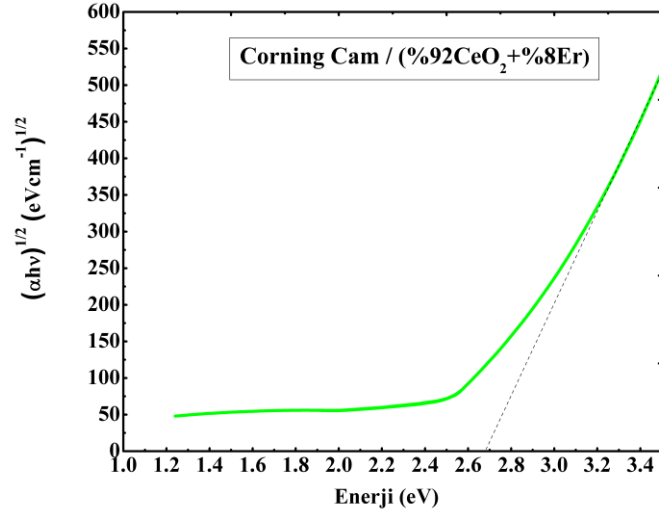
Şekil 4.31'dan Corning cam taşıyıcılar üzerine büyütülen %4 Er katkıli CeO_2 filmlerin yaklaşık 2.73 eV indirekt optik bant aralıklarına sahip oldukları belirlenmiştir.



Şekil 4.31 Corning Cam Taşıyıcılar Üzerine %4 Er Katkılı CeO_2 Filmlerin İndirekt Optik Bant Aralıklarının Hesaplanması için $(\alpha h\nu)^{1/2}-E(h\nu)$ Grafiği

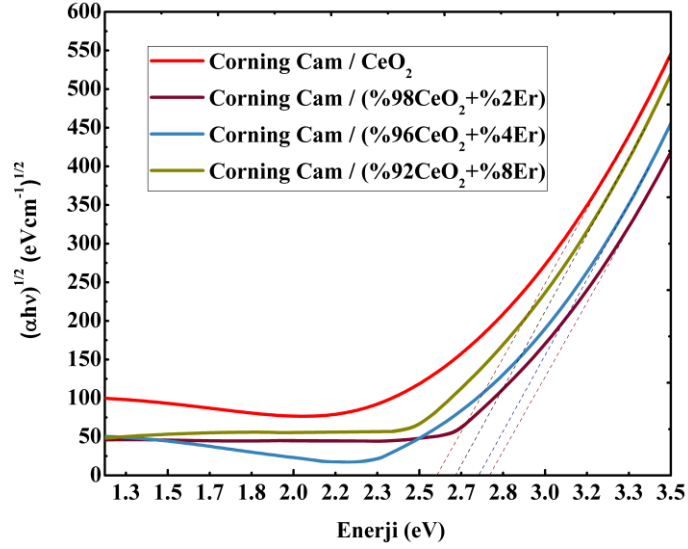
CeO₂ filmler ile karşılaştırıldığında bant aralıklarında 0.15 eV'luk bir artış olduğu yani Er katkısının daha fazla artması ile filmlerin bant aralıklarının azaldığı görülmektedir.

Şekil 4.32'den Corning cam üzerine büyütülen %8 Er katkılı CeO₂ filmlerin yaklaşık 2.64 eV indirekt optik bant aralıklarına sahip oldukları belirlenmiştir. Saf CeO₂ filmler ile karşılaştırıldığında bant aralıklarında 0.06 eV'luk bir artış olduğu görülmektedir.



Şekil 4.32 Corning Cam Taşıyıcılar Üzerine %8 Er Katkılı CeO₂ Filmlerin İndirekt Optik Bant Aralıklarının Hesaplanması için $(\alpha h\nu)^{1/2}$ - $E(h\nu)$ Grafiği

Şekil 4.33’de Corning cam taşıyıcılar üzerine büyütülen seryum oksit ve erbiyum katkılı seryum oksit filmlerin indirekt optik bant aralıklarının belirlenmesi için çizilen $(\alpha h\nu)^{1/2}-E(h\nu)$ grafikleri birlikte verilmiştir.

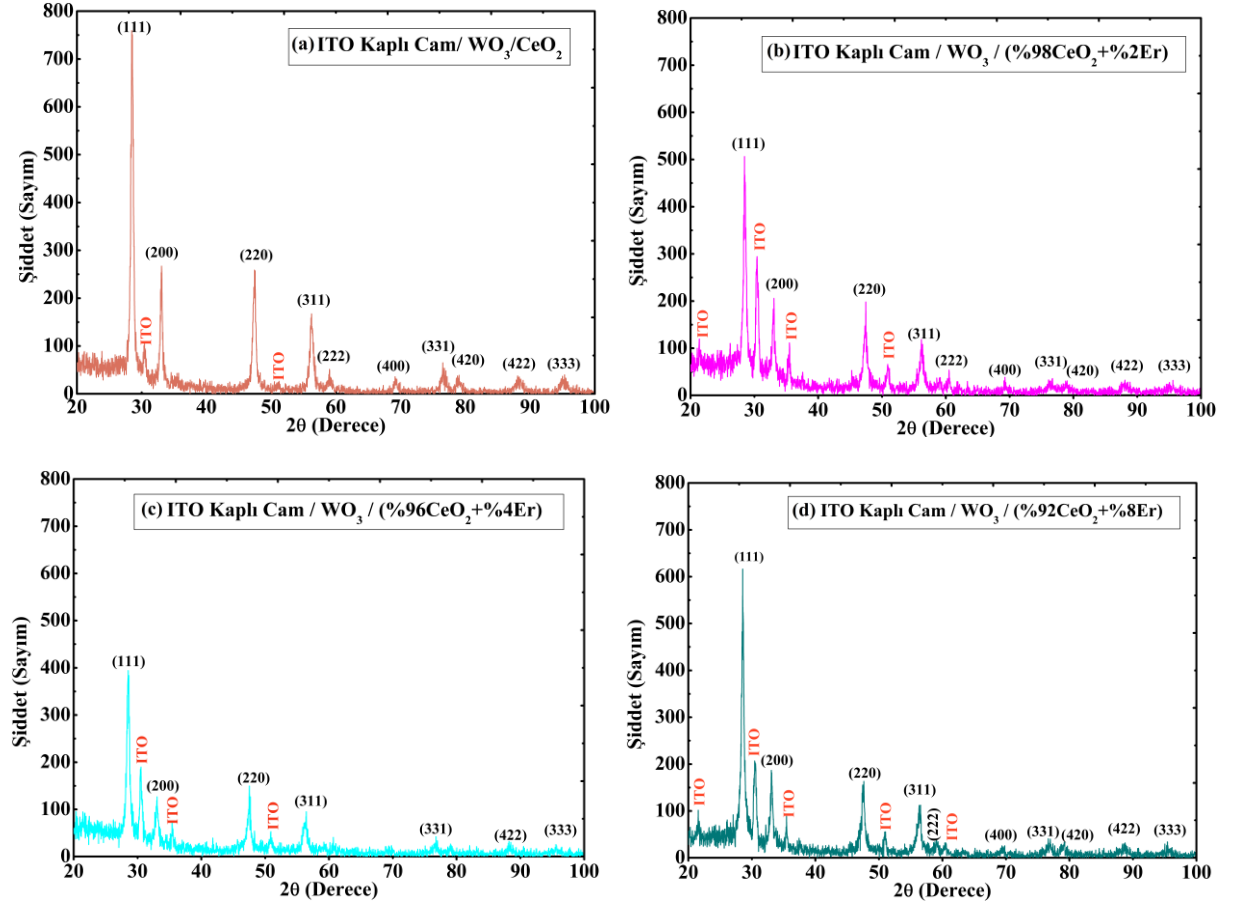


Şekil 4.33 Corning Cam Taşıyıcılar Üzerine CeO₂ Filmlerin Optik Bant Aralıklarının Hesaplanması için $(\alpha h\nu)^{1/2}-E(h\nu)$ Grafiği

Erbiyum katkılı seryum oksit filmlerin bant aralıklarının %2 Er katkısında maksimum olduğu daha sonra artan katkı miktarı ile azaldığı ve seryum oksit filmlerin bant aralığına yakın bir değere geldiği görülmektedir. Elde edilen Er katkılı filmlerin optik bant aralıkları saf serya filmler gibi literatüre göre düşük değerlerdedir. Bununla beraber literatürdeki nano kristal seryum oksit için belirlenen indirekt optik bant aralıkları 2.4–3.0 eV aralığında değişmektedir (Barreca D., 2003), (Wu L., 2003).

4.7 Elektrokromik Ölçümler

Elektrokromik ölçümler öncesinde ITO–WO₃ taşıyıcılar üzerine elde edilen filmlerin yapısal özelliklerini incelemek için XRD ölçümleri alınmıştır. Şekil 4.33’de ITO–WO₃ taşıyıcılar üzerinde büyütülen filmlerin XRD desenleri görülmektedir.



Şekil 4.34 ITO–WO₃ Taşıyıcılar Üzerine (a)CeO₂ (b)%2 Er Katkılı CeO₂ (c)%4 Er Katkılı CeO₂ (d)%8 Er Katkılı CeO₂ Filmlerin XRD Desenleri

Şekil 4.34’den görüldüğü gibi filmlerde tungsten okside ait bir pike rastlanmamıştır. Bu nedenle filmlerin yapısal özelliklerini korudukları ve tungsten oksidin beklendiği gibi amorf yapıda büyütülmüş olduğu söylenebilmektedir. Scherrer formülü ile tüm filmler için (111) yönelimi esas alınarak hesaplanan, tanecik boyutları ve örgü parametreleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 ITO–WO₃ Taşıyıcılar Üzerine CeO₂ ve Er Katkılı CeO₂ Filmlerin (111) Düzlemine Karşılık Gelen Çeşitli Parametreleri

Film	2θ	d ₍₁₁₁₎ (nm)	a ₍₁₁₁₎ (nm)	D ₍₁₁₁₎ (nm)
ITO/WO ₃ /CeO ₂	28.52	0.3125	0.541	18.60
ITO/WO ₃ /CeO ₂ /%2Er	28.46	0.313	0.542	16.36
ITO/WO ₃ /CeO ₂ /%4Er	28.56	0.312	0.540	16.37
ITO/WO ₃ /CeO ₂ /%8Er	28.58	0.312	0.540	18.60

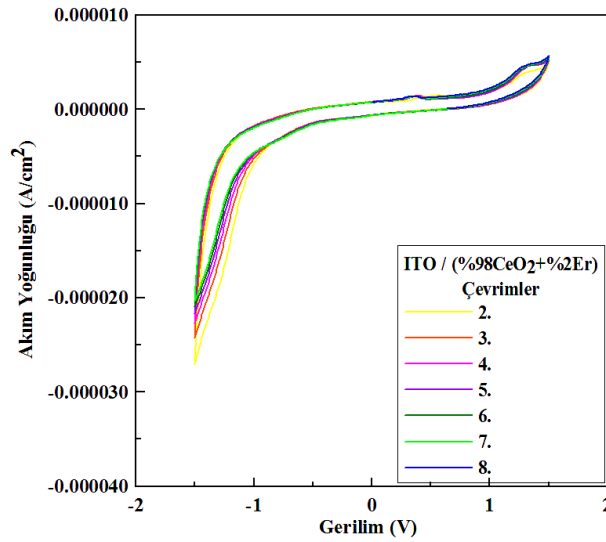
4.7.1 Çevrimsel Voltametri Analizi Sonuçları

Seryum oksit ve seryum oksit temelli malzemelerin ECD'larda pasif sayaç elektrot olarak uygulama alanına sahip olduğu bilinmektedir. PCE veya IS yani iyon depolayıcı tabaka olarak bilinen filmler ECD'larda elektrokromik tabakanın renklenmesi için gerekli olan yükü depolama görevine sahiptirler. Bu nedenle filmlerin istendiğinde elektrokromik tabakayı renklendirebilecek miktarda yük depolayabilmesi ve indirgenmiş/yükseltgenmiş düzeylerinde geçirgenliklerini koruyabilmesi gerekmektedir. Ayrıca iyon difüzyonunun tüm filmler için tersinir olması yani filmler tarafından, elektrolit içerisindeki iyonların tersinmez bir şekilde tuzaklanmaması gerekmektedir.

Katodik elektrokromik özellik gösteren bir malzeme olan seryum dioksitin redoks reaksiyonu Eşitlik 4.2 ile verilmektedir. Literatürde, yapılan çalışmalarda ITO kaplı cam taşıyıcılar üzerine büyütülmüş seryum oksit filmlerin gözenekli yapılarına bağlı olarak Li iyonu giriş/çıkışı boyunca tamamen geçirgenliklerini korudukları ve iyi yük depolama kapasitelerine sahip oldukları bu nedenle ECD'larda PCE olarak kullanılmaya uygun olabilecekleri belirtilmiştir (Kullman L., 1997). ECD'ın tabakaları arasında UV radyasyona karşı hassas organik ve inorganik tabakalar bulunabilmektedir. Bu nedenle mor ötesi radyasyona karşı soğurucu oldukları bilinen seryum oksit filmlerin ECD'ın UV ışınlarına karşı korunmasını da sağlayabileceği düşünülmektedir.

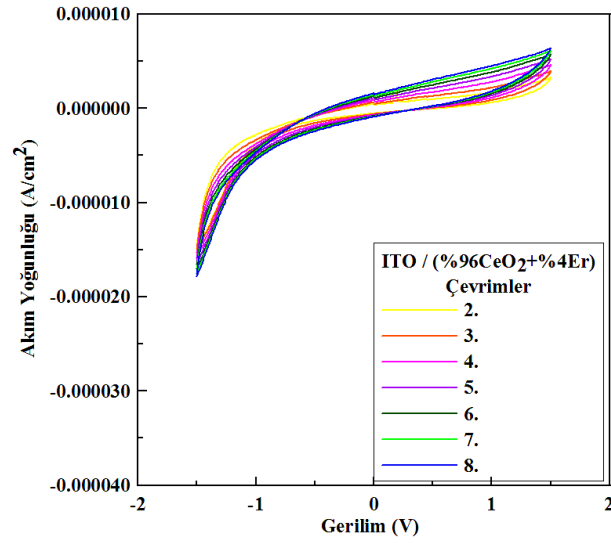


Bu çalışmada seryum oksit filmlerin iyon iletkenliğinin ve iyon depolama kapasitelerinin belirlenmesi için çevrimsel voltametri deneyleri yapılmıştır. Üç elektrot hücresinde gerçekleştirilen çevrimsel voltametri deneylerinde, elektrolit olarak yaygın olarak kullanıldığı bilinen, PC/1M LiClO₄ çözeltisi, RE olarak gümüş çubuk, CE olarak platin çubuk kullanılmıştır. WE'a yani filme 50 mV/s tarama hızı ile -1.5 V ile +1.5 V aralığında değişen üçgen dalga şeklinde bir gerilim uygulanarak filmin verdiği yanıt yani akım ölçülmüştür. Çevrimsel voltametri grafiklerinde, uygulanan gerilime karşı kaydedilen akım, ölçümü yapılan filmin yüzey alanına bölünerek akım yoğunluğu cinsinden verilmiştir. Katodik elektrokromik özellik gösteren filmler iyon aldıklarında yani indirgenmiş durumlarında renklenmektedir. Bu durumda iyonların elektrokromik tabakaya doğru hareket edebilmesini sağlamak için gerekli elektrik alanı oluşturmak için WE'a negatif bir gerilim uygulanmaktadır ve tekrar şeffaf hale gelebilmesi için gerilimin yönü ters çevrilmelidir. Dolayısı ile negatif gerilimin uygulandığı durumda, yani CV eğrilerinin alt kısmındaki alandan katodik yük yoğunluğu hesaplanmaktadır. Bu çalışmada CV eğrilerinden katodik yük yoğunlukları Parstat 2263 model elektrokimyasal ölçüm cihazına ait bilgisayar programı tarafından hesaplanmıştır.



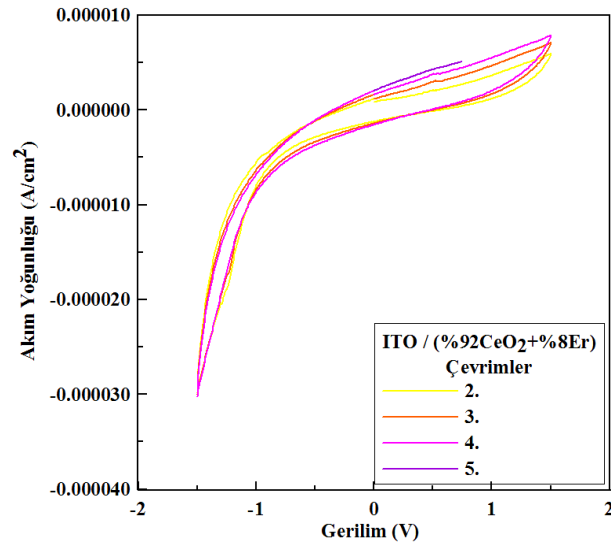
Şekil 4.35 ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine %2 Er Katkılı CeO₂ Filmlerin CV Eğrileri

Şekil 4.35'de ITO cam taşıyıcılar üzerine %2 Er katkılı CeO₂ filmlerin üst üste alınan CV eğrileri görülmektedir. Katodik yük yoğunlukları 2, 3, 4, 5, 6 ve 7. çevrim için 0.29, 0.26, 0.24, 0.23, 0.23 ve 0.22 mC/cm² olarak bulunmuştur.



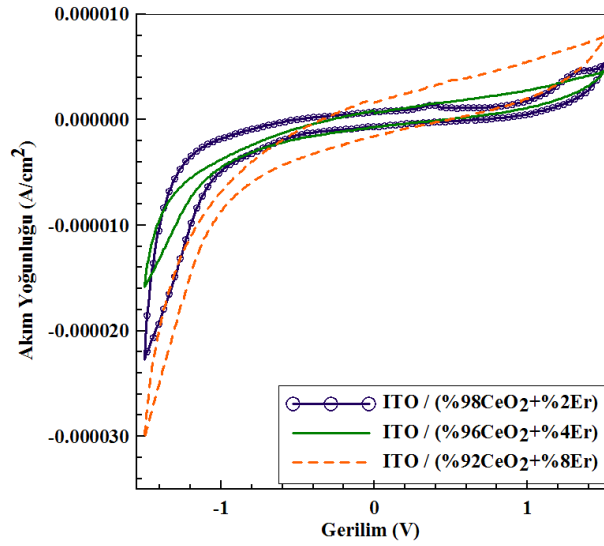
Şekil 4.36 ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine %4 Er Katkılı CeO₂ Filmlerin CV Eğrileri

Şekil 4.36'da ITO cam taşıyıcılar üzerine %4 Er katkılı CeO₂ filmlerin üst üste CV eğrileri görülmektedir. Benzer şekilde bu filmler için katodik yük yoğunlukları 2, 3, 4, 5, 6 ve 7. çevrim için 0.20, 0.21, 0.23, 0.24, 0.26 ve 0.26 mC/cm² olarak bulunmuştur.



Şekil 4.37 ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine %8 Er Katkılı CeO₂ Filmlerin CV Eğrileri

Şekil 4.37'de ITO cam taşıyıcılar üzerine %8 Er katkılı CeO₂ filmlerin CV eğrileri görülmektedir. Filmlerin katodik yük yoğunlukları 2, 3 ve 4. çevrim için 0.42, 0.43 ve 0.45 mC/cm² olarak bulunmuştur. Er katkısının artması ile katodik yük yoğunluğunun arttığı görülmüştür.



Şekil 4.38 ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine Er Katkılı CeO₂ Filmlerin 4. CV Eğrileri

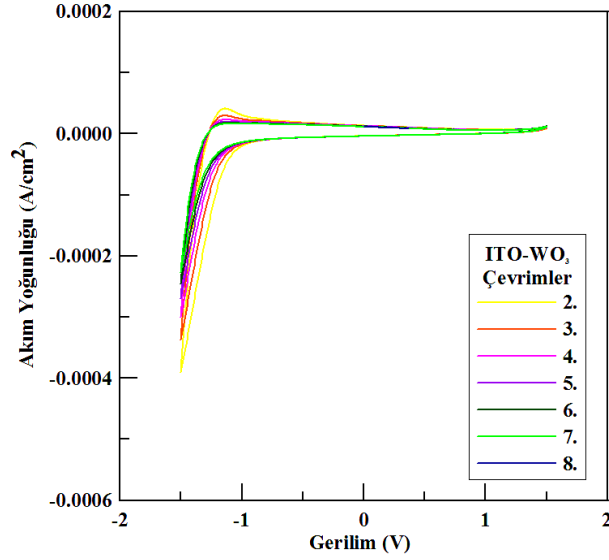
ITO cam taşıyıcılar üzerine Er katkılı CeO₂ filmlerin katodik yük yoğunluklarının düşük olduğu belirlenmiştir. Literatürde seryum oksit filmlerin elektrokromik özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalar sonucu kübik kristal yapıdaki seryum oksidin iyon giriş bölgeleri arasındaki uzaklığın, lityum iyonu yarıçapına göre çok büyük olduğu bu yüzden iyonların yapı içerisine difüzyonunun düşük olduğu rapor edilmiştir. Bu nedenle seryum oksitin örgü parametresini düşürmek için Zr oksit gibi malzemelerle katkılama yapılmıştır ve yük yoğunluğunun arttığı belirlenmiştir (Varsano F., 1999).

ITO taşıyıcılar üzerine seryum oksit ve erbiyum katkılı seryum oksit filmlerin katodik yük yoğunlukları Çizelge 4.3'de verilmiştir. Ayrıca Şekil 4.38'de ITO taşıyıcılar üzerine tungsten oksit kaplanmadan büyütülen katkılı serya filmlerin CV eğrilerine bakıldığında, düşük iyon depolama kapasitelerine sahip oldukları ve bunun filmlerin nano kristal yapıda bulunmalarından ve çok ince olmalarından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 4.3 ITO Taşıyıcılar Üzerine Er Katkılı CeO₂ Filmlerin Katodik Yük Yoğunlukları

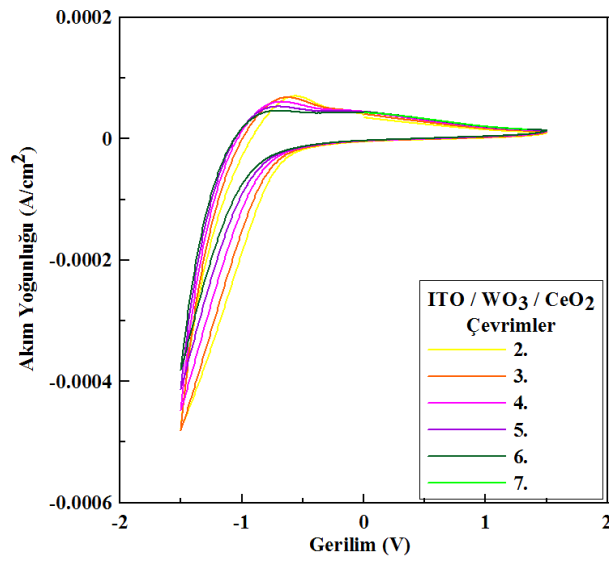
	Çevrim: Q _{KATODİK} (mC/cm ²)						
	Alan(cm ²)	2	3	4	5	6	7
ITO/(%98CeO₂+%2Er)	7.20	0.29	0.26	0.24	0.23	0.23	0.22
ITO/(%96CeO₂+%4Er)	6.44	0.20	0.21	0.23	0.24	0.26	0.26
ITO/(%92CeO₂+%8Er)	6.36	0.42	0.43	0.45	–	–	–

Şekil 4.39’da ise ITO–WO₃ taşıyıcıların üst üste alınan CV eğrileri görülmektedir. CV eğrilerinden hesaplanan katodik yük yoğunlukları 2, 3, 4, 5, 6 ve 7. çevrim için 2.44, 1.97, 1.69, 1.49, 1.34 ve 1.23 mC/cm² olarak bulunmuştur. CV eğrilerinin giderek küçülmesinden de görüldüğü gibi WO₃ kaplı filmlerin katodik yük yoğunlukları giderek azalmaktadır. Bu azalmanın filmlerin çok ince olmasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.



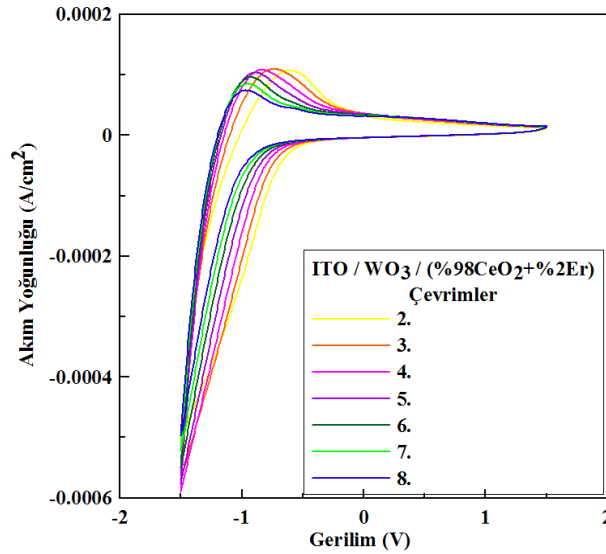
Şekil 4.39 ITO–WO₃ Taşıyıcıların CV Eğrileri

Şekil 4.40’da ITO–WO₃ taşıyıcılar üzerine CeO₂ filmlerin CV eğrileri görülmektedir. Filmlerin katodik yük yoğunlukları 2, 3, 4, 5, ve 6. çevrim için 6.24, 5.29, 4.80, 4.17 ve 3.70 mC/cm² olarak bulunmuştur.



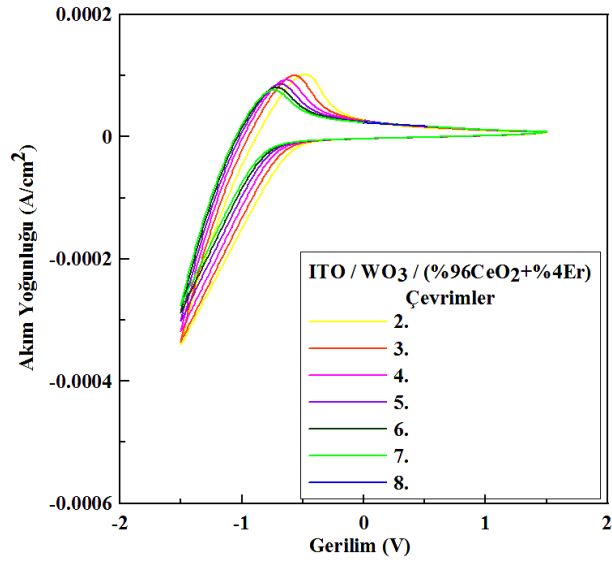
Şekil 4.40 ITO–WO₃ Taşıyıcılar Üzerine CeO₂ Filmlerin CV Eğrileri

CV eğrilerine bakıldığında eğrilerin daha geniş olduğu ve giderek daralan bir davranış sergiledikleri görülmektedir. Bununla beraber ITO–WO₃ filmlerin katodik yük yoğunlukları ile karşılaştırıldığında, CeO₂'in filmlerin iyon depolama kapasitelerini arttırdığı söylenebilmektedir. Film kalınlığının artmasının da bu konuda etkili olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.41 ITO–WO₃ Taşıyıcılar Üzerine %2 Er katkılı CeO₂ Filmlerin CV Eğrileri

Şekil 4.41’de ITO–WO₃ taşıyıcılar üzerine %2 Er katkılı CeO₂ filmlerin CV eğrileri görülmektedir. Filmlerin katodik yük yoğunlukları 2, 3, 4, 5, 6 ve 7. çevrim için 6.49, 6.35, 5.91, 5.28, 4.70 ve 4.22 mC/cm² olarak bulunmuştur. ITO–WO₃ taşıyıcılar ve ITO–WO₃/CeO₂ filmler ile kıyaslandığında katodik yük yoğunluklarının arttığı görülmektedir. Bu nedenle %2 oranında Er katkısının filmlerin iyon depolama kapasitelerini iyi yönde etkilediği düşünülmektedir.

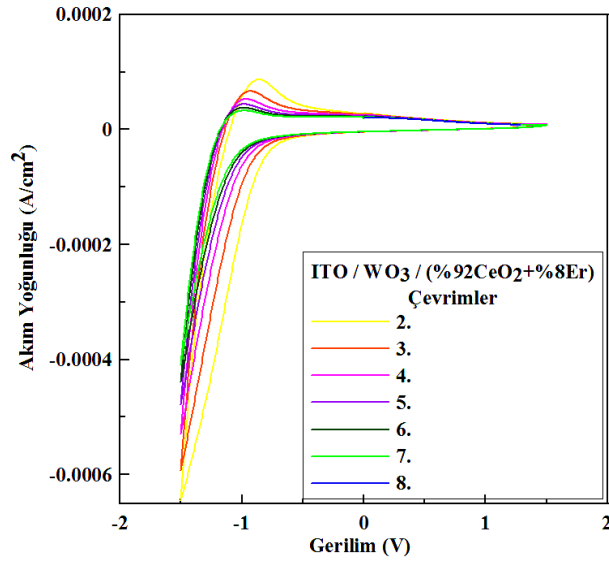


Şekil 4.42 ITO–WO₃ Taşıyıcılar Üzerine %4 Er katkılı CeO₂ Filmlerin CV Eğrileri

Şekil 4.42’de ITO–WO₃ taşıyıcılar üzerine %4 Er katkılı CeO₂ filmlerin üst üste alınan çevrimleri görülmektedir. CV eğrilerinden hesaplanan katodik yük yoğunlukları 2, 3, 4, 5, 6 ve 7. çevrim için 5.06, 4.58, 4.10, 3.69, 3.39 ve 3.16 mC/cm² olarak bulunmuştur.

ITO–WO₃ taşıyıcılar ile kıyaslandığında katodik yük yoğunluklarının daha büyük olduğu görülmektedir. ITO–WO₃ üzerine katkısız CeO₂ filmler ve %2 Er katkılı filmlere göre iyon depolama kapasitelerinin daha az olduğu söylenebilmektedir.

Şekil 4.43’de ITO–WO₃ taşıyıcılar üzerine %8 Er katkılı CeO₂ filmlerin üst üste alınan çevrimleri görülmektedir. CV eğrilerinden hesaplanan katodik yük yoğunlukları 2, 3, 4, 5, 6 ve 7. çevrim için 6.73, 5.32, 4.32, 3.68, 3.26 ve 2.96 mC/cm² olarak bulunmuştur. %4 Er katkılı filmler gibi, %8 Er katkılı filmlerinde ITO–WO₃/CeO₂ filmlere göre daha düşük katodik yük yoğunluklarına sahip oldukları söylenebilmektedir.



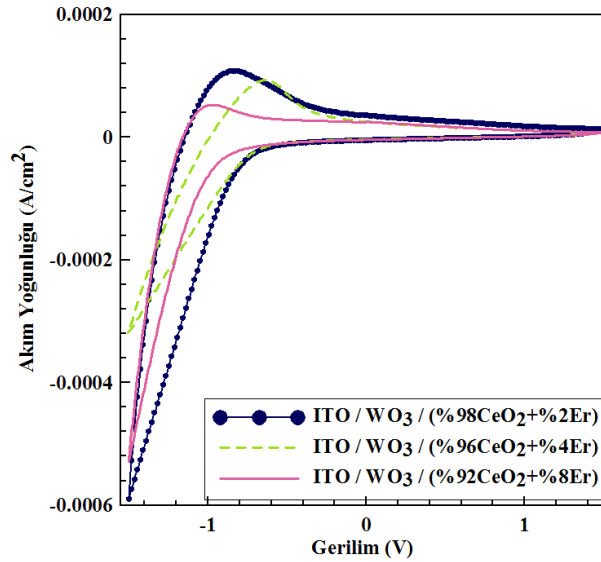
Şekil 4.43 ITO–WO₃ Taşıyıcılar Üzerine %8 Er katkılı CeO₂ Filmlerin CV Eğrileri

Yapılan ölçümlerde serya filmlerin gözle farkedilebilir bir renklenme göstermedikleri ve katodik yük yoğunluklarının literatüre kıyasla düşük olduğu belirlenmiştir. Benzer bir çalışmada serya filmlerin içerisine Li⁺ difüzyonunun yaklaşık aynı kalınlıktaki WO₃’in renklenmesine izin verebilecek yeterlilikte olmadığı bununla beraber film kalınlığının artırılmasında CeO₂’in düşük elektriksel iletkenliğinden dolayı düşük inter/deinterkalasyon süreçlerine neden olabileceği rapor edilmiştir (Varsano F., 1999). Diğer yandan CeO₂’e Si katkılı olduğunda yük depolama kapasitesinin arttığı belirlenmiştir. Bu nedenle CeO₂’e farklı katkıları yapılarak seryum oksit temelli iyon depolayıcı tabakalar oluşturmaya yönelik çalışmalar yapılmaktadır (Stangar U. L., 1997), (Zhu B., 1999), (Berton M. A. C., 2003).

Çizelge 4.4 ITO–WO₃ Taşıyıcılar Üzerine Er Katkılı CeO₂ Filmlerin Katodik Yük Yoğunlukları

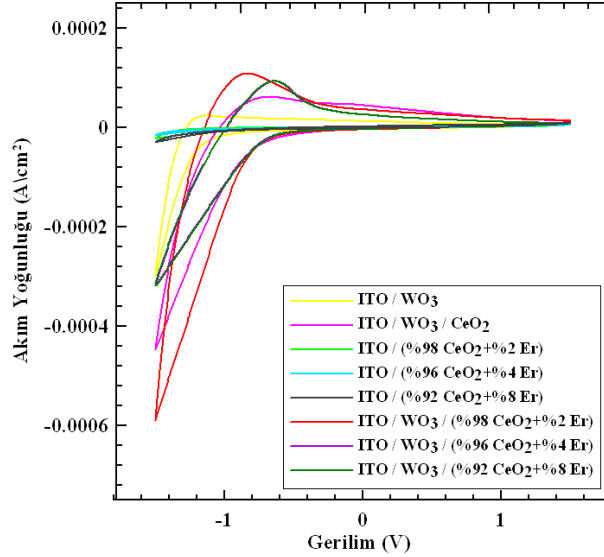
	Çevrim: Q _{KATODİK} (mC/cm ²)						
	Alan(cm ²)	2	3	4	5	6	7
ITO–WO ₃ /CeO ₂	6.73	6.24	5.59	4.80	4.17	3.70	–
ITO–WO ₃ (%98CeO ₂ +2Er%)	4.85	6.49	6.35	5.91	5.28	4.70	4.22
ITO–WO ₃ (%96CeO ₂ +4Er%)	6.66	5.06	4.58	4.10	3.69	3.39	3.16
ITO–WO ₃ (%92CeO ₂ +8 Er%)	5.58	6.73	5.32	4.32	3.68	3.26	2.96

ITO–WO₃ taşıyıcılar üzerine Er katkılı seryum oksit filmlerin çevrim başına katodik yük yoğunlukları Çizelge 4.4’de verilmiştir. Şekil 4.44’de ITO–WO₃ taşıyıcılar üzerine farklı oranlarda erbiyum katkılı CeO₂ filmlerin 4. CV eğrileri verilmiştir. Çevrimsel voltametri eğrilerinin içerisindeki alanın büyüklüğü, filmlerin yük depolama kapasiteleri ile doğru orantılıdır. Eğrilerden görüldüğü gibi en yüksek katodik yük yoğunluğuna %2 Er katkılı filmlerin sahip olduğu belirlenmiştir.



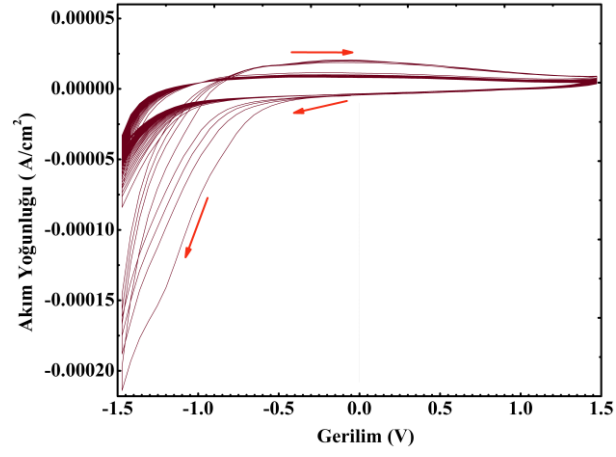
Şekil 4.44 ITO–WO₃ Taşıyıcılar Üzerine Er Katkılı CeO₂ Filmlerin 4. CV Eğrileri

Şekil 4.45'te yaklaşık olarak filmler arasında bir kıyaslama yapabilmek için tüm filmlerin çevrimsel voltametri ölçümlerindeki 4. çevrimleri birlikte gösterilmiştir.



Şekil 4.45 Çevrimsel Voltametri Eğrileri

Tungsten oksit kaplı filmlerin eğrilerinin daha geniş olduğu sadece ITO taşıyıcılar üzerine kaplı filmlerin CV eğrilerinin çok ince olduğu görülmektedir. Tüm filmler içerisinde en yüksek yük yoğunluğuna sahip filmlerin %2 Er katkılı ITO–WO₃ taşıyıcılar üzerine büyütülen CeO₂ filmler olduğu bulunmuştur. Hem seryum oksidin hem de erbiyum katkısının iyon depolama kapasitesinde bir artışa neden olduğu görülmektedir. Şekil 4.45'den de görüldüğü gibi ITO–WO₃ taşıyıcılar üzerine biriktirilen %2 Er katkılı filmler en geniş CV eğrilerine sahiptir. Seryum oksit filmlerin yapısal, optik ve elektrokromik ölçümler sonucunda en çok %2 oranındaki erbiyum katkısından etkilendiği belirlenmiştir. Bu nedenle filmlerin kararlılığını test etmek için çevrimsel voltametri deneyi 90 çevrim boyunca tekrarlanmıştır. Ölçüm süresini kısaltmak için tarama hızı olarak 5 mV/s kullanılmıştır. Bu nedenle çevrimlerde görülen akım yoğunlukları, 50 mV/s tarama hızı ile yapılan CV ölçümlerine göre daha düşük değerlere sahiptir. Şekil 4.46'da görüldüğü gibi filmler, yaklaşık 10 çevrimden sonra beklenildiği gibi kararlı hale gelmeye başlamaktadır ve bir süre sonra sonunda kararlı hale gelmektedir. ITO–WO₃ taşıyıcılar üzerine %2 Er katkılı CeO₂ filmlerin kalınlığının artırılması ile yük depolama kapasitelerinin artabileceği ve elektrokromik cihazlarda PCE olarak kullanıma sahip olabilecekleri düşünülmektedir.



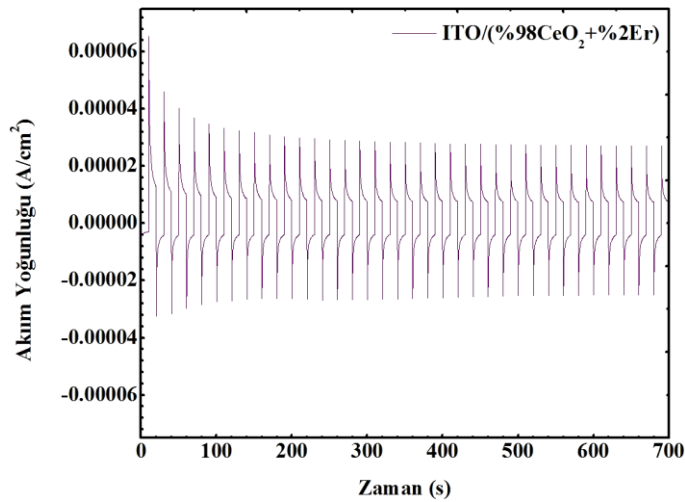
Şekil 4.46 ITO–WO₃ Taşıyıcılar Üzerine %2 Er Katkılı CeO₂ Filmler için Üst üste 90 CV

4.7.2 Akım–Zaman Ölçümü Sonuçları

Akım zaman ölçümleri cihazın uygulanan gerilime ne kadar zamanda cevap verdiği, renklenme ve şeffaflaşma sürelerinin belirlenmesi ve cihazın ne kadar kararlı olduğunun belirlenmesi için önemlidir. Katodik renklenme mekanizmasına sahip bir malzeme iyon aldığı anda renklenecektir dolayısı ile elektrokromik tabakaya doğru bir iyon hareketi olması için elektrik alanın, iyon depolayıcı tabakadan elektrokromik tabakaya doğru olması gerekmektedir. Bu nedenle elektrokromik tabakaya negatif, iyon depolayıcı tabakaya pozitif gerilim uygulanmalıdır. Bu durumda renklenen bir katodik elektrokromik malzeme için CA eğrilerinde negatif akımın geçtiği alt kısımdan renklenme, pozitif akımın geçtiği üst kısımdan şeffaflaşma süreleri hesaplanmaktadır.

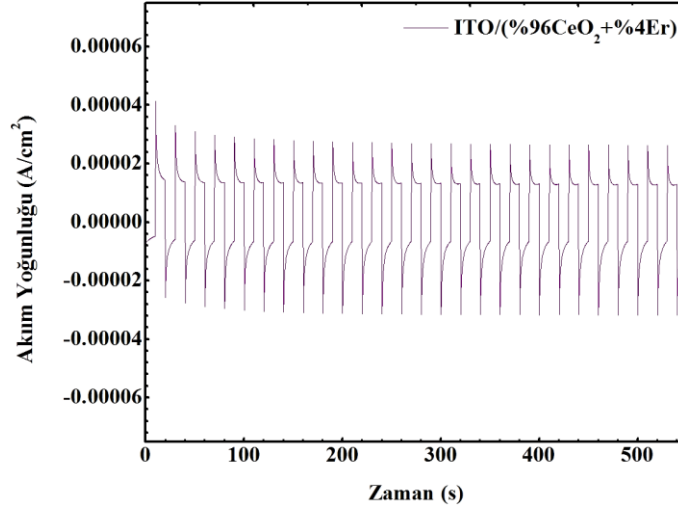
Seryum oksit filmlerin akım–zaman ölçümleri için filmlere ± 1.5 V aralığında değişen ve 10 saniye atım genişliğine sahip olan kare dalga şeklinde bir gerilim uygulanmıştır. Filmlerin uygulanan gerilime verdikleri cevap yani akım ölçülmüştür. CA eğrileri filmlerin arasında kıyaslama yapabilmek için akım yoğunluğu–zaman eğrileri şeklinde verilmiştir ve bu eğrilerden filmlerin kararlılıkları test edilmiştir.

Şekil 4.47’de ITO kaplı cam taşıyıcılar üzerine büyütülen %2 Er katkılı CeO_2 filmlerin yaklaşık 700 saniye ölçüm aralığında alınan CA eğrileri verilmiştir. CA eğrilerinden görüldüğü gibi birkaç çevrim sonra film içerisinde geçen akım düşmektedir ve yaklaşık 120 saniye sonra sistem kararlı hale gelmeye başlamaktadır.



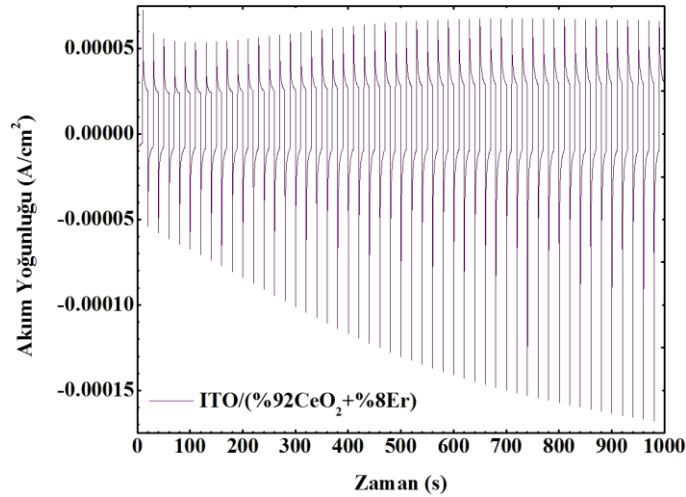
Şekil 4.47 ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine %2 Er Katkılı CeO_2 Filmlerin CA Eğrileri

Şekil 4.48’de ise %4 Er katkıli CeO_2 filmlerin 550 saniye boyunca alınan CA eğrileri verilmiştir. CA eğrilerinden %4 Er katkıli CeO_2 filmlerin yaklaşık 100 saniye sonra kararlı hale geldikleri söylenebilmektedir.



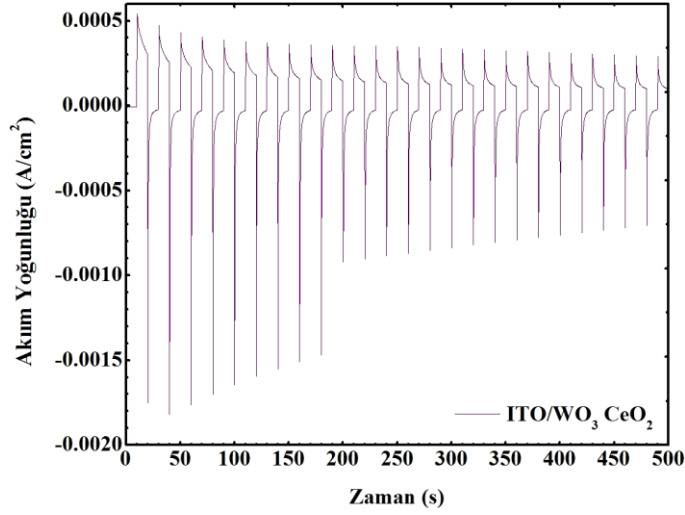
Şekil 4.48 ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine %4 Er Katkıli CeO_2 Filmlerin CA Eğrileri

%8 Er katkıli CeO_2 filmlerin 1000 saniye boyunca alınan CA eğrileri Şekil 4.49’da verilmiştir.



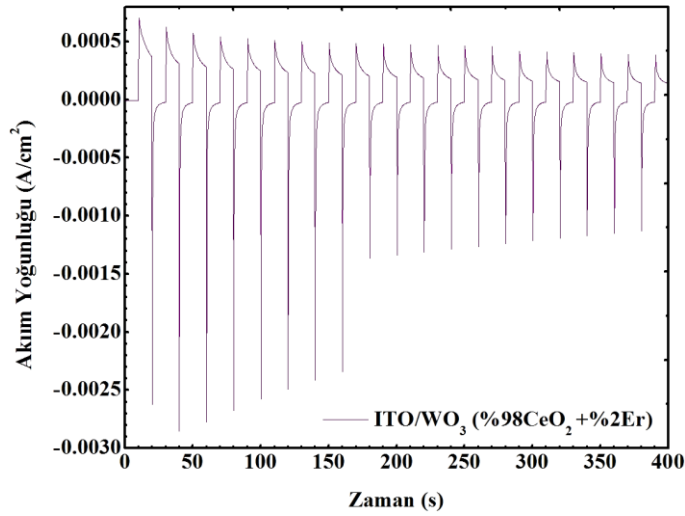
Şekil 4.49 ITO Kaplı Cam Taşıyıcılar Üzerine %8 Er Katkıli CeO_2 Filmlerin CA Eğrileri

Şekil 4.50'de ITO–WO₃ taşıyıcılar üzerine CeO₂ filmlerin 500 saniye ölçüm aralığında alınan CA eğrilerinden filmlerin 200 saniye sonra akım yoğunluklarının azaldığı ve bu aralıkta kararsız oldukları düşünülmektedir.



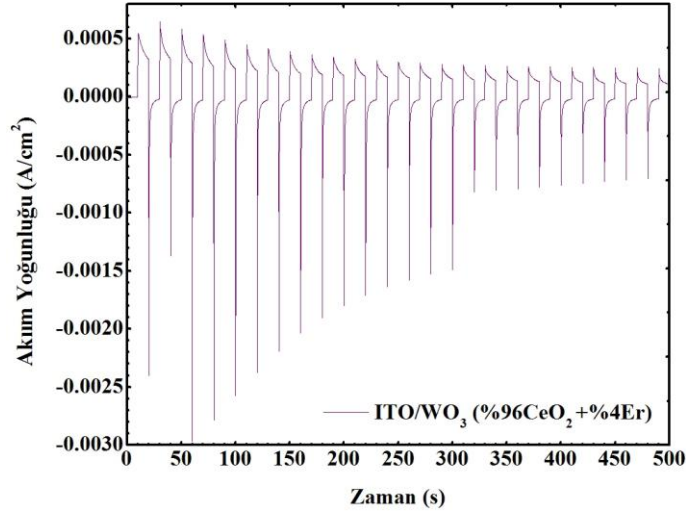
Şekil 4.50 ITO–WO₃ Taşıyıcılar Üzerine CeO₂ Filmlerin CA Eğrileri

En yüksek katodik yük yoğunluğuna sahip olduğu belirlenen %2 Er katkıli CeO₂ filmlerin 400 saniye ölçüm aralığında alınan CA ölçümleri Şekil 4.51'de verilmiştir. CA eğrilerinden filmlerin 160 saniye sonra akım yoğunluklarının azaldığı söylenebilmektedir. Daha sonra bu filmlerin davranışlarını daha iyi anlayabilmek için yaklaşık 0–9000 saniye aralığında uzun bir CA ölçümü daha alınmıştır.



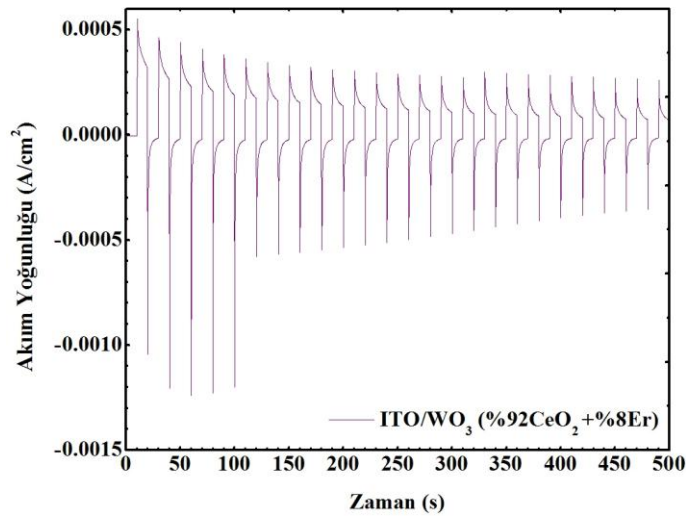
Şekil 4.51 ITO–WO₃ Taşıyıcılar Üzerine %2 Er Katkıli CeO₂ Filmlerin CA Eğrileri

Şekil 4.52'den %4 Er katkılı CeO_2 filmlere bakıldığında CA eğrilerinin ilk 300 saniye aralığında çok kararsız görüldüğü ve akımın giderek azaldığı görülmektedir.



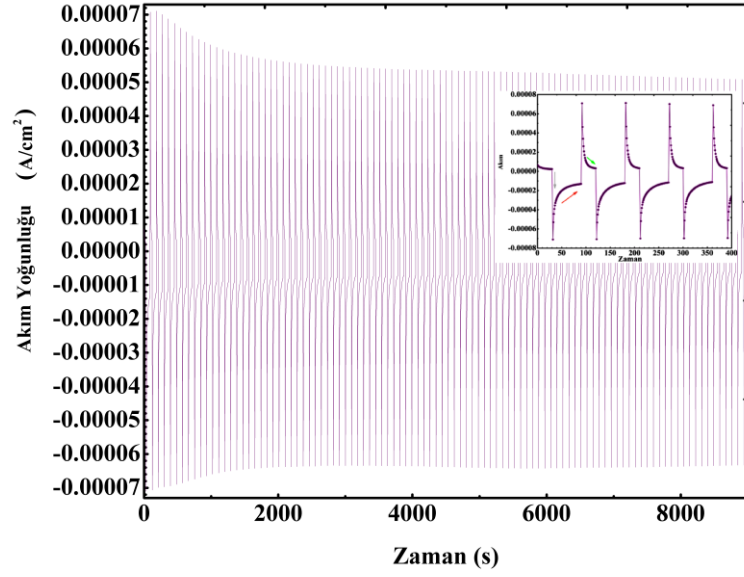
Şekil 4.52 ITO– WO_3 Taşıyıcılar Üzerine %4 Er Katkılı CeO_2 Filmlerin CA Eğrileri

Şekil 4.53'de ise %8 Er katkılı CeO_2 filmlerinde kararsız oldukları ve akımın giderek azaldığı görülmektedir. Akımın giderek azalması Li iyonlarının tersinmez bir şekilde film içerisinde tuzaklandığını bu nedenle çözelti içerisindeki Li iyonu konsantrasyonunun azaldığını göstermektedir.



Şekil 4.53 ITO– WO_3 Taşıyıcılar Üzerine %8 Er Katkılı CeO_2 Filmlerin CA Eğrileri

Şekil 4.54'da en yüksek katodik yük yoğunluğuna sahip olduğu belirlenen ITO–WO₃ taşıyıcılar üzerine %2 Er katkılı CeO₂ filmlerin yaklaşık 9000 saniye boyunca alınan CA ölçümü sonuçları görülmektedir. Filmlerin yaklaşık 2000 saniye sonra daha kararlı bir duruma geldikleri ve kararlılıklarını korumaya devam ettikleri söylenebilmektedir.



Şekil 4.54 ITO–WO₃ Taşıyıcılar Üzerine %2 Er Katkılı CeO₂ Filmlerin 450 Çevrim için CA Eğrileri

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Lântanit oksit ailesinden olan seryum oksit; optik, elektro optik, mikro elektronik ve opto elektronik cihazlarda sayısız uygulama alanına sahip olduğundan, birçok bilimsel ve teknolojik çalışmaya konu olmaktadır.

Serya olarak da adlandırılan seryum oksit temelli malzemeler,

- Yüksek mekanik ve kimyasal dirençlerine,
- Zehirli etkilerinin olmamasına,
- Yüksek oksijen depolama kapasitesine,
- İyonik–elektronik karışık iletkenliğine,
- Silikona çok yakın olan termal genleşme katsayısına ve örgü sabitine,
- Geniş aralıkta değişebilen yasak bant bölgesine,
- Yüksek kırma indisi ve DC dielektrik sabitine,
- Görünür ve yakın kızıl ötesi bölgelerde sahip olduğu yüksek geçirgenliğe,
- Mor ötesi bölgede gösterdiği yüksek soğuruculuğa,
- İndirgenmiş ve yükseltgenmiş düzeylerinde geçirgenliğini koruyabilmesine,

bağlı olarak birçok önemli uygulamada kullanılmaktadır. Bunlar arasında yüksek depolayıcı kapasitörler, heterojen katalizörler, mor ötesi filtreler, korozyon önleyici zehirsiz kaplamalar, süper iletkenler üzerine koruyucu kaplamalar, gaz sensörleri, cilalama tozları, boya pigmentleri ve yansıtıcı kaplamalar sayılabilmektedir. Ayrıca seryum oksit filmlerin SOI, MFSFET, SOFCs, HTS’lerde yapı bileşeni olarak ve ECD’larda PCE olarak kullanıldıkları bilinmektedir. Bu kadar geniş uygulama alanına sahip olan seryum oksit filmlerin kaplama parametreleri filmlerin genel özelliklerini doğrudan etkilediğinden seryum oksit filmler birçok farklı teknikle üretilmiştir. Bu yöntemler arasında MOCVD, PECVD, MPCVD, spreyl piroliz, ALD, SGDC ve SGSC, DC ve RF manyetik alanda sıçratma, RIBSD, ani buharlaştırma, ESAVD, IBE, EBPVD, IAD, IBAD, LA, PLE ve PLD bulunmaktadır. Ayrıca seryum oksit filmler çok yeni bir kaplama tekniği olan PED yöntemi ile ilk kez çalışma grubumuz tarafından üretilmiştir. Seryum oksit filmlerin farklı teknikler kullanılarak üretilmesinin yanı sıra çeşitli katkıları yapılarak üretilmesi de ilgi çekmektedir. Geniş bant aralıklı yarıiletken oksitlerin, lântanit elementleri ile katkılanması uygun katkılama konsantrasyonları

belirlendiğinde, filmlerin birçok farklı özelliklerinin optimizasyonunu sağladığı belirlenmiştir (Perez-Casero R., 2005), (Gu X., 2006), (Morais E. A., 2007). Literatüre bakıldığında, nano kristal yapıdaki seryum oksit filmlerin şimdiye kadar PED yöntemi ile bizim çalışma grubumuz dışında üretilmediği ve seryum oksit filmlere Er^{3+} katkısı yapılan bir çalışma olmadığı belirlenmiştir.

Bu nedenle, bu çalışmada ilk kez erbiyum katkılı seryum oksit filmler PED yöntemi ile hiçbir ısı işlem uygulanmadan Corning cam ve ITO kaplı cam taşıyıcılar üzerine, nano kristal yapıda büyütülmüştür. Lântanit oksit ailesinden olan seryum oksit filmlere, lântanit elementlerinden biri olan erbiyum, kütlece %2, %4 ve %8 oranında katılanmıştır ve farklı oranlarda erbiyum katkısının filmlerin yapısal, yüzeysel, optik ve elektrokromik özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Erbiyum katkısının filmlerin yapısal özelliklerine etkisini araştırmak için filmlerin kristal yapıları; XRD analizleri, Raman spektroskopisi ve yüzeysel özellikleri ise FEG-SEM görüntüleri ile incelenmiştir. Filmlerin optik özellikleri yansıtma-geçirgenlik ölçümleri ve elektrokromik özellikleri ise CV-CA ölçümleri ile araştırılmıştır.

Seryum oksit ve %2, %4 ve %8 Er katkılı seryum oksit filmlerin XRD analizlerinden, tüm filmlerin FCC yapıda ($a=0,541\pm 0.001\text{nm}$) oldukları belirlenmiştir. Filmlerin XRD desenlerinden filmlerin polikristal yapıda oldukları ve (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (422), (333) düzlemlerinin sırası ile 28.67° , 33.22° , 47.69° , 56.59° , 59.09° , 69.74° , 77.08° , 78.79° , 88.41° , 95.39° 'ne ait piklere karşılık geldiği tespit edilmiştir. Tüm filmlerde en şiddetli pikin (111) yöneliminde olduğu belirlenmiştir ve bu yönelimdeki parçacık boyutları Scherrer bağıntısı kullanılarak hesaplanmıştır. Serya filmlerin üretiminde kullanılan taşıyıcıların, filmlerin kristal özelliklerini etkilediği, ITO taşıyıcılar üzerinde büyütülen filmlerin daha iyi kristalleştiği ve tanecik boyutlarının daha büyük olduğu belirlenmiştir. Ayrıca XRD desenlerinden, seryanın kristal yapısının erbiyum katkısından etkilendiği pik konumlarının ve pik şiddetlerinin farklı davranışlar sergilediği ve en büyük değişimin %2 oranında erbiyum katkısı ile ortaya çıktığı görülmüştür.

Raman spektrumlarında seryum oksidin F_{2g} titreşim moduna ait olduğu bilinen 465 cm^{-1} 'e yakın Raman pikleri belirlenmiştir. Toz seryum oksit ile karşılaştırıldığında seryum oksit filmlerin Raman piklerinde maviye kayma görülmüştür. Bu durum ITO kaplı cam taşıyıcılar üzerine seryum oksit filmlerin ara yüzeyinde oluşabileceği düşünülen oksijen bağlarının kristal yapının periyodikliği üzerinde etkili olduğu ve Raman kaymasına neden olduğu

şeklinde yorumlanmıştır. Erbiyum katkısı ile Raman piklerinin etkilendiği, %2 oranında erbiyum katkısı için Raman piklerinde maviye kaymanın arttığı belirlenmiştir. %4 ve %8 oranında erbiyum katkısı ile birlikte Raman piklerinin orijinal konumları olan 465 cm^{-1} 'e yaklaştıkları gözlenmiştir. XRD ve Raman incelemeleri sonucunda benzer şekilde %2 oranında katkı için erbiyumun seryanın kristal örgüsüne girerek yapıyı daha çok etkilediği düşünülmektedir. Bununla beraber katkı oranı arttığında erbiyumun yapı dışında kalarak seryanın kristal yapısı üzerinde etkisinin azaldığı düşünülmektedir.

FEG–SEM yüzey görüntülerinden filmlerin düzgün ve pürüzsüz bir yüzeye sahip oldukları ve ITO kaplı cam taşıyıcılar üzerinde filmlerin daha iyi kristalleştiği söylenebilmektedir. ITO kaplı cam taşıyıcılar üzerine büyütülen filmlerin FEG–SEM yüzey görüntülerinden filmlerin tane boyutlarının 50 ile 150 nm aralığında değiştiği belirlenmiştir. Ayrıca, %2 Er katkısı için filmlerin tane boyutlarının çeşitli büyüklüklere sahip olduğu tane sınırlarının seryum oksit filmlere göre çok düzgün olmadığı görülmüştür. %4 ve %8 oranında katkı yapıldığında tane boyutlarının benzer büyüklüklere yaklaştığı ve tane sınırlarının saf seryum oksit filmlerdeki gibi belirginleşmeye başladığı söylenebilmektedir. %8 Er katkısında ise tanecikler arasındaki boşlukların azaldığı, tanecik sınırlarının birbirlerine yaklaştığı düşünülmektedir.

Yapılan optik ölçümler sonucunda, filmlerin literatürle uyum içerisinde olduğu, görünür ve yakın kızıl ötesi bölgelerde %80'nin üzerinde yüksek geçirgenlik ile beraber mor ötesi bölgede yaklaşık ~ 350 nm civarında keskin bir soğurma kenarına sahip oldukları belirlenmiştir. %2 ve %4 oranlarında erbiyum katkısı yapılan filmlerin benzer geçirgenliğe sahip oldukları ve seryum oksit filmlere göre daha geçirgen oldukları görülmüştür. Bununla beraber %8 oranında erbiyum katkılı filmlerin ise seryum oksit filmlere göre geçirgenliklerinin azaldığı belirlenmiştir. Tüm filmlerin geçirgenliklerinin görünür ve yakın kızıl ötesi bölgelerde yaklaşık % 82–85 aralığında olduğu tespit edilmiştir.

Kırma indisleri ve sönüm katsayıları değerlerinin dalgaboyuna bağlı olarak sırasıyla 1.66–2.70 ile 0.01–0.16 aralığında değerler aldığı tespit edilmiştir. Saf seryum oksit filmlerin kırma indisleri Er katkılı serya filmlere göre daha yüksek bulunmuştur. %2 Er ve %4 Er katkılı filmlerin kırma indisleri benzer davranış sergilerken, %8 Er katkılı filmlerin kırma indislerinin biraz daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

CeO_2 filmlerin indirekt optik bant aralıkları yaklaşık 2.58 eV olarak bulunmuştur. Literatüre bakıldığında PVD yöntemleri ile büyütülen seryum oksit filmlerin indirekt optik bant aralıklarının 3–3.5 eV aralığında olduğu görülmektedir. Bizim çalışmamızda nano kristal

seryum oksit filmlerin bant aralığı değerlerinin farklı bulunmasının, nano kristal yapıda artan oksijen boşluklarından ve Ce^{3+} iyon konsantrasyonunun artmasından dolayı bant aralığı içerisinde oluşması beklenen yerelleşmiş düzeylerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Corning cam üzerine büyütülen %2 Er katkılı CeO_2 filmlerin optik bant aralıkları 2.78 eV olarak belirlenmiştir. Katkı miktarı arttığında %4 ve %8 oranında erbiyum katkılı filmler için bant aralıkları sırasıyla 2.73 eV ve 2.64 eV olarak bulunmuştur. %2 oranında erbiyum katkısında filmlerin bant aralıklarında bir artış gözlenmiştir ve artan katkı miktarı ile bant aralıkları azalmaya başlamıştır. Bu nedenle Er katkısı miktarının artması ile saf seryum oksit filmlerin bant aralığı değerlerine yaklaşıldığı söylenebilmektedir.

Elektrokromik ölçüm sonuçları incelendiği, en iyi iyon depolama kapasitesine ITO- WO_3 taşıyıcılar üzerinde büyütülen %2 Er katkılı filmlerin sahip olduğu görülmüştür. CV eğrilerinden bu filmlerin katodik yük yoğunlukları maksimum 6.49 mC/cm^2 olarak bulunmuştur. Bu nedenle %2 oranında erbiyum katkısı yapılan ITO- WO_3 taşıyıcılar üzerinde büyütülen seryum oksit filmlerin elektrokromik cihazlarda iyon depolayıcı olarak kullanıma sahip olabilecekleri düşünülmektedir. Bu filmlerin kararlılığı test etmek için üst üste 90 CV ölçümü yapılmıştır ve filmlerin birkaç çevrimden sonra kararlı hale geldikleri belirlenmiştir. CA ölçümlerinde ise filmlerin kararlılıkları ölçülmüştür. %2 Er katkılı filmler için 9000 saniye süre ile alınan CA ölçümleri filmlerin yaklaşık 2000 saniye içinde kararlı hale geldiklerini ve daha sonra kararlılıklarını korumaya devam ettiklerini göstermiştir. Bu nedenle filmlerin katodik yük yoğunluklarının literatüre kıyasla düşük olmalarına rağmen kararlı oldukları ve film kalınlığı arttırılarak iyon depolama kapasitelerinin arttırılabileceği düşünülmektedir. Bununla beraber film yapısının amorf ve gözenekli bir yapıda olmasının da iyon depolama kapasitesinde artışa neden olacağı düşünülmektedir.

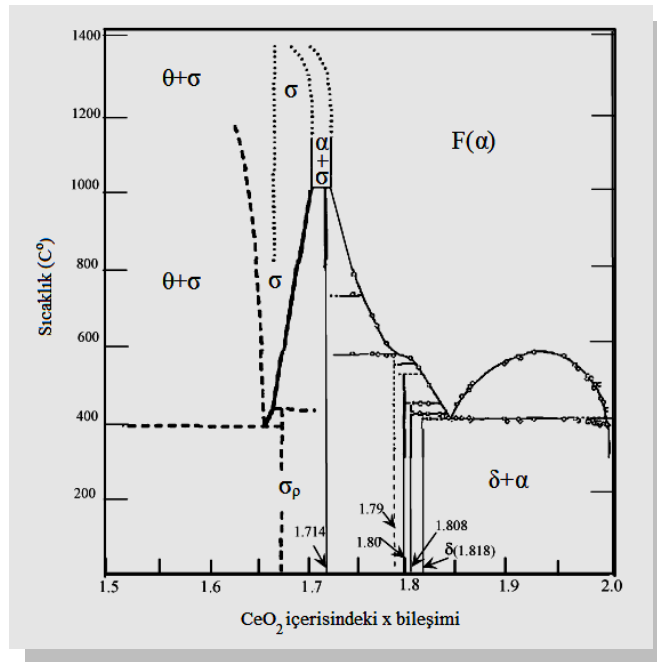
Bu çalışmada CeO_2 ve %2, %4 ve %8 oranında Er katkılı CeO_2 filmler başarılı bir şekilde PED yöntemi ile oda sıcaklığında Corning cam ve ITO kaplı cam taşıyıcılar üzerine büyütülmüştür. Yapısal analizler sonucunda tüm filmlerin nano kristal yapıda oldukları belirlenmiştir. Nano kristal filmlerin indirekt bant aralığı değerleri ~2,58–2.78 eV civarında bulunmuştur. Ayrıca %2 Er katkısının diğer katkılama miktarlarına göre genel olarak filmlerin yapısal, yüzeysel, optik ve elektrokromik özelliklerini belirgin bir şekilde etkilediği görülmüştür. Bu çalışmanın bir sonucu olarak ilerdeki çalışmalarda erbiyum katkısının %2 civarında farklı oranlarda yapılarak, CeO_2 filmlerin özelliklerinin daha kontrollü bir şekilde istenilen doğrultuda iyileştirilebileceği düşünülmektedir.

EKLER

Ek 1 CeO_x-O₂ Sistemi Faz Geçişleri

Serya, praseodima ve terbiya, tüm orta düzey lantanit oksitlerin aristotipi olan florit Cl yapısında kristalleşmektedirler. Bu yapı lantanit metallere kübik sıkı paketli düzlemlerini ve oksijen atomlarının kübik primitif sıralanışını içermektedir.

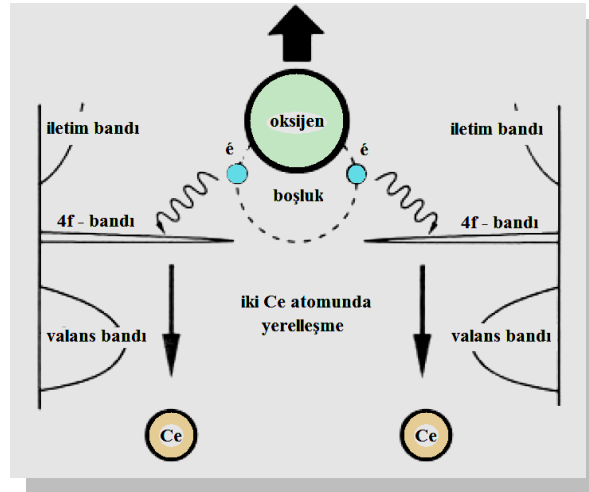
150 Torr oksijen kısmi basıncı altında 1 atmosferde seryum oksit hemen hemen dioksittir ve sıcaklık 1200°C'ye yükselene kadar herhangi bir faz geçişi olmamaktadır. Ancak kısmi oksijen basıncı 10⁻⁹ Torr olduğu durumda seryum dioksitin oksijen içeriği 900°C'de düşmeye başlamaktadır ve 1150°C'de hızlı bir şekilde CeO_{1.8}'e düşmektedir. Kısmi oksijen basıncı yaklaşık 10⁻¹⁷ Torr olduğu durumda seryum oksit 900°C'de δ(CeO_{1.818}) ve α(CeO_{1.98}) olmak üzere iki faz içermektedir. Numune oda sıcaklığına soğutulduğunda, CeO_x'in içerdiği x değeri soğutma hızına ve kısmi oksijen basıncına bağlı olarak farklı değerler alabilmektedir (Gschneidner Jr. K. A., 2008).



Şekil Ek 1.1 CeO_x-O₂ Sistemi için Faz Diyagramı

Faz geçişleri lantanit metal atomunun yükseltgenmesi veya indirgenmesini içeren kimyasal reaksiyonlardır. Bununla beraber iyon difüzyonu ve elektron sıçraması (çoklu tünelleme) olaylarını içeren faz geçişleri, boşluklar yaratarak ve metal atomlarının indirgenmesi ile sürdürülmektedir. Tek bir boşluğun oluşması bile Ce⁴⁺'nin Ce³⁺'a indirgenmesinde temel bir

adımdır. CeO₂ kristalindeki, oksijen–boşluk oluşum enerjisini anlayabilmek için DFT kullanılarak elde edilen simülasyonları, CeO₂'in durum yoğunluklarının dar ve değerlik bandı ile iletim bandı arasındaki boş f bandında var olduğunu göstermiştir (Skorodumova N. V., 2002). Ce₂O₃ içerisindeki Ce'un f elektronları tamamen yerleşmiş durumda iken, CeO₂ içerisinde Ce'un tüm dört değerlikli elektronları (6s²5d¹4f¹) yerel atomlardan ayrılarak iki oksijen atomunun p bantlarına geçmektedir. Buna bağlı olarak, hesaplamalara göre f elektronunun bir Ce atomunun çekirdek düzeyinde yerleşmesi, değerlik bandındaki f elektronu ile yapılan hesaplamalar ile kıyaslandığında hacimce %10 artış olduğunu göstermektedir. İndirgenme durumunda oksijen gerisinde terk edilmiş bir alan bırakarak yüzeyden ayrılmaktadır. Oksijen boşluğu oluşması olayı, iki seryum atomu üzerindeki yerleşmiş f düzeyi tuzaklarına eş zamanı olarak iki elektronun yoğunlaşması ile kolaylaşmaktadır. Böylece bir oksijen yüzeye doğru hareket ettiğinde oksijen boşluğu da kristal içine hareket etmektedir, elektronlar seryum atomları içerisinde boşluğun çevresinde aniden yerleşmiş duruma gelmektedir ve buna göre delokalize olmaktadır ve boşluklar ayrıldığında seryumun bölgesinden oksijene geçmektedirler. Yani indirgenmiş oksitlerin oluşumuna biçimlenme, göç ve sanal Ce³⁺–boşluk bileşiklerinin sıralanması şeklinde bakılabilmektedir (Şekil Ek 1.2), (Skorodumova N. V., 2002).



Şekil Ek 1.2 Seryum içinde Oksijen–Boşluk Oluşumu

Açıkça mikroskobik düzeyde bir oksijen atomunun yer değiştirmesi, seryum atomunun kolayca çevresinde olabileceği en iyi duruma, elektronik dağılımını değiştirebilmesine bağlı olarak gerçekleşebilmektedir. Böylece oksijen boşluğunun oluşumu, seryumun 4f elektronunun lokalizasyon ve delokalizasyonunun kuantum etkisi ile yakından bağlantılı

olmaktadır. CeO₂ içerisinde (florit yapıda) Ce³⁺ atomlarının en favori konumunun oksijen boşluğundan sonraki matriste olduğu düşünülmektedir (Adachi G., 2005).

Ek 2 Fresnel Katsayıları

Elektrik alan vektörünün gerçek kısmı $\vec{E}_A e^{i(k \cdot r - \omega t)}$ olan bir elektromanyetik dalga, Şekil 2.7'deki iki dielektrik ortamın sınırına düştüğünde, x ve y doğrultularındaki elektrik ve manyetik alan vektörlerinin tüm bileşenleri, gelen, yansıyan ve geçen dalgaların paralel ve dik bileşenlerinin toplanması ile bulunabilmektedir. İlk ortam için;

$$E_{1x} = (E_A^{\parallel} + E_R^{\parallel}) \cos \varphi_1 \quad (\text{Ek 2.1})$$

$$E_{1y} = (E_A^{\perp} + E_R^{\perp}) \quad (\text{Ek 2.2})$$

$$H_{1x} = n_1 (-H_A^{\perp} + H_R^{\perp}) \cos \varphi_1 \quad (\text{Ek 2.3})$$

$$H_{1y} = n_1 (H_A^{\parallel} - H_R^{\parallel}) \quad (\text{Ek 2.4})$$

İkinci ortam için,

$$E_{2x} = E_T^{\parallel} \cos \varphi_2 \quad (\text{Ek 2.5})$$

$$E_{2y} = E_T^{\perp} \quad (\text{Ek 2.6})$$

$$H_{2x} = -n_2 H_T^{\perp} \cos \varphi_2 \quad (\text{Ek 2.7})$$

$$H_{2y} = n_2 H_T^{\parallel} \quad (\text{Ek 2.8})$$

Bizim belirlediğimiz geliş düzlemine göre,

$$E_z = H_z = 0 \quad (\text{Ek 2.9})$$

olacaktır. Arayüzeyde herhangi bir yüzey yükü yok ise Maxwell denklemleri elektrik ve manyetik alan vektörlerinin tüm bileşenlerinin sürekli olmasını gerektirmektedir. Gelen dalga cinsinden, geçen ve yansıyan dalgalarının genlikleri çözüldüğünde aşağıdaki denklemler bulunmaktadır.

$$\frac{E_R^{\parallel}}{E_A^{\parallel}} = \left(\frac{n_1 \cos \varphi_2 - n_2 \cos \varphi_1}{n_1 \cos \varphi_2 + n_2 \cos \varphi_1} \right) \equiv r_{\parallel} \quad (\text{Ek 2.10})$$

$$\frac{E_T^{\parallel}}{E_A^{\parallel}} = \left(\frac{2n_1 \cos \varphi_1}{n_1 \cos \varphi_2 + n_2 \cos \varphi_1} \right) \equiv t_{\parallel} \quad (\text{Ek 2.11})$$

$$\frac{E_R^\perp}{E_A^\perp} = \left(\frac{n_1 \cos \varphi_1 - n_2 \cos \varphi_2}{n_1 \cos \varphi_1 + n_2 \cos \varphi_2} \right) \equiv r_\perp \quad (\text{Ek 2.12})$$

$$\frac{E_T^\perp}{E_A^\perp} = \left(\frac{2n_1 \cos \varphi_1}{n_1 \cos \varphi_1 + n_2 \cos \varphi_2} \right) \equiv t_\perp \quad (\text{Ek 2.13})$$

Bu bağıntılardan Fresnel yansıtma ve geçirgenlik katsayıları elde edilebilmektedir ve bunların türetilmesi n_1 ve n_2 kırma indislerinin gerçek ya da karmaşık olmalarından bağımsızdır.

Gelen dalga arayüze dik ise, “ $\varphi_1=\varphi_2=0$ ” olacağı için paralel bileşenler ile dik bileşenler arasındaki ayırım ortadan kalkmaktadır. i ve j olarak verilen iki ortam arasındaki arayüze, normal geliş durumu için Fresnel katsayıları,

$$r_{ij} = \left(\frac{n_i - n_j}{n_i + n_j} \right) \quad (2.1)$$

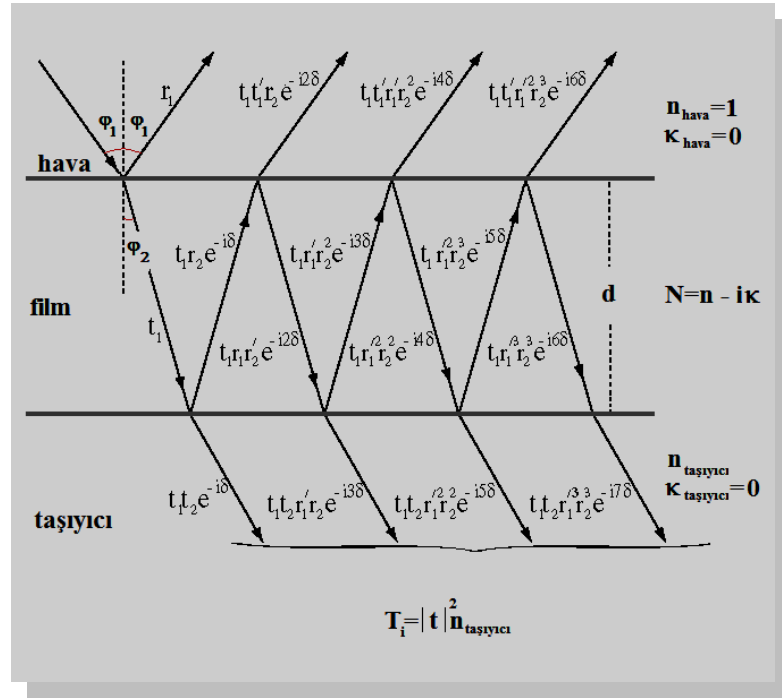
$$t_{ij} = \left(\frac{2n_i}{n_i + n_j} \right) \quad (2.2)$$

olarak verilmektedir (Born M. F. ve Wolf E., 1999).

Ek 3 Hava–Film–Taşıyıcı Sisteminde Yansıtma ve Geçirgenlik

Sonsuz uzun, geçirgen ve soğurucu olmayan ($\kappa=0$) bir taşıyıcı üzerinde bulunan d kalınlıklı ince filme, bir ışık demeti düştüğü Şekil Ek 3.1’de görülmektedir.

(Şekilde hava–film ve film–taşıyıcı ara yüzeylerindeki Fresnel katsayıları sırasıyla r_1 , t_1 ve r_2 , t_2 , film–hava arasındaki ilerlemeye karşılık gelen katsayılar ise r'_1 ve t'_1 olarak verilmiştir). Bu durumda N ile verilen karmaşık kırma indisine sahip soğurucu bir film üzerine gelen demet her bir ara yüzeyde yansıyan ve geçen kısımlara bölünecektir, gelen ışığın bir kısmı yansıtacaktır ve bir kısmı hava–film ara yüzeyinden geçecektir. Film içerisinden geçen dalga, film–taşıyıcı ve film–hava ara yüzeyinde çok sayıda yansıtma ve geçiş yapacaktır. Geçen ve yansıyan demetlerin genlikleri, çoklu yansıtma ve çoklu geçiş demet elemanları olarak, Fresnel katsayılarının toplanması ile elde edilebilmektedir.



Şekil Ek 3.1 Hava–Film–Taşıyıcı Sisteminde Bir Düzlem Dalganın Çoklu Yansıma ve Geçirgenlikleri

Dalga, filmi bir sınırından diğer sınırına geçtiğinde fazına sabit bir faz değişimi eklenecektir. Serbest uzay dalga boyu λ , d , N ve φ_2 cinsinden faz değişimi;

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} Nd \cos \varphi_2 \quad (\text{Ek 3.1})$$

olarak verilmektedir.

$r_1' = -r_1$ ve $t_1' = \frac{1-r_1^2}{t_1}$ ifadeleri kullanılarak dalgalar toplandığında hava–film–taşıyıcı sistemi

için aşağıda verilen t ve r genlikleri elde edilebilmektedir.

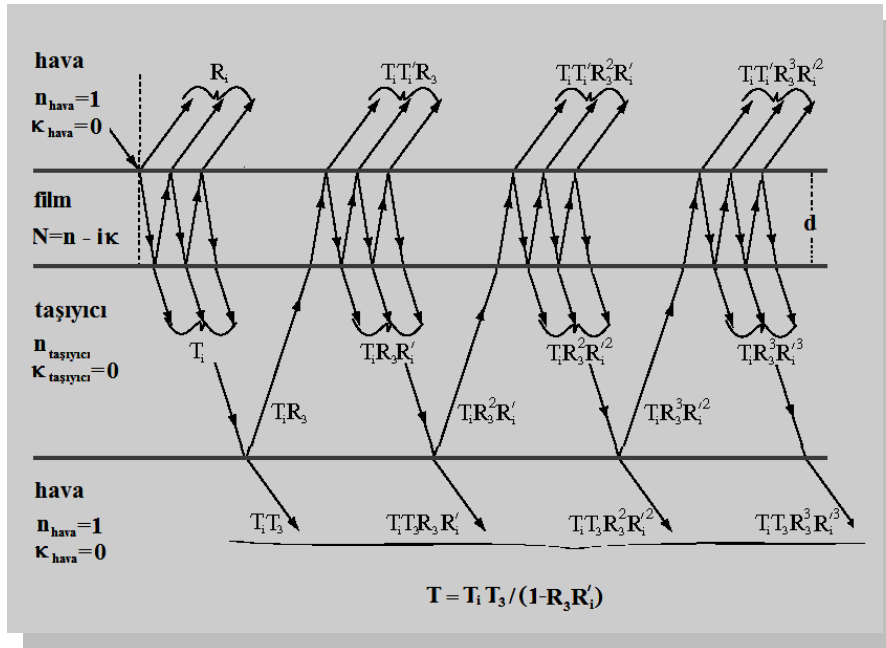
$$t = \frac{t_1 t_2 e^{-i\delta}}{1 + r_1 r_2 e^{-i2\delta}} \quad (\text{Ek 3.2})$$

$$r = \frac{r_1 + r_2 e^{-i2\delta}}{1 + r_1 r_2 e^{-i2\delta}} \quad (\text{Ek 3.3})$$

Bu sistem için geçirgenlik “ T_i ” ve yansıtma “ R_i ” ifadeleri, normal geliş açısında ve taşıyıcı, sonsuz kalınlıkta varsayıldığında (yarı-sonsuz ortam) Eşitlik Ek 3.4 ve Ek 3.5’teki ifadeler ile verilmektedir.

$$T_i = \frac{A_i x}{B_i - C_i x + D_i x^2} \quad (\text{Ek 3.4})$$

$$R_i = \frac{E_i - C_i^+ x + G_i x^2}{B_i - C_i^- x + D_i x^2} \quad (\text{Ek 3.5})$$



Şekil Ek 3.2 Taşıyıcının Arka Arayüzeyindeki Yansımaları İçeren Çoklu Yansıma ve Geçiş Elemanları

Taşıyıcı tarafından film üzerine dik olarak düşen bir demet için geçirgenlik; T_i' , hava tarafından film üzerine dik olarak düşen demetin geçirgenliğine eşit olacaktır, $T_i' = T_i$. Ancak bu yansıtma için doğru değildir; $R_i' \neq R_i$. Taşıyıcı tarafından film üzerine dik olarak düşen bir demet için yansıtma Eşitlik Ek 3.6’da verilmektedir.

$$R_i' = \frac{E_i' - C_i^{+'} x + G_i' x^2}{B_i' - C_i^{-'} x + D_i' x^2} \quad (\text{Ek 3.6})$$

Işık fazında sürekli olmayan değişimler içerdiğinden mükemmel şekilde koherent bir kaynak bulunmamaktadır. Sadece çok kısa bir zaman aralığında, herhangi bir ışığın zaman bağımlılığı bir sinüs dalgasına yaklaşık olarak alınabilmektedir. Bu kısa zaman aralığı “ $\Delta\tau$ ” ile gösterilmektedir ve koherens süresi olarak adlandırılmaktadır. Bu süre ile spektral bant

genişliği belirsizlik ilkesi ile ilişkilendirilebilmektedir.

$$\Delta\tau \Delta\omega \approx 1 \quad (\text{Ek 3.7})$$

Koherent dalganın uzunluğuna eşit olan “ $\Delta\ell$ ” koherens uzunluğu, $\omega=c/\lambda$ olmak üzere Eşitlik Ek 3.8 ile verilmektedir.

$$\Delta\ell = c\Delta\tau \approx \frac{c}{\Delta\omega} = \frac{\lambda^2}{\Delta\lambda} \quad (\text{Ek 3.8})$$

Koherens uzunluğu Eşitlik Ek 3.9’u sağladığında d_t kalınlıklı malzemeye düşen ışık taşıyıcı ile inkoherent olarak etkileşiyor demektir (Lamprecht K., 1997).

$$2nd \ll \Delta\ell \ll 2n_t d_t \quad (\text{Ek 3.9})$$

Bu da geçirgenlik veya yansıtma spektrumunun, faz değişimleri rastgele olduğunda, dalganın taşıyıcı içerisinde fazında oluşan değişikliklerden etkilenmediği anlamına gelmektedir. Ek 3.9 ifadesindeki “2” faktörü, ışığın taşıyıcı ve film içerisindeki hızı sırasıyla c/n ve c/n_t olmak üzere, taşıyıcı veya film içinde alınan yolu hesaba katmaktadır. Bu nedenle sadece taşıyıcı içerisindeki demet şiddetleri önem kazanmaktadır, çünkü ışık demetinin taşıyıcı ile etkileşmesi, dalgaboyuna karşılık geçirgenlik veya yansıtma eğrilerindeki davranışı etkilememektedir. Şekil Ek 3.2’de sonlu d_t kalınlığındaki bir taşıyıcıda toplam geçirgenlik ve yansıtma gösterilmektedir. Film–taşıyıcı ara yüzeyindeki, geçirgenlik T_i , taşıyıcı–hava ara yüzeyinde sırasıyla $T_i R_3$ ve $T_i T_3$ şiddetleri ile yansıtılmış ve geçirilmiş durumdadır. Daha sonra yansıyan demet, taşıyıcı–film ara yüzeyinde çok sayıda yansımaya ve film–hava ara yüzeyinde ise çok sayıda geçişe uğramış olmaktadır. Toplam geçirgenlik ve yansıtma, tüm ayrıklı kısmi şiddetler toplanarak hesaplanabilmektedir. Böylece T_i olarak ifade edilen geçirgenlik,

$$T = \frac{T_i T_3}{1 - R_3 R_i} \text{ veya } T = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad (\text{Ek 3.9})$$

olarak bulunmaktadır. Benzer şekilde yansıtma ise Eşitlik Ek 3.10 ile verilmektedir.

$$R = R_i + \frac{T_i^2 R_3}{1 - R_3 R_i} \text{ veya } R = \frac{E_i - C_i^+ x + G_i x^2}{B_i - C_i^- x + D_i x^2} + \frac{1}{B_i - C_i x + D_i x^2} \frac{A_r x}{B_r - Cx + Dx^2} \quad (\text{Ek 3.10})$$

Ek 3’de büyük harfler ile gösterilen katsayılar n, κ, n_s, d ve λ ’nın fonksiyonudur ve açık bir şekilde aşağıda verilmiştir (Akaoğlu B., 2004).

❖ $\varphi_1=0$ için hava–film–yarı sonsuz taşıyıcı sistemi için, geçirgenlik “ T_i ” ve yansıtma “ R_i ”

$$T_i = \frac{A_i x}{B_i - C_i x + D_i x^2} \text{ ve } R_i = \frac{E_i - C_i^+ x + G_i x^2}{B_i - C_i^- x + D_i x^2}$$

$$A_i = 16n_i(n^2 + \kappa^2)$$

$$B_i = [(n+1)^2 + \kappa^2][(n+n_i)^2 + \kappa^2]$$

$$C_i = [(n^2 - 1 + \kappa^2)(n^2 - n_i^2 + \kappa^2) - 4n_i k^2]2 \cos(4\pi n d / \lambda) \\ - \kappa[2n_i(n^2 + \kappa^2 - 1) + 2(n^2 - n_i^2 + \kappa^2)]2 \sin(4\pi n d / \lambda)$$

$$D_i = [(1-n)^2 + \kappa^2][(n-n_s)^2 + \kappa^2]$$

$$E_i = [(1-n)^2 + \kappa^2][(n+n_s)^2 + \kappa^2]$$

$$G_i = [(n-n_s)^2 + \kappa^2][(1+n)^2 + \kappa^2]$$

$$C_i^\pm = [(1-n^2 - \kappa^2)(n^2 - n_i^2 + \kappa^2) \pm 4n_i k^2]2 \cos(4\pi n d / \lambda) \\ + \kappa[2n_i(1-n^2 - \kappa^2) \pm 2(n^2 - n_i^2 + \kappa^2)]2 \sin(4\pi n d / \lambda)$$

$$x = e^{-\alpha d}$$

❖ $\varphi_I=0$ için hava-film-taşıyıcı-hava sistemi için,
geçirgenlik “T” ve yansıtma “R”,

$$T = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \text{ ve } R = \frac{E_i - C_i^+ x + G_i x^2}{B_i - C_i^- x + D_i x^2} + \frac{1}{B_i - C_i^- x + D_i x^2} \frac{A_r x}{B_r - C_r x + D_r x^2}$$

$$A = 16n_i(n^2 + \kappa^2)$$

$$B = [(n+1)^2 + \kappa^2][(n+1)(n+n_i^2) + \kappa^2]$$

$$C = [(n^2 - n_i^2 + \kappa^2)(n^2 - 1 + \kappa^2) - 2\kappa^2(n_i^2 + 1)]2 \cos(4\pi n d / \lambda) \\ - \kappa[2(n^2 - n_i^2 + \kappa^2) + (n_i^2 + 1)(n^2 - 1 + \kappa^2)]2 \sin(4\pi n d / \lambda)$$

$$D = [(n-1)^2 + \kappa^2][(n-1)(n-n_i^2) + \kappa^2]$$

$$A_r = 64n_i(n^2 + \kappa^2)(n_i - 1)^2$$

$$B_r = [(n+1)^2 + \kappa^2][(n+1)(n+n_i^2)^2 + \kappa^2]$$

Ek 4 Optik Soğurma Katsayısı ile Söndürme Katsayısı Arasındaki İlişki

Optik soğurma katsayısı, ortamın birim uzunluğunda soğurulan güç olarak bilinmektedir. z yönünde ilerlemekte olan bir ışık demetinin z konumundaki şiddeti, yani birim alan başına optik gücü $I(z)$ ise, dz kalınlığındaki şiddet azalması,

$$dI = -\alpha dz \times I(z) \quad (\text{Ek 4.1})$$

ile verilmektedir. Beer Yasası ile birleştirildiğinde, I_0 ; $z=0$ 'daki optik şiddet olmak üzere,

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (\text{Ek 4.2})$$

elde edilmektedir. “ α ” ve “ κ ” arasındaki ilişki karmaşık kırma indisine sahip bir ortamda ilerlemekte olan bir elektromanyetik dalga düşünülerek bulunabilmektedir. Dalga z yönünde ilerlemekte ise, “ \dot{k} ” ışığın dalga vektörü, “ w ” açısal frekansı ve “ E_0 ” yani $z=0$ 'da genlik olmak üzere elektrik alanının uzaysal ve zamansal bağımlılığı,

$$\alpha = \frac{2\kappa w}{c} = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad (\text{Ek 4.3})$$

şeklindedir. Soğurucu olmayan ve n kırma indisine sahip bir ortamda ışığın dalga boyu, serbest uzaya kıyasla bir n faktörü ile azaltılmaktadır. Dalgaboyu, \dot{k} ve w arasındaki ilişki,

$$\dot{k} = \frac{2\pi}{\lambda/n} = \frac{nw}{c} \quad (\text{Ek 4.4})$$

şeklindedir. Bu durum soğurucu bir ortam için kırma indisi karmaşık alınarak,

$$\dot{k} = N \frac{w}{c} = (n + i\kappa) \frac{w}{c} \quad (\text{Ek 4.5})$$

şeklinde genelleştirilebilmektedir.

Denklem 2.15'te yerine koyulduğunda,

$$E(z, t) = E_0 e^{i(wNz/c - wt)} = E_0 e^{-\kappa w z/c} e^{i(wnz/c - wt)} \quad (\text{Ek 4.6})$$

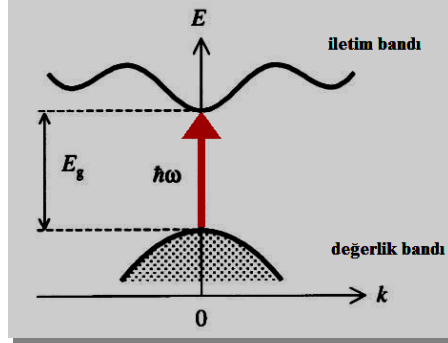
eşitliği elde edilmektedir. Buradan sıfırdan farklı bir sönüm katsayısının ortamdaki geçen dalga için üstel bir değişime neden olacağı görülmektedir. Işığın şiddeti elektrik alanının karesi ile orantılı olduğundan $I \propto EE^*$, denklem Ek 4.6'dan ortamdaki ışığın şiddetinin “ $2 \times (\kappa w/c)$ ” gibi bir sabit ile üstel olarak düştüğü görülmektedir. Beer Yasası ile karşılaştırıldığında, “ λ ” ışığın serbest uzaydaki dalgaboyu olmak üzere optik soğurma katsayısı ile sönüm katsayısı arasındaki ilişki ortaya çıkmaktadır.

$$\alpha = \frac{2\kappa w}{c} = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad (2.15)$$

Ek 5 Yarıiletkenlerde Optik Geçişler

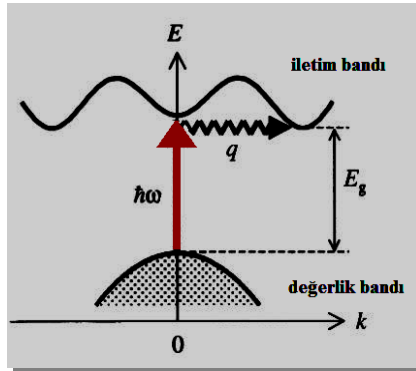
Direkt Bant Aralıklı Yarıiletkenler: Direkt bantdan banda geçişler, direkt bant aralıklı yarıiletkenlerde baskındır. Direkt bant aralıklı yarıiletkenlerde Şekil Ek 5.1'de gösterildiği gibi değerlik bandının maksimumu ile iletkenlik bandının minimumu ile “ $k=0$ ” değerinde bulunmaktadır. Böylece değerlik bandında bulunan bir elektron, yarıiletkenin yasak enerji

aralığına eşit veya bu değerden daha büyük olan bir fotonu soğurarak iletim bandına geçebilmektedir. Bu geçişler fonon alanı ile herhangi bir enerji değişimi içermediği için dalga vektöründe değişim olmamaktadır (Fox M., 2001).



Şekil Ek 5.1 Direkt Bant Aralıklı Yarıiletkenlerde Bant İçi Geçişler

İndirekt Bant Aralıklı Yarıiletkenler: İndirekt bant aralıklı yarıiletkenler " $k=0$ " noktasının dışında bir iletim bandı minimumuna sahiptirler. Şekil Ek 5.2'de gösterildiği gibi elektronik geçiş, momentumdaki değişimle ilişkilendirilen, dalga vektöründe bir değişimi gerektirmektedir. Bu nedenle momentumunu koruyarak geçiş yapabilmesi için bir fotonun soğurulması ve ardından da bir fononun salınması veya saçılması gerekmektedir.



Şekil Ek 5.2 İndirekt Bant Aralıklı Yarıiletkenlerde Bant İçi Geçişler

a-Direkt Bantlar Arası Geçişler: Direkt banttan banda (bantlar arası) geçişler elektron fonon etkileşmelerinin zayıf olduğu metallerde baskındır. Bu geçişler aynı momentuma sahip farklı banttaki iki düzey arasında gerçekleşirken bir fonon etkileşimi gerektirmemektedir. Bir elektron, aynı " k " vektörüne sahip dolu bir düzeyden boş bir düzeye uyarılma yolu ile bir foton soğurabilmektedir. Farklı değerlik bantları ve iletim bantları arasındaki bu geçişler, yalnızca değerlik bantları " p " ve iletim bantları ise " s " düzeylerinde olduğu ($\Delta\ell = \pm 1$)

durumlarda izinli olmaktadır.

Doğrudan dipol vasıtası ile gerçekleşen geçişler çok sayıda boşluklu ve az sayıda boşluklu değerlik bandı düzeyleri için, aynı açılal momentuma sahip düzeyler oluşturdukları için izinli olmamaktadır. Geçişler, bölünmeler ($j=1/2$) arasında ve çok sayıda boşluk bulunan veya az sayıda boşluk bulunan bantlar ($j=3/2$) arasında izinli olmaktadır. Bununla beraber bu bantlar uygun sıcaklıklarda dolu olacaklarından, hiçbir geçiş olmamaktadır. Bu durumda sıcaklık yeterli olduğunda, elektron uyarılmaları sadece boşluk bantları ve iletim bandı arasında mümkün olmaktadır. Bir fotonun salınımı ise ters bir süreçtir ve bu durumda foton bir doğrusal momentum ($p = E/c$) taşımadığından ilk ve son durumların dalga vektörü aynı olmak durumdadır ($\Delta k = 0$).

b- İndirekt Bantlar Arası Geçişler: Bu geçişler ilk ve son durumların farklı dalga vektörü değerlerine sahip olması durumu hariç doğrudan bantlar arası geçişler ile aynıdır. Bunun sonucu olarak geçişler enerji değişimi ile birlikte elektronik düzeylerde momentum değişimi gerektirmektedirler. Foton bu momentumu sağlayamadığı durumda, geçişler yalnızca bir fononun soğurulması ya da salınması ile mümkün olmaktadır. İndirekt geçişler direkt geçişlere göre daha düşük olasılıklıdır çünkü fonon elektron etkileşmesi olasılığı içermektedir ve buda bir fononun oluşması veya yok olması olasılığını gerektirmektedir (fonon oluşumu yalnızca düşük sıcaklıklarda mümkün olmaktadır).

c-Kusurdan Banda ve Kusurdan Kusura Geçişler: Katkılı yarıiletkenler, donör ya da akseptör düzeyleri veya bantları oluşturmak için, kusurlara sahiptirler. p tipi malzemelerde düşük enerjili bir foton bir elektronu değerlik bandından (akseptör kusur tarafından tuzaklandığı) akseptör bandına uyarabilmektedir (akseptörden değerlik bandına boşluk geçişi). Böylece değerlik bandı bir boşluk kazanmış ve akseptör atomu iyonize olmuş olmaktadır. n tipi bir malzemede ise donör bandındaki bir elektron çok düşük enerjili bir foton ile iletim bandına uyarılabilmektedir. Bu süreç, donör bant iyonizasyon enerjisi, genellikle termal enerjiden düşük olduğu için ve çoğu donör kusurları iyonize olduğu için genellikle gözlenmemektedir. Böylece soğurma süreçlerinin bir elektronun değerlik veya akseptör bandından donör bandına eksitasyonu ile ilişkili olduğu görülmektedir. Genelde foton emisyonu ya da soğurulması, iletim ve donör bantları ve akseptör ve değerlik bantları arasındaki radyatif olmayan geçişler ile ilişkilendirilen donör ve akseptör bantları arasındaki elektronik geçişler de ortaya çıkmaktadır.

d–Eksitonik Geçişler: Doğrudan bant aralıklı yarıiletkenlerde, eksitonik düzeyler elektronların değerlik bandından uyarılmalarını kabul edebilmektedir. Bunlar doğrudan geçişlerdir ve fonon içermemektedirler. Eksitonik geçişler, foton enerjisi değerlik elektronunu iyonize edebilecek kadar yeterli olmadığı, fakat bağlı bir elektron–boşluk çifti oluşturabilecek kadar yeterli olduğu durumlarda ortaya çıkmaktadır. Eksitonik düzeyler, doğrudan bant aralıklı yarıiletkenlerde geniş kesit alanına sahiptirler böylece iletim bandında uyarılmış taşıyıcılardan foton salınımını, eksiton düzeyinden değerlik bandına radyatif bir geçiş (fotoluminesans) ile takip edilen, eksiton bandına radyatif olmayan bir geçişle ortaya çıkmaktadır.

e–Bant İçi Geçişler: Eğer serbest taşıyıcılar bulunuyor ise, n tipi yarıiletkenlerde olduğu gibi veya bant aralığı mertebesinde termal enerjilerin olduğu sıcaklıklarda fotonlar serbest elektronlara kinetik enerji verebilmektedir. Bunlar ilk ve son durum aynı bant içerisinde olduğu, bant içi geçişler olup ve momentum ve dalga vektöründe bir değişim içermektedirler. Bu süreç genellikle, uyarılmış taşıyıcıların örgü (fononlar) ile etkileşimi ile kinetik enerji kaybetmeleri gibi bir taşıyıcı termalizasyonu ile devam etmektedir.

f–Fonon Geçişleri: Fotonlar malzemede soğurulabilmektedir ve optik bir fonon yaratılarak veya yok edilerek yeniden yayımlanabilmektedir. Bu fotonun örgü ile doğrudan etkileşimidir ve tüm malzemelerde gerçekleşmektedir. Optik fonon bandı, zayıf dağılıma sahip olduğunda Raman enerjisi iyi belirlenmiş ve dar durumda olmaktadır. Fotonların akustik fononlar ile ve atomik termal hareketler ile etkileşmesi, yalıtkanlar için tanımlandığı gibi, yarıiletkenlerde de olası durumlar arasındadır ve sırası ile Brillouin ve Rayleigh saçılmalarına karşılık gelmektedirler (Simmons J. H, 2000).

Ek 6 Elektrokromizmde Renklenme Modelleri

Genel olarak cisimlerin renkli görünmesinin nedeni ışığın cismin atomlarındaki ya da moleküllerindeki elektronlarla etkileşmesine bağlıdır. Cisim üzerine düşen beyaz ışığın bazı dalga boylarını soğuracağından dolayı cisimi geçen ya da yansıyan ışık tüm dalga boylarını içermeyecektir ve cisim farklı bir renkte görünecektir. Çeşitli fiziksel etkiler altında, optik özelliklerini değiştiren malzemelere “kromojenik malzemeler” denmektedir. Literatürde birçok kromizm türü bulunmaktadır. Bunlardan en önemlileri termokromizm, fotokromizm ve

elektrokromizmdir.

Elektrokromik malzemenin renklenmesi ile ilgili bilinen dört ana model; Drude Modeli, Renk Merkezi Modeli, Bantlar Arası Yük Geçişi Modeli ve Küçük Polaron Modeli'dir.

Serbest Elektron Soğurması (Drude Modeli): Drude modelinde iletkenlik ile optik soğurma arasındaki ilişki ele alınmaktadır. Elektrokromik malzemeye sokulan iyonlar malzemedeki boşluklara difüzyon ile girerken, elektronlar ise iki şekilde davranabilmektedirler. Bunlardan birincisi, serbest yük taşıyıcısı gibi davranmalarıdır yani yerleşmemiş durumda olmalarıdır. İkincisi ise yerleşerek polaron oluşumuna neden olmalarıdır. Yerleşme dışarıdan kristal yapıya sokulan bir elektronun daha düşük enerjiye sahip olacağı bir yer bulduğunda orda kalmayı tercih etmesi olarak açıklanmaktadır. Görünür dalga boyundaki soğurma, elektronun gelen fotonun enerjisini alıp daha yüksek enerjili bir duruma geçmesi ile olmaktadır, fotondan soğurduğu enerji yeterli ise elektron değerlik bandından iletim bandına geçmektedir, yeterli değil ise aynı bant içerisinde daha yüksek enerjili bir düzeye geçmektedir. İletkenler için optik soğurma, elektronların bant içi geçişleri ile ilişkilidir. Frekansa bağlı sanal iletkenliğin gerçek kısmından optik soğurma katsayısı ile iletkenlik arasında, $\tilde{\sigma}(\omega) = \sigma_g + i\sigma_s$ “sanal iletkenlik”, $N = n + i\kappa$ “sanal kırma indisi” ve $\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_g + i\epsilon_s$ “sanal dielektrik sabiti” olmak üzere, Eşitlik Ek (6.1) ile verilen bir ilişki olduğu bilinmektedir.

$$\text{Re}[\tilde{\sigma}(\omega)] = \sigma_g = \epsilon_0 c n \alpha \quad (\text{Ek 6.1})$$

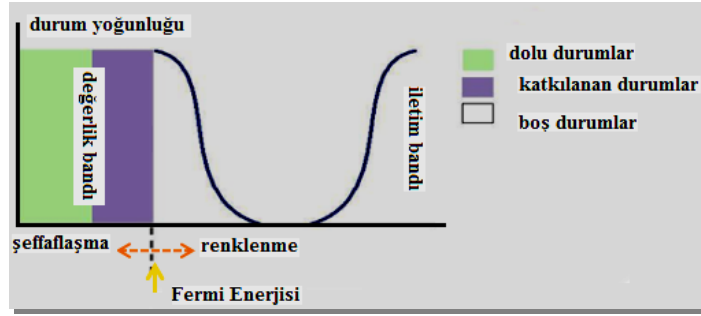
Buradan da, malzemenin iletkenliği değiştiğinde optik soğurmasının da değişeceği görülmektedir. Bantlar arası geçiş ise fonon salınmadan da olabilmektedir. Amorf bir malzeme için bantlar arası geçişteki soğurma katsayısı,

$$\alpha(\omega) \propto \frac{1}{\omega} \int_0^{\hbar\omega} D_d(-E) D_b(\hbar\omega - E) dE \quad (\text{Ek 6.2})$$

Eşitlik Ek 6.2 ile verilmektedir. Burada D_d ve D_b , sırasıyla, dolu ve boş durumların durum yoğunlukları; $\hbar\omega$, malzeme üzerine düşürülen ışığın enerjisi; E ise bir durumun enerjisinin Fermi enerjisinden farkıdır ($E = E_{\text{durum}} - E_F$).

Eşitlik Ek 6.2'den iyon aldığı anda renklenmiş (katodik elektrokromik) bir malzeme için Fermi enerjisi, yasak bant aralığına yaklaştığında katılan durumların, yani malzeme içine sokulan iyon ve elektron çiftlerinin artacağı böylece elektronlardan kaynaklanan optik soğurmanın artacağı, dolayısıyla renklenme olacağı görülmektedir. Katılan durumlar azaldığında, yani Fermi enerjisi yasak bant aralığından uzaklaştığında, optik soğurmanın azalarak şeffaflaşma

olacağı açıkça görülmektedir.



Şekil Ek 6.1 Katodik Elektrokromik Bir Malzemede Renklenmenin Bant Yapısı ile İlişkisi

Şekil Ek 6.1’de katodik elektrokromik özellik gösteren bir malzeme için renklenme ve seffalaşmanın bant yapısı ile ilişkisi gösterilmiştir. Anodik elektrokromik özellik gösteren bir malzeme için ise tam tersi geçerlidir. Drude Teorisi kristal malzemelerin renklenmesini açıklamak için faydalı olsa da, amorf malzemelerin renklenmesini açıklayamamaktadır.

Renk Merkezi Modeli: Renk merkezi modeli ise Drude modelinin açıklayamadığı amorf malzemelerde renklenmeyi açıklamak için kurulmuştur. “Renk merkezi” kavramı ilk kez Smakula tarafından kullanılmıştır. Eşitlik Ek 6.3’de, “ N ” cm^2 ’deki renk merkezi sayısı, “ f ” salıncı gücü; “ n ” renklenmemiş haldeki malzemenin kırma indisi, “ a_p ” kristalin soğurma yaptığı en büyük enerjideki soğurma katsayısı, “ $\Omega_{1/2}$ ” soğurma eğrisinin yarı yükseklikteki genişliği, “ d ” ise film kalınlığı olmak üzere “Smakula Denklemi” verilmektedir.

$$Nf = 0,87 \times 10^7 \frac{n}{(n+2)^2} a_p \Omega_{1/2} d \quad (\text{Ek 6.3})$$

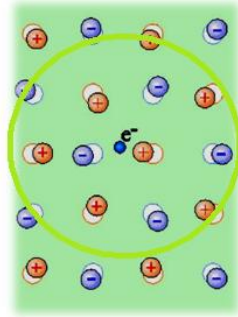
1973’de Deb amorf tungsten oksidin renklenmesini açıklamak için bu modeli geliştirmiştir. Fakat bu denklem, türetilişindeki yaklaşımlar ve belirsizliklerden dolayı çok geçerli görülmemiştir. Yinede renk merkezi kavramıyla optik soğurma arasında bir ilişki kurduğu için önemlidir. Amorf tungsten oksit üzerine yapılan elektro paramanyetik rezonans deneyleri bu modeli desteklemektedir.

$5d^0$ durumundaki renksiz tungsten oksidin, bir elektron alarak $5d^1$ durumuna geçip renklendiği gözlenmiştir. $5d^0$ durumunda çiftlenmemiş elektronu olmayan tungsten, ESR ölçümlerine cevap vermez iken $5d^1$ durumunda çiftlenmemiş elektronu olduğu için sinyal vermiştir. Bununla beraber EPR ölçümlerinden optik soğurma şiddetinin $5d^1$ durumundaki tungsten miktarı ile doğru orantılı olduğu görülmüştür. Bu modele göre elektronların, tungsten

oksitteki tungsten boşluklarına yerleşerek optik soğurmaya yani renklenmeye neden oldukları düşünülmektedir (Deb S. K., 1969) ve (Deb S. K., 1973).

Bantlar Arası Yük Geçişi (IVCT) Modeli: Renk merkezi modeli renklenme ve optik soğurma arasındaki ilişkisinin nasıl olduğunu açıklamamıştır. Daha sonra Faughnan ve Crandall 1977’de optik soğurmayı bantlar arası yük geçişi teorisi ile modellemişlerdir. Optik soğurmanın elektrokromik malzemenin yapısına iyon ve elektron giriş çıkışlarından kaynaklandığını söylemişlerdir. Model, kuvvetli elektron–fonon etkileşmesi olan düzensiz sistemlerde yüklerin bantlar arası geçişi teorisine dayanmaktadır (Faughnan B.W., 1977).

Küçük Polaron Modeli: Bir elektron kristal yapıya girip yerleştiğinde çevresindeki yüklü parçacıkların dengesini bozarak, Şekil Ek 6.2’deki gibi yüklü parçacıkların hareket etmesine neden olabilmektedir. Bu hareketler sonucu fononlar oluşmaktadır ve oluşan elektron–fonon çifti “polaron” olarak adlandırılmaktadır. Polaronun etkilediği dairesel alanın yarıçapı, örgü sabitinden büyük ise “büyük polaron”, örgü sabiti ile aynı mertebede ise, sadece en yakın komşular, polarondan etkileneceği için “küçük polaron” olarak adlandırılmaktadır.



Şekil Ek 6.2 Kristal Yapıya Sokulan Elektronun Polaron Oluşturması

Bir elektron–iyon çiftinin elektrokromik malzeme girdiğini düşünürsek, elektronun kristal örgüde yerleşmesi, i . konumdaki pozitif z yüklü X atomu için, Eşitlik Ek 6.4’deki gibi yazılabilmektedir.



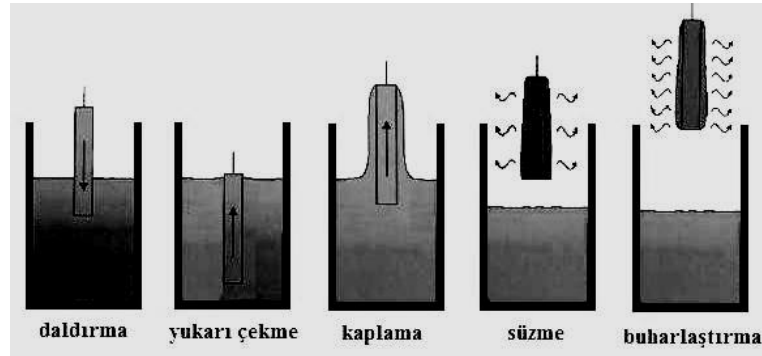
Elektron yerleştiğinde, aynı konumda kalmak yerine foton soğurarak başka bir konuma geçip, fazla enerjisininide fonon olarak örgüye verebilmektedir. Bu durumda, i . konumdan j . konuma geçen bir elektron için Ek 6. 5 eşitliği yazılabilmektedir.

$$X_i^{z-1} + X_j^z + \text{foton} \rightarrow X_i^z + X_j^{z-1} + \text{fonon} \quad (\text{Ek 6.5})$$

Böylece malzemenin, üzerine düşen ışığın bir kısmını soğurduğunu, bu nedenle farklı renkte görüldüğünü söyleyebiliriz, bu da polaronların optik soğurmayı nasıl gerçekleştirdiğini açıklamaktadır. Bununla beraber foton enerjisi ile optik soğurma arasındaki ilişkinin anlaşılması gereklidir. Bu nedenle, bu teoriye foton enerjisi sıcaklık ve en yakın komşular arası sıçramalar dahil edilerek özel ifadeler elde edilmiştir (Reik, H. G., 1967), (Bryksin V. V., 1982), (He T., 1995).

Ek 7 Sol–Jel Daldırarak Kaplama Yöntemi

Sol, katı malzemenin sıvı süspansiyonu içindeki haline verilen isimdir. Katı maddeler, sıvılar içinde dağılmış olarak dururlar ise bu sistem “sol” olarak adlandırılmaktadır. Moleküller arası Van Der Waals ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisi, yerçekimi kuvvetine göre daha fazla olduğu için solü meydana getiren malzemeler dibe çökmemektedir. Bu moleküller, çözelti içinde genişleyerek büyük bir boyuta ulaşırlar ise bu madde “jel” olarak adlandırılmaktadır. Sol–Jel ince film kaplama yöntemi ile saf ve homojen filmlerin düşük ısılarında hazırlanabilmesi ve enerji tasarrufu sağlanması, değişik geometrilere sahip cisimlerin homojen olarak kaplanabilmesi, kirliliğe sebep olmaması bu yöntemin başlıca avantajları arasında bulunmaktadır. Bunlarla birlikte en olumsuz yanı kaplama işlemi sırasında çok fazla malzeme kaybı olmasıdır. Sol–Jeller, hidroliz reaksiyonu ve yoğunlaştırma reaksiyonu olmak üzere iki tür tepkime sonucunda oluşmaktadır. Sol–Jel yöntemleri, daldırarak, döndürerek, püskürtme, elektroforez, termoforez, yerleştirme ve karışık yöntem olarak sınıflandırılabilir. Sol–Jel daldırma kaplama yöntemi, hazırlanan sole taşıyıcının belirli bir hızla daldırılması ve aynı hızla çıkarılması esasına dayanmaktadır. Daldırma ile kaplama metodu Şekil Ek 7.1’deki gibi daldırma, çıkarma, kaplama, akıtma ve buharlaştırma olmak üzere beş aşamada gerçekleşmektedir.



Şekil Ek 7.1 Sol–Jel Daldırarak Kaplama Yöntemi

KAYNAKLAR

Adachi G., Imanaka N. ve Kang Z.C., (2005), “Binary Rare Earth Oxides”, Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow.

Akaoğlu B., (2004), “Optical Properties of Silicon Based Amorphous Thin Films”, Doktora tezi, METU, Ankara.

Andersson F. A. M., Stjerna, B., Zheng, S. Y. ve Granqvist, C. G., (1993), “Optical properties of sputter–deposited cerium oxyfluoride thin films”, *Appl. Optics* 32, 6303–6309.

Arenas M. A., Conde A. ve de Damborenea J. J., (2001), “Cerium: a suitable green corrosion inhibitor for tinplate”, *Corrosion Science* 44, 511–520.

Arndt D. P., Azzam R. M. A., Bennett J. M. ve Borgogno J. P., (1984), “Multiple Determination of the Optical Constants of Thin–Film Coating Materials”, *Appl. Opt.* 23, 3571–3596.

Arshak K. ve Korostynska O., (2004), “ γ Radiation sensing properties of cerium oxide based thick film structures”, *Sensors and Actuators, A* 115, 196–201, doi:10.1016/j.sna.2004.01.033.

Avellaneda C. O., Berton M. A.C. ve Bulhoes L. O. S., (2008), “Optical and electrochemical properties of CeO₂ thin film prepared by an alkoxide route”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92, 240–244, doi:10.1016/j.solmat.2007.03.035.

Azens A., Kullman L., Ragan D.D. ve Granqvist C.G., (1997), “Optically passive counter electrodes for electrochromic devices: transition metal–cerium oxide thin films”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 54, 85–91.

Azens A., Kullman L., Ragan D.D. ve Granqvist C.G., (1998), “Optically passive counter electrodes for electrochromic devices: transition metal–cerium oxide thin films”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 54, 85–91.

Bagarinao K. D. ve Yamasaki H., (2009), “YBa₂Cu₃O_{7-d} thin films with enhanced film properties grown on sapphire using Y₂O₃/CeO₂ bi–layer buffer”, *Thin Solid Films*, doi: 10.1016/j.tsf.2009.04.024.

Balaban M. ve Tepehan Z. F., (2006), “ZrO₂ İnce Filmlerin Elde Edilmesi, Daldırma–Kaplama Yöntemi İle Biriktirilmesi ve Karakterizasyonu”, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat fakültesi Bitirme Çalışması, Bahar 2006.

Bamwenda G.R. ve Arakawa H., (2000), “Cerium dioxide as a photocatalyst for water decomposition to O₂ in the presence of Ce_{aq}⁴⁺ and Fe_{aq}³⁺ species”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Volume 161, Number 1, pp. 105–113(9), doi: 10,1016/S1381–1169(00)00270–3.

Barreca D., Bruno G., Gasparotto A., Losurdo M. ve Tondello E., (2003), “Nanostructure and optical properties of CeO₂ thin films obtained by plasma–enhanced chemical vapor

deposition”, *Materials Science and Engineering: C*, Volume 23, Issues 6–8, doi:10.1016/j.msec.2003.09.103.

Barreca D., Gasparotto A., Tondello E., Sada C., Polizzi S. ve Benedetti A., (2003), “Initial Growth Stages of CeO₂ Nanosystems by Plasma–Enhanced Chemical Vapor Deposition”, *Chem. Vap. Deposition* 4, 9.

Barreca D., Gasparotto A., Maccato C., Maragno C., Tondello E., Comini E. ve Sberveglieri G., (2007), “Columnar CeO₂ nanostructures for sensor application”, *Nanotechnology* 18, 125502 (6pp), doi:10.1088/0957–4484/18/12/125502.

Beie H. J., ve Gnörich A., (1991), “Oxygen gas sensors based on CeO₂ thick and thin films”, *Sensors ve Actuators B: Chemical*, Volume 4, Issues 3–4, 393–399, doi:10.1016/0925–4005(91)80141–6 .

Berton M. A. C., Avellaneda C. O. ve Bulhoes L. O. S., (2003), “Thin film of CeO₂–SiO₂: a new ion storage layer for smart windows”, *Solar energy materials and solar cells*, 80, 443–449.

Born M. F. ve Wolf E., (1999), “Principles of Optics”, Cambridge University Press, seventh (expanded) edition.

Bryksin V.V., (1982), “Optical intraband absorption in disordered systems with a strong electron–phonon interaction”, *Soviet Physics–Solid State*, 24, 627–631.

Bunshah R. F., (1994), “Handbook Of Deposition Technologies For Films And Coatings Science, Technology And Applications”, United States of America, Noyes Publications, Second Edition , ISBN: 0–8155–1337–2.

Charitidis C., Patsalas P. ve Logothetidis S., (2005), “Optical and mechanical performance of nanostructured cerium oxides for applications in optical devices”, *Journal of Physics: Conference Series* 10, Second Conference on Microelectronics, Microsystems and Nanotechnology, 226–229, doi:10.1088/1742–6596/10/1/056.

Chaudhuri T., Phok S. ve Bhattacharya R., (2007), “Pulsed–laser deposition of textured cerium oxide thin films on glass substrates at room temperature”, *Thin Solid Films*, vol. 515, issue 17, pp. 6971–6974, doi: 10.1016/j.tsf.2007.01.053.

Chen, J., Patil S., Seal S. ve McGinnis J.F., (2006), “Rare earth nanoparticles prevent retinal degeneration induced by intracellular peroxides”, *Nat Nano*, 1(2): p. 142–150.

Chikyow T. ve Bedair S.M., (1994), “Reaction and regrowth control of CeO₂ on Si(111) surface for the silicon–on–insulator structure”, *Appl. Phys. Lett.* 65, 1030, doi:10.1063/1.113011.

Cody G.D., (1984), “Semiconductor and Semimetals”, Vol. 21, part B, p.11.

De Guire M. R., Shingler M. J. ve Dincer E., (1992), "Moderate temperature conductors: CeO₂ based materials", *Solid State Ionics* Volume 52, Issues 1–3, 155–163, doi : 10. 1016 /0167 –2738(92)90101–T.

Deb S.K., (1969), "A novel electrophoretic system", *Applied Optics Supplementary*, 3, 192-195.

Deb S.K., (1973), "Optical and photoelectric properties of colour centres in thin film of tungsten oxide", *Philosophical Magazine*, 27, 801-822.

Deroo D., Baudry P. ve Arribart H., (1988), French Patent No. 88 08809.

Develos K., Yamasaki H., Nakagawa Y., Nie J. C., Sohma M. ve Kumagai T., (2007), "Comparative studies of nanostructural and morphological evolution of CeO₂ thin films induced by high-temperature annealing", *Nanotechnology* 18, 165605 (9pp), doi:10.1088/0957–4484/18/16/165605.

Duverger A. R., Salvador A. R. R., Sanchez M.P. H., Sanchez M.F. G. ve Gattorno G. R., (1997), "CeO₂ thin films by flash evaporation", *Solid State Ionics* 96, 89–93.

Eguchi K., Setoguchi T., Inoue T. ve Arai H., (1992), "Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells", *Solid State Ionics*, Volume 52, Issues 1–3, 165–172, doi:10.1016/0167–2738(92)90102–U.

Faughnan, B.W. ve Crandall, R.S., (1977), "Optical properties of mixed-oxide WO₃/MoO₃ electrochromic films", *Applied Physics Letters*, 31 (12),834-836.

Fransen T., Gellings P.J., Fuggle J.C., Van der Laan G., Esteva J.–M. ve Karnatak R.C., (1985), "Protection of stainless-steels against corrosion in sulphidizing environments by Ce oxide coatings: X-ray absorption and thermogravimetric studies", *Applied Surface Science* Volume 20, Issue 3, 257–266, doi:10.1016/0169–4332(85)90085–6.

Fu X. Q., Wang C., Yu H. C., Wang Y. G. ve Wang T. H., (2007), "Fast humidity sensors based on CeO₂ nanowires", *Nanotechnology* 18, 145503 (4pp), doi:10.1088/0957–4484/18/14/145503.


Fox M., (2001), "Optical Properties of Solids", Oxford University Press, ISBN:0198506139.

Gnanarajan S. ve Savvides N., (1999), "Evolution of texture of CeO₂ thin film buffer layers prepared by ion-assisted deposition", *Thin Solid Films*, 350, 124–129.

Gosser D. K., (1994), "Cyclic voltametry: Simulation and analysis of reaction mechanism", VCH Publishers, ISBN-10: 0471188034.

Graboy I. E., Markov N. V., Maleev V. V., Kaul A. R., Polyakov S. N., Svetchnikov V. L., Zvebergen H. W. and Dahmen K. H., (1997), "An improvement of surface smoothness and lattice match of CeO₂ buffer layers on R-sapphire processed by MOCVD", *J. Alloys ve Compounds* 251 (1–2), 318.

Granqvist C. G., (1995), "Handbook of Inorganic Electrochromic Materials", Elsevier, Amsterdam, ISBN: 0-444-89930-8.

Granqvist C. G., Avendaño E. ve Azens A., (2003), "Electrochromic coatings and devices: survey of some recent advances", *Thin Solid Films*, Volume 442, Issues 1-2, Pages 201-211, doi:10.1016/S0040-6090(03)00983-0. 

Gritschneider S., Iwasawa Y. ve Reichling M., (2007), "Strong adhesion of water to CeO₂(111)", *Nanotechnology* 18, 044025 (6pp), doi:10.1088/0957-4484/18/4/044025.

Grosse V., Bechstein R., Schmidl F. ve Seidel P., (2007), "Conductivity and dielectric properties of thin amorphous cerium dioxide films", *J. Phys. D, Appl. Phys.* 40, 1146-1149, doi:10.1088/0022-3727/40/4/036.

Gschneidner Jr. K. A., Bünzli J.-C. G. ve Pecharsky V. K., (2008), "Handbook on the physics and Chemistry of Rare Earths", Volume 38, North Holland.

Gu X., Zhu L., Ye Z., He H., ve Zhao B., (2006), "Fabrication and photoluminescence of Er-doped ZnO thin films on SiO₂/Si substrate by pulsed laser deposition", *Rare Metals*, Vol. 25, Spec. issue, Dec 2006, p.30.

Guo Z., Jian F. ve Du F., (2009), "A simple method to controlled synthesis of CeO₂ hollow microspheres", *Scripta Materialia*, 61, 48-5, doi:10.1016/j.scriptamat.2009.03.005.

He T., (1995), "Optical absorption of free small polarons at high temperatures", *Physical Review B*, 51, 16689-16694.

Heckert E. G., Karakoti A. S., Seal S. ve Self W. T., (2008), "The role of cerium redox state in the SOD mimetic activity of nanoceria", *Biomaterials* 29, 2705-2709. doi:10.1016/j.biomaterials.2008.03.014

Heavens O., (1991), "The Optical Properties of Thin Solid Films", New York, Dover Publications, Second Edition.

Hirschauer B., Chiaia G., Gothelid M. ve Karlsson U.O., (1998), "Studies of highly oriented CeO₂ films grown on Si(111) by pulsed laser deposition", *Thin Solid Films*, 348, 3-7.

Hollmann E. K., Zaitsev A. G., Loginov V. E. ve Likholetov Y. V., (1992), "CeO₂ films deposited by DC reactive I magnetron sputtering", *J. Phys. D. Appl. Phys.* 25, 504-505.

Inguanta R., Piazza S. ve Sunseri C., (2007), "Template electrosynthesis of CeO₂ nanotubes", *Nanotechnology* 18, 485605 (6pp), doi:10.1088/0957-4484/18/48/485605.

Inoue T., Osonoe M., Tohda H. ve Hiramatsu M., (1991), "Low-temperature epitaxial growth of cerium dioxide layers on (111) silicon substrates", *J. Appl. Phys.* 69, 8313.

Ivill M., Patel M., Kim K., Bae H., Pearton S.J., Norton D.P. ve Budai J.D., (2002), "Epitaxial growth of CeO₂ on (100) InP using reactive r.f. magnetron sputtering", *Appl. Phys. A* 75, 699-702, doi: 10.1007/s003390201411.

Janicki V. ve Zorc H., (2002), "Refractive index profiling of CeO₂ thin films using reverse engineering methods", *Thin Solid Films* 413, 198–202.

Jasinski P., Suzuki T. ve Veerson H. U., (2003), "Nanocrystalline undoped ceria oxygen sensor", *Sensors and Actuators B* 95, 73–77.

Kanakaraju S., Mohan S. ve Sood A.K., (1997), "Optical and structural properties of reactive ion beam sputter deposited CeO₂ films", *Thin Solid Films* 305, 191–195.

Kang J., X. Liu, Lian G., Zhang Z., Xiong G., Guan X., Han R. ve Wang Y., (2001), "Crystal-orientation controlled epitaxial CeO₂ dielectric thin films on Si(100) substrates using pulsed laser deposition", *Microelectronic Engineering* 56, 191–194.

Gschneidner Jr K. A., Bünzli J.-C. G. ve Pecharsky V. K., (2008), "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 38", North-Holland, ISBN-13: 978-0-444-51587-2.

Kharton V. V., Figueiredo F. M., Navarro L., Naumovich E. N., Kovalevsky A. V., Yaremchenko A. A., Viskup A. P., Carneiro A., Marques F. M. B. ve Frade J. R., (2001), "Cerium-based materials for solid oxide fuel cells", *Journal of Materials Science*, 36, 1105–1117.

Khawaja E. E., Durrani S. M. A. ve Al-Kuhaili M. F., (2003), "Determination of average refractive index of thin CeO₂ films with large inhomogeneities", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36, 545–551 PII: S0022-3727(03)56561-5.

Khodadai A., Mohajerzadeh S. S., Mortazavi Y. ve Miri A. M., (2001), "Cerium oxide/SnO₂-based semiconductor gas sensors with improved sensitivity to CO", *Sensors and Actuators B* 80, 267–271.

Kim C. S., Jo S. J., Jeong S. M., Kim W. J., Baik H. K., Lee S. J. ve Song K. M., (2005), "Study of the growth of biaxially textured CeO₂ films during ion-beam-assisted deposition", *Supercond. Sci. Technol.* 18, 330–333.

Koelling D. D., Boring A. M. ve Wood J. H., (1983), "The electronic structure of CeO₂ and PrO₂", *Solid state communications*, 47, 227–232.

Kosoy A., Nair J. P., Wachtel E., Lubomirsky I., Fleig J. ve Maier J., (2004), "Room Temperature Phase Transition in CeO₂ Nanocrystalline Films", *Journal of Electroceramics*, 13, 605–608.

Kosynkin V. D., Arzgatkina A., A Ivanov E. N., Chtoutsa M. G. ve Grabko A. I., (2000), "The study of process production of polishing powder based on cerium dioxide", *Journal of Alloys and Compounds*, 303–304, 421–425.

Kullman L., Azens A., ve Granqvist C. G., (1997), "Decreased electrochromism in Li-intercalated Ti oxide films containing La, Ce, and Pr", *Journal of Applied Physics*, 81, 8002, doi:10.1063/1.365404.

Lamprecht K., Papousek W., ve Leising G., (1997), "Problem of ambiguity in the determination of optical constants of thin absorbing films from spectroscopic reflectance and transmittance measurements", *Applied Optics*, vol. 36 p. 6364.

Lee I., Lim D.G., Lee S.H. ve Yi J., (2001), "The effects of a double layer anti-reflection coating for a buried contact solar cell application", *Surface and Coatings Technology*, doi:10.1016/S0257-8972(00)01076-8.

Lin S. S., Chen C. L., Chang D. J. ve Chen C. C., (2002), "Catalytic wet air oxidation of phenol by various CeO₂ catalysts", *Water Research* 36, 3009-3014.

Logothetidis S., Patsalas P., Evangelou E.K., Konofaos N., Tsiaoussis I. ve Frangis N., (2004), "Dielectric properties and electronic transitions of porous and nanostructured cerium oxide films", *Materials Science and Engineering B* 109, 69-73, doi:10.1016/j.mseb.2003.10.048.

Luo X., Zhu B., Xia C., Niklasson G.A. ve Granqvist C.G., (1999), "Transparent ion-conducting ceria-zirconia films made by sol-gel technology", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 53, 341-347.

Marina O. A., Bagger C., Primdahl S. ve Mogensen M., (1999), "A solid oxide fuel cell with a gadolinia-doped ceria anode: preparation and performance", *Solid State Ionics*, Vol.123, No.1-4, 199-208.

Martorana A., Deganello G., Longo A., Prestianni A., Liotta L., Macaluso A., Pantaleo G., Balerna A. ve Mobilio S., (2004), "Structural evolution of Pt/ceria-zirconia TWC catalysts during the oxidation of carbon monoxide", *Journal of Solid State Chemistry* 177, 1268-1275.

Masek K., Vaclavu M., Babor P. ve Matolin V., (2009), "Sn-CeO₂ thin films prepared by rf magnetron sputtering: XPS and SIMS study", *Applied Surface Science* 255 (2009) 6656-6660, doi:10.1016/j.apsusc.2009.02.080.

Masetti E., Varsano F., Decker F. ve Krasilnikova A., (2001), "Sputter deposited cerium-vanadium oxide: optical characterization and electrochromic behavior", *Electrochimica Acta* 46, 2085-2090.

Mattsson M. S., Azens A., Niklasson G. A., ve Granqvist C. G., (1997), "Li intercalation in transparent Ti-Ce oxide films: Energetics and ion dynamics", *J. Appl. Phys.* 81, 6432, doi:10.1063/1.364424.

McKee D.W., (1985), "Rare earth oxides as carbon oxidation catalysts", *Carbon* Volume 23, Issue 6, 707-713, doi:10.1016/0008-6223(85)90232-5.

Minakshi M., Mitchell D.R.G., Carter M. L., Appadoo D., Nallathamby K., (2009), "Microstructural and spectroscopic investigations into the effect of CeO₂ additions on the performance of a MnO₂ aqueous rechargeable battery", *Electrochimica Acta*, Volume 54, 3244-3249, Issue 12, doi:10.1016/j.electacta.2008.12.029 .

Monk P. M. S., Mortimer R. J. ve Rosseinsky D. R., (1995), "Electrochromism: Fundamentals and Applications", VCH Publishers, Weinheim, ISBN: 3-527-29063-X.

Morais E. A. ve Scalvi L.V.A., (2007), “Electron trapping of laser-induced carriers in Er-doped SnO₂ thin films”, *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 3803–3806.

Morimoto T., Tomonaga H. ve Mitani A., (1999), “Ultraviolet ray absorbing coatings on glass for automobiles”, *Thin Solid Films* 351, 61–65.

Morshed A. H., Moussa M.E. ve Bedair S.M., (1997), “Violet/blue emission from epitaxial cerium oxide films on silicon substrates”, *Appl. Phys. Lett.* 70 (13) 1647.

Mullins D. R., Overbury S.H. ve Huntley D.R., (1998), “Electron spectroscopy of single crystal and polycrystalline cerium oxide surfaces”, *Surface Science* 409, 307–319.

Nagy K. ve Dékány I., (2009), “Preparation of nanosize cerium oxide particles in W/O microemulsions”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, doi:10.1016/j.colsurfa.2009.04.010.

Nakazawa T., Inoue T., Satoh M. ve Yamamoto Y., (1995), “Electrical Characteristics of Metal/Cerium Dioxide/Silicon Structures”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 , 548–553.

Nistor M., Mandache N. B. ve Perriere J., (2008), “Pulsed electron beam deposition of oxide thin films”, *Journal Of Physics D: Applied Physics*, 41, 165205 (11pp) doi:10.1088/0022-3727/41/16/165205.

Nolan M., Verdugo V. S. ve Metiu H., (2008), “Vacancy formation and CO adsorption on gold-doped ceria surfaces”, *Surface Science* 602, 2734–2742, doi:10.1016/j.susc.2008.06.028.

Oh C. S., Kim C. I. ve Kwon K. H., (2001), “Etch characteristics of CeO₂ thin films as a buffer layer for the application of ferroelectric random access memory”, *J. Vac. Sci. Technol. A* Volume 19, 1068–1071.

Ohno H., Iwase A., Matsumura D., Nishihata Y., Mizuki J., Ishikawa N., Baba Y., Hirao N., Sonoda T. ve Kinoshita M., (2008), “Study on effects of swift heavy ion irradiation in cerium dioxide using synchrotron radiation X-ray absorption spectroscopy”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 266, 3013–3017, doi:10.1016/j.nimb.2008.03.155.

Ohring M., (2003), “The Materials Science of Thin Films”, Academic Press, Second Edition, Boston, ISBN-13: 9780125249751, 978-0125249751.

Orel Z. C. ve Orel B., (1994), “Electrochemical and optical properties of sol-gel-derived CeO₂ and mixed CeO₂-SnO₂ coatings”, *Proc. SPIE*, Vol. 2255, 285, doi:10.1117/12.185427.

Özer N., (2001), “Optical Properties and Electrochromic Characterization of Sol-Gel Deposited Ceria Films”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 68, 391–400.

Paivasaari J., Putkonen M. ve Niinisto L., (2002), “Cerium dioxide buffer layers at low temperature by atomic layer deposition”, *J. Mater. Chem*, 12, 1828–1832, doi: 10.1039/b108333c.

Patil S., Kuiry S.C., Seal S. ve Vanfleet R., (2002), "Synthesis of nanocrystalline ceria particles for high temperature oxidation resistant coating", *Journal of Nanoparticle Research* 4: 433–438.

Patsalas, P.; Logothetidis, S. ve Metaxa, C., (2002), "Optical performance of anocrystalline transparent ceria films", *Applied Physics Letters*, vol. 81, iss. no. 3, p. 466–468.

Pedrosa A. M. G., Silva J.E.C., Pimentel P.M., Melo D.M.A. ve Silva F.R.G., (2004), "Synthesis and optical investigation of systems involving mixed Ce and Er oxides", *Journal of Alloys and Compounds* 374, 223–225, doi:10.1016/j.jallcom.2003.11.133.

Pehlivan E., (2007), "Saf ve katkılı Nb₂O₅ ince filmlerin optik, yapısal, elektriksel ve elektrokromik özellikleri", Doktora tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Perez-Casero R., Gutierrez-Llorente A., Pons-Y-Moll O., Seiler W., Defourneau Reine M., Defourneau D., Millon E., Perriere J., Goldner P. ve Viana B., (2005), "Er-doped ZnO thin films grown by pulsed-laser deposition", *Journal Of Applied Physics*, ISSN 0021-8979, vol. 97, no5, pp. 054905.1-054905.8.

Phoka S., Laokul P., Swatsitang E., Promarak V., Seraphin S., Maensiri S., (2009), "Synthesis, structural and optical properties of CeO₂ nanoparticles by a simple polyvinyl pyrrolidone (PVP) solution route", *Materials Chemistry and Physics* 115, 423–428, doi:10.1016/j.matchemphys.2008.12.031.

Porqueras I., Person C. ve Bertran E., (2004), "Influence of the film structure on the properties of electrochromic CeO₂ thin films deposited by e-beam PVD", *Thin Solid Films*, 447–448, 119–124.

Putna E. S., Stubenrauch J., Vohs J. M. ve Gorte R. J., (1995), "Ceria-Based Anodes for the Direct Oxidation of Methane in Solid Oxide Fuel Cells", *Langmuir*, 11 (12), pp 4832–4837, doi: 10.1021/la00012a040.

Qi X., Lin Y. S., Holt C. T. ve Swartz S. L., (2003), "Electric conductivity and oxygen permeability of modified cerium oxides", *Journal Of Materials Science* 38, 1073 – 1079.

Ramirez-Duverger A., Ruiz-Salvador A. R., Hernandez-Sanchezb M.P., Garcia-Sanchez M.F. ve Rodriguez-Gattorno G., (1996), "CeO₂ thin films by flash evaporation", *Solid State Ionics*, 96, 89–93.

Reik H.G. ve Heese D., (1967), "Frequency dependence of the electrical conductivity of small polarons for high and low temperatures", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 28, 581-596.

Rottkay K. von, Richardson T., Rubin M., Slack J. ve Kullman L., (1998), "Influence of stoichiometry on electrochromic cerium-titanium oxide compounds", *Solid State Ionics* 113–115, 425–430.

Sainz M.A., Duran A. ve Fernandez Navarro J.M., (1990), "UV highly absorbent coatings with CeO₂ and TiO₂", *J. Non-Cryst. Solid*, 121, 315–318.

Saitzek S., Guinneton F., Sauques L., Aguir K. ve Gavarrı J.-R., (2006), "Thermochromic CeO₂-VO₂ bilayers: Role of ceria coating in optical switching properties", *Optical Materials*, vol. 30, 3, pp. 407-415, doi:10.1016/j.optmat.2006.11.067.

Sato S., Takahashi R., Kobune M. ve Gotoh H., (2008), "Basic properties of rare earth oxides", *Applied Catalysis A, General*, doi:10.1016/j.apcata.2008.12.019.

Seshan K., (2002), "Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques Principles, Methods, Equipment and Applications", United States of America, Noyes Publications, Second Edition, ISBN: 0-8155-1442-5.

Shen W. ve Matsumura Y., (2000), "Interaction between palladium and the support in Pd/CeO₂ prepared by deposition-precipitation method and the catalytic activity for methanol decomposition", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 153, 165-168.

Shuk P., Ramanujachary K. V. ve Greenblatt M., (1996), "pH sensors with samarium stabilized ceria membrane", *Solid State Ionics*, 85, 257-263.

Simmons J. H. ve Potter K. S., (2000), "Optical Materials", Academic Press, ISBN-I 3: 978-0-I 2-644140-6.

Singh J., (2006), "Optical Properties of Condensed Matter and Applications", John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 0-470-02192-6.

Siokou A., Ntais S., Dracopoulos V., Papaefthimiou S., Leftheriotis G. ve Yianoulis P., (2006), "Substrate related structural, electronic and electrochemical properties of evaporated CeO_x ion storage layers", *Thin Solid Films* 514, 87-96, doi:10.1016/j.tsf.2006.02.077.

Skorodumova N. V., Simak S. I., Lundquist B- I., Abrikosov I. A. ve Johansson B., (2002), "Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria", *Physical review letters*, 89(16):166601-4.

Stangar U. L., Opara U. ve Orel B., (1997), "Structural and Electrochemical Properties of Sol-Gel Derived Mo:CeO₂, Si:Mo:CeO₂ and Si:CeO₂ Nanocrystalline Films for Electrochromic Devices", *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 8, 751-758.

Šulcova P., Trojan M. ve Solc Z., (1998), "Cerium Dioxide Fluorite Type Pigments", *Dyes and Pigments*, Vol. 37. No. 1. pp. 65-70.

Takahashi N., Koukitu A. ve Seki H., (2004), "Growth and characterization of YBa₂Cu₃O_x and NdBa₂Cu₃O_x superconducting thin films by mist microwave-plasma chemical vapor deposition using a CeO₂ buffer layer", *Journal of Materials Science*, 1231-1238, doi: 123810,1023/A:1.004.700.923.275.

Tatar B., Sam E. D., Kutlu K. ve Ürgen M., (2008), "Synthesis and Optical Properties of CeO₂ Nanocrystalline Films Grown by Pulsed Electron Beam Deposition", *Springer Science and Business Media, LLC*, doi:10,1007/s10853-008-2750-7.

Trovareli A., (2002), "Catalysis By Ceria and Related Materials", Catalytic Science Series – Vol. 2.

Tsai W.-C. ve Tseng T.-Y., (1997), "Structural and electrical properties of cerium dioxide films grown by RF magnetron sputtering", Journal Of Materials Science: Materials in Electronics 8, 313–320.

Tschöpe A., Sommer E., Birringer R., (2001), "Grain size–dependent electrical conductivity of polycrystalline cerium oxide I. Experiments", Solid State Ionics 139, 255–265.

Tsunekawa S., Wang J. T. ve Kawazoe Y., (2006), "Lattice constants and electron gap energies of nano– and subnano–sized cerium oxides from the experiments and first–principles calculations", Journal of Alloys and Compounds 408–412, 1145–1148, doi:10.1016/j.jallcom.2004.12.140.

Wang Q., (2003), "Anodic Electrochemical Synthesis and Characterization Of Nanocrystalline Cerium Oxide and Cerium Oxide/Montmorillonite Nanocomposites", University Of North Texas.

Wang S., Wang W., Liu Q., Zhang M. ve Qian Y., (2000), "Preparation and characterization of cerium (IV) oxide thin films by spray pyrolysis method", Solid State Ionics 133, 211–215.

Wang S., Qiao Z., Wang W. ve Qian Y., (2000*), "XPS studies of nanometer CeO thin films deposited by pulse ultrasonic spray pyrolysis", Journal of Alloys and Compounds 305, 121–124.

Wang S., Wang W., Zuob J. ve Qian Y., (2001), "Study of the Raman spectrum of CeO₂ nanometer thin films", Materials Chemistry and Physics 68, 246–248.

Wei M. ve Choy K.L., (2005), "Deposition of cerium oxide films on Si (100) and glass substrates using the ESAVD method", Journal of Crystal Growth 284, 464–469, doi:10.1016/j.jcrysgro.2005.07.034.

Wen Q. Y., Zhang H. W., Song Y. Q., Yang Q. H., Zhu H. ve Xiao J. Q., (2007), "Room–temperature ferromagnetism in pure and Co doped CeO₂ powders", J. Phys. Condens. Matter 19, 246205 (7pp), doi:10.1088/0953–8984.19.24.246205.

Wiktorczyk T. ve Oles M., (2006), "Design, fabrication and optical characterization of cerium oxide–magnesium fluoride double layer antireflection coatings on monocrystalline silicon substrates", Optical Materials, doi:10.1016/j.optmat.2006.09.018.

Wu L., Wiesmann H. J., Moodenbaugh A. R., Klie R. F., Zhu Y., Welch D. O., ve Suenaga M., (2004), "Oxidation state and lattice expansion of CeO_{2-x} nanoparticles as a function of particle size", Physical Review B, 69, 125415.

Varsano F., Decker F., Masetti E., Cardellini F. ve Licciulli A., (1999), "Optical and electrochemical properties of cerium zirconium mixed oxide thin films deposited by sol gel and r.f. sputtering", Electrochimica Acta 44, 3149–3156.

Varsano F., Decker F. ve Masetti E., (1999), "Optically Passive Cerium Containing Counter-Electrodes for Electrochromic Devices", *Ionics*, Volume 5, 80–85, doi: 10.1007/BF02375908.

Verma A., Srivastava A.K., Bakhshi A.K., Kishore R. ve Agnihotry S.A., (2005), "Sol-gel processed nanostructured CeO₂-TiO₂ thin films for electrochromic applications", *Materials Letters* 59, 3423 – 3426, doi:10.1016/j.matlet.2005.06.007.

Verma A., Joshi A. G., Bakhshi A. K., Shivaprasad S.M. ve Agnihotry S.A., (2006), "Variations in the structural, optical and electrochemical properties of CeO₂-TiO₂ films as a function of TiO₂ content", *Applied Surface Science* 252, 5131–5142, doi:10.1016/j.apsusc.2005.07.035.

Verma A., Bakhshib A.K. ve Agnihotry S.A., (2006*), "Effect of citric acid on properties of CeO₂ films for electrochromic windows", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90, 1640–1655, doi:10.1016/j.solmat.2005.09.001.

Yabe S. ve Sato T., (2003), "Cerium oxide for sunscreen cosmetics", *Journal of Solid State Chemistry* 171, 7–11, doi:10.1016/S0022-4596(02)00139-1.

Yamamoto T., Momidaa H., Hamadaa T., Udab T. ve Ohno T., (2005), "First-principles study of dielectric properties of cerium oxide", *Thin Solid Films*, 486, 136–140, doi:10.1016/j.tsf.2004.11.240.

Yang Z., Zhou K., Liu X., Tian Q., Lu D. ve Yang S., (2007), "Single-crystalline ceria nanocubes: size-controlled synthesis, characterization and redox property", *Nanotechnology* 18, 185606 (4pp), doi:10.1088/0957-4484/18/18/185606.

Yeh T. H. ve Chou C. C., (2007), "Ionic conductivity investigation in samarium and strontium co-doped ceria system", *Phys. Scr.* T129, 303–307, doi:10.1088/0031-8949/2007/T129/067.

Zarraga-Colina J., Nix R.M. ve Weiss H., (2004), "A novel approach to the epitaxial growth of CeO₂ films on Si(111)", *Surface Science Letters*, 563, L251–L255, doi: 10.1016/j.susc.2004.06.156.

Zhang D.-E., Ni X.-M., Zheng H.-G., Zhang X.-J. ve Song J.-M., (2006), "Fabrication of rod-like CeO₂: Characterization, optical and electrochemical properties", *Solid State Sciences* 8, 1290–1293, doi:10.1016/j.solidstatesciences.2006.08.003.

Zhang Q. C., Yu Z. H., Li G., Ye Q. M. ve Lin J. H., (2008), "Synthesis of quantum-size cerium oxide nanocrystallites by a novel homogeneous precipitation method", *Journal of Alloys and Compounds*, doi:10.1016/j.jallcom.2008.10.059.

Zhang Z., Hu C., Xiong Y., Yang R. ve Wang Z. L., (2007), "Synthesis of Ba-doped CeO₂ nanowires and their application as humidity sensors", *Nanotechnology* 18, 465504 (5pp) doi:10.1088/0957-4484/18/46/465504.

Zhu B., Luo Z. ve Xia C., (1999), "Transparent conducting CeO₂-SiO₂ thin films", *Materials Research Bulletin*, Volume 34, Issues 10-11, Pages 1507-1512.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	30.03.1984
Doğum yeri	İstanbul
Lise	1998–2002 Hüseyin Avni Sözen Anadolu Lisesi
Lisans	2002–2006 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen–Edebiyat Fak. Fizik Bölümü
Yüksek Lisans	2006–Devam ediyor. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı
Çalıştığı kurum(lar)	2006–Devam ediyor. YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi

YAYINLAR

- ❖ Beyhan Tatar, A. Evrim Bulgurcuoğlu, Pınar Gökdemir, Pelin Aydoğan, Deneb Yılmaz, Orhan Özdemir ve Kubilay Kutlu, (2008), “Electrical And Photovoltaic Properties Of Cr/Si Schottky Diodes”, International Journal Of Hydrogen Energy.
- ❖ Orhan Özdemir, Beyhan Tatar, Deneb Yılmaz, Pınar Gökdemir ve Kubilay Kutlu, (2008), “Conduction Mechanism Analysis in β -FeSi₂/n-Si Heterojunction Through J-V-T Measurement”, Semiconductor Science Technology.
- ❖ Beyhan Tatar, Pınar Gökdemir, Deneb Yılmaz, Orhan Özdemir ve Kubilay Kutlu, (2007), “The Current-Voltage Characteristics Of Al/SiO₂/p-Si MIS Type Schottky Diodes”, Balkan Physics Letters.

POSTERLER

- ❖ Orhan Özdemir, Pınar Gökdemir ve Deneb Yılmaz, (2008), “Observation Of Apparent MOS Regimes On Al/PECVD Grown Boron Nitride/p-c-Si/Al MIS Structure, Investigated Through Admittance Spectroscopy”, 19th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides.
- ❖ Pınar Gökdemir, Beyhan Tatar, Kubilay Kutlu ve Mustafa Ürgen, (2008), “Investigation On Structural Properties Of Er-Doped CeO₂ Thin Films Prepared By Pulsed Electron Beam Deposition”, Türk Fizik Derneği 25. Uluslararası Fizik Kongresi.
- ❖ Orhan Özdemir, Beyhan Tatar, Deneb Yılmaz, Pınar Gökdemir, Pelin Aydoğan, A. Evrim Bulgurcuoğlu, Kubilay Kutlu, (2008), “Electrical Features Of Au/ β -FeSi₂/n-Si Heterojunction Through J-V-T Measurement”, Türk Fizik Derneği 25. Uluslararası Fizik Kongresi.
- ❖ Orhan Özdemir, Beyhan Tatar, Deneb Yılmaz, Pınar Gökdemir, Pelin Aydoğan, A. Evrim Bulgurcuoğlu, Kubilay Kutlu, (2008), “Conduction Mechanism Analysis in β -FeSi₂/n-Si Heterojunction Through J-V-T Measurements”, Nanomat 2008 International Workshop of Advanced Materials and Devices For Photovoltaic Applications.
- ❖ Pınar Gökdemir, Deneb Yılmaz, Beyhan Tatar, Orhan Özdemir ve Kubilay Kutlu, (2007), “The Current-Voltage Characteristics Of Al/SiO₂/p-Si MIS Type Schottky Diodes”, Türk Fizik Derneği 24. Uluslararası Fizik Kongresi.
- ❖ Deneb Yılmaz, Beyhan Tatar, Pınar Gökdemir, Orhan Özdemir ve Kubilay Kutlu, (2007), “Electrical Properties Of Cr/p-Type Si Schottky Barrier Diodes At Room Temperatures”, Türk Fizik Derneği 24. Uluslararası Fizik Kongresi.

Projeler

- ❖ Kubilay Kutlu, Beyhan Tatar, Pınar Gökdemir, Orhan Özdemir, (2009), “CeO₂ Filmlerin Sentezi ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi”, Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü (BAPK), 29-01-01-01.
- ❖ Orhan Özdemir, Beyhan Tatar, Pınar Gökdemir, Deneb Yılmaz, Kubilay Kutlu, Bora Bozkurt, (2008), “PECVD Yöntemiyle Büyütülmüş Bor Nitrür Filmlerin Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi ve Tavlamanın Film Yapısına Etkileri”, BAPK, 28-01-01-02.
- ❖ Orhan Özdemir, Beyhan Tatar, Pınar Gökdemir, Deneb Yılmaz, Kubilay Kutlu, (2007), “Metal–Yarıiletken Yapıların Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi”, BAPK, 27-01-01-05.
- ❖ Kubilay Kutlu, Beyhan Tatar, Orhan Özdemir, Pınar Gökdemir, Deneb Yılmaz, (2007), “Fotovoltaik Uygulamalar İçin β -FeSi₂/Si Heteroeklemlerin İncelemeleri”, BAPK, 27-01-01-04.