Seçici Metal İyonları Katkılı CeO_2 İnce Filmin Karakterizasyonu

Betül KAPUZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Temmuz 2023

Characterization of CeO_2 Thin Film Doped with Selective Metal Ions

Betül KAPUZ

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Physics

July 2023

Seçici Metal İyonları Katkılı CeO_2 İnce Filmin Karakterizasyonu

Betül KAPUZ

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği Uyarınca

Fizik Anabilim Dalı

Genel Fizik Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Doç. Dr. Sema KURTARAN

Temmuz 2023

ONAY

Fizik Anabilim Dalı Genel Fizik Bilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Betül KAPUZ'un YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Seçici Metal İyonları Katkılı CeO_2 İnce Filmin Karakterizasyonu" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Sema KURTARAN

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye: Doç. Dr. Sema KURTARAN

Üye: Prof. Dr. H. Senem AYDOĞU

Üye: Doç. Dr. Sadiye ÇETİNKAYA ÇOLAK

Üye: Doç. Dr. Seniye KARAKAYA

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Derya PEKER

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

Prof. Dr. ....

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr.Sema KURTARAN danışmanlığında hazırlamış olduğum "Seçici Metal İyonları Katkılı CeO_2 İnce Filmin Karakterizasyonu" başlıklı Yüksek Lisans tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallarına uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 03/07/2023

Betül KAPUZ

ÖZET

Güneş enerjisi, yenilenebilir enerji kaynakları için önemli bir potansiyeldir ve coğrafi konumumuzun avantajı bu potansiyeli artırmaktadır. Fotovoltaik (PV) teknolojilerinin yaygınlaşması, maliyet etkinliği engelini aşmada zorluklarla karşılaşmaktadır. İnce film güneş hücreleri bu maliyet engelini aşma potansiyeline sahiptir.

Çalışmamızda, gadolinyum (Gd) ile katkılanmış seryum oksit tabanlı (CeO_2) ince filmler ultrasonik püskürtme (USP) tekniği kullanılarak üretilmiştir. USP tekniği, homojen filmler oluşturma ve hedef malzemenin stokiyometrisini mükemmel transfer etme yeteneğine sahiptir.

Üretilen filmler çeşitli analitik yöntemlerle incelenmiştir. Filmlerin elektriksel, optik, yapısal ve yüzey özellikleri üzerinde durulmuş ve çeşitli cihazlarla ölçümler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, filmlerin elemental analizleri ve lüminesans özellikleri belirlenmiştir.

Bu analizler, CeO_2 filmlerinin opto-elektronik uygulamalarda kullanım potansiyeli hakkında bilgi sağlar. Sonuçlar, bu malzemenin fotovoltaik teknolojilerin gelişimindeki potansiyel rolünü ortaya koyar.

Anahtar Kelimeler: Güneş enerjisi, Fotovoltaik teknolojiler, İnce film güneş hücreleri, Gd katkılı CeO_2 ince filmleri, Ultrasonik püskürtme tekniği

SUMMARY

Solar energy presents significant potential for renewable energy resources, and our geographic location further enhances this potential. The widespread adoption of photovoltaic (PV) technologies faces challenges in overcoming cost-effectiveness barriers. Thin-film solar cells hold the potential to overcome these cost obstacles.

In our study, thin films based on ceramic oxide (CeO_2) materials, doped with gadolinium (Gd), have been produced using the ultrasonic spray pyrolysis (USP) technique. The USP technique is known for its ability to create homogeneous films and perfectly transfer the stoichiometry of the target material.

The produced films were examined using various analytical methods. We focused on the electrical, optical, structural, and surface properties of the films, and measurements were performed with various devices. Furthermore, the elemental analyses and luminescent properties of the films were determined.

These analyses provide information on the potential use of CeO_2 films in opto-electronic applications. The results reveal the potential role of this material in the development of photovoltaic technologies.

Keywords: Solar energy, Photovoltaic technologies, Thin film solar cells, Gd-doped CeO_2 thin films, Ultrasonic spray pyrolysis technique

TEŞEKKÜR

Bu çalışmamın gerçekleşmesi süresince bilimsel katkılarını esirgemeyen, tecrübelerinden yararlandığım ve öğrencisi olmaktan onur duyduğum, bana her zaman güven ve cesaret veren, çalışmamın her aşamasından bıkmadan usanmadan yanımda olan, bir hocadan öte bana ablalık yapan değerli hocam Sayın Doç. Dr. Sema KURTARAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmamı kendisine atfettiğim, yaşamı boyunca bizim arkamızda dağ gibi duran, okumayı kendisine amaç edinmiş, hayattaki duruşu ile bize her zaman gerçek bir yol gösterici olan, Yüksek Lisans sürecinde aramızdan ayrılan canımın içi canım babam İnş.Müh.Tahir KARAHAN'a yaşamı boyunca bizim için yaptığı tüm fedakarlıklar için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bize okuma azmini aşılayan, okumamız için bizden maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, hayattaki en büyük şansım canım annem Ayşe Nesrin KARAHAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu zorlu tez sürecinde gece gündüz demeden, benimle beraber uykusuz kalarak, benden bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, hayatta her zaman olduğu gibi bu süreçte de maddi ve manevi hep yanımda olan sevgili eşim Mustafa KAPUZ'a çok teşekkür ederim.

Tüm zor zamanlarımda ayakta durma sebebim olan, varlığı bana en büyük güç olan canım kızım Asya KAPUZ'a sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET vi
SUMMARY vii
TEŞEKKÜR viii
İÇİNDEKİLER ix
ŞEKİLLER DİZİNİ xi
ÇİZELGELER DİZİNİ xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xiii
1. GİRİŞ VE AMAÇ 1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 4
2.1. Giriş 4
2.2.CeO_2 Filmleri ile İlgili Yapılan Önceki Çalışmalar 4
3. MATERYAL VE YÖNTEM 15
3.1. Giriş 15
3.2. Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği (UKP) 15
3.3. Yarıiletken Filmlerin Yapısal Özellikleri 16
3.3.1. X- Işını kırınımı 17
3.4. Yarıiletken Filmlerin Optik Özellikleri 19
3.4.1. UV – Vis spektrofotometre tekniği 19
3.4.2. Fotolüminesans spektrometre tekniği 24
3.4.3. Raman spektrometre tekniği 25
3.5. Yarıiletken Filmlerin Yüzey Özellikleri 26
3.5.1. Atomik Kuvvet Mikroskobu 26
3.5.2. Taramalı Elektron Mikroskobu 28
3.6. Yarıiletken Filmlerin Elektriksel Özellikleri 31
3.6.1. Dört uç tekniği 32
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 34
4.1. Giriş 34

İÇİNDEKİLER

Sayfa

4.1.1. Gd katkılı CeO_2 filmlerinin üretim 34
4.2. CGO Filmlerinin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi 36
4.3. CGO Filmlerinin Optik Özelliklerinin İncelenmesi 41
4.3.1. CGO filmlerinin UV – Vis spektrumları 41
4.3.2. CGO filmlerinin lüminesans özelliklerinin incelenmesi 43
4.3.3. CGO filmlerinin raman özelliklerinin incelenmesi 46
4.4. CGO Filmlerinin Yüzeysel Özelliklerinin İncelenmesi 48
4.4.1. CGO filmlerinin AKM görüntüleri 48
4.4.2. CGO filmlerinin SEM görüntüleri ve EDS analizleri 51
4.5. CGO Filmlerinin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi 52
4.5.1. CGO filmlerinin özdirenç değerleri 52
4.6. Tartışma 54
5. SONUÇ VE ÖNERİLER 58
KAYNAKLAR DİZİNİ 59

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

3.1. Kristalde X-ışını kırınımı (Ladd ve Palmer, 1978)..... 18
3.2. Yarıiletkenlerde (a) elektron ve hol oluşumu ve (b) soğurma spektrumu..... 21
3.3. n-tipi ve p-tipi yarıiletkenlerde olası geçişler (Akyüz, 2005)..... 22
3.4. Yarıiletkenlerde direkt bant geçişi (Fox, 2001)..... 23
3.5. Yarıiletkenlerde indirekt geçiş (Fox, 2001)..... 23
3.6. AKM' de temel görüntü alma mekanizması (Ketenci, 2010). 27
3.7. AKM' de yay-numune etkileşmesi (Ketenci, 2010)..... 28
3.8. SEM' in şematik diyagramı (www.purdue.eduremrssem.htm)..... 29
3.9. SEM'de malzeme üzerine gelen elektron demetinin malzeme ile etkileşimi (www.aku.edu.tr)..... 30
3.10. Dört uç tekniği ile özdirenç ölçüm düzeneğinin şematik gösterimi 33
4.1. Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniğinin fotoğrafları..... 35
4.2. Panalytical Empyrian X-Ray Cihazı 37
4.3. CGO Filmlerinin XRD desenleri..... 38
4.4. UV-Vis 2550 Spektrofotometre cihazının fotoğrafı..... 41
4.6. CGO filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafikleri. 43
4.7. Perkin Elmer LS55 Floresans spektrometre cihazının fotoğrafı. 44
4.8. CGO filmlerinin PL spektrumu..... 45
4.9. Renishaw marka Raman Cihazı..... 46
4.10. CGO filmlerinin Raman spektrumu. 47
4.11. Park System XE-100 Atomik Kuvvet Mikroskobu cihazının fotoğrafı. 49
4.12. CGO filmlerin üç boyutlu AKM görüntüleri..... 50
4.13. CGO filmlerinin SEM fotoğrafları 51
4.14. Keithley 2601A LUCAS Labs PRO4 cihazının fotoğrafı 52

ÇİZELGELER DİZİNİ

Cizelge **Sayfa**

4.1. CGO filmlerin üretim parametreleri ve kodları. 36
4.2. CGO filmlerinin XRD verileri ve yapısal parametreleri 39
4.3. CGO filmlerinin optik bant aralığı değerleri. 43
4.4. CGO filmlerinin R_q ve R_a değerleri. 50
4.5. CGO filmlerinin EDS mikroanaliz verileri. 52
4.6. CGO filmlerinin özdirenç değerleri. 53

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	**Açıklama**
XRD	X-ışını kırınımı
ASTM	American Society for Testing Materials
2θ	Kırınım açısı
β	Yarı pik genişliği
D	Tane büyüklüğü
θ_B	Bragg açısı
λ	Dalgaboyu
<e>	Makro gerilme
d	Düzlemler arası mesafe
d_0	Deformasyon olmadığı durumdaki düzlemler arasındaki mesafe
$h\nu$	Foton enerjisi
E_g	Optik band aralığı
α	Soğurma katsayısı
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
FESEM	Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
T, A	Geçirgenlik, Absorbans
n	Kırılma indisi

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Yarıiletken teknolojisi, bugün modern teknolojik süreçlerin merkezindedir. Dördüncü grup elementler olan Germanium (Ge) ve Silikon (Si), yarıiletken teknolojisinin en yaygın olarak kullanılan temsilcileridir. Bununla birlikte, yarıiletken bileşikler, özellikle III-V ve II-VI bileşikler (örneğin, GaAs, InSb, GaP, InAs, ZnS, ZnO, CdS, CdSe), uygulamalar için özelleştirilmiş özellikler sunarlar.

Yarıiletken ince filmler, bir malzemenin tabaka üzerine çöktürülmesi yoluyla üretilir. Mikroelektronik ve optoelektronik endüstrilerinde temel bir öneme sahiptirler. Bu ince filmler, hem gelişmiş elektriksel iletkenliklerine hem de mükemmel optik özelliklerine atfen son yıllarda araştırmaların merkezinde yer alıyorlar. İşlevsel malzemelerin ve sistemlerin gelişimi, özellikle bu filmlerin potansiyel uygulamaları nedeniyle önemlidir.

Lantanid serisine ait bir toprak metali olan Seryum (Ce), geniş bir uygulama spektrumuna sahip olan bir elementtir. Seryum temelli bileşikler, çok çeşitli uygulamaları destekleyen çeşitli özelliklere sahiptir, bunlar arasında kataliz, korozyon önleme, mikroelektronik, nanotıp, termal bariyerler ve UV-emisyonları bulunmaktadır. Bu bileşiklerin elektrik, optik, yapısal ve yüzey özellikleri, özellikle yarıiletken ince film güneş pilleri ve diğer optoelektronik cihazlarda kullanımlarını belirler. Dolayısıyla, bu özelliklerin hassas bir şekilde kontrol edilmesi ve ekonomik bir üretim yöntemi geliştirilmesi, modern teknolojinin gereksinimlerini karşılamak için hayati öneme sahiptir.

Elektriksel özelliklerine göre katıları üç temel grupta sınıflandırabiliriz: Yalıtkanlar, yarıiletkenler ve metaller. Bu sınıflandırma, genellikle enerji bant teorisi ile belirlenir. Yalıtkanlar, valans bandı dolu ve iletim bandı boş olan, metaller ise valans bandı yarı dolu olan maddelerdir. Yarıiletkenler, valans ve iletim bantları arasında yalıtkanlardaki kadar geniş olmayan enerji aralığına sahip olan maddelerdir (Özer, 2010).

Yarıiletkenlerin özdirenci oda sıcaklığında 10^{-3} - 10^{9} Ωcm'dir, bu çok düşük sıcaklıklarda yalıtkan özellik gösterme eğilimini açıklar ve aslında mutlak sıfırda (T = 0K) yarıiletkenler yalıtkan olarak davranır (Hook ve Hall, 1999). Band aralığı, bir maddenin iletkenlik bandının minumum enerjisi ile valans bandının maksimum enerjisi arasındaki enerji farkıdır (Streetman, 1980).

Yarıiletkenler has ve katkılı olmak üzere iki temel gruba ayrılırlar. Has yarıiletkenler, herhangi bir saf dışı madde ya da örgü kusuru içermeyen yarıiletkenlerdir ve Silisyum (Si) ve Germanyum (Ge) bu gruba en uygun örneklerdir (Smith, 1978; Dikici, 1993). Katkılı yarıiletkenler ise kristale belirli miktarda katkı atomu eklenerek oluşturulur ve bu eklenen atomlar, iletkenlik bandındaki elektronlar veya valans bandındaki holler gibi yük taşıyıcılar oluşturur (Neamen, 2007).

Yarıiletken malzemeler genellikle periyodik tablonun IV. grubunda bulunur. Bunun yanı sıra, II-VI ve III-V gruplarının bileşikleri de yarıiletken özellik gösterir (McKelvey, 1966). Kalınlığı genellikle 1 μm' den küçük olan yarıiletken ince filmler, bir substrat üzerine malzemenin atomlarının veya moleküllerinin ince bir tabaka halinde düzenlenmesi ile oluşturulur (Atay, 2001; Tosun, 2008).

İnce filmler ilk olarak 1938 yılında elektroliz yöntemi ile üretildi ve ardından kimyasal reaksiyon, akkor boşalma sıçratma, buharlaştırma ve joule ısıtması gibi çeşitli yöntemler ile üretildi. Bu çalışmalar, vakum cihazlarının geliştirilmesi ve modern yöntemlerin kullanılması ile daha da genişledi (Tosun, 2008).

Son dönemlerde, elektro-optik özelliklerindeki gelişmeler sebebiyle, saydam iletken oksit (SİO) filmler, teknolojik uygulamalar için giderek daha popüler bir yarıiletken film seçeneği haline gelmiştir. Yarıiletken oksitler, fonksiyonel materyallerin, cihazların ve sistemlerin geliştirilmesinde kritik bir rol oynarlar. Bu tür oksitlerin kendine özgü iki yapısal özelliği, değiştirilebilir katyon değerliliği ve ayarlanabilir oksijen eksikliği, elektriksel, kimyasal, optik ve manyetik özelliklere sahip malzemelerin oluşturulmasına olanak sağlar.

SİO filmlerinin öne çıkan özellikleri, düşük elektriksel direnci ve görünür bölgedeki yüksek geçirgenliğidir. İlk SİO malzeme olan CGO filmi 1907'de oluşturulmuştur. Teknolojik alanda bu filmlerin ilgi görmesinin ana nedeni, endüstrideki potansiyel uygulamalarının farkına varılmasıdır. Bu filmler, özellikle uçak sanayisinde, ön camlardaki buzlanmayı önlemek amacıyla şeffaf elektriksel ısıtıcılar olarak kullanılmıştır.

Seryum, lantanid grubuna ait bir toprak metalidir ve seryum katkılı malzemeler, çok yönlü bileşenlerdir ve özellikle kataliz, korozyon önleme, mikroelektronik, nanotıp, termal bariyerler ve UV-emiciler gibi teknolojik alanlarda önemli bir rol oynarlar. Geniş band aralığı nedeniyle, seryum (Ce), optoelektronik ve fotovoltaik uygulama alanlarında potansiyel bir materyal olarak kabul edilmektedir. Bu geniş uygulama yelpazesi, Ce'nin elektronik yapısıyla ilişkili olan fiziksel ve kimyasal özelliklerden kaynaklanmaktadır. Oksijenle birleştirilerek nanopartikül formuna dönüştürüldüğünde, seryum oksit (CeO_2) olarak adlandırılır. CeO_2 florit kristalini yapısına ekleyerek antioksidan özelliklere sahip olur. Ce^{+4} ile Ce^{+3} arasındaki oksidasyon ve redüksiyon, serbest oksijen radikallerini temizlemede önemli bir rol oynar.

Bu çalışmada, Gd katkılı CeO_2 ince filmlerin, optoelektronik cihazlarda ve yarıiletken ince film güneş pillerinde kullanılabilirliğini araştırmak amacıyla ultrasonik kimyasal püskürtme (UKP) tekniği kullanılarak üretimleri gerçekleştirildi. Bu teknik, diğer pek çok üretim yöntemine göre daha ekonomiktir ve geniş uygulama alanlarına imkân sağlar. Teknolojik araştırmaların büyük bir kısmı, maliyeti düşük, kaliteli ve yüksek lüminesans verimli alternatif yarıiletken filmleri geliştirmeye odaklanmış durumdadır. Bu çalışma söz konusu uygulamalar için Gd katkılı CeO_2 filmlerinin ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği ile üretimi ve karakterizasyonu üzerine yoğunlaşılmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Giriş

Bu çalışmada Ultrasonik Kimyasal Püskürtme (UKP) tekniği % 0,10, 20, 30, 40 ve 50 oranlarında ile Gadalanyum (Gd) ile katkılanmış CeO_2 filmlerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen bu filmlerin elektriksel, optiksel, yapısal ve yüzey özellikleri detaylı bir şekilde analiz edilmiştir. Çalışma boyunca elde edilen bulguların değerlendirilmesi ve karşılaştırılması sürecinde, konu hakkındaki mevcut literatürden geniş çapta yararlanılmıştır. Bu bölümde, çalışma sürecinde referans alınan literatürdeki bazı örnek çalışmalar sunulmaktadır.

2.2. CeO_2 Filmleri ile İlgili Yapılan Önceki Çalışmalar

Seryum oksit (CeO_2) tabanlı yapılar hakkında çok sayıda bilimsel araştırma mevcuttur. Bu çalışmaların bazıları aşağıda kronolojik sıralamayla sunulmuştur.

McKee D.W. (1985) tarafından yapılan bir çalışmada, seryum dioksidin, grafitin havada oksidasyonu için katalizör olarak kullanılabilecek tek oksit olduğu belirlenmiştir.

Fransen T. (1985) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, Sol-Jel yöntemi kullanılarak üretilen ve 850 C'de sinterlenen seryum oksit filmlerinin, seryum içeren seramik kaplamaların paslanmaz çelik için etkili bir koruyucu olduğu tespit edilmiştir.

1991' de Beie H. J. tarafından, seryum dioksit tabanlı oksijen sensörleri geliştirilmiştir. 1000˚C'e kadar olan sıcaklıklarda sensörlerin yaşlanma belirtisi gözlenmediği belirlenmiştir.

Eguchi K. tarafından 1992 yılında yapılan çalışmada, samaryum ve gadolinyum ile katkılanmış seryum oksitlerin elektriksel özellikleri incelenmiş. Yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olduğu gözlemlenmiştir. Aynı çalışmada, samaryum katkılı seryum elektrolitlerin elektrik gücü yüksek olduğu belirlenmiştir.

1992' de De Guire M. R. tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, CeO_{2-x}'in yüksek katyonlarla katkılandığında iletken yapılabileceği belirtilmiştir. Aynı yıl içinde, Nb, Ta ve W ile katkılanmış seryum filmler için deney sonuçları, W katkılı materyallerin yüksek iletkenlik gösterdiğini ortaya koymuştur.

Hollmann E. K. (1992) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, CeO_2 ince filmlerin $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ süper iletken ince filmleri için tampon tabaka oluşturduğu bulunmuştur.

1997'de Duverger A. R. tarafından yapılan bir çalışmada seryum oksit tabanlı sistemlerin, düşük aktivasyon enerjisi nedeniyle yakıt pillerinde kullanılması araştırma konusu olduğu belirtilmiştir.

1996 yılında, seryum oksit (CeO_2) filmlerin ilk kez ani buharlaştırma yöntemi ile elde edildiği bir çalışmada, bu filmlerin yapısal özelliklerinin analizi, elektriksel iletkenliğinin iyonik tabanlı olduğunu ortaya koymuştur.

1997'de Kanakaraju S. tarafından elde edilen CeO_2 filmlerin optik ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Bu analizler sonucunda filmlerin polikristal bir yapıya sahip olduğu ve kırılma indislerinin 2.3 -2.5 aralığında değiştiği belirlenmiştir.

Tsai W.C. (1997) tarafından yapılan bir araştırmada, RF manyetik alanda sıçratma yöntemi ile üzerine çöktürülen CeO_2 ince filmlerin bazı özellikleri değerlendirilmiştir. Bu filmlerin CeO_2 ve taşıyıcı Si arasında amorf bir SiO_2 ara yüzey tabakası oluşturduğu tespit edilmiştir.

Rottkay K. Von (1998) tarafından yapılan bir çalışmada, DC manyetik alanda sıçratma yöntemi ile üretilen CeO_2-TiO_2 bileşiğinin elektrokromik özellikleri ve stokiyometrinin bu özelliklere etkisi incelenmiştir. Çalışma sonuçları, TiO_2 içeriğinin bileşimdeki katodik renklenme derecesini belirlediği öne sürülmüştür.

Azens A. (1998) tarafından yürütülen çalışmada, DC manyetik alanda sıçratma yöntemi ile tungsten-seryum oksit ve titan-seryum oksit filmler üretilmiştir. Bu filmlerin elektrokromik renklenme etkinliğinin Ce/W ve Ce/Ti oranı ile ilişkili olduğu gösterilmiştir.

1998 yılında Mullins D.R. tarafından yapılan bir başka çalışmada, tek kristal ve polikristal seryum oksit yüzeyler için elektron spektroskopi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar, Ce^{3+} ve Ce^{4+} oksidasyon düzeylerinin analizini içermekteydi.

1999 yılında Luo X. tarafından yürütülen bir çalışmada Ce–Zr karışım oksit filmler Sol–Jel teknolojisi ile üretilmiştir ve filmlerin elektrokromik camlarda kullanılabilecekleri belirlenmiştir.

Varsano F. (1999) tarafından yapılan bir diğer çalışmada, Sol–Jel ve RF sıçratma yöntemi ile üretilen Ce–Zr karışım oksit filmlerin kırılma indislerinin 2.2–2.3 arasında değiştiği ve elektrokromik cihazlar için uygulanabileceği belirlenmiştir.

Morimoto T. (1999) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, seramik oksit (CeO_2) içerikli filmler, ultraviyole (UV) ışığı emme özelliği nedeniyle otomobil camlarına kaplama malzemesi olarak kullanılmıştır. Bu filmler, seryum oksit ve titanyum oksit karışımının Sol-Jel yöntemi kullanılarak cam üzerine uygulanmasıyla oluşturulmuştur. Morimoto, titanyum oksidin eklendiği durumlarda, CeO_2'in UV emme yeteneğinin arttığını belirtmiştir. Çift taraflı kaplama durumunda CeO_2-TiO_2'nin kullanılmasının yanı sıra, renklenmeyi engellemek ve kaplamanın cam taşıyıcıya daha iyi yapışmasını sağlamak için ara tabaka olarak TiO_2-SiO_2'nin konumlandırıldığı gözlemlenmiştir. Bu çift katmanlı sistem, yüksek UV koruması sağlamanın yanında dayanıklı olduğu da tespit edilmiştir.

Hirschauer B. (1998) tarafından yapılan başka bir çalışmada, epitaksiyel seryum oksit (CeO_2) ince filmler, Pulsed Laser Deposition (PLD) yöntemi ile Si(111) taşıyıcıların üzerine uygulanmıştır. Oksijen ortamında temizlenmiş Si taşıyıcıların kullanıldığı durumlarda, ara yüzeyde seryum silikat oluşumunun gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Varsano F. (1999) ise, sputter yöntemi ile üretilen CeO_2, Ce-Zr ve Ce-V karışım oksit ince filmlerin bazı özelliklerini incelemiştir. CeO_2 ve Ce-Zr karışımlı oksit filmler, yüksek geçirgenliğe sahip olduğu ve 320 nm civarında belirgin bir soğurma gösteren bu filmler, oksidasyon/reduksiyon durumlarında pasif davranış sergilemiştir. Ce-V oksit filmler ise anodik/katodik karışık elektrokromik özellikler gösterdiği belirlenmiştir.

Wang S. (2001) tarafından yürütülen bir araştırmada, sprey piroliz yöntemiyle elde edilen CeO_2 filmlerin oda sıcaklığında Raman spektroskopisi analizleri gerçekleştirilmiştir. Seryumun bilinen 463 cm^{-1} Raman kaymasına ek olarak, kristal boyutu arttıkça şiddeti azalan 270 cm^{-1} ve 315 cm^{-1}'de iki yeni Raman kayması tespit edilmiştir. Bu yeni piklerin, CeO_2 filmlerinin yüzey fonon modlarından kaynaklandığı belirlenmiştir.

Özer N. (2001) tarafından Sol-Jel döndürme kaplama yöntemiyle üretilen CeO_2 filmlerinin elektrokromik özelliklerin incelenmiştir. XRD analizleri, filmlerin cerianite yapıda olduğunu göstermiştir. SEM sonuçlarına dayanarak filmlerin yüzeyinin oldukça düzgün ve homojen olduğu tespit edilmiştir. Filmlerinin optik bant aralığının 3.1 eV olduğu ve voltametri ölçümlerine dayanarak, interkalasyonu/deinterkalasyonu sürecinde optik geçirgenliklerini korudukları, bu yüzden elektrokromik cihazlarda kullanılabilecekleri belirlenmiştir.

Masetti E. (2001), vanadyum seryum karışım oksit ince filmleri RF sıçratma yöntemiyle argon ve oksijen atmosferinde elde edilmiştir. Elektrokromik özellik gösteren filmlerin Li iyonlarının interkalasyonu sırasında sarımsı renkten şeffafa döndüğü tespit edilmiştir.

Tschöpe A. (2001) tarafından yürütülen bir araştırmada, nanometre ve mikrometre boyutlarındaki polikristal seryum oksidin elektriksel iletkenliği, kısmi oksijen basıncı ve sıcaklık gibi üretim parametrelerine bağlı olarak incelenmiştir. Nano boyutlu örnekler elektronik iletkenlik gösterirken, mikro boyutlu iyonik iletkenlik gösterdiği belirlenmiştir..

Khodadai A. (2001) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, karbon monoksit ve metan gazı tespiti için CeO_2/SnO_2 temelli gaz sensörleri üretilmiştir.

Kang J. (2001) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada CeO_2 filmlerin Si bazlı cihazlarda dielektrik materyal olarak potansiyeli ortaya çıkmıştır. Bu çalışmada, CeO_2 epitaksiyel filmlerin Si(100) taşıyıcılara PLD (Pulse Laser Deposition) yöntemi ile kaplanabilmesi için, kaplama işlemi öncesinde Si yüzeyinin nitrojen plazması bombardımanına tabi tutulması gerektiği tespit edilmiştir.

Patil S. (2002) tarafından gerçekleştirilen bir araştırmada, mikroemülsiyon yöntemi ile sentezlenen nano kristal seryum parçacıklarının yüksek sıcaklık oksidlenmeye karşı koruyucu kaplama olarak kullanılabileceği belirlenmiştir.

Janicki V. (2002) tarafından yürütülen bir çalışmada, reaktif buharlaştırma yöntemi ile üretilen CeO_2 ince filmlerin kırılma indisi yeni mühendislik metodu ile incelenmiştir. Yaklaşık 200 nm kalınlığındaki filmlerin kırılma indisi 1.6 olarak bulunmuştur.

2003 yılında Khawaja E.E. tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada elektron demeti buharlaştırma yöntemi ile seryum dioksit ince filmler kaplanmıştır. Geçirgenlik spektrumlarından filmlerin optik olarak homojen olmadığı belirlenmiştir.

Berton M.A.C. (2003) tarafından hazırlanan CeO_2-SiO_2 ince filmler elektrokromik cihaz için elektrot olarak üretilmiştir ve kronoamperometrik ölçümler ile SiO_2 eklenmesinin CeO_2' in elektrokimyasını nasıl değiştirdiği belirlenmiştir.

Yabe S. (2003) tarafından yapılan çalışmada, Mg, Ca, Sr, Ba, Y, La, Nd, Sn, Eu, Tb katkılı seryum oksitler elde edilmiştir ve bu katkılı seryum parçacıkların kübik florit yapıda oldukları ve katkılanan metal iyonuna bağlı olarak XRD desenlerinin değiştiği belirlenmiştir. Ca katkılı CeO_2'nin en iyi UV soğurma özelliğini gösterdiği ve katkısız ile kıyaslandığında yüksek geçirgenliğe sahip olduğu tespit edilmiştir.

2003 yılında Qi X. tarafından gerçekleştirilen çalışmada, Sm, Tb, Pr ve Zr katkılı seryum oksit filmleri elde edilmiştir. Bu çalışmada, CeO_2 filmlerdeki katkılarının seryum oksit filmlerinin iletkenliği nasıl değiştirdiği belirlenmiştir.

2004 yılında Kossoy A. tarafından RF sıçratma yöntemi ile üretilen CeO_2 kfilmlerinin oda sıcaklığında faz geçişleri incelenmiş ve filmlerin örgü parametresi bulunmuştur. Bu deneysel sonuçlar, oda sıcaklığında florit ve triklinik fazın birlikte bulunabileceğini göstermiştir.

Porqueras I. (2004) tarafından CeO_2 ince filmler cam, ITO ve silisyum gibi farklı tabanlara iyon bombardımanı ve EBPVD yöntemi ile kaplanmıştır. İyon bombardımanının filmleri oksijen akısına karşı daha duyarlı yaptığı ve DC iletkenliklerini yükselttiği belirlenmiştir.

Arshak K. (2004) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, CeO_2 filmlerin kapasitör, rezistör ve pn eklem olarak kullanıldığı ve filmlerin gama radyasyonuna maruz kalma duyarlılıklarının ölçüldüğü belirtilmiştir. %2 C katkılı CeO_2 ile oluşturulan pn eklemlerinin gama radyasyonuna karşı daha duyarlı olduğu ve düşük doz dozimetrelerde ayrıca katkısız CeO_2 kapasitörler ise daha yüksek radyasyona dayanabildikleri için yüksek doz dozimetrelerde kullanılması önerilir

Pedrosa A. M. G. (2004) tarafından gerçekleştirilen çalışmada ise, CeO_2-Er_2O_3 bileşimindeki seryum ve erbiyum karışımı oksitleri sentezlenimiştieve 488 nm uyarma altında fotolüminesans spektrumlarından 545 nm civarında dar bir çizgi elde edildiği belirtilmiştir.

Verma A. tarafından 2005 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada, Sol-Jel tekniği kullanılarak Ce-Ti karışım oksit filmlerinin geçirgen iletken oksit kaplı cam tabanlar üzerine kaplandığı belirtilmiştir.

2005 yılında Charitidis C. tarafından üretilen CeO_{2-x} filmlerin optik ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Optik özelliklerinin film yapısından büyük ölçüde etkilendiği, direkt ve indirekt bant aralığının üç değerlikli Ce^{+3} konsantrasyonu ve dolaylı olarak tanecik boyutu ile bağlantılı olduğu tespit edilmiştir.

Yamamoto T. (2005) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, florit CeO_2, hegzagonal (h) ve kübik (c) Ce_2O_3'in dielektrik özellikleri teorik olarak incelenmiş ve bu sonuçların deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Verma A. tarafından 2006 yılında Sol-Jel yöntemi ile üretilen CeO_2-TiO_2 filmlerin TiO_2 içeriğine bağlı olarak optik ve elektrokimyasal özelliklerinin incelendiği bir çalışma yürütülmüştür. Bu çalışmada, TiO_2 ilavesi filmlerin oldukça yüksek bir geçirgenliğe ve iyon depolama kapasitesine sahip olduğu ve bu özelliklerinden dolayı akıllı elektrokromik camlarda elektrot olarak kullanışlığı olduğu belirtilmiştir.

Verma A.'nın 2006 tarihli çalışmasında, Sol-Jel yöntemi ile oluşturulan CeO_2 ince filmlerin elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Sitrik asidin prekürsör çözeltiye farklı miktarlarda eklenmesi durumunda, film homojenliği arttığı fakat iyon depolama özelliğinin azaldığı tespit edilmiştir.

2006' da Siokou A.'nın gerçekleştirdiği çalışmada, CeO_x filmlerinin ITO kaplı cam ve Al üzerine kaplanması ve filmlerin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi detaylandırılmıştır. Çalışma, ITO üzerine polikristal filmlerin, amorf CeO_x/Al filmlere kıyasla daha küçük tanecik boyutları ve daha fazla oksijen boşluğuna sahip olduğunu göstermiştir.

Chen J.'nin 2006 tarihli çalışmasında CeO_2 nano parçacıkların reaktif oksijen türlerine karşı koruyucu etkisinin olduğu ve retinal hücreler için faydalı olduğu belirlenmiştir.

2006'da Zhang D.E.'nin çalışmasında, seryum oksalat nano çubukların ısıl işlem görmesi sonucu tek boyutlu CeO_2 nano parçacıkların elde edildiği ve bu parçacıkların optik özelliklerinin incelendiği aktarılmıştır. Direkt bant aralığının sıcaklık 500°C'den 800°C'ye artarken 3.95 eV'dan 3.86 eV'a düştüğü tespit edilmiştir.

Saitzek S.' nin 2006 yılında yaptığı çalışmada, seryum ve vanadyum dioksit ile birlikte kullanılmasının sonucu olarak termokromik ikili tabaka üretildiği ve bu CeO_2–VO_2 sisteminin ilginç optoelektronik özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir.

Wiktorczyk T.' nin 2006 tarihli çalışmasında, monokristal silikon taşıyıcılar üzerine CeO_2 ve magnezyum florit çift tabakalı yansıtma önleyici kaplamaların üretildiği ve bu yapıların optik özelliklerinin incelendiği rapor edilmiştir. Bu MgF_2–CeO_2–Si yapılarının %3 civarında yansıtıcılık sergilediği tespit edilmiştir.

Zhang Z.' nin 2007' deki çalışmasında Ba katkılı CeO_2 filmlerin elde edildiği ve bu filmlerin neme karşı duyarlılıklarının test edildiği belirtilmiştir. Bu filmlerin kimyasal ve termal dayanıklılıkları nedeniyle nem sensörleri olarak potansiyel taşıdığına dikkat çekilmiştir.

Yang Z.'nin 2007 tarihli çalışmasında, hidrotermal bir proses kullanılarak sentezlenen CeO_2'nin tek kristalli nano küplerinin kontrollü sentezini gerçekleştirmiştir. Bu nano küplerin yüksek bir oksijen depolama kapasitesi olduğu belirlenmiştir.

Inguanta R. tarafından 2007' de gerçekleştirilen bir başka çalışmada, CeO_2 nano tüplerin susuz bir elektrolit kullanılarak, anodik alüminyum oksit zar kalıpları kullanılan potansiyostatik elektrokimyasal kaplama ile tek aşamalı bir yöntemle elde edildiği

bildirilmiştir. Bu nano tüplerin polikristal yapıda olduğu ve Raman analizleri sonucu katalizör olarak kullanıma uygunluğu belirlenmiştir.

Barreca D. 2007' de, Si(100) ve Al_2O_3 taşıyıcılar üzerine CeO_2 yapıların CVD yöntemi ile kaplanmış olduğunu belirtmiştir. Nitrojen dioksit ve etanol ile yapılan yapıların oldukça hassas olduğunu göstermiştir.

2007' de Fu X.Q. hidrotermal yöntemle sentezlenen CeO_2 nano tellere dayalı hızlı nem sensörleri üretildiğini bildirmiştir.

Aynı yıl Web Q.Y. tarafından yürütülen bir başka çalışmada, Co katkılı CeO_2 oda sıcaklığındaki ferromanyetik özellikleri incelenmiştir.

Gritschneder S. 2007' deki çalışmasında, oda sıcaklığında suyun stokiyometrik CeO_2 (111) tarafından absorbe edildiği belirlenmiştir.

Grosse V.'nin 2007' deki çalışmasında, amorf CeO_2 filmlerin elektrik özellikleri incelemiştir. Kapasitans ölçümlerinden dielektrik sabiti belirlenmiştir.

2007'de Yeh T. H. bir çalışmasında, samaryum ve stronsiyum katkılı seryaum filmlerin iyonik iletkenliklerini incelemiştir ve bu malzemelerin SOFCs için potansiyel taşıdıkları tespit edilmiştir.

2007' de Chaudhuri T. tarafından yapılan çalışmada, CeO_2 ince filmler oda sıcaklığında PLD yöntemi ile cam taşıyıcılar üzerine kaplanmıştır. Filmlerin polilristal ve (1 1 0) yöneliminde olduğu belirlenmiştir.

Develos K., 2007' deki çalışmasında, CeO_2 ince filmler SPLD, LAPLD ve EBE yöntemleri ile kaplanmış ve 1050°C'de tavlanmıştır. Tavlama sonrası SPLD filmlerin atomik düzgünlüğünü koruduğu ve yüzeyin olarak gözeneksiz olduğu, LAPLD ve EBE filmlerin ise daha gözenekli yüzeyi olduğu gösterilmiştir

Nolan M.' nin 2008' deki çalışmasında, altın ile katkılanan seryum yüzeylerinin oksijen boşluğu oluşumu ve üzerine etkisi DFT teorisi ile CO adsorpsiyonu incelenmiştir. Çalışmada, altının Ce atomu yerine geçerek yapısal distorsiyona yol açtığı ve katkı atomunun yakınında oksijen boşluğu oluşturduğu ancak aynı katkı atomu çevresinde ikinci bir boşluğun oluşumu tespit edilmiştir.

Heckert E. G.' nin 2008 yılındaki çalışmasında, seryum oksit filmlerin antioksidan özellikleri ele alınmış olup, seryum oksidin yüzey oksidasyon düzeylerinin etkili olduğu belirlenmiştir.

Ohno H.' nin 2008'deki çalışmasında, seryum oksit filmlerin Xe iyonları ile ışınlanmasının etkisi EXAFS ve XPS ölçümleri ile değerlendirilmiştir. EXAFS, Ce iyonları yakınında oksijen boşluklarının oluştuğunu; XPS ise Ce atomlarının değerlik düzeylerinin Ce^{+4}'dan Ce^{+3} seviyesine geçmesine sebep olduğunu göstermiştir.

Avellaneda C. O.' nun 2008' deki çalışmasında, geçirgen CeO_2 filmler daldırma kaplama yöntemi ile hazırlanmış. Voltametri deneyleri Li^+ interkalasyon/deinterkalasyonunun tersinir olduğunu göstermiştir. CeO_2 filmlerin iyon depolama kapasitesi kronoamperometri ölçümleri ile belirlenmiştir.

Zhang Q. C.' nin 2008' deki çalışmasında, seryum oksit nano kristalleri Sol–Jel yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen filmlerin kristal boyutları 3–5 nm aralığında ve direkt optik bant aralığı 3.6 eV bulunmuştur. Bu durumun, bulk yapının optik bant aralığı 3.2 eV olması ve kuantum boyut hapsetme etkisinden kaynaklandığı belirtilmiştir.

Masek K.' nin 2009' daki çalışmasında, RF manyetik alanda sıçratma yöntemi ile elde edilen seryum filmlere Sn katkısının Ce^{+3} büyümesini tetiklediği tespit edilmiştir.

2009 yılında Bagarinao K.D. tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, 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 mükemmel uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir.

Nagy K.' nin 2009 yılındaki çalışmasında nano seryum oksit parçacıkların yapısal ve optik özelliklerini incelemiştir. Bu çalışma sonucunda, soğurma spektrumlarından elde edilen verilere göre optik bant değerinin 3.1-3.6 eV aralığında olduğu tespit edilmiştir.

Guo Z.'nin 2009 yılındaki çalışmasında ise, $Ce(NO_3)_3$'ün hidrotermal ayrıştırma yöntemi ile içi boş CeO_2 tabakaların üretildiği ve bunların yüksek UV soğurma kapasiteleri nedeniyle UV filtre olarak kullanılabileceği rapor edilmiştir.

Minakshi M.' nin 2009 tarihli çalışması, lityum hidroksit kullanılan Zn-MnO_2 bataryalarda, MnO_2 katotlarının elektrokimyasal özelliklerine CeO_2'in etkisi ile bataryanın şarj kapasitesini artırdığını ortaya koymuştur.

Phoka S.' nin 2009' da gerçekleştirdiği çalışmada ise, polyvinyl pyrrolidone ile elde edilen CeO_2 filmlerinin optik özelliklerine odaklanılmıştır. 400 nm civarında güçlü bir soğurma kenarı ve 285 nm'de keskin bir soğurma piki belirlenmiştir. CeO_2 için direkt optik bant aralığı 3.4 eV ve 461 cm^{-1}'de Raman modu belirlenmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Giriş

Yarıiletken ince filmlerin çeşitli fiziksel özelliklerine farklı katkı oranlarında atomların katkısının önemli bir etkisi olduğu genel kabul görmektedir. Bu çalışma kapsamında, CeO_2 ince filmler, Gd katkısının %0, 10, 20, 30, 40 ve 50 olacak şekilde katkılı CeO_2 ince filmler, basitlik ve ekonomik avantajları nedeniyle ultrasonik kimyasal püskürtme (UKP) tekniği kullanılarak incelenecektir.

3.2. Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği (UKP)

Yarıiletkenlerin elektronik endüstrisinde kullanılabilir hale gelmesi, bu malzemelerin üretimine yönelik araştırmaların hızla artmasına yol açmıştır (Godbole, vd, 2009; Patil, 1999). Yarıiletken filmlerin elde edilmesi için çeşitli teknikler, örneğin vakum buharlaştırma, rf sıçratma, kimyasal buhar çökeltme, elektro çökeltme ve kimyasal püskürtme, kullanılmaktadır. Bu teknikler arasında, kimyasal püskürtme metodu, hazırlanacak olan katı örneklerin element tuzları ve organik bileşiklerinden belirli konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanarak, istenen hacimlere kadar karıştırıldığı ve kimyasal veya ultrasonik temizleme sonrası, önceden belirlenmiş taban sıcaklıklarına ısıtılmış cam, metal veya seramik tabanlar üzerine çökeltildiği bir süreci kapsar. Kimyasal püskürtme tekniği hakkındaki ilk konferans 15 Mayıs 1978'de Kaliforniya'daki Stanford Üniversitesi'nde verilmiştir, bu konferansta bu teknolojinin yarıiletken filmlerin elde edilmesi için kullanılabilir olduğu vurgulanmıştır.

Kimyasal püskürtme tekniği, ekonomik ve basit oluşunun yanı sıra geniş alanlarda (cm^2) film üretimi sağlama kapasitesi ve belirli katkı miktarlarının eklenmesine izin verme özelliği ile yarıiletken film üretimi için uygun tekniktir (Godbole, vd, 2009; Perednis ve

Gauckler, 2005). Bu yöntem, filmlerin belirli kalınlıkta ve düzgün yüzeyli olacak şekilde hazırlanmasını sağlar. Ayrıca, nanoparçacık oluşturma ile ilgilenen araştırmacılar tarafından tercih edilir. Filmlerin özellikleri, hava basıncı, depolama oranı, taban sıcaklığı, taban-püskürtme başlığı arası mesafe, üretim sonrası tavlama süresi gibi bir dizi parametreden etkilenir (Godbole, vd., 2009; Patil, 1999).

Ultrasonik Kimyasal Püskürtme (UKP) tekniği, sunduğu çeşitli avantajlar sebebiyle ince film üretiminde geniş ölçüde kullanılmaktadır. Teknik, katkılama işlemlerinin basit ve rahat bir şekilde gerçekleştirilmesine, vakum gereksinimini ortadan kaldırmasına ve geniş yüzey alanlarına film çöktürme kapasitesine sahip olmasıyla dikkat çeker (Ajayi, vd., 1994). Ancak, her teknoloji gibi kimyasal püskürtme tekniğinin de bazı kısıtlamaları bulunmaktadır. Özellikle, metal ve tek kristal ince filmlerinin elde edilmesi ve düzgün kalınlıklı homojen filmler üretimi bu teknolojiyle mümkün olmamaktadır. Bununla birlikte, bu sınırlamalar kimyasal püskürtme tekniğinin geliştirilmesiyle belirli ölçüde hafifletilebilir. UKP tekniği, ultrasonik püskürtme başlığının kullanılmasını içerir ve bu, daha homojen filmler ve düzgün kalınlıklı yapıların üretimine olanak sağlar. Bu, UKP teknolojisinin, kimyasal püskürtme yönteminin başarısız olduğu alanlarda, özellikle homojen ve düzgün kalınlıklı ince film üretiminde, etkili bir alternatif olabileceğini gösterir (Patil, 1999; Perednis ve Gauckler, 2005; Godbole, vd., 2009).

3.3. Yarıiletken Filmlerin Yapısal Özellikleri

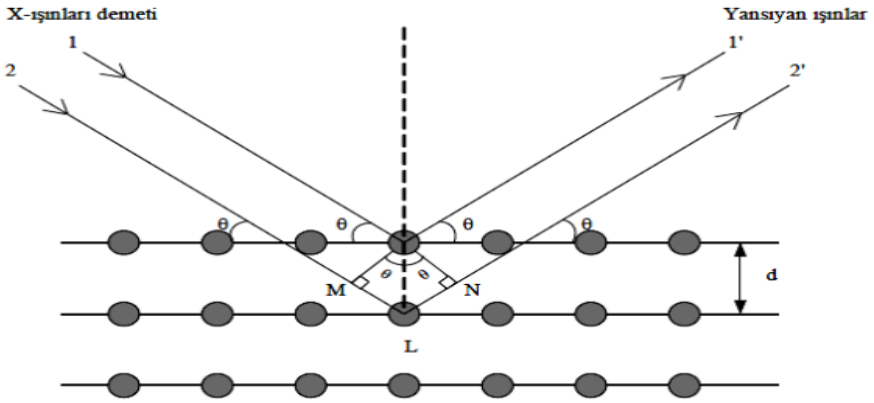
Yarıiletken malzemelerin teknolojik uygulama alanlarının belirlenmesi, bu malzemelerin yapısal özelliklerinin ayrıntılı bir şekilde anlaşılması gerekliliğini beraberinde getirir. Kristal yapısı tam olarak tespit edilmemiş bir maddenin fiziksel özelliklerini eksiksiz bir şekilde ortaya çıkarabilmek genellikle mümkün olmaz. Bir malzemenin atomik yapısının görselleştirilmesi, çeşitli yüksek çözünürlüklü elektron mikroskopları aracılığıyla başarılabilir. Ancak, bilinmeyen yapıları tanımlama veya yapısal parametreleri belirleme amacıyla, genellikle kırınım tekniklerinin kullanılması gerekmektedir. Bu çerçevede, X-ışını kırınımı (XRD), elektron backscatter kırınımı (EBSD), ve nötron kırınımı gibi teknikler öne çıkmaktadır.

3.3.1 X- Işını kırınımı

Katı maddelerin kristal yapılarını analiz etmek için sıklıkla başvurulan yöntem X-ışını kırınımıdır (Bilgin, 2003). X-ışınları, yüksek enerjili elektronların aniden yavaşlaması veya atomların iç yörüngelerindeki elektron geçişlerine bağlı olarak oluşan elektromanyetik dalgalar olarak tanımlanabilir (Arslan, 2010). X-ışınları 0.1 Å -100 Å arasında olup; kristal yapı analizlerinde genellikle 0.2 Å -2.5 Å arasındaki X-ışınları tercih edilir (Beiser, 1967; Aybek, 1989). Not edilmesi gereken önemli bir nokta, yapı tespitinde kullanılan X-ışınlarının malzemeye zarar vermemesi, bu sayede güvenli ve etkili bir analiz yöntemi oluşturmasıdır (Birkholz, 2006).

X-ışınlarının kristal yapılar üzerindeki etkileşimi, 1912'de Max Von Laue tarafından keşfedilen X-ışınlarının kristaller tarafından kırınımının belirlenmesiyle daha iyi anlaşılmıştır. Bu keşif, hem X-ışınları hem de malzemeler hakkında önemli bilgilerin elde edilmesini sağlamıştır. Elde edilen desenler malzemenin karakteristik özelliğini ortaya koyar (Cullity, 1996). X-ışını kırınım desenleri, bir malzemenin kalınlığı, amorf durumu, tek kristal veya polikristal yapısı, kristalografik yönelimi, örgü parametreleri ve tane boyutu hakkında detaylı bilgi sunar (Murt ve Gulner, 1969).

X-ışını kırınımının, yansıtıcı düzlem aralıkları *d* olan bir kristal düzlem takımına, λ dalgaboyunda ve θ açısında ulaştığı durumda, yansıyan ışın, düzlem ile aynı θ açısını oluşturacaktır (Şekil 3.1). Paralel düzlemlerden yansıyan ışınlar, yol farkından dolayı yapıcı ya da yıkıcı girişime neden olur ve birbirlerini güçlendirir ya da zayıflatır. Yapıcı girişim durumunda, 1. ve 2. ışınlar arasındaki yol farkı dalgaboylarının tam katlarına eşit olmalıdır. Bu durum, $2d\sin\theta=n\lambda$ denklemini sağlar ve bu eşitlik, Bragg Yasası olarak bilinir (Cullity, 1996; Dikici, 1993; Turan, 2007).



Şekil 3.1. Kristalde X-ışını kırınımı (Ladd ve Palmer, 1978)

Kübik bir kristalde düzlemler arası mesafenin hesaplanması için,

$$d_{hkl} = \left[\frac{1}{a^2}(h^2 + k^2 + l^2)\right]^{-1/2} \quad (3.1)$$

formülü kullanılır. a örgü parametresini, h, k, l; Miller indislerini gösterir.

X-ışını cihazlarında, kırınım deseni, kırınım açısının ve yoğunluğunun ölçülmesi ile elde edilir. Kırınım deseni, kırınım açısı 2θ'nın kırılan ışın yoğunluğuna göre değişimini gösterir. Pik genişlikleri ve yoğunluğu incelenerek, malzemenin kristalleşme durumu hakkında bilgi verir. Kırınım desenlerinin analizinde genellikle ASTM (American Society for Testing Materials) kartları kullanılır.

Bir malzemenin deformasyonu makrogerilme ile ifade edilir ve kırınım piklerinde kaymalara neden olur (Joseph, vd., 1999). Makrogerilme

$$< e >= \frac{d - d_0}{d_0} \tag{3.2}$$

ifadesi ile belirlenir (Vigil vd., 2001). Burada <e>, makrogerilmeyi, d deformasyon halinde düzlemler arası mesafeyi ve d_0 deformasyon olmadığı durumdaki düzlemler arası mesafeyi temsil eder. Tane boyutu (*D*),

$$D = \frac{0{,}9\,\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{3.3}$$

Scherrer formülü ile ilişkilidir β yarı pik genişliği ve θ Bragg açısıdır (Mamazza, vd., 2005). Bu bilgilerin ışığında, X-ışını kırınımı kristal yapının analizinde son derece önemli ve etkili bir teknik olup, malzeme biliminin pek çok alt disiplininde aktif olarak kullanılmaktadır.

3.4. Yarıiletken Filmlerin Optik Özellikleri

Işık ve madde arasındaki etkileşim, çeşitli biçimlerde gerçekleşir. Işığın bir maddeyle etkileşim sonucundkia dönüşümler, maddenin spesifik optik özelliklerinden kaynaklanır. Geçirgenlik ve absorpsiyon gibi özellikler, optik etkileşimlerin en yaygın biçimlerini temsil eder (Kasap ve Capper, 2006).

3.4.1 UV – Vis spektrofotometre tekniği

Bilim ve endüstri araştırmalarında önemli bir role sahip olup, yarıiletken malzemelerin optik özellikleri teknolojik uygulama potansiyellerini belirlemek için incelenmektedir. Yarıiletkenlerin optik özelliklerinin incelenmesi, malzeme bant yapısının anlaşılmasına, elektron ve hollerin davranışlarının belirlenmesine ve diğer fiziksel özelliklerin aydınlatılmasına büyük katkı sağlar (Sze ve Ng, 2006).

Bir yarıiletken üzerine foton demeti gönderildiğinde, atomların elektronları ile fotonların etkileşmesi sonucunda soğurma, geçirgenlik, yansıma ve kırılma gibi bazı optik olaylar meydana gelir (Streetman ve Banerjee, 2005). Beer-Lambert yasası, elektromanyetik dalga ile etkileşen t kalınlığında herhangi bir malzeme için aşağıdaki gibi verilir:

$$I=I_0e^{-\alpha t} \tag{3.4}$$

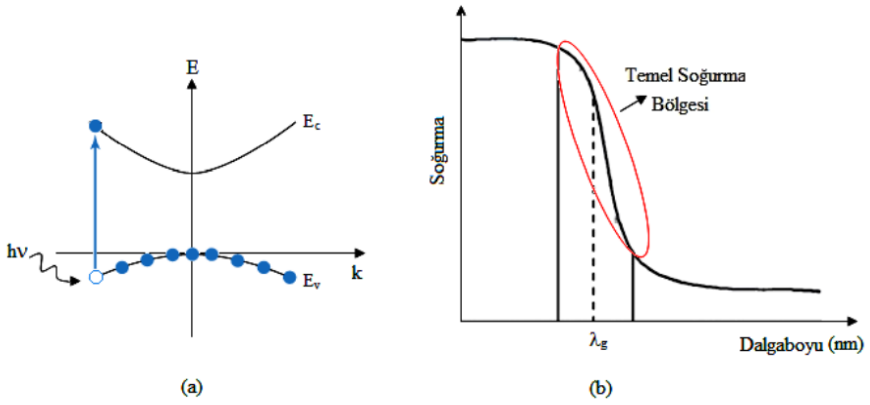
Burada, I_0; malzeme üzerine gönderilen elektromanyetik dalganın şiddetini, I; t kalınlığındaki malzemeden geçen elektromanyetik dalganın şiddetini ve α; soğurma katsayısını ifade eder (Ömer, 1993; Petrucci vd., 2007).

$$A= log_{10}(I_0/I)$$

$$\alpha=2.303\ A/t \tag{3.5}$$

A; soğurma olup optik yoğunluk olarak da bilinir. Soğurma katsayısı α; elektromanyetik dalganın dalgaboyuna, malzemenin yoğunluğuna ve malzemenin yasak enerji aralığına bağlı olarak değişir (Nadeem, 2000).

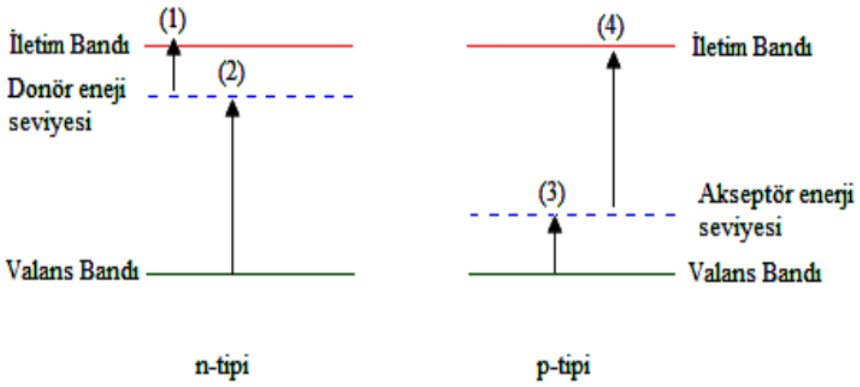
Yarıiletken malzemelerde temel soğurma olayı, yarıiletken malzeme üzerine gelen bir fotonun enerjisinin, yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya ondan daha büyük olduğu durumlarda gerçekleşir ($h\nu \geq E_g$). Bu durumda, yarıiletkenin valans bandındaki bir elektron bu fotonu soğurur ve iletim bandına geçer. Bu geçişin sonucunda elektron ardında bir hol bırakır ve böylece elektron hol çifti oluşur. Bu olaya "temel soğurma olayı" adı verilir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Yarıiletkenlerde (a) elektron ve hol oluşumu ve (b) soğurma spektrumu

Katkı atomları tarafından soğurma olayı ise katkılı yarıiletkenlerde meydana gelir. Bu olayda, yarıiletkene gelen fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığından küçüktür ve doğal olarak valans bandındaki bir elektron iletim bandına çıkamaz. Bu durumda gelen foton katkılı yarıiletkenin tipine göre donör veya akseptör olarak davranan tuzaklar tarafından soğrulur ve bu olay katkı atomları tarafından soğurma olayı (Şekil 3.3) olarak adlandırılır (Pierret, 1996).

Yarıiletken malzemeler, gelen elektromanyetik dalganın dalgaboyuna bağlı olarak opak veya saydam özellikler gösterebilirler. Bu iki temel özellik arasındaki ayırt edici sınır "temel soğurma sınırı" olarak adlandırılır. Yarıiletkenlerde, temel soğurma sınırında, elektronların valans bandından iletim bandına geçişlerini sağlayan iki tür geçiş olabilir: direkt ve indirekt geçişler (Akyüz, 2005; Arabacı, 2001).

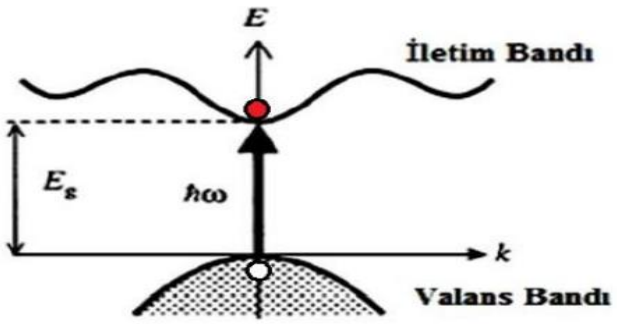


Şekil 3.3. n-tipi ve p-tipi yarıiletkenlerde olası geçişler (Akyüz, 2005).

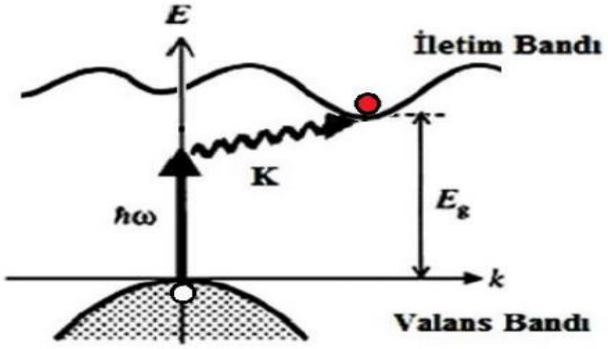
Enerji-momentum uzayında, iletim bandının minimum enerji noktası ve valans bandının maksimum enerji noktası aynı k değerine sahip olduğunda, direkt geçişler gerçekleşir (Kittel, 1976; Smith, 1990). Bu durumda, valans bandındaki bir elektronun iletim bandına geçebilmesi için, yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığına eşit veya daha büyük enerjiye sahip bir fotonu soğurması gereklidir. Direkt geçişlerde, enerji ve momentum korunma prensibi gereği, yarıiletken malzemenin direkt bant aralığındaki elektron, momentumunda bir değişiklik olmaksızın valans bandından iletim bandına geçer. Bu durumda, momentumun korunması için fononlara ihtiyaç duyulmaz (Omar, 1975). Bu tür geçişlerde, soğurma katsayısı α, foton enerjisi hν ve yasak enerji aralığı E_g arasındaki ilişkiyi şu formülle ifade eder:

$$n_0 \alpha h\nu \cong (h\nu - E_g)^n \qquad (n_0=1) \tag{3.6}$$

n_0 kırılma indisi ve n izin verilen direkt geçişler için 1/2 ve izinsiz direkt geçişler için 3/2 değerini alan bir sabittir (Omar, 1975). Enerjiye karşı çizilen $(\alpha h\nu)^2$ grafiğinin enerji eksenindeki lineer kısmının $(\alpha h\nu)^2 = 0$ olduğu noktanın enerji değeri, direkt bant aralığındaki yarıiletken malzemenin bant aralığını verir. Bu yöntem "optik metot" olarak bilinir (Nag, 1980; Paraguay, vd., 1999) ve yarıiletkenlerin bant yapılarının araştırılmasında geniş ölçüde kullanılır.



Şekil 3.4. Yarıiletkenlerde direkt bant geçişi (Fox, 2001).



Şekil 3.5. Yarıiletkenlerde indirekt geçiş (Fox, 2001)

Eğer yarıiletken malzemede iletim bandının minimum enerji noktası ve valans bandının maksimum enerji noktası aynı *k* değerine karşılık gelmiyorsa ($\Delta k \neq 0$), bu tür bant "indirekt bant" olarak adlandırılır. Bu durumda, valans bandından bir elektronun iletim bandına geçmesi indirekt bir geçişle sağlanır. İndirekt geçişlerde, momentum korunumu prensibi gereği, momentumda bir değişiklik sağlayamayacak bir fotonun yerine, bu korunumu sağlamak için bir fonon etkileşmesine ihtiyaç duyulur (Pankove, 1971; Mott ve Davis, 1979).

3.4.2 Fotolüminesans spektrometre tekniği

Işığın önemli bir yaşam bileşeni olduğu bir dünyada, madde ve ışık arasındaki etkileşimler kaçınılmazdır ve bu etkileşimlerin detaylı bir incelemesi, uzun yıllar boyunca bilim insanlarının ilgi alanı olmuştur. Bu çabaların sonucunda, lüminesans adı verilen ve hayatımızın çeşitli alanlarında karşılaştığımız bir olay ortaya çıkmıştır (Birks, 1975).

Fotolüminesans (PL) analizi, malzemenin bir ışık kaynağı ile uyarılması sonucu, denge durumuna geri dönerken yaydığı elektromanyetik ışınımın ölçümüne dayanan bir tekniktir (Kundakçı, 2007). Bu yöntem, uyarılmış durumdan düşük enerji seviyesine, genellikle temel enerji seviyesine olan optik geçişleri tespit eder.

Fotolüminesans spektrometre cihazı genellikle bir uyarılma kaynağı (XE lamba veya lazer), bir monokromatör, ayna, bir malzeme tutucu ve bir dedektör sistemini içerir (Dinç, 2007; Erdoğan, 2010). Öncelikle, numune uygun bir ışık kaynağıyla aydınlatılır. Sonrasında, numuneden çıkan ışık (foton) ışıma spektrometresi tarafından toplanır ve dedektöre iletilir. Dedektöre gelen optik sinyal, elektriksel sinyale dönüştürülür ve sonuçta bir bilgisayar sayesinde spektrum elde edilir

Fotolüminesans spektroskopisi, malzeme karakterizasyonu için etkili bir optik yöntemdir. PL spektrumu, numune ile ilgili bir dizi bilgiyi ortaya çıkarır: Bant aralığının tespiti, safsızlık seviyesi ve kusurların belirlenmesi, rekombinasyon mekanizması ve materyal kalitesi (Kelek, 2008). Bu bilgiler, malzeme bilimi ve yarıiletken teknolojisi alanlarında değerli ve uygulanabilir bilgiler sunar. Ancak, PL tekniği kullanılırken, incelenen yarıiletken malzemelerin doğrudan bant geçişli yarıiletkenler olması gerektiği dikkate alınmalıdır (Çörekçi, 2008).

3.4.3 Raman spektrometre tekniği

Bir elektromanyetik ışın, bir maddenin üzerine düştüğünde, atomlar veya moleküllerle etkileşime girer. Işının fotonları madde tarafından ya absorbe edilir, yayılır veya saçılır. Saçılan ışığın çoğunluğu, gelen ışığın frekansı ile aynı olurken, nispeten çok azı farklı frekansta saçılır. Bu farklı frekansta saçılma Raman saçılması olarak adlandırılmıştır. Hintli fizikçi C.V. Raman, fotonların inelastik saçılmaları üzerine yaptığı çalışmalardan dolayı 1930 yılında Nobel Fizik Ödülü'ne layık görülmüştür.

Çoğunlukla, atomlar veya moleküller, gelen ışık ile aynı enerjiye (veya dalga boyuna) sahip fotonları saçarlar, bu durum Rayleigh saçılması olarak bilinir. Raman spektrometresinin optik bileşenleri dikkatli bir şekilde uyumlu ve optimize edilmiş olmalıdır. Ayrıca, organik moleküller genellikle kısa dalga boyu radyasyonu kullanıldığında floresan ışığı yayma eğiliminde olduğundan, genellikle 785 nm ışık üreten katı hal lazer diyotları gibi daha uzun dalga boylu monokromatik uyarıcı kaynakları tercih edilir.

Raman spektroskopisi, ışığın madde ile etkileşiminden faydalanarak maddenin yapısı ve özellikleri hakkında önemli bilgiler sağlayan bir moleküler spektroskopik tekniktir. Raman spektroskopisi ile elde edilen bilgiler, bir ışık saçılma sürecinden kaynaklanırken, kızılötesi spektroskopisi ışığın emilmesine dayanır. Raman spektroskopisi, molekül içi ve moleküller arası titreşimlerle ilgili bilgiler verir ve bir reaksiyon hakkında daha geniş bir anlayış sağlar. Ayrıca, bir molekülün spesifik titreşimlerinin spektral özelliklerini sunar, bu da bir maddenin tanımlanması açısından değerlidir. Raman spektroskopisi, kristal ve moleküler yapı hakkında önemli bilgiler sağlayan düşük frekanslı modlar ve titreşimler hakkında ek bilgiler sağlar. Bu spektroskopik teknik, moleküllerin bağlarının, uygulanan ışığı inelastik bir şekilde saçması prensibine dayanır. Raman spektrometresi ve mikroskopları, temel bilimler, eczacılık, tıp ve çeşitli mühendislik disiplinleri gibi geniş bir bilimsel yelpazede kullanılabilen hassas bir ölçüm yöntemidir.

3.5. Yarıiletken Filmlerin Yüzey Özellikleri

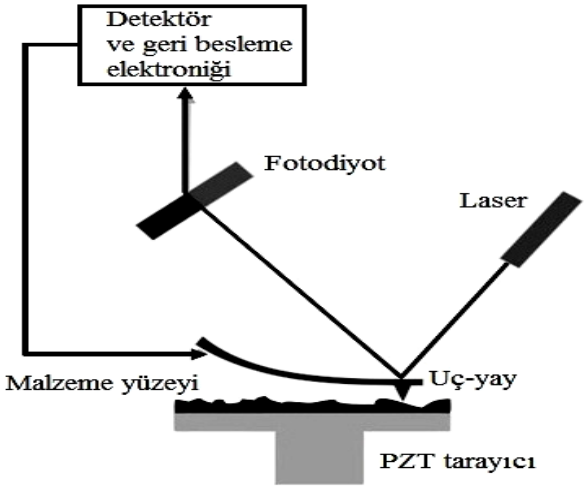
Yarıiletken filmlerin yüzey özelliklerinin analizi, mevcut teknolojik gelişmeler ve yeni malzeme üretimi bağlamında hayati önem taşır. Bir malzemenin elektriksel ve optik parametrelerinin yüzey özellikleriyle doğrudan ilişkili olduğu göz önüne alındığında, çeşitli teknolojik uygulamalar için uygun malzemeleri belirleyebilmek adına bu yüzey özelliklerini detaylı bir şekilde anlamak gerekmektedir. Malzemelerin yüzey özelliklerini anlamak için kullanılan tekniklerin çoğunluğunun, bilim ve ince film teknolojisi gibi alanlarda, makroskobik ve mikroskobik ölçekte incelenmesini gerektirir. Makroskobik incelemeler genellikle optik mikroskoplar gibi düşük büyütme cihazlarıyla gerçekleştirilir ve malzemelerin yapıları hakkında belirli bir bilgi sağlar. Mikroskobik incelemelerde ise, yüksek çözünürlüklü elektron mikroskopları kullanılarak yüzey detayları ayrıntılı şekilde elde etmeyi sağlar (Skoog, vd., 1998).

3.5.1 Atomik Kuvvet Mikroskobu

Yüzey biliminde kritik önem taşıyan bir araç olan Taramalı Tünelleme Mikroskobunun başarıları, yeni tarama mikroskobu yöntemlerinin geliştirilmesi için bir ilham kaynağı oldu. Bu metodlardan biri olan Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM), Binnig, Quate ve Gerber tarafından 1986'da icat edildi. AKM, bir yüzeyin topografyasını angtrom düzeyinden 100 mikrona kadar ölçme yeteneğine sahip bir metottur. Son derece hassas bir iğne ile yüzey taraması yapılarak, atomlar arası kuvvetler nano hassasiyetinde ölçülebilir. İğne, "cantilever" olarak bilinen yay mekanizmasına monte edilmiştir. AKM, geniş uygulama alanına sahiptir ve hızla büyüyen nanoteknoloji alanında vazgeçilmezdir (Oura, 2003; Usanmaz, 2005; Doğan, 2004).

AKM' nin performansı, yayın fiziksel özelliklerine bağlıdır. Eğer uç, sabit bir yükseklikte tararsa, yüzeye çarpar ve zarar görebilir. Bu nedenle, uç ve numune arasında sabit bir kuvvet sağlamak amacıyla, uç-numune mesafesini ayarlamak için bir geri bildirim mekanizması kullanılır. Numune, sabit bir kuvvet sağlamak için z ekseninde hareket eden

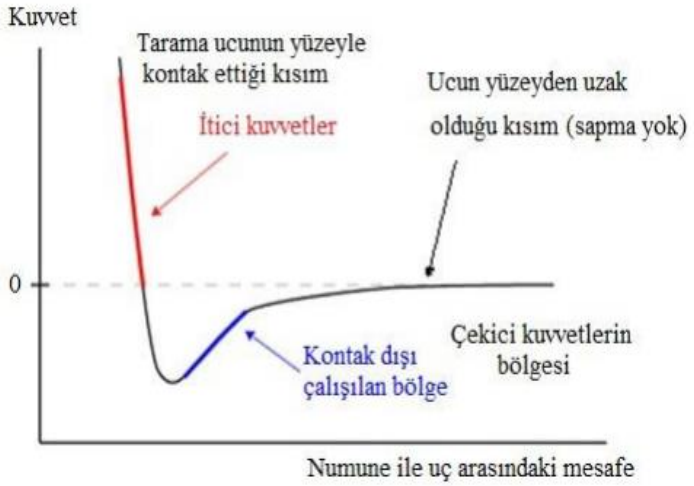
ve numuneyi taramak için xy boyunca hareket eden piezoelektrik tüp üzerine montelenir. Bu hareketler, bir bilgisayarda toplanır ve yazılım aracılığıyla işlenerek görüntüler elde edilir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. AKM' de temel görüntü alma mekanizması (Ketenci, 2010).

AKM'nin farklı çalışma modlarına bakıldığında genelde statik ve dinamik olmak üzere iki ana gruba ayrıldığını görürüz (Srivastava, 1997). Bu çeşitlilik, araştırmacılara geniş bir uygulama alanı sunar ve belirlenen deneysel koşullar doğrultusunda mikroskobun en verimli ve etkin şekilde kullanılmasına olanak sağlar (Oura, 2003; Usanmaz, 2005).

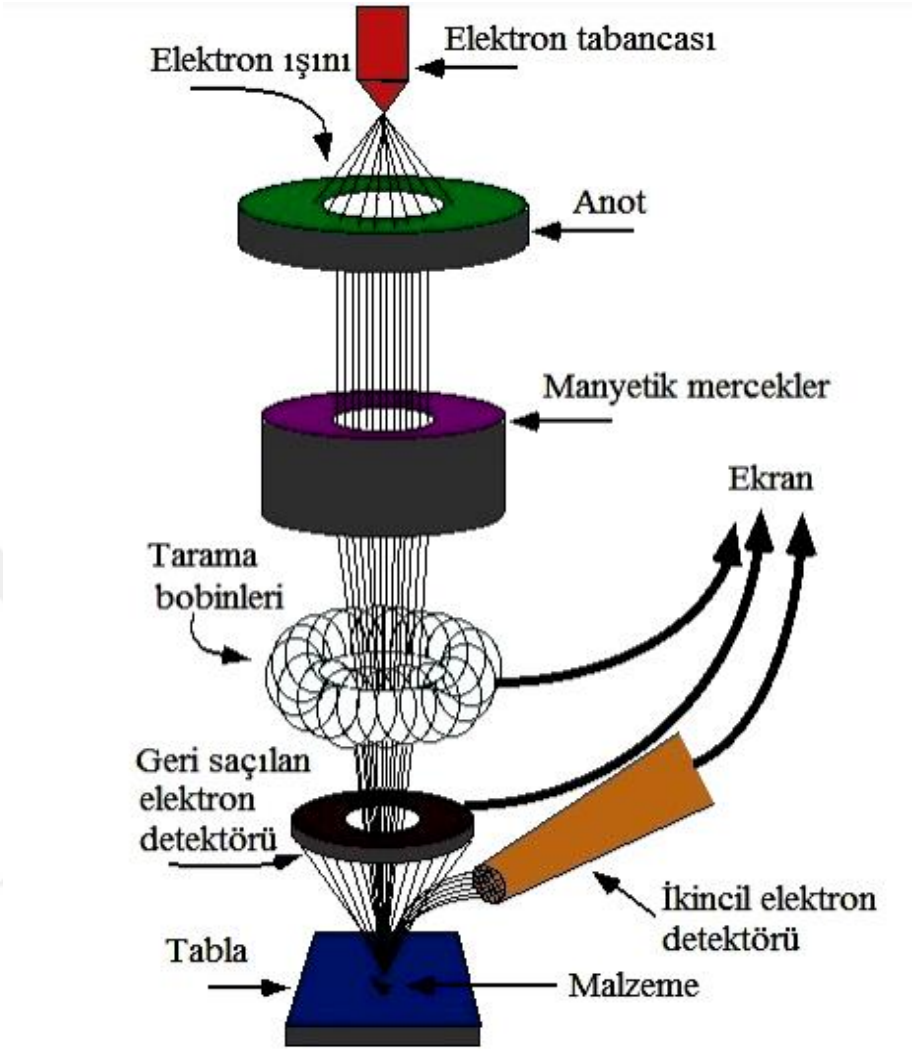
AKM'de, uç ile numune arasındaki kuvvetlerin doğası, uç-numune arasındaki mesafeye bağlı olarak değişir. Kontak durumunda ve cantilever yüzeyi deforme olduğunda, elastik itme kuvvetleri baskın hale gelir. Bu durum Hertz modeli olarak adlandırılır. Birkaç 10 Å mertebesindeki uç-numune ayrımlarında, ana etkileşme Van der Waals kuvveti adı verilen moleküler etkileşmedir. Uzak mesafelerde ise elektrostatik etkileşme kuvvetleri baskın hale gelir ve 1000 Å gibi mesafelerde manyetik kuvvetler baskınlık kazanır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. AKM' de yay-numune etkileşmesi (Ketenci, 2010).

3.5.2 Taramalı Elektron Mikroskobu

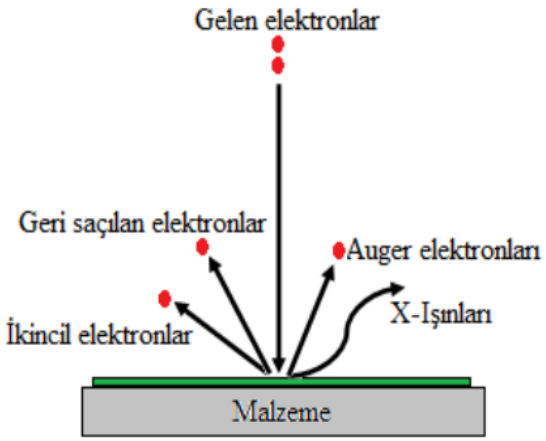
Elektron mikroskopları, elektronun elektrik ve manyetik alanlarla odaklanabilen bir yük taşıdığı fikrinden yola çıkarak geliştirilmiştir. Elektronlarla benzer sistemler oluşturularak, malzemelerin yüzey yapıları ayrıntılı bir şekilde incelenebilir. Bu amaçla kullanılan en yaygın cihazlardan biri, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)'dur. SEM, malzeme yüzeyinin detaylı bir görüntüsünü sağlamak için bir elektron demetinin malzeme üzerinde çok küçük bir bölgeyi odaklanmasını sağlayan bir yüzey görüntüleme tekniğidir. SEM ile elde edilen görüntüler son derece yüksek çözünürlüğe sahiptir ve üç boyutlu bilgi sağlar (www.aku.edu.tr).



Şekil 3.8. SEM' in şematik diyagramı (www.purdue.eduremrssem.htm).

SEM mikroskoplarında, elektron demetini yayınlayan bir elektron tabancası kullanılır. Elektron kaynağına bağlı olarak, iki tür SEM mikroskobu vardır: Termoiyonik yayınlayıcıları kullanan SEM ve alan yayınlayıcıları kullanan FESEM. Termoiyonik yayınlayıcılarda, tungstenden yapılan flamanlar kullanılır. Bu flamanlar, ısındığında iş fonksiyonunu aşacak kadar enerji üretir ve bu enerji, flamandan elektronların kopmasına sebep olur. Ancak, termoiyonik kaynaklarda, katodun erimesi ve termal sürüklenme gibi sorunlar yaşanabilir. Bu sorunları gidermek için, alan emisyon kaynakları kullanılır (www.infohost.nmt.edu).

Yüzeye çarpan elektron demeti malzeme ile etkileşime girerek elastik ve inelastik saçılmalara neden olur. İnelastik saçılma sonucunda oluşan ikincil elektronlar ve Auger elektronları, elektron demetinin malzeme atomlarındaki elektronlarla enerji transferi sonucunda ortaya çıkar. İkincil elektronlar, malzeme atomlarına zayıf bağlı olan elektronların fırlatılması sonucu oluşur ve malzeme yüzeyinin yaklaşık 10 nm'lik bir derinliğinden çıkarlar. İkincil elektronlar, malzemenin yüzey görüntüsünü elde etmek için kullanılır. Ayrıca, yüksek enerjili elektron demeti ile malzemenin etkileşmesi sonucunda, malzemedeki atomların iç kabuklarından bir elektronun koparılması ve dış kabuktan bir elektronun gelmesi ile enerji dengesini sağlamak için bir elektron salınır. Bu elektrona "Auger elektronu" denir (www.chem.gmnl.ac.uk). Bu yüzden, SEM ve diğer yüksek çözünürlüklü yüzey inceleme teknikleri, malzeme yüzeylerini ve malzemelerin genel özelliklerini anlamada hayati önem taşıyan araçlardır.



Şekil 3.9. SEM'de malzeme üzerine gelen elektron demetinin malzeme ile etkileşimi (www.aku.edu.tr).

Geri saçılan elektronların sayısı, incelenen malzemenin atomik yapısına bağlıdır. Atom numarası yüksek olan elementlerden daha fazla elektron saçılır ve bu, SEM görüntüsünde daha yüksek bir parlaklıkla sonuçlanır. Diğer taraftan, atom numarası daha düşük olan elementlerden daha az sayıda elektron saçılır, bu da SEM görüntüsünde daha

düşük parlaklıkla sonuçlanır (www.host.nigde.edu.tr). Elde edilen görüntünün kontrastı, malzemenin atom numarasına bağlıdır. Ancak, geri saçılan elektronlar ikincil elektronlara göre malzeme yüzeyinin daha derin kısımlarından gelirler ve bu yüzden yüksek çözünürlüklü görüntüler elde etmek mümkün olmaz. Elektron demetinin malzemede bulunan elementlerin iç kabuklarındaki bir elektronu koparması ve yerine daha dış kabuktan bir elektronun geçmesi sonucu, iki seviye arasındaki enerji farkı X-ışınları olarak salınır. Bu, karakteristik X-ışını olarak adlandırılır ve SEM ile incelenen malzemede bulunan elementlerin nitel veya nicel analizleri için kullanılır (www.miac.unibas.ch).

SEM ile elde edilen malzeme yüzey görüntülerinde, seçilen herhangi bir bölge için enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) kullanılarak elemental analiz veya mikroanaliz gerçekleştirilebilir. EDS cihazının X-ışını dedektörü, elektron bombardımanına maruz bırakılan malzemenin karakteristik X-ışını emisyonunu ölçer. EDS mikroanaliz sistemi, elde edilen karakteristik X-ışınlarını enerjilerine göre sınıflandırır ve bu enerji dağılımındaki piklerin hangi elementlere ait olduklarını belirler (Goldstein ve Yakowitz, 1975).

3.6. Yarıiletken Filmlerin Elektriksel Özellikleri

Yarıiletken filmler, elektriksel özellikleri bakımından büyük öneme sahip olup, bu sebeple onların iletkenlik niteliklerini anlamak amacıyla, söz konusu elektriksel özellikler üzerine geniş çaplı araştırmalar yürütülmektedir. Film hazırlama sürecinde kullanılan yöntemler, taşıyıcının termal durumu ve yapısal nitelikleri, büyütme oranı, film kalınlığı, kaplama için uygulanan termal işlem sıcaklığı ve eklenen katkıların çeşidi ve konsantrasyonu gibi kaplama parametrelerinin, filmlerin iletkenliğini belirleyici rol oynadığı tespit edilmiştir (Hartnagel, vd., 1995).

Yarıiletkenlerin karakteristik özellikleri, genel olarak termal uyarımlar, safsızlıklar, örgü yapılarında meydana gelen hatalar ve saçılma gibi faktörlere bağlı olarak değişim göstermektedir. Her tür yarıiletken oksit filmler, n-tipi iletkenlik özelliğine sahiptir. Bu filmlerin yüksek iletkenliğe sahip olması, stoikiyometrik sapmalardan kaynaklanmaktadır. Bu filmlerdeki iletkenlik, donör seviyeleri vasıtasıyla oksijen boşlukları veya aşırı metal

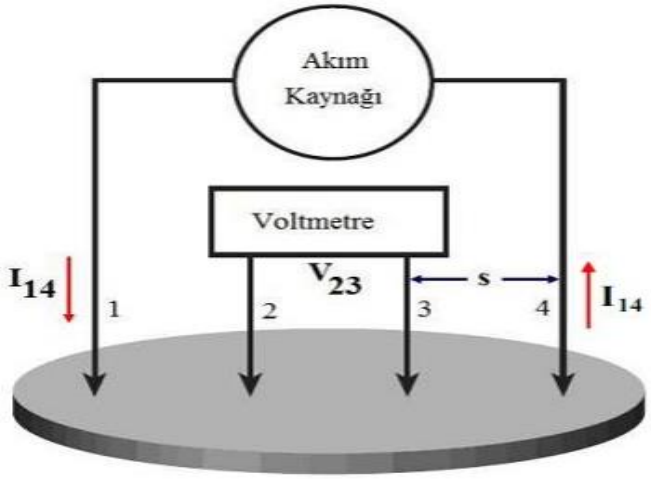
iyonlarına bağlı olarak sağlanır. Kimyasal indirgeme yoluyla bu donör seviyeleri kolaylıkla elde edilebilir. Ayrıca, katkılama işlemlerinin filmlerin iletkenliğini artırdığı belirlenmiştir (Hartnagel, vd., 1995).

Elektriksel özdirenç değerlerine göre, katı cisimler genellikle malzemeden diğerine geçerken tam bir ayrım sunmamaktadır. Özellikle, yarıiletkenlerin özdirenci, belirli sıcaklık aralıklarında hem metallere hem de (mutlak sıfıra yaklaştıkça) yalıtkanlara benzer davranışlar sergileyebilir.

3.6.1 Dört uç tekniği

Yarıiletken malzemelerin elektriksel özdirenç değerlerini ölçme amacıyla çeşitli metotlar kullanılmaktadır. İki uçlu, dört uçlu ve Van der Pauw metodolojileri bu ölçüm süreçlerinin en yaygın kullanılanlarını oluşturur. Bu teknikler, malzemenin bir bölgesindeki elektriksel potansiyel farkını ölçerken akım geçişi üzerine kurulmuştur. Hem iki hem de dört uçlu tekniklerin uygulanması için ölçüm yapılacak malzemenin formunun belirli bir standarta sahip olması gereklidir. Van der Pauw metodu ise ölçüm yapılacak malzemenin şeklinin serbest olmasına izin verir (Söyleyici, 2011).

Yarıiletkenlerin özdirenç ölçümlerinde sıklıkla dört uçlu tekniğin kullanılır. Dört uçlu metodu kullanabilmek için, numunenin yüzeyinin düzlemsel olması ve bu yüzeyin geometrik boyutlarının kontak sisteminin boyutlarından büyük olması gereklidir (Caferov, 1998). Bu metodolojide, dört uçtan ikisi akım kaynağı olarak işlev görürken, kalan iki uç gerilim ölçümü için kullanılır. Gerilim ölçümlerinin yapıldığı tellerden herhangi bir akım geçmediği için, teller ve onların bağlantı yüzeyleri üzerinde herhangi bir gerilim düşüşü yaşanmaz. Böylece, bu uçlardan alınan gerilim değerleri yalnızca malzemeden geçen akımın sonucudur (Yılmaz, 2005).



Şekil 3.10. Dört uç tekniği ile özdirenç ölçüm düzeneğinin şematik gösterimi

Şekil 3.12'de elektriksel özdirenç ölçümünde dört uçlu teknoloji kullanılarak gerçekleştirilen düzenek şematik olarak gösterilmektedir. Bu prosedürde, dört küçük alanlı kontak, numunenin düzlemsel yüzeyine yerleştirilir. İki dış (1 ve 4) kontak üzerinden akım (I_{14}) geçirilir ve iki iç (2 ve 3) kontak arasındaki gerilim (V_{23}) ölçülür. Ölçümler, numunenin aşırı ısınmasını önlemek için düşük akımlarda (µA-mA) gerçekleştirilir (Caferov, 1998). Eşit uzaklıklarda (s) yerleştirilmiş dört kontak sistemi kullanıldığında, numunenin özdirenci;

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2}\frac{V}{I} d\ k \tag{3.7}$$

ρ, özdirenc *V*, gerilim; *I*, akım; *d*, malzeme kalınlığı ve *k*, numune geometrisine bağlı düzeltme faktörünü ifade eder. Kenar etkileri, kalınlık etkileri ve uç yerleştirme etkileri gibi faktörleri düzeltmek için *k* faktörü kullanılır.

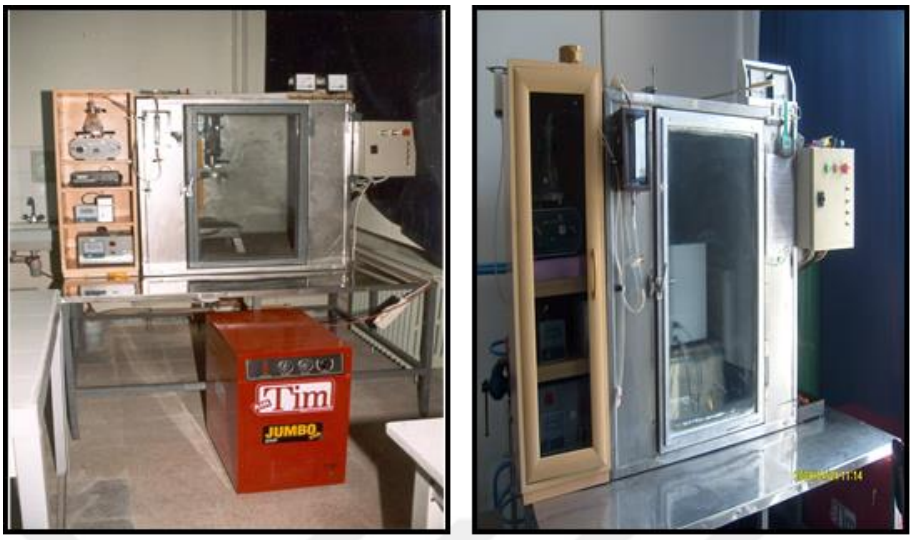
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Giriş

Yarıiletken ince filmler üzerinde yapılan araştırmalar, farklı atomların katkılamasının, bu filmlerin fiziksel, yüzey, elektriksel ve yapısal özelliklerine önemli ölçüde etki ettiğini göstermiştir. Bu bağlamda, mevcut çalışmamızda, katkısız seryum oksit (CeO_2) filmleri ve çeşitli oranlarda Gadolinyum (Gd) katkılı CeO_2 (CGO) filmler incelenmiştir. Bu tezde bu filmler kısaca CGO ile ifade edilmektedir. Bu filmler, kullanım kolaylığı, ekonomik fayda ve geniş kullanım alanı nedeniyle seçilen ultrasonik kimyasal püskürtme (UKP) teknolojisi ile üretilmiştir. Gadolinyum (Gd) katkı oranı, belirli bir seriyi incelemek ve genel sonuçları belirlemek amacıyla %10, 20, 30, 40 ve 50 olacak şekilde seçilmiştir. Bu çalışmanın hedefi, Gadolinyum (Gd) katkısının ince film özellikleri üzerinde ne tür bir etkisi olduğunu belirlemektir. Ayrıca, bu değişikliklerin hem teorik hem de uygulamalı yarı iletken fizik alanında potansiyel etkilerini tartışmayı amaçlamaktadır.

4.1.1 Gd katkılı CeO_2 filmlerinin üretim

Bu çalışmada filmlerinin üretilmesinde Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü Yarıiletken Film Üretim Laboratuarında bulunan UKP tekniği kullanılmıştır. Deney setinin fotoğrafı Şekil 4.1’ de verilmektedir.



Şekil 4.1. Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniğinin fotoğrafları.

Filmleri üretmeden önce istenilen boyutlarda kesilen cam tabanlar ardışık olarak deterjan-saf su ve saf su ile temizlenmiştir. CeO_2 eldesi için Ce kaynağı olarak cerium nitrate hexahydrate [$Ce(NO_3)_3.6H_2O$] kullanılarak başlangıç püskürtme çözeltisi hazırlanmıştır. Farklı oranlarda (% 10, 20, 30, 40, 50) Gd kaynağı olarak Gadolinium nitrate hexahydrate [$Gd(NO_3)_3.6H_2O$] kullanılarak çözelti hazırlanmıştır ve çözücü olarak saf su kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltilerden üretilecek filme göre başlangıç püskürtme çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra bu çözeltiler püskürtme işleminden önce manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Püskürtme hızı, akış hızı ölçer ile kontrol edilmiştir. Taban sıcaklığı elektrik ısıtıcısı ile sağlanmıştır. Filmler oluşturulduktan sonra önce çözelti geçişi durdulmuştur. Tabakaların yüzeylerinin değişmemesi için basınçlı hava akışı yaklaşık 3 dakika beklenilmiştir. Filmler püskürtme odacığı içerisinde soğumaya bırakılmıştır. Elde edilen filmler saklama kapları içerisinde ölçümler için saklanmıştır. Üretilen filmlerinin deney parametreleri ve kodları Çizelge 4.1’ de verilmektedir.

Çizelge 4.1. CGO filmlerin üretim parametreleri ve kodları.

Film	Kod	Molarite	Akış hızı	Püskürtme Süresi	Taban Sıcaklığı
%0 Gd katkılı CeO_2	CG0	0.03 M	7.5ml/dk	20dk	300 ± 5^0C
%10 Gd katkılı CeO_2	CG10	0.03 M	7.5ml/dk	20dk	$300\pm5\ ^0$C
%20 Gd katkılı CeO_2	CG20	0.03M	7.5ml/dk	20dk	$300\pm5\ ^0$C
%30 Gd katkılı CeO_2	CG30	0.03M	7.5ml/dk	20dk	$300\pm5\ ^0$C
%40 Gdkatkılı CeO_2	CG40	0.03 M	7.5ml/dk	20dk	$300\pm5\ ^0$C
%50 Gd katkılı CeO_2	CG50	0.03M	7.5.ml/dk	20dk	$300\pm5\ ^0$C

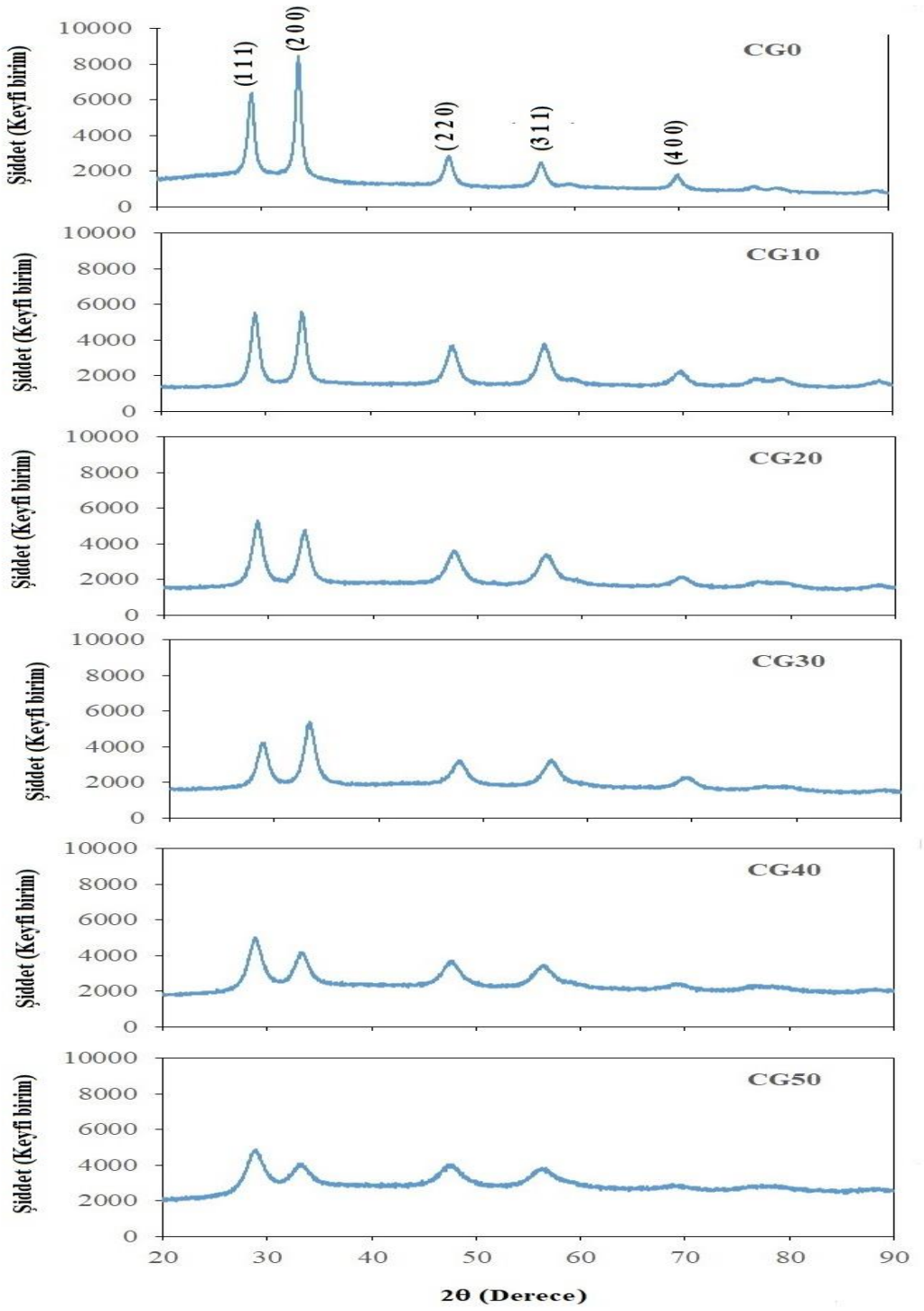
4.2. CGO Filmlerinin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

Gd ile katkılanmış CeO_2 (CGO) filmlerinin X-ray kırınımı (XRD) desenleri şekil 4.2'de belirtilen "Panalytical Empyrian" aygıtıyla CuK_α ışını kullanılarak toz metoduna dayalı olarak elde edilmiştir. CuK_α ışınının dalga boyu λ=1.5405Å'dir ve XRD desenlerini elde etmek için $20^o \leq 2\theta \leq 80^o$ aralığı kullanılmıştır. XRD, kafes sabitlerini ve geometrisini incelemek için kullanılan etkili bir analiz yöntemidir.



Şekil 4.2. Panalytical Empyrian X-Ray Cihazı

Çeşitli Gd konsantrasyonlarında (% 0, 10, 20, 30, 40 ve 50) üretilen Gd-katkılı CeO_2 filmlerinin XRD desenleri Şekil 4.3' de gösterilmiştir. Tüm kırınım pikleri ASTM kart 00-057-0401 ile uyuşmuştur. CGO filmlerinin XRD desenlerinde gözlemlenen belirgin pikler, literatürde sıklıkla rastlanan (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) ve (4 0 0) pikleridir ve bu pikler CeO_2 filmi için karakteristik olarak kabul edilir. Bu sonuçlar, tüm filmlerin polikristalin yapıda olduğunu gösterir. Bu XRD desenleri kullanılarak, filmlerin kristalleşme seviyeleri ve yapısal parametreleri belirlenmiştir. Bununla birlikte, elde edilen kırınım açısı (2θ), düzlemler arası mesafe (d) ve yarı pik genişliği (β) değerleri kullanılarak tane boyutu (D) ve makro-gerilme ($<e>$) değerleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar, filmlerin yapısal özelliklerini açıklamak için kullanılmıştır.



Şekil 4.3. CGO Filmlerinin XRD desenleri

Çizelge 4.2. CGO filmlerinin XRD verileri ve yapısal parametreleri

Film	2θ (°)	d (Å)	$2\theta_0$ (°)	d_0 (Å)	*B*(rad) x10^{-3}	D(nm)	<e> x10^{-3}	δ (1/nm^2) x10^{-3}
CG0	28,93	3,087	28,49	3,131	6,7	21	-14,06	0,218
	33,54	2,672	33,01	2,712	0,9	162	-14,60	0,379
	48,06	1,893	47,38	1,917	2,7	57	-12,60	0,003
	56,83	1,620	56,22	1,635	2,2	70	-9,19	0,002
CG10	28,94	3,085	28,49	3,131	3,1	45	-14,60	0,005
	33,39	2,683	33,01	2,712	2,2	65	-10,54	0,002
	47,90	1,899	47,38	1,917	8,9	17	-9,51	0,034
	56,63	1,625	56,21	1,635	4,4	35	-6,03	0,008
CG20	28,92	3,087	28,49	3,131	4,5	32	-13,99	0,009
	33,45	2,679	33,01	2,712	1,3	104	-11,85	0,001
	47,65	1,908	47,38	1,917	4,46	34	-4,60	0,009
	56,15	1,631	56,21	1,635	4,4	5	3,05	0,008
CG30	28,85	3,095	28,49	3,131	3,6	40	-11,56	0,006
	33,40	2,683	33,01	2,712	2,7	54	-10,58	0,003
	47,80	1,903	47,38	1,917	11,6	13	-7,58	0,034
	76,99	1,239	76,51	1,244	14,3	12	-4,48	0,064

Çizelge 4.2. CGO filmlerinin XRD verileri ve yapısal parametreleri (devam)

CG40	28,72	3,108	28,49	3,131	10,7	13	-7,33	0,055
	33,47	2,677	33,01	2,712	4,46	32	-12,6	0,009
	47,67	1,906	47,38	1,917	1,57	97	-5,9	0,001
	56,57	1,625	56,20	1,635	1,57	100	-5,9	0,001
CG50	28,68	3,113	28,49	3,131	5,35	27	-5,7	0,014
	33,03	2,712	33,01	2,712	3,57	41	0,2	0,006
	47,87	1,900	47,38	1,917	6,24	24	-8,9	0,016
	56,23	1,636	56,21	1,635	16,06	10	0,5	0,104

Çizelge 4.2'de, CGO filmlerinin kırınım desenlerine ait veriler verilmiştir. Bu çizelgenin analizi, filmlerin hepsinin kübik florit yapısında oluştuğunu ortaya koymaktadır. Filmlerin 2θ ve d değerlerinin, ASTM (00-057-0401) kartlarındaki değerlerden farklılık göstermesi, dikkat çeken bir husustur. Genellikle, tüm film desenlerinde (1 1 1) ve (2 0 0) pikleri baskın olmuştur.

XRD desen analizlerinde, "Gd" miktarının artmasıyla, (2 0 0) piki için 2θ değerinin daha düşük değerlere kaydığı tespit edilmiştir. Katkılı filmler içerisinde, %10 Gd (CG10) katkısında maksimum şiddete ulaştığı, Gd katkısı daha da artırıldığında kristalleşme düzeylerinin azaldığı görülmüştür.

Makro gerilme, bir kristal yapısının deformasyon derecesi üzerinde önemli bir etkisi olabilir. Küçük makro gerilmenin küçük değerleri kristalde deformasyonun az olduğunu gösterir. Negatif makro gerilme değeri sıkışmış örgü düzlemlerini, pozitif değer ise gerilmiş bölgelerin varlığını işaret eder. Gd katkısının artışı ile birlikte yarı pik genişliğinin de arttığı görülmüştür.

Şekil 4.3'e baktığımızda; CGO filmlerinde farklı yönlerde büyüme mekanizmalarının Gd katkısı ile yapıya girdiği görülmektedir. CGO filmlerinde büyümenin (2 0 0) yönünde baskın olduğu belirlenmiştir. Bu durum, Gd elementinin CeO_2 filmlerinin yapısını bozmaması açısından bir avantajdır.

4.3. CGO Filmlerinin Optik Özelliklerinin İncelenmesi

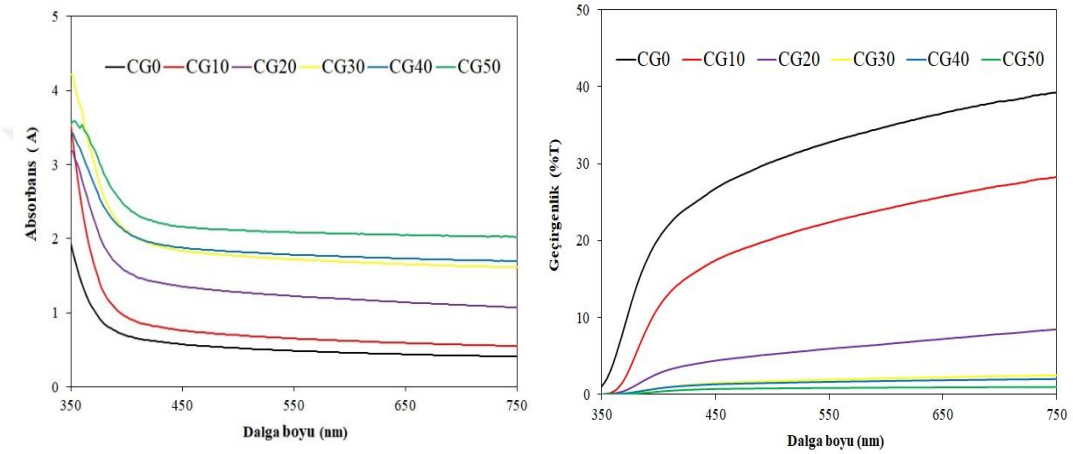
4.3.1 CGO filmlerinin UV – Vis spektrumları

Çalışmamızda, CGO filmlerinin optik özelliklerinin incelenmesi için Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü Araştırma Laboratuvarımızda yer alan "Shimadzu-2550 UV-VIS Spektrofotometre" cihazı kullanılmıştır (Şekil 4.4). Filmlerin soğurma (A) spektrumları, 300-900 nm ölçüm aralığına sahip bu spektrofotometre cihazı yardımıyla ölçülmüştür. Ek olarak, tüm filmlerin yasak enerji aralığı (E_g) optik metot kullanılarak belirlenmiştir.



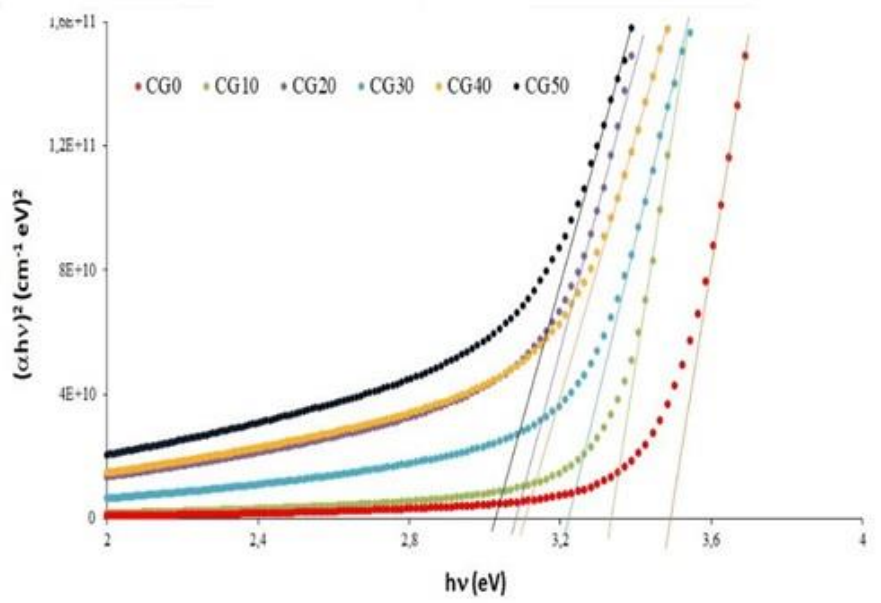
Şekil 4.4. UV-VIS 2550 Spektrofotometre cihazının fotoğrafı

Şekil 4.5, UV spektrofotometre cihazıyla elde edilen filmlerin soğurma spektrumları incelendiğinde, 350-750 nm dalga boyu aralığında, CeO_2 filmlerinin düşük soğurma değerlerine sahip olduğu gözlemlenmiştir. 400 nm'den daha kısa dalga boylarında soğurma değerlerinde belirgin bir artış tespit edilmiştir. Tüm filmlerin 350-400 nm dalga boyu aralığındaki soğurma kenarlarının analizi, Gd katkısının artmasıyla CeO_2 filmlerinin soğurma kenarının daha kısa dalga boylarına kaydığını belirtmiştir.



Şekil 4.5. CGO filmlerinin soğurma ve geçirgenlik spektrumları

Fotovoltaik uygulamalar için kullanılması planlanan yarı iletken filmlerin kritik bir optik parametresi, filmlerin yasak enerji aralığıdır. Bu sebeple, absorbans spektrumlarından yararlanılarak, her bir film için lineer soğurma katsayıları $\alpha=A/d$ ifadesi kullanılarak hesaplanmış ve α^2'nin hv'ye karşı değişiminin grafikleri çizilmiştir. Filmlerin $(\alpha hv)^2 \sim hv$ değişim grafikleri şekil 4.6'de verilmektedir. Bu grafiklerin analizi sonucunda, tüm filmlerin direkt bant aralıklı malzemeler olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, fotovoltaik güneş hücre uygulamaları için arzu edilen bir özelliktir. Çizelge 4.3'de verilen optik bant aralık değerlerinin incelenmesi sonucunda, filmlerin optik bant aralıklarının Gd katkısı ile değiştiği belirlenmiştir. Bu bulgu, Gd'nin yasak enerji aralığı üzerindeki etkisini ve potansiyel uygulama alanlarını daha iyi anlamamız için önemli bir adımdır.



Şekil 4.6. CGO filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafikleri.

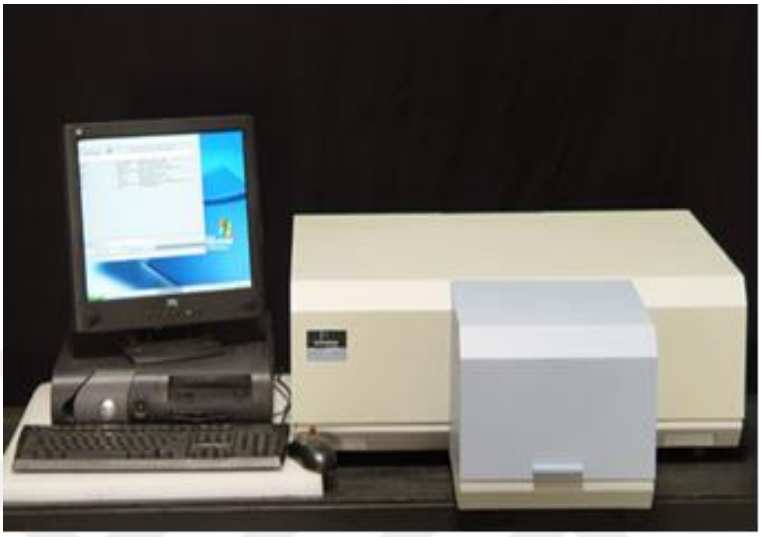
Çizelge 4.3. CGO filmlerinin optik bant aralığı değerleri.

Film	**CG0**	**CG10**	**CG20**	**CG30**	**CG40**	**CG50**
E_g (eV)	3,504	3,378	3,170	3,155	3,102	3,011

4.3.2 CGO filmlerinin lüminesans özelliklerinin incelenmesi

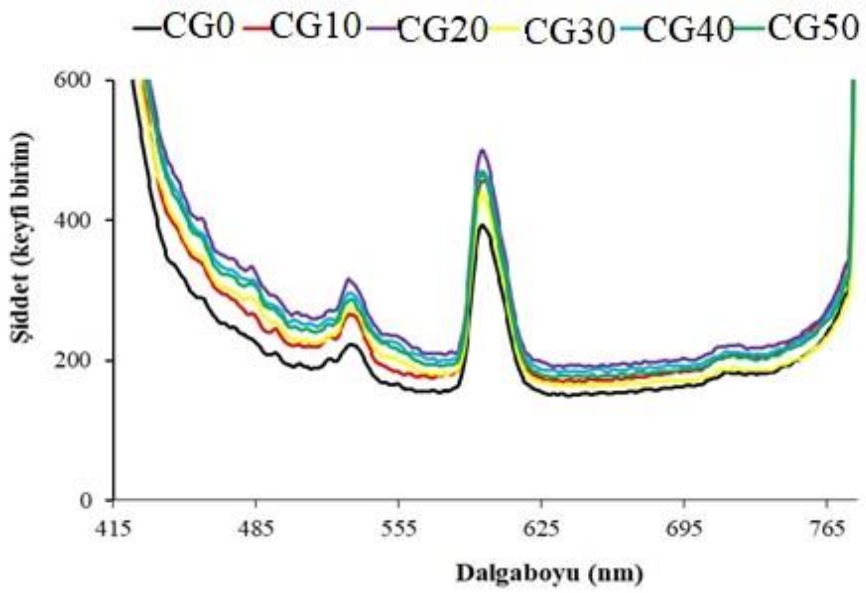
Nadir toprak iyonlarına sahip floresans spektrumları, genellikle 4f geçişlere dayalı özgü tipik çizgi spektrumlarını sergiler. Bu floresans spektrumları, aynı zamanda kristal alanla alakalı 4f-5d geçişlerini içerir ve bunlar, ölçüm ve kristal yapısına dayalı olarak değiştirilebilen geniş spektral çizgi genişliklerini sunar. Özellikle seryum oksit 475 nm yakınında belirgin bir emisyon piki gösterir ve bu spektrumlar, partikül boyutlarına bağlı olarak çeşitli yer değiştirmeler gösterir. Floresans spektrumunda görülen morfolojik

özellikler, boyut ve hata düzeyi üzerindeki etkiler incelenebilir. Bu çalışma için Perkin Elmer LS55 Floresans Spektrometre cihazı kullanılmıştır (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. Perkin Elmer LS55 Floresans Spektrometre cihazının fotoğrafı.

CGO ince filmlerinin, oda sıcaklığında, 350 nm dalga boyunda uyarma enerjisiyle elde edilen PL spektrumları incelenmiştir. Bu incelemelerle, kristal yapının ve doğal hataların floresans üzerindeki etkileri hakkında bilgi edinilmiştir. CGO filmlerinin oda sıcaklığındaki PL spektrumları, Şekil 4.8' de gösterilmiştir. Bu filmlerin PL spektrumları, 415 ila 765 nm arasında geniş bir spektruma sahip olup, dört pik noktasını içermektedir.



Şekil 4.8. CGO filmlerinin PL spektrumu

Yakın bant kenarı (NBE) emisyonu, 420–450 nm arasında merkezlenir ve bu emisyon, büyük olasılıkla yerelleşmiş veya serbest eksitonları içeren banttan bant rekombinasyon sürecini temsil eder. CGO filmindeki derin seviye emisyonlarının kökeni, oksijen boşlukları ve ara durum seryum ile ilişkilendirilebilir. Tüm filmler, görünür bölgede ara durumlar ve oksijen boşluklarından kaynaklanan 475 nm (2.61 eV) ve 575 nm (2.16 eV) dalga boylarında geniş tepe noktalarını sergiler. Şekil 4.8'deki PL spektrumlarında, yaklaşık 500 nm dalga boyunda gözlemlenen geniş mavi emisyon dikkate değerdir. Aynı zamanda, yaklaşık 600 nm dalga boyunda gözlemlenen tepe, yeşil emisyon pikidir. Bu görünür derin seviye emisyonlarına, hem film üretim süreci sırasında oluşan safsızlıklar, hem de oksijen boşlukları gibi hatalar katkıda bulunabilir. PL spektrumlarında yeşil emisyona karşılık gelen tepe, oksijen boşluklarının (V_o) varlığının bir göstergesi olabilir. Mavi ve mavi-yeşil emisyonlar, muhtemelen CeO_2 ince filmlerindeki yüzey hatalarından kaynaklanmaktadır. Yeşil emisyonun düşük yoğunluğu, CeO_2 örneklerinin hazırlanması sırasında düşük oksijen yoğunluğu sonucu olabilir. Bu durum, CeO_2'nin içerisindeki oksijen kafes noktalarının, CeO_2 filmlerinde oksijen boşluğunun (V_O) varlığı için tamamen dolu olmayabileceğini gösterir. Wang vd., V_O hata seviyesinin iletim bandının altında yaklaşık 0.3-0.5 eV'lik bir donör seviyesine sahip olduğunu bildirmişlerdir. V_O donör seviyesinden değerlik bandının

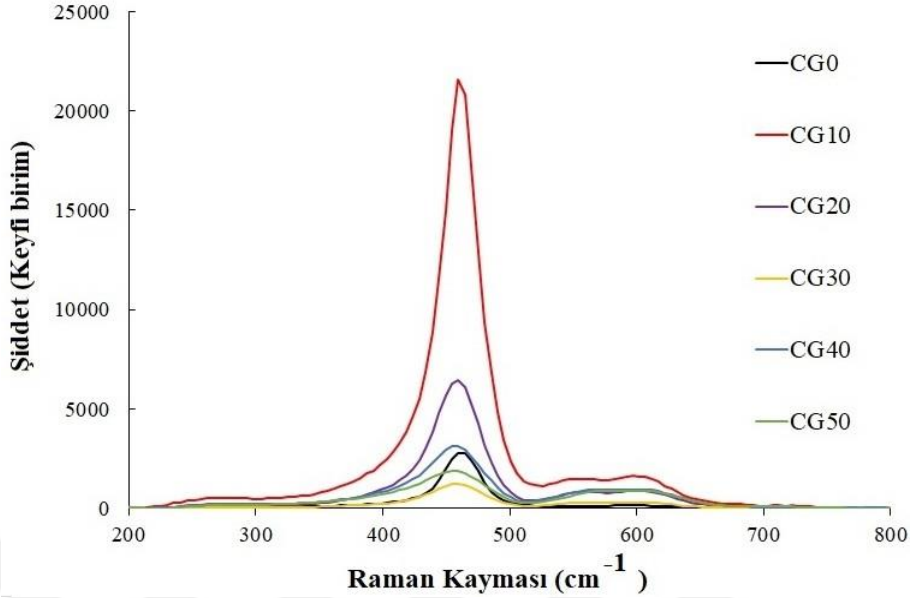
zirvesine kadar olan enerji farkı yaklaşık 2.7 eV'dir ve bu durum, mavi emisyon bandının foton enerjisi ile uyumludur. Bu nedenle, mavi emisyon bandının, V_0 donör seviyesinden değerlik bandına olan elektron geçişinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

4.3.3 CGO filmlerinin raman özelliklerinin incelenmesi

ARUM laboratuvarının Spektroskopi bölümünde yer alan Renishaw marka Raman cihazı (Şekil 4.9) kullanılarak Raman spektrumu elde edildi. Cihazın hızlı ve duyarlı olması, az miktarda örnek ihtiyacı, kullanım kolaylığı ve malzemeye zarar vermemesi, teknolojik ve bilimsel çalışmaların gerçekleştirilmesi için büyük öneme sahiptir. Mikroskobik görüntüleme kapasitesi ile hem numune yüzeyi görüntülenebilmekte, hem de belirli yüzey bölgelerinden nokta ve alan analizleri yapılabilmektedir.



Şekil 4.9. Renishaw marka Raman Cihazı



Şekil 4.10. CGO filmlerinin Raman spektrumu.

CeO_2, Fm3m uzay grubuna ait olan ve kübik florit yapıda bir bileşiktir. Yaklaşık 459 cm^{-1}'lik birinci dereceden Raman çizgisi, üçlü dejenere Raman aktif optik fonon moduna (F_{2g}) atfedilmiştir. Katkı maddesinin numunelere etkisini incelemek adına, tüm numunelere Raman spektroskopi ölçümleri uygulandı. Şekil 4.10' da, 100–1200 cm^{-1} aralığındaki numunelerin Raman spektrumları gösterilmiştir. 200 cm^{-1}'e kadar olan spektrum alanında görülen gürültü, biriktirme süresinin artması ile daha yoğunlaşan substrat arka planına bağlanabilir. Raman spektrumlarından elde edilen sonuçlar, ana bandın yaklaşık 460 cm^{-1}'de olduğunu doğrular niteliktedir. Bu pik, Ce atomunu çevreleyen oksijen atomlarından kaynaklanır. Bu mod, atomların bağ boyunca titreşimini ve bu süreçteki 'germe' hareketini içerir. Bu germe modu, molekülün her zaman dört yüzlü simetrisini korur ve indüklenmiş bir dipol moment oluşturmaz. CeO_2'nin deneysel spektrumları ile karşılaştırıldığında, biriken katmanlarda birinci dereceden Ce-O bandı daha düşük dalga sayılarına kaydırılmış ve 453 cm^{-1}'de bulunmuştur.

Oksijen boşluklarının varlığını karakterize eden ve ikinci dereceden kusurla indüklenen transversal akustik modlara işaret eden 25 ve 600 cm^{-1}'deki diğer iki zayıf tepe varlığı da gözlenmiştir. Bu durum, Ce-O bağının hafif asimetrisinin gözlemlenmesiyle de

desteklenmiştir. Raman spektrumları, katkı maddesi konsantrasyonunun artmasıyla daha düşük frekanslı dalgaya kayma eğilimi göstermiştir. F_{2g} modu tepe pozisyonunun katkı maddesi konsantrasyonuna bağımlılığı, literatürde yer alan diğer çalışmalarla uyum içerisindedir. Raman çizgisinin daha düşük frekanslara kayması ve FWHM'nin nadir toprak elementleri ile yapılan katkı numunelerinde artması, seryum oksit katkısının neden olduğu oksijen boşluklarındaki artış sonucu gerçekleşmiştir. Dolayısıyla, Ce^{+4}'ün Gd^{+3} ile yer değiştirmesi Raman çizgisi şeklinde ve pozisyonunda belirgin değişikliklere neden olmuştur.

4.4. CGO Filmlerinin Yüzeysel Özelliklerinin İncelenmesi

4.4.1 CGO filmlerinin AKM görüntüleri

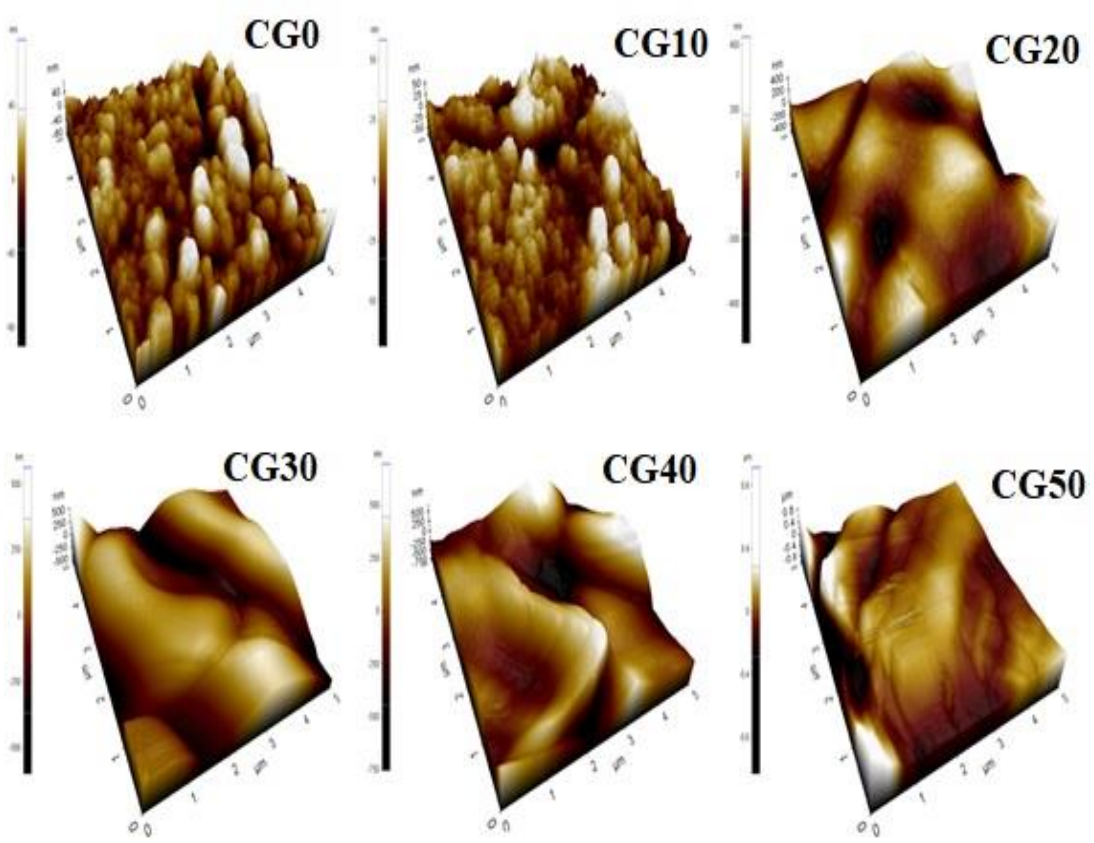
Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü Araştırma Laboratuarında bulunan "Park System XE 100 model" Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM) kullanılarak (Şekil 4.11), CGO filmlerinin yüzey özelliklerini analiz etme imkanı elde edilmiştir. AKM görüntülemeleri, standart oda sıcaklığında ve atmosferik koşullarda gerçekleştirilmiştir. AKM analizlerinin yanı sıra, filmlerin yüzey pürüzlülük değerlerinin belirlenmesi için "XEI version 1.7.1" yazılımından yararlanılmıştır.



Şekil 4.11. Park System XE-100 Atomik Kuvvet Mikroskobu.

AKM görüntülemeleri sonucunda, filmlerin yüzeylerindeki çeşitli yüksekliklere sahip olan rastgele dağılımın varlığı ortaya çıkmıştır. Filmlerin yüzeyindeki beyaz bölgeler, atomların film oluşturma sürecinde birikme eğiliminde olduğu bölgeleri temsil ederken, siyah bölgeler atomların birikmediği, dolayısıyla boş alanların bulunduğunu göstermektedir. Bu boşlukların oluşumu, yüzeye gelen atomların siyah bölgeleri büyüme merkezi olarak seçmemesinden kaynaklanabilir. Ayrıca, taban camın yüzeyindeki çukurlar veya vadilerin, filmin büyümesi için merkez olarak seçilebildiği ve bu durumun filmin yüzeyinin homojenliği ve düzlüğü üzerinde belirleyici bir etkisi olduğu gözlemlenmiştir. Damlacık halinde yüzeye gelen atom grupları veya atomlar, nükleasyon için uygun yere yerleşmek amacıyla difüzyon ile hareket edebilir.

İncelenen üç boyutlu görüntüler üzerinden, Gd katkısı olmayan filmin yüzeyinin homojen olmadığı ve farklı boyutlarda parçacıklardan oluşan bir yapı gösterdiği tespit edilmiştir. Bu bulgular, filmlerin yüzey özelliklerinin, film oluşum sürecindeki atomların hareketlerine ve yüzeyin karakteristik özelliklerine bağlı olarak belirlendiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.12. CGO filmlerin üç boyutlu AKM görüntüleri.

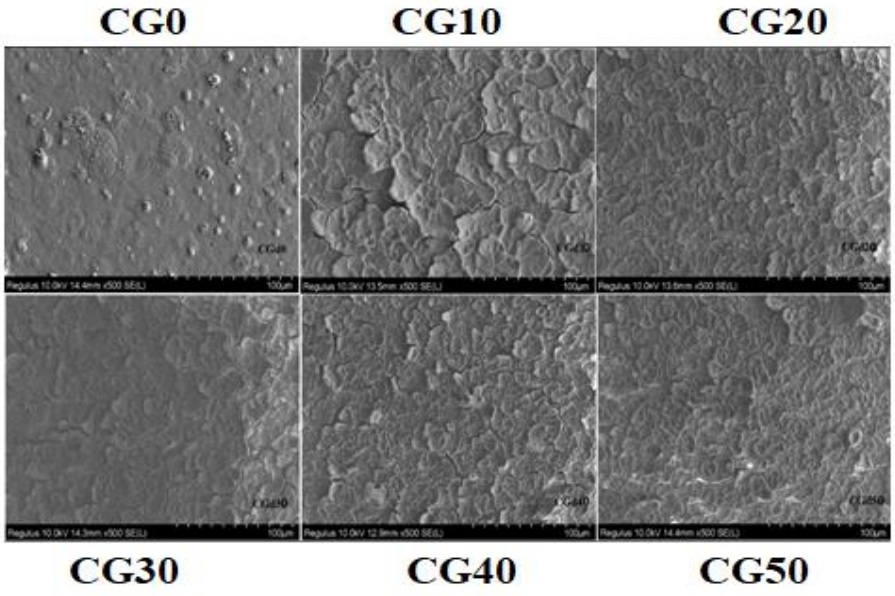
Çizelge 4.4. CGO filmlerinin R_q ve R_a değerleri.

Film	**R_q (nm)**	**R_a(nm)**
CG0	19	14
CG10	16	12
CG20	91	71
CG30	187	156
CG40	227	182
CG50	146	102

4.4.2 CGO filmlerinin SEM görüntüleri ve EDS analizleri

Film örneklerinin SEM görüntüleri (Şekil 4.13) incelendiğinde, CGO filmlerinin yüzeylerinin homojen olmadığı ve yüzey üzerinde rastgele dağılan bazı küresel parçacıkların mevcudiyeti gözlemlenmiştir. Bu filmlerde, önemli ölçüde yığılma ve dislokasyon tipinde kusurlar da tespit edilmiştir.

EDX mikroanalizleri sonucunda elde edilen atomik yüzde değerler ve elementlerin atomik oranları da Çizelge 4.5' de sunulmuştur. Bu analizler, başlangıç çözeltisinde bulunan Ce ve O elementlerinin, sonradan oluşturulan katı filmlerin içeriğinde de mevcut olduğunu göstermiştir. Katkı maddesi eklenmesi sonucunda, filmlerdeki Gd oranı beklenildiği gibi artmıştır. Gd elementi miktarının artması, paralel olarak Ce elementinin miktarında bir azalmaya neden olmuştur. Bu durum, başlangıç püskürtme çözeltisindeki Ce miktarının azaltılmasının yanı sıra, CeO veya CeO_2 fazlarının oluşumunun bir sonucu olabilir. Bu sonuçlar, katkı maddesinin filmlerin kompozisyonunda ve mikro yapısal özelliklerinde önemli değişiklikler meydana getirdiğini göstermektedir.



Şekil 4.13. CGO filmlerinin SEM fotoğrafları

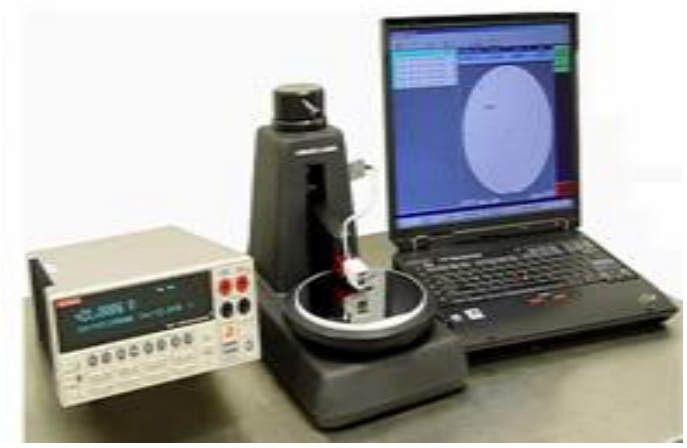
Çizelge 4.5. CGO filmlerinin EDX mikroanaliz verileri.

Film	O	Ce	Gd	Gd/Ce
CG0	21	79	0	0
CG10	25	69	6	0,087
CG20	27	68	5	0,073
CG30	44	42	15	0,357
CG40	32	54	14	0,259
CG50	34	49	17	0,347

4.5. CGO Filmlerinin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi

4.5.1 CGO filmlerinin özdirenç değerleri

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan "Keithley 2601A LUCAS Labs PRO4" ile (Şekil 4.14), üretilen filmlerin elektriksel direnç ölçümlerinde kullanılmıştır.



Şekil 4.14. Keithley 2601A LUCAS Labs PRO4 cihazının fotoğrafı

Çizelge 4.6. CGO filmlerinin özdirenç değerleri.

Film	ρ x10^5(Ω cm)
CG0	1,4123
CG10	1,3680
CG20	1,5058
CG30	1,3922
CG40	1,4121
CG50	1,5986

Direnç değerleri, dört uçlu ölçüm tekniği kullanılarak elde edilmiş ve bu değerler çizelgede sunulmuştur. Çizelge 4.6 incelenmesi sonucunda, CGO filmlerinin elektriksel direnç değerlerinin, Gd katkısının artışıyla değiştiği gözlemlenmiştir. Bu değişiklikler, yapının içerisindeki deformasyonlara bağlı saçılmalar ve/veya taşıyıcı yoğunluğunun değişiminden kaynaklanıyor olabilir.

En düşük direnç değeri katkılı filmler içerisinde CG10 örneğinde tespit edilmiştir. Bunun yanında, Gd katkısının artmasıyla direnç değerlerinde bir artış gözlemlenmiştir. CG0 ile kıyaslandığında, CG10'un daha düşük direnç değerine sahip olmasının nedeni, Gd veya Ce ara durumlarının miktarındaki artış ve dolayısıyla taşıyıcı yoğunluğunun artışı olarak yorumlanabilir. Gd katkısının artmasına rağmen, CG40'daki direnç değerinin daha fazla düşmemesi, Gd elementinin ara durum olarak değil, Ce^{+3} ile yer değiştirerek yapıya girdiğini düşündürmektedir. Direnç ölçümlerinin taşıyıcı yoğunluğa bağlı olduğu bilinmektedir ve mobilite değerlerinin de düzgün kristal yapılı filmlerde direncin düşmesine katkıda bulunabileceği düşünülmektedir.

CG10 filmi, diğer filmlere kıyasla daha iyi bir kristal yapıya sahip olduğu için mobilite değerinin daha yüksek olduğunu düşünmekteyiz. CG10 filmi, CG0 ile kıyaslandığında daha düşük direnç değerine sahip olmasının taşıyıcı yoğunluğundaki artıştan kaynaklandığı düşünülmektedir. Gd elementinin yapıya girişi, donör etkisi yaratabilir.

Bununla birlikte, en yüksek direnç değerine sahip film olan CG50 filmi, CG10 ve CG0 ile karşılaştırıldığında kristalleşme seviyeleri arasında fark olmadığı görülmektedir. Bu nedenle, CG50 filminin direnç değerinin beklenildiği kadar düşük olmamasının nedeni, yüksek Gd katkı oranlarında, donör etkisi oluşturabilecek ara durum ve oksijen boşluk durumlarının oluşumunun engellenmesinden kaynaklanıyor olabilir. Fotovoltaik uygulamalarda kullanılan yarıiletken filmlerin önemli bir parametresi olan elektriksel özelliklerin bu çalışma ile detaylı olarak incelendiği söylenebilir.

4.6. Tartışma

Polikristal tabakaların basit ve ekonomik bir üretim yöntemi ile yüksek kristalleşme seviyesi ve uygun fiziksel özelliklere sahip olarak üretimi, araştırma ve geliştirme faaliyetlerinin temel hedefi olmuştur. Yürütülen CeO_2 üzerine yapılan çalışmalarda, cerium nitrate hexahydrate [$Ce(NO_3)_3.6H_2O$] ve seryum klorür [$CeCl_3$] kimyasalları genellikle bu filmlerin üretimi için kullanılan materyaller arasında yer almaktadır.

Bu tezde, teknolojik uygulamalarda kullanılma potansiyeli olan CeO_2 filmlerini elde etmek için, cerium nitrate hexahydrate [$Ce(NO_3)_3.6H_2O$] kimyasalları 0,03 M başlangıç püskürtme çözeltileri kullanılmıştır. Ultrasonik kimyasal püskürtme (UKP) tekniği ile üretilen filmlerin kalitesi, püskürtme hızı, taban sıcaklığı, taşıyıcı gaz, püskürtme süresi, katkı türü ve miktarı, püskürtme başlığı ile taban arasındaki uzaklık, çözelti molaritesi gibi deney parametrelerine bağlıdır. Bu parametrelerin kontrolü ve optimizasyonu, filmlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi açısından önemlidir.

Ayrıca, literatürde belirtilenin aksine, daha düşük taban sıcaklıklarında kaliteli filmlerin üretilebildiği gözlemlenmiştir. Bu bulgular, uygun çözelti molaritesi ile üretilen CeO_2 filmlerine, 0,03M Gadolinium nitrate hexahydrate [$Gd(NO_3)_3.6H_2O$] kullanılarak farklı oranlarda Gd eklenmesiyle Gd katkılı CeO_2 filmlerinin ultrasonik kimyasal püskürtme (UKP) tekniği ile üretilebileceğini göstermiştir.

Sonuç olarak, elde edilen filmlerin yapısal, optiksel ve yüzey özelliklerinin, katkı elementinin miktarıyla önemli ölçüde değişebileceği belirlenmiştir. Bu bilgiler, yeni malzemeler ve uygulamalar için gelecekteki çalışmaları yönlendirecek önemli bilgiler sağlamaktadır.

Filmlerin yapısal özelliklerinin analizi için XRD desenleri kullanılmıştır. XRD desenlerinin yardımıyla filmlerin yapısal parametreleri hesaplanmıştır. Bu sonuçlara dayanarak, ultrasonik kimyasal püskürtme (UKP) yöntemi ile cerium nitrate hexahydrate [$Ce(NO_3)_3.6H_2O$] kaynaklı CeO_2 filmlerinin üretimi sıkça yapılmamıştır. Ancak, bu çalışmada bu kimyasalı kullanarak yüksek kristalleşme seviyeli tabakaların üretiminde başarılı olunmuştur.

CGO filmlerin yapısal analizi, X-Işını Difraktometresi (XRD) desenleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu analizler, filmlerin kristalleşme seviyelerini ve çeşitli yapısal parametrelerini belirlemekte yardımcı olmuştur. Elde edilen verilerden tüm CGO filmlerinin polikristal yapısının olduğu tespit edilmiştir. Yapısal analizler, Gd katkısının miktarının, filmlerin kristalleşme seviyeleri üzerinde belirleyici bir rol oynadığını göstermiştir. Özellikle, yüksek Gd katkı oranlarının CeO_2'nun kristal yapısını olumsuz yönde etkilediği saptanmıştır. Bununla birlikte, tüm filmlerde tercihli yönelimin (2 0 0) doğrultusunda, literatürde de CeO_2 filmleri için karakteristik bir pik olduğu belirlenmiştir. Özellikle, Gd elementinin CeO_2 filminin yapısını bozmadığı saptanmıştır. XRD desenlerinin ayrıntılı incelenmesi sonucunda, katkısız CeO_2 filminin kristalleşme seviyesinin yüksek olduğu, ancak Gd elementinin yapıya eklenmesi ile birlikte düşük katkı oranlarında kristalleşme seviyelerinin iyileştiği gözlemlenmiştir. Yüksek Gd katkı oranlarında üretilen tabakalarda ise kristalleşme seviyelerinde bir kötüleşme kaydedilmiştir. İyileşme sağlayan en uygun Gd katkı oranının %10 olduğu belirlenmiştir.

Teknolojik uygulamalarda Gd katkılı CeO_2 filmlerinin kullanılabilirliği, bu malzemelerin elektriksel özelliklerine önemli ölçüde bağlıdır. Bu kapsamda, bu çalışmada belirlenen filmlerin elektriksel özdirençleri dört uç yöntemi ile ölçülmüştür. Bu ölçümler, bu malzemelerin potansiyel uygulamaları için önemli bir bilgi sağlamaktadır.

CGO filmlerinin yüzey karakteristikleri, Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AKM) ve Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) görüntüleri aracılığıyla analiz edilmiştir. Bu incelemeler sonucunda, filmlerin oluşturulmasında kullanılan UKP tekniğinin, filmlerin yüzey özelliklerini etkilediği gözlenmiştir. Taban olarak kullanılan cam yüzeyinde yer alan çukur ve vadi benzeri yapıların, yüzeye gelen atom ya da atom grupları için potansiyel büyüme merkezleri oluşturabileceği ve bu durumun tabaka yüzeyinin homojenliği ve düzgünlüğüne etki ettiği belirlenmiştir. Filmlerin yüzeyinde tespit edilen parlak ve beyaz alanların, üretim şartlarına ve tabaka oluşumu sırasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlara bağlı olarak meydana geldiği, ayrıca bu alanların üretim sürecinde oluşan yüzey kirliliklerinden ve tane boşluklarından kaynaklanabileceği gözlemlenmiştir. Ayrıca, CeO_2 filmlerinin yüzey morfolojilerinin, katkı elementinin türü ve miktarı ile önemli ölçüde modifiye edilebileceği sonucuna ulaşılmıştır.

CGO filmlerinin mikroanalizlerini gerçekleştirebilmek için Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS) kullanılmıştır. Filmlerin EDS spektrumlarının analizi, beklenildiği gibi Seryum (Ce) ve Oksijen (O) elementlerinin katı tabaka yapısında bulunduğunu, ayrıca Gd elementinin varlığının yüzde olarak belirlendiğini ortaya koymuştur.

Teknolojik uygulamalar için önemli bir optik parametre olan yasak enerji bandı, bu çalışmada UV-Vis geçirgenlik spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen CGO filmleri için optik metotlar kullanılarak bant aralıkları belirlenmiştir. Ayrıca, CeO_2 filmlerinin direkt bant aralıklı yarıiletken malzemeler olduğu tespit edilmiştir ki bu, fotovoltaik güneş hücresi uygulamaları için aranan bir özelliktir. Tüm filmlerin optik bant aralıkları ~3.0-3.5 eV olarak bulunmuştur. Filmlerin absorpsiyon özelliklerinin, kalınlığa, kristal yapıya, bant kenarlarına, deformasyona, bant aralığındaki derin tuzaklara ve saçılmalara bağlı olarak değişim gösterdiği saptanmıştır.

Malzemede bulunan tuzak seviyelerinin incelenmesi amacıyla fotolüminesans spektroskopisi kullanılmıştır. Alınan sonuçlara göre, elde edilen filmlerde UV emisyon piki yanı sıra mavi emisyon ve yeşil emisyon piklerinin de olduğu belirlenmiştir. Seryum oksit

(Ceria) kafesine eklenen Gd katkısının Raman tepe kaymasına sebep olan defektler oluşturduğu görülmüştür. Katkının daha yüksek konsantrasyonları, malzemede daha çok boşluk yaratmakta ve bu durum, Raman pik yer değişimini etkilemektedir. Katkısız CeO_2 ana Raman tepe değeri 466 cm^{-1} olarak bulunmuş ve F_{2g} titreşim moduna uygun olduğu belirlenmiştir. Gd katkılı CeO_2 ince film için ise, tepe noktalarının şekil olarak birbirine benzediği, ancak dopant miktarının tepe noktalarının yerlerini ve yoğunluklarını etkilediği tespit edilmiştir. Raman tepe değerinin (465 cm^{-1}), Gd ile katkılı Ceria ince filmlerde daha düşük frekans aralığına kaydığı ve bu durumun daha fazla sayıda oksijen boşluğu oluşumuna bağlı olabileceği gözlemlenmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, ilk püskürtme çözeltisindeki Gadolinyum (Gd) katkısının miktarını arttırdıkça, katkısız CeO_2 filmlerinin bazı fiziksel özelliklerinde önemli değişiklikler tespit edilmiştir.

Yüksek geçirgenlik özellikleri bulunan CeO_2 filmleri incelendiğinde, %30 Gd katkısıyla elde edilen filmlerde geçirgenlikte belirgin bir azalma gözlemlenmiştir. Optik geçirgenlik, malzemenin kristal yapısı ile yakından bağlantılıdır. Dolayısıyla, tüm filmlerin optik geçirgenliğini daha yüksek seviyelere çıkarabilmek adına, bu filmlerin ısıl işlem görmesi önerilmektedir. Bu yaklaşımın, film geçirgenliğini daha da arttırabileceğini öngörmekteyiz. Özellikle, Gd katkılanmış CeO_2 filmlerinin yüksek elektriksel direnç gösterdiğini ve çeşitli ısıl işlemler (ısıl, vakum, hidrojen) ile bu dirençlerin daha da azaltılabileceğini belirtmek mümkündür.

Ultrasonik kimyasal püskürtme (UKP) teknolojisinde, sabit taban yerine dönen taban kullanımının veya püskürtme başlığının tek boyutta ileri-geri hareket ettirilmesinin, daha düzgün ve homojen yüzeylere sahip filmlerin elde edilmesini sağlayabileceği öngörülmektedir. UKP tekniğinde belirtilen parametrelerin bilgisayar kontrollü gerçekleştirilmesi ve birden fazla atomizer kullanımının, daha yüksek kalitede filmler üretme potansiyeli taşıdığına inanıyoruz. Çünkü bu teknikte her parametre, filmlerin fiziksel ve yapısal özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Tekniğin basit ve ekonomik özelliklerinin korunması bu iyileştirmeler planlanırken dikkate alınmalıdır.

Sonuç olarak, tüm elde edilen filmlerin, geniş yasak enerji aralığı özelliklerine sahip olmaları sebebiyle, fotovoltaik güneş pillerinde kullanılabileceklerini belirtmek mümkündür. Geniş yasak enerji aralıklarına sahip olan tüm filmler, ayrıca infrared bölgesinde işleyen çeşitli elektronik cihazların yapımında da kullanılabilirler.

KAYNAKLAR DİZİNİ

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.

Atay, F., 2001, $Cd_{1-x}Ni_xS$ filmlerinin elektriksel, optiksel, yapısal ve yuzeysel özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Osmangazi Universitesi Fen Bilimleri Enstitusu, Eskisehir, 145s.

Avellaneda C. O., Berton M. A.C. ve Bulhoes L. O. S., (2008), "Optical and electrochemical properties of CeO_2 thin film prepared by an alkoxide route", Solar Energy Materials ve Solar Cells 92, 240–244, doi:10.1016/j.solmat.2007.03.035.

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), "$YBa_2Cu_3O_{7-d}$ thin films with enhanced film properties grown on sapphire using Y_2O_3/CeO_2 bi–layer buffer", Thin Solid Films, doi: 10.1016/j.tsf.2009.04.024.

Barreca D., Gasparotto A., Maccato C., Maragno C., Tondello E., Comini E. ve Sberveglieri G., (2007), "Columnar CeO_2 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 CeO_2 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 CeO_2–SiO_2: a new ion storage layer for smart windows", Solar energy materials and solar cells, 80, 443– 449.

KAYNAKLAR DİZİNİ

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.

Develos K., Yamasaki H., Nakagawa Y., Nie J. C., Sohma M. ve Kumagai T., (2007), "Comparative studies of nanostructural and morphological evolution of CeO_2 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), "CeO_2 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.

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.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Fu X. Q., Wang C., Yu H. C., Wang Y. G. ve Wang T. H., (2007), "Fast humidity sensors based on CeO_2 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.

Gritschneder S., Iwasawa Y. ve Reichling M., (2007), "Strong adhesion of water to CeO_2 (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.

Guo Z., Jian F. ve Du F., (2009), "A simple method to controlled synthesis of CeO_2 hollow microspheres", Scripta Materialia, 61, 48–5, doi:10.1016/j.scriptamat.2009.03.005.

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

Hirschauer B., Chiaia G., Gothelid M. ve Karlsson U.O., (1998), "Studies of highly oriented CeO_2 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), "CeO_2 films deposited by DC reactive I magnetron sputtering", J. Phys. D. Appl. Phys. 25, 504–505.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Hook, J.R., Hall, H.E., 1999, Katıhal Fiziği, (Çevirenler: Köksal, F., Altunbaş, M.,Dinçer, M., Başaran, E)., Literatür Yayıncılık, İstanbul, 467.

Inguanta R., Piazza S. ve Sunseri C., (2007), "Template electrosynthesis of CeO_2 nanotubes", Nanotechnology 18, 485605 (6pp), doi:10.1088/0957–4484/18/48/485605.

Janicki V. ve Zorc H., (2002), "Refractive index profiling of CeO_2 thin films using reverse engineering methods", Thin Solid Films 413, 198–202.

Kanakaraju S., Mohan S. ve Sood A.K., (1997), "Optical and structural properties of reactive ion beam sputter deposited CeO_2 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 CeO_2 dielectric thin films on Si(100) substrates using pulsed laser deposition", Microelectronic Engineering 56, 191–194.

Khawaja E. E., Durrani S. M. A. ve Al–Kuhaili M. F., (2003), "Determination of average refractive index of thin CeO_2 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/SnO_2– based semiconductor gas sensors with improved sensitivity to CO", Sensors and Actuators B 80, 267–271.

Kossoy A., Nair J. P., Wachtel E., Lubomirsky I., Fleig J. ve Maier J., (2004), "Room Temperature Phase Transition in CeO_2 Nanocrystalline Films", Journal of Electroceramics, 13, 605–608.

KAYNAKLAR DİZİNİ

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.

Mamazza Jr, R., Morel, D.L. and Ferekides, C.S., 2005, Transparent conducting oxide thin films of Cd_2SnO_4 prepared by Rf magnetron co-sputtering of constituent binary oxides, Thin Solid Films, 484, 26-33.

Masek K., Vaclavu M., Babor P. ve Matolin V., (2009), "Sn–CeO_2 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.

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 CeO_2 additions on the performance of a MnO_2 aqueous rechargeable battery", Electrochimica Acta, Volume 54, 3244–3249, Issue 12, doi:10.1016/j.electacta.2008.12.029 .

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

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.

KAYNAKLAR DİZİNİ

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.

Neamen, D., 2007,Yarıiletken fiziğine giriş, (Çevirenler: Sağlam, M., Ateş, A.), Aktif Yayınevi, Ankara, 1, 147, 164s.

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.2008.06.0 28.

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.

Oura, K., Lifshits, V.G., Saranin, A.A., Zotoz, A.V., Katayama, M., Surface science, Sprinegr, Osaka and Vladivostak, 2003, 19-37, 159-168.

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

Özer, T., 2010, Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile edilen $Cd_{1-x}Sn_xS$ filmlerininbazı fiziksel, yapısal ve yüzeysel özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Eskişehir, 98 s. (Yayınlanmamış).

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.

KAYNAKLAR DİZİNİ

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.

Phoka S., Laokul P., Swatsitang E., Promarak V., Seraphin S., Maensiri S., (2009), "Synthesis, structural and optical properties of CeO_2 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 CeO_2 thin films deposited by e–beam PVD", Thin Solid Films, 447–448, 119–124.

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

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.

Saitzek S., Guinneton F., Sauques L., Aguir K. ve Gavarri J.–R., (2006), "Thermochromic CeO_2–VO_2 bilayers: Role of ceria coating in optical switching properties", OpticalMaterials, vol. 30, 3, pp. 407–415, doi:10.1016/j.optmat.2006.11.067.

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

KAYNAKLAR DİZİNİ

Streetman B.G., 1980. Solid state electronic devices, (Second Edition), Prentice-Hall, Inc., 07632, 461p.

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.

Usanmaz, D., 2005, STM/AFM ile yüzey karakterizasyonu, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 72 s.

Wang S., Wang W., Zuob J. ve Qian Y., (2001), "Study of the Raman spectrum of CeO_2 nanometer thin films", Materials Chemistry and Physics 68, 246–248.

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.

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.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Verma A., Srivastava A.K., Bakhshi A.K., Kishore R. ve Agnihotry S.A., (2005), "Sol–gel processed nanostructured CeO_2–TiO_2 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 CeO_2–TiO_2 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 CeO_2 films for electrochromic windows", Solar Energy Materials ve 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.

Zhang D.–E., Ni X.–M., Zheng H.–G., Zhang X.–J. ve Song J.–M., (2006), "Fabrication of rod–like CeO_2: Characterization, optical and electrochemical properties", Solid State Sciences 8, 1290–1293, doi:10.1016/j.solidstatesciences.2006.08.003.

KAYNAKLAR DİZİNİ

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 CeO_2 nanowires and their application as humidity sensors", Nanotechnology 18, 465504 (5pp) doi:10.1088/0957–4484/18/46/465504.