

**CeO₂-TiO₂ (CeO₂-ZrO₂) İNCE FİLMLERİNİN OLUŞTURULMASI, OPTİK
YAPISAL VE BAZI ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

İTÜ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKÜMAN İNŞAAT MÜHÜRÜ

DOKTORA TEZİ

Y. Müh. Farhad E. GHODSI

F0995D 032

100653

100653

Tezin Enstitüye Sonulduğu Tarih : 2 Şubat 1999

Tezin Savunulduğu Tarih : 26 Mayıs 1999

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Fatma Z. TEPEHAN
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Sevim AKYÜZ (İ.Ü.)

Prof. Dr. Ömer Asım SAÇLI (M.Ü.)

Prof. Dr. Yıldırhan ÖNER (İ.T.Ü.)

Prof. Dr. Hamit YURTSEVEN (İ.T.Ü.)

Tepehan
Akyüz
Asımlı
Y. Öner
H. Yurtseven

MAYIS 1999

ÖNSÖZ

Kaynakların daha verimli kullanılması enerji tasarrufu ile mümkündür. Binalarda ve araçlarda konforu arttırırken bu tasarruf enerji kaybının azaltması, ve güneş enerjisi gibi var olan enerjilerin daha akıllı kullanmasıyla olabilmektedir. Binalarda ve araçlarda güneş enerjisinin kontrolü fotokromik, termokromik ve elektrokromik gibi devre elemanları ile yapılabilir.

Elektrokromik devre elemanlarının akıllı camlarda olduğu gibi bilgi göstergesi, değişken yansıtma aynaları ve değişken yayma yüzeyleri gibi bir çok uygulama alanları vardır. Elektrokromik devre elemanları farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri sahip katmanlardan oluşmaktadır. Bu katmanlardan biri iyon depolayıcı (ion storage veya counter electrode) katmanıdır.

Cerium dioksit-titanium dioksit ince filmleri elektrokromik devre elemanlarında iyon depolayıcı katman olarak kullanılabilir. Bu filmi etraflıca karakterize etmek elektrokromik araştırmalarda son derece önemli yer tutmaktadır. Çalışmada cerium dioksit-titanium dioksit ince filmleri ile beraber cerium dioksit-zirconium dioksit kompozisyonları da etraflıca incelenmiştir.

Tez çalışmamın her aşamasında ilgi ve yardımı esirgemeyen, ve tezimi yönlendiren, öncelikle danışmanım sayın Hocam Doç. Dr. Fatma Tepehan'a, ve verdiği öneriler ve yardımları ile sayın Hocam Prof. Dr. Galip Tepehan'a teşekkürlerimi sunarım, ayrıca her zaman beni destekleyen ve yanımda olan sevgili aileme içten teşekkürü bir borç bilirim.

SEM analizinde yardımcı olan Prof. Dr. Okan Addemir ve Hüseyin Sezer, UV-Visible spektrofotometresi ölçümlere mücade eden Prof. Dr. Gürkan Hazal, FTIR Spektrometresi ile yapılan ölçümlere yardımcı olan Mustafa Özdemir, çevrimli voltammetri ölçümleri için Prof. Dr. Figen Kadirgan ve XPS analizi için Berlin Greifwald Üniversitesi Fizik Bölümü araştırma laboratuvar elemanlarına teşekkür ederim.

OCAK 1999

F. E. GHODSI

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
NOTASYON LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	viii
SUMMARY.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. SOL-GEL YÖNTEMİ İLE FİLM OLUŞUMU	4
2.1 İnce Film Kaplama Metodları	6
2.1.1 Daldırma Kaplama Metodu	6
2.1.2 Döndürme Kaplama Metodu	9
2.2 Ön Yapının Etkileri.....	12
2.3 Diğer Kaplama Yöntemleri.....	13
2.3.1 Ayça Kaplama	13
2.3.2 Elektroforez.....	15
2.3.3 Termoforez.....	16
2.3.4 Settling.....	16
3. İNCE FİLM OPTİĞİ.....	17
3.1 Bazı Temel Kavramlar	17
3.1.1 s Dalganın Yansıması ve Geçirgenliği	20
3.1.2 p Dalganın Yansıması ve Geçirgenliği	21
3.1.3 Yansıma ve Geçirgenlik	23
3.1.4 Normal Gelen Dalga	24
3.2 Homojen ve izotropik Tek Bir Katmanın Optiği	25
3.3 Airy Formülleri	28
3.4 Geçirgenlik, Yansıma ve Absorbans	30

4. OPTİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ	32
4.1 Düzgün ve Homojen İnce Filmlerin Optik Özellikleri	32
4.1.1 Geçirgen Bölge	34
4.1.2 Zayıf ve Orta Absorpsiyon Bölgesi	35
4.1.3 Güçlü Absorpsiyon Bölgesi	36
4.2 Düzgün ve Homojen Olmayan İnce Filmlerin Optik Özellikleri ve Kalınlık Değişiminin Belirlenmesi	37
4.2.1 Geçirgen Bölge	39
4.2.2 Zayıf ve Orta Absorpsiyon Bölgesi	42
4.2.3 Güçlü Absorpsiyon Bölgesi	43
4.4 Film Kalınlığının Belirlenmesi	44
5. ELEKTROKROMİZM	45
5.1 Prototip Aygıtın Dizaynı	45
5.2 Elektrokromik Malzemelerin Karakterizasyonu	47
5.3 Elektrokromik Aygıtların Uygulama Alanları	50
6. DENEYSEL İŞLEM	52
6.1 Örneklerin Ön Hazırlanmaları	53
6.1.1 Cam Taşıyıcıların Hazırlanması	53
6.1.2 Sol'ün Hazırlanması	53
6.2 İnce Filmlerin Hazırlanması	55
6.2.1 Filmlerin Yaşlanma Etkisi	55
6.2.2 pH Etkisi	55
6.2.3 Döndürme Kaplama	55
6.2.4 Daldırma Kaplama	55
6.2.5 Isıl İşlem	56
6.2.6 Kompozisyon Oranları	56
6.2.7 CeO ₂ -TiO ₂ İnce Filmler	56
6.3 DeneySEL Ölçümler	57
6.4 Sonuçlar	57
6.4.1 Ölçümlerden Elde Edilen Sonuçlar	57
6.4.1.1 XPS Ölçümü	57
6.4.1.2 FTIR Spektroskopi Analizi	60

6.5 Yaşlanma Etkisi	61
6.5.1 Optik Geçirgenlik Ölçümleri.....	61
6.5.2 Optik Özellikleri	63
6.5.2.1 Kırma İndisi	63
6.5.2.2 Absorpsiyon ve Söndürme Katsayıları	64
6.5.2.3 Enerji Band Aralığının Belirlenmesi	64
6.5.2.4 Dielektrik Sabitleri	67
6.5.3 Yapısal Özellikleri	69
6.5.3.1 Paketleme Yoğunluğu	69
6.6 pH Etkisi	71
6.6.1 Optik Geçirgenlik Ölçümleri.....	71
6.6.2 Optik Özellikleri	72
6.6.2.1 Kırma İndisi Değişimi	72
6.6.2.2 Absorpsiyon ve Söndürme Katsayıları	72
6.6.2.3 Enerji Band Aralığının Belirlenmesi	74
6.6.2.4 Dielektrik Sabitleri	76
6.6.2.5 Dispersiyon ve Osilatör Enerjilerinin Belirlenmesi	76
6.6.3 Yapısal Özellikleri	81
6.6.3.1 Film Kalınlığı ve Paketleme Yoğunluğu	81
6.7 Döndürme ve Daldırma kaplama	81
6.7.1 Optik Geçirgenlik Ölçümleri.....	81
6.7.2 Optik Özellikleri	84
6.7.2.1 Kırma İndisi Değişimi	84
6.7.2.2 Absorpsiyon ve Söndürme Katsayıları	88
6.7.2.3 Enerji Band Aralığının Belirlenmesi	97
6.7.2.4 Dielektrik Sabitleri	102
6.7.2.5 Dispersiyon ve Osilatör Enerji	104
6.7.3 Yapısal Özellikleri	108
6.7.3.1 Paketleme Yoğunluğu	108
6.7.3.2 Film Kalınlığı.....	112
6.7.3.3 Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) Analizi.....	116
6.8 Isıl İşlem.....	119
6.8.1 Optik Geçirgenlik Ölçümler	119
6.8.2 Optik Özellikleri	119
6.8.2.1 Kırma İndisi Değişimi	119
6.8.2.2 Absorpsiyon ve Söndürme Katsayıları	122
6.8.2.3 Enerji Band Aralığının Belirlenmesi	126
6.8.2.4 Dielektrik Sabitleri	129
6.8.2.5 Dispersiyon ve Osilatör Enerjilerinin Belirlenmesi	131
6.8.3 Yapısal Özellikleri	135
6.8.3.1 Film Kalınlığı ve Paketleme Yoğunluğu	135
6.8.3.2 Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) Analizi	136

6.9 Ce/Ti Mol Oranlarının Etkisi	137
6.9.1 Optik Geçirgenlik Ölçümler.....	137
6.9.2 Optik Özellikleri	140
6.9.2.1 Kırma İndisi Değişimi	140
6.9.2.2 Absorpsiyon ve Söndürme Katsayıları	140
6.9.2.3 Enerji Band Aralığının Belirlenmesi	143
6.9.2.4 Dielektrik Sabitleri	147
6.9.2.5 Dispersiyon ve Osilatör Enerjilerinin Belirlenmesi	148
6.9.3 Yapısal Özellikleri	152
6.9.3.1 Film Kalınlığı ve Paketleme Yoğunluğu	152
6.9.3.2 Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) Analizi	154
6.9.4 Elektrokromik Özellikleri	155
6.10 CeO₂-ZrO₂ İnce Filmleri	163
6.10.1 Optik Geçirgenlik Ölçümleri	163
6.10.2 Yapısal Özellikleri	167
6.10.2.1 Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) Analizi	167
6.10.3 Elektrokromik Özellikleri	167
7. TARTIŞMA	170
KAYNAKLAR	183
ÖZGEÇMİŞ.....	187

NOTASYON LİSTESİ

A	:	absorbans
x	:	absorbans, uzaklık
α	:	absorpsiyon katsayısı
θ	:	açı, ısıtım işlem sıcaklığı
ω	:	açısal hız, döndürme hızı, frekans
ρ_A	:	birim hacim başına uçan çözücü kütlesi
U	:	daldırma hızı
λ	:	dalga boyu
E_g^d	:	direkt enerji band aralığı
E_d	:	dispersiyon enerji
E	:	elektrik alan, enerji
m	:	evaporasyon oranı, düzen sayısı
ϕ	:	faz farkı
n_f	:	filmin kırma indisi
d	:	film kalınlığı
h	:	film kalınlığı
$h\nu$	:	foton enerjisi
T	:	geçirgenlik
ϵ	:	geçirgenlik, dielektrik sabiti
t	:	geçirgenlik katsayısı, zaman, ortam sıcaklığı
n_v	:	gözenğin kırma indisi
c	:	ışık hızı
E_g^{ind}	:	indirekt enerji band aralığı
n	:	kırma indisi
p	:	kısmi basınç, paketleme yoğunluğu
k	:	kütle geçiş katsayısı, söndürme katsayısı, dalga vektörü
e	:	kütle transfer katsayısı
H	:	manyetik alan
E_o	:	osilatör enerji
S	:	pynting vektörü
γ_{LV}	:	sıvı-buhar yüzey gerilimi
η	:	sıvının viskozitesi
n_s	:	taşıyıcının kırma indisi, hacim kırma indisi
R	:	yansıma
r	:	yansıtma katsayısı
t_a	:	yaşlanma zamanı
β	:	yayılma dalga vektörü
g	:	yerçekimi
ρ	:	yoğunluk

CeO₂-TiO₂ (CeO₂-ZrO₂) İNCE FİLMLERİNİN OLUŞTURULMASI, OPTİK, YAPISAL VE BAZI ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Birikimin fiziksel ve kimyasal koşullarını değiştirerek ince filmlerin optik, elektrokimyasal ve yapısal özellikleri sol-gel yöntemi ile kolayca kontrol edilebileceğinden bu metodu cazip kılmaktadır. Optik kaplamalar, elektronik kaplamalar, elektrokromik ve termokromik aygıtlar ve benzer uygulamalar için döndürme, daldırma ve püskürtme gibi bir çok teknik ile sol-gel ince filmleri oluşturulabilir.

CeO₂ - TiO₂ ince filmleri hızlı cevaplama zamanı (response time) ve yüksek geçirgenliğe sahip olduğundan sol-gel ile hazırlanmış saydam elektrokromik aygıtlarda iyon depolayıcı (veya kontor elektrot) olarak kullanılabilir. Çoğu daldırma kaplama metodu kullanarak sol-gel yöntemi ile oluşturulan CeO₂ - TiO₂ ince filmlerin hazırlanması ve karakterizasyonu hakkında birçok değerli araştırmalar vardır. Titanium alkoksidin alkoksil grubu ve katalizör tipini değiştirerek daldırma kaplam ile oluşturulmuş CeO₂ - TiO₂ ince filmlerin hazırlanışı Makishima ve diğ. tarafından araştırılmıştır. Daldırma sayısı ve asetik dayanıklılık ile geçirgenlik, renklenme ve film kalınlığı arasındaki ilişki bu grup tarafından belirlenmiştir. Macedo ve diğ. sol-gel yöntemi ile hazırlanmış CeO₂ - TiO₂ ince filmlerinin optik geçirgenlik spektroskopisi ve elektrokimyasal özellikleri incelemiştir. Lavrencic Stanger ve diğ. daldırma kaplama metodu ile cam üzerine kaplanmış CeO₂ ve CeO₂ - TiO₂ ince filmlerinin elektrokimyasal ve spektrokimyasal ölçümlerini karşılaştırdılar. Bu grup taramalı elektron mikroskopi analizleri ile CeO₂ - TiO₂ ince filmlerin parçacıklı yapıya sahip değil ve homojen yapıya sahip olduğunu gösterdiler. Döndürme kaplama metodu ile değişik kompozisyonu olan CeO₂ - TiO₂ filmlerinin oluşturulması, x-ışını saçılması ve Raman spektroskopisi ile filmlerin karakterizasyonu Keomany ve diğ. tarafından araştırılmıştır. Daha sonra bu filmlerde yapısal değişimin elektrokimyasal iyon ekleme üzerindeki etkisi bu grup tarafından incelenmiştir. Bu grup akıllı cam uygulamalar için CeO₂'in en iyi kompozisyon oranı %25 ile %50 arasında olduğunu göstermişlerdir. Özer ve diğ. döndürme kaplama metodu ile 1600 devir/dak. hızda oluşturulan CeO₂ - TiO₂ filmlerinin optik, yapısal ve elektrokimyasal özelliklerini incelemiştir. Bu çalışmada amaç, sol-gel yöntemi ile değişik fiziksel ve kimyasal koşullarda komposit CeO₂-TiO₂ (CeO₂-ZrO₂) ince filmlerinin oluşturulması, ve bu koşullara (yaşlanma, pH, döndürme ve daldırma kaplama metodları, ısı işlem sıcaklığı ve Ce/Ti mol

oranı) bağılı olarak elde edilen filmlerin optik, elektrokimyasal ve yapısal özelliklerinin incelenmesidir.

CeO₂ - TiO₂ ince filmlerinin değişik özelliklerini incelemek için yedi etapta döndürme ve daldırma kaplama metodları ile filmler oluşturuldu.

İlk etapta, Ce/Ti mol oranı 50/50 olan sol'den döndürme kaplama metodunda 2500, 3000 ve 4000 devir/dak. hızlarda hazırlanan CeO₂-TiO₂ ince filmlerinin optik özelliklerinin yaşlanma ile değişimi incelenmiştir. İkinci etapta, aynı metotta 2500 devir/dak. döndürme hızında pH'ı 1.5, 1.75, 2, 2.5 olan sol'lerden CeO₂-TiO₂ ince filmleri oluşturuldu. Üçüncü etapta, döndürme kaplama metodunda 1500, 2000, 2500, 3000, 3500 ve 4000 devir/dak. hızlarda 4 katman ve 2500 devir/dak. hızda 1, 3, 5, 7 katman örnekler hazırlandı. Dördüncü etapta daldırma kaplama metodunda 26, 53, 79, 107 mm/dak. hızlarda 8 katman, 107 mm/dak. hızda 1, 3, 5, 7 katman olarak örnekler hazırlandı. Beşinci etapta, ısıtma işlem sıcaklığının CeO₂ - TiO₂ ince filmlerinin optik, yapısal ve elektrokimyasal özellikleri üzerindeki etkileri incelendi. Bu etapta, döndürme kaplama metodunda 2500 devir/dak. hızda 4 katman ve daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. hızda 6 katman olarak hazırlanan filmlere 100 ile 500 arasında 5 farklı sıcaklıkta ısıtma işlem uygulandı. Altıncı etapta, Ce/Ti mol oranı 50/50, 45/55, 40/60, 35/65, 30/70, 25/75 olan sol'lerden döndürme kaplama metodunda 2500 devir/dak. hızda, daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. hızda oluşturulan filmlere 100 ile 500 °C arasında 5 farklı sıcaklıkta ısıtma işlem uygulandı. Yedinci etapta, CeO₂ - ZrO₂ ince filmlerin optik, yapısal ve elektrokimyasal özellikleri incelendi. Bu etapta, Ce/Zr mol oranı 50/50 olan sol'den döndürme kaplama metodunda 1500 ile 4000 devir/dak. arasında 6 farklı hızda 4 katman ve 2500 devir/dak. hızda 1, 3, 5, 7 katman, daldırma kaplama metodunda 26, 53, 79, 107 mm/dak. hızlarda 6 katman, 107 mm/dak. hızda 1, 3, 5, 7 katman olarak hazırlanan CeO₂-ZrO₂ ince filmlere 100 ile 500 °C arasında 5 farklı sıcaklıkta ısıtma işlem uygulandı.

CeO₂ - TiO₂ (CeO₂ - ZrO₂) ince filmlerin optik, yapısal ve elektrokimyasal özelliklerini belirlemek için değişik ölçümler yapıldı. Filmlerin yüzey kimyasal kompozisyonunu belirlemek için bir MT 500 x-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS) ile ölçümler yapıldı. Filmlerin elemental bileşenleri belirlemek için Fourier transform infrared (FTIR) spektroskopisi ölçümü alındı. Filmlerin optik sabitleri (kırma indisi, absorpsiyon katsayısı,...) geçirgenlik spektrumlarından çıkartıldı. Optik geçirgenliğe 200-1100 nm dalga boyu arasında normal geliş açıda çalışan bir Pekin Elmer λ-2 spektrofotometre ile bakıldı. İnce filmlerin yüzey morfolojileri hakkında görüntüsel olarak bilgi edinmek için bir Jeol JSM-840 taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanıldı. SEM analizi ile birlikte örneklerin kimyasal bileşenlerinin kantitatif analizi x-ışını ile yapıldı. Örneklerin elektrokromik özelliklerini incelemek için çevrimli voltammetri ölçümleri yapıldı. Çevrimli voltammetride -2.2 ile 0.1 V arasında 50 mV/s hızında bir gerilim uygulandı.

CeO₂-TiO₂ ince filmlerinin kırma indisi, absorpsiyon ve söndürme katsayıları ve kalınlığı sadece geçirgenlik-dalga boyu spektrumlarından Swanepoel tarafından geliştirilen metod kullanılarak belirlendi. Kırma indisi iyi bir yaklaşım ile Sellmeier dağılım fonksiyonuna ve absorpsiyon katsayısı Urbach bağıntısına fit edildi. CeO₂ - TiO₂ ince filmlerin her iki direkt ve indirekt band aralıkları Tauc bağıntısı ile

belirlendi. Osilatör ve dispersiyon enerjileri Wemple ve Di Domenico tarafından önerilen tek-etkin-osilatör modeline göre çıkartıldı. Filmlerin paketleme yoğunluğu Bragg ve Pippared bağıntısı kullanılarak belirlendi. Burada kolumnar indis için hacim indisi ve gözenek indisi için de kısmın sulu hava indisi kullanıldı.

Daha önce söz edildiği gibi CeO_2 - TiO_2 ince filmlerinin yaşlanma etkisini belirlemek için yaklaşık 2.5 ay içerisinde her hafta geçirgenlik ölçümleri yapıldı. Optik sabitler yaşlanma zamanının ilk haftalarında belirgin bir değişiklik gösterirken son haftalara doğru (9-11. hafta) sabit bir duruma gelmektedir. Filmlerin optik sabitleri (kırma indisi, absorpsiyon ve söndürme katsayıları) ve kalınlıkları pH'nın artmasıyla azalmaktadır. Döndürme hızının artmasıyla film kalınlığının azalmasına rağmen filmin kırma indisi, absorpsiyon ve söndürme katsayıları artmaktadır. Bu durumda dispersiyon enerji artarken osilatör enerji değişmemektedir. Döndürme kaplama metodu ile oluşturulan filmlerin optik sabitleri (kırma indisi, absorpsiyon ve söndürme katsayıları) ve kalınlıkları katman sayısının artmasıyla artmaktadır. Daldırma hızının artmasıyla film kalınlığı artmasına rağmen filmin aynı optik sabitleri azalmaktadır. Bu durumda dispersiyon enerji azalırken osilatör enerji yaklaşık sabittir. Daldırma kaplama metodu ile oluşturulan aynı optik sabitleri ve kalınlıkları katman sayısının artmasıyla artmaktadır. Bu durumda dispersiyon enerji artarken osilatör enerji yaklaşık sabittir. Enerji band aralıkları, ortalama değerleri ve ortalama hataların hesaplanmasıyla bu örneklerin (pH 2 ve Ce/Ti mol oranı 50/50 iken) enerji band aralıklarının döndürme hızı, daldırma hızı, her iki metotta katman sayısı ve yöntemden bağımsız olduğunu göstermektedir. 100, 300 ve 500 °C sıcaklıklarda ısıtılma işlemi uygulanan örneklerin döndürme kaplama metodunda Ce/Ti mol oranı 30/70, daldırma metodunda ise bu oran 35/75 olduğu zaman ancak Swanepoel metodu ile filmlerin optik özelliklerini belirlemek uygun olur. Her iki döndürme ve daldırma kaplama metodlarında kırma indisi, absorpsiyon ve söndürme katsayıları ısıtılma sıcaklığının artmasıyla artarken film kalınlığı, enerji band aralıkları ve osilatör enerji azalırken dispersiyon enerji artmaktadır. Her iki kaplama metodunda filmin bütün optik özellikleri ve kalınlığı CeO_2 mol oranının artmasıyla azalmaktadır. Bütün bu aşamalarda filmin paketleme yoğunluğu filmin kırma indisi ile aynı doğrultuda değişmektedir.

Taramalı elektron mikroyrafları (SEM) gözeneklerin döndürme hızı, katman sayısı ve ısıtılma sıcaklığının artmasıyla azalmaktadır. Bununla beraber SEM analizi CeO_2 - TiO_2 ince filmlerinin küçük cerium oksit kristalitleri içeren amorf titanium oksit matrislerden oluştuğunu ve cerium oksit kristalitlerin boyutu CeO_2 mol oranının artmasıyla arttığını göstermektedir. Diğer kompozisyonel analiz kantitatif x-ışını ile yapıldı. Sonuçların bütün kompozisyonlar için sol hazırlarken öngörülen CeO_2 ve TiO_2 yoğunluklarının filmlerde homojen bir şekilde oluştuğunu göstermektedir.

Çevrimli voltammetri ölçümleri elektrokromik uygulamaları için CeO_2 mol oranının %45 ile %50 arasında olduğu durumda en iyi oran olduğunu göstermektedir. CeO_2 mol oranı %50 iken 100 °C'da ısıtılma işlemi uygulanan örnekte anodik yük yoğunluğu 11.21 mC/cm² iken 500 °C'daki örnekte 10.05 mC/cm² dir. Deneysel hata sınırları içinde anodik ve katodik yüzey yük yoğunluklarının oranları yaklaşık bir olup, iyon ekleme (insertion) ve iyon çekme (disinsertion) prosesleri tersinir olduğu görülmektedir.

CeO₂ - ZrO₂ ince filmlerin optik, yapısal ve elektrokimyasal ölçümleri bu filmlerin yüksek geçirgenliği sahip olduğu halde elektrokromik uygulamalarda CeO₂ - TiO₂ ince filmlere bir alternatif olmadığını göstermektedir. SEM fotoğraflarda görüldüğü gibi CeO₂ - ZrO₂ ince filmlerinin adacıklı bir yapıya sahip olduğundan ve Li⁺ iyonunun ancak düşük miktarda eklenebilmesinden kaynaklanmaktadır (anodik yüzey yük yoğunluğu yaklaşık 2 ile 3 mC/cm² civarındadır).



PREPARATION AND INVESTIGATION OF OPTICAL, STRUCTURAL, AND SOME ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) THIN FILMS

SUMMARY

Sol-gel process is an attractive method for preparation thin films due to its ease to control of optical, electrochemical, and structural properties of thin films with changing the physical condition of deposition . Sol-gel derived thin films can be deposited by several techniques such as spinning, dipping, and spraying for various application such as optical coatings, electronic coatings, electrochromic devices, thrmochromic devices, protective coatings, etc.

Sol-gel derived mixed $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ thin films is a good candidate as a transparent ion storage layers (or counter electrode) for transmissive electrochromic devices due to their fast response time and high transparency. There are numerous excellent investigations on the preparation and characterization of mixed $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ thin films deposited by sol-gel process using dip coating method mostly. The preparation of dip-coated $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ thin films were investigated by Makishima et al. with changing alkoxy group of titanium alkoxide type and the kind of catalyst. They determined the dependence of the number of dipping, and acidic durability on transmittance, chromaticity, and thickness of the films. Macedo et al. studied electrochemical properties and optical transmission spectroscopy of $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ thin films prepared by sol-gel process. Lavrencic Stangar et al. compared electrochemical properties and spectroelectrochemical measurements of CeO_2 and $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ coatings on glass by dip coating technique. They showed that $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ thin films had not have a particulate nature and have homogeneous structure by Scanning Electron Microscopy analysis. The preparation of spin-coated $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ films with different composition and characterization of the films by x-ray scattering and Raman spectroscopy has been investigated by Keomany et al. Latter, the influence of the structure on the electrochemical insertion in such films was examined by them. They showed that the best range of compositions should be from 25% to 50% CeO_2 for smart windows applications. Özer et al. studied optical and electrochemical properties of sol-gel derived spin-coated $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ films formed at 1600 rpm spinning rate .

In the present work the optical, electrochemical, and structural properties of sol-gel derived mixed $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) thin films were studied with changing physical and chemical conditions of preparation.

The films have been deposited by spin and dip coating processes for investigation of various properties of $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) thin films in seven steps.

In the first step, the samples were prepared by spin coating method with 2500, 3000, and 4000 rpm spin speed in 3 layers for studying the aging effect on the optical properties of the $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ thin films. The catalyst effects of the sol on the optical properties of $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ films were examined by changing the pH of the sol in the second step. In this step, the samples prepared by spin coating method with a spin speed of 2500 rpm in 3 layers with 1.5, 1.75, 2, and 2.5 pH. In the third step, the $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ films deposited using spin coating method with 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, and 4000 rpm spin speed in 4 layers and with a spin speed of 2500 rpm in 1, 3, 4, 5, and 7 layers for studying the optical and structural properties. The $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ thin films were deposited using dip coating method with 26, 53, 79, and 107 mm/min pulling rates in 8 layers and with a pulling rate of 107 mm/min in 1, 3, 5, 7, and 8 layers to examine the optical and structural properties of the films in the fourth step (in the first four steps the Ce/Ti mole rate was 50/50). In the fifth step, the heat treatment effect on the optical, structural properties of the $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ thin films were studied. In this step, the samples prepared by spin coating method with a spin speed of 2500 rpm in 4 layers and dip coating method with a pulling rate of 107 mm/min in 6 layers and heat treated at 100, 300, and 500 °C temperatures. The mole rate effect of Ce/Ti on the optical, structural, and electrochemical properties of $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ thin films were examined in the sixth step. In this step the $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ thin films prepared using spin coating method with 2500 rpm spin speed in four layers and dip coating method with 107 mm/min pulling rate in 6 layers with 50/50, 45/55, 40/60, 35/65, 30/70, and 25/75 of Ce/Ti mole rates and heat treated at 100, 300, and 500 °C temperatures. In the seventh step the optical, structural and electrochemical properties of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ thin films were studied. The samples prepared using spin coating method with the spin speed ranging from 1500 to 4000 rpm in 4 layers and with a spin speed of 2500 rpm in 1, 3, 4, 5, 7 layers and using dip coating method with the pulling rate ranging from 26 to 107 mm/min in 6 layers and with a pulling rate of 107 mm/min in 1, 3, 5, and 7 layers. The samples were heat treated ranging from 100 to 500 °C temperatures (The mole rate of Ce/Zr was 50/50).

The measurements were performed in different way to examine the optical, structural, and electrochemical properties of $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) thin films. The electronic structure of the films were examined by a Fisons MT 500 x-ray photoelectron spectrometer (XPS) with $\text{Mg}\alpha$ excitation. The elemental compositions of the films were measured using a Jasco-5300 Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. The optical constants (refractive index, absorption coefficient, ...) of the films were evaluated from transmittance spectra. The optical transmittance of the films were carried out using perkin Elmer λ -2 spectrophotometer in the spectral range of 200-1100 nm at normal incidence. The surface morphology of the thin films was performed by scanning electron

microscopy (SEM) using a Jeol JSM-840 scanning electron microscope. In addition the chemical compositions of the samples were determined using x-ray quantitative analysis. The electrochemical properties of the samples performed by cyclic voltammetric experiments. The films deposited on the ITO coated glass. A potential scan rate of 50 mV/s was used for cycling voltammetry. The anodic and cathodic limit of the potential were between -2.2 V and 0.1 V.

The refractive index, absorption and extinction coefficients, and thickness of the $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ thin films were evaluated from transmittance-wavelength spectra alone using a method developed by Swanepoel. The refractive index were fitted to the Sellmeier dispersion function with a good approximation, and the absorption coefficient fitted to the Urbach relation. Both direct and indirect optical band gaps of $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ thin films were determined by using Tauc law. The oscillator energy and dispersion energy were evaluated according to the single-effective-oscillatory model proposed by Wemple and Di Domenico. The packing density of the films determined using the Bragg and Pippard relationship. The bulk material index for the columnar index and the air index for the void index were used.

As previously mentioned the aging effect of the $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ thin films were studied by carrying out transmittance measurements weekly for about 2.5 month. It was found that the optical constants varied for the first weeks of aging but fixed in the end by evaluating the optical constants. Optical constants (refractive index, absorption and extinction coefficients) and the thickness of the film decrease with increasing the pH of the sol. The refractive index, absorption and extinction coefficients of the film increase with increasing spin speed while the thickness decreases. The dispersion energy increases with increasing spin speed while the oscillator energy dose not change. The optical constants (refractive index, absorption and extinction coefficients) and thickness of the spin-coated film increase with increasing the number of layers. The refractive index, absorption and extinction coefficients of the film decrease with increasing pulling rate while the thickness of the film increases. The dispersion energy decreases with increasing pulling rate while the oscillator energy is approximately constant. The optical constants (refractive index, absorption and extinction coefficients) and thickness of the dip-coated film increase with increasing the number of layers. The dispersion energy increases with increasing the number of layer while the oscillator energy is approximately constant. The result showed that the energy band gap were independent of the spin speed, the pulling rate, the number of deposited layer, and the deposition method of the films by calculating the energy band gap for these samples (with same pH of 2, and with Ce/Ti mole rate of 50/50), the mean value, and mean error of the these band gaps. The samples were heat treated at 100, 300, and 500 °C temperatures. The results were suitable for optical calculation by using Swanepoel method when the samples were heat treated with 30/70 mole rate of Ce/Ti in spin coating method and 35/65 mole rate of Ce/Ti in dip coating method. Both in spin and dip coating methods refractive index, absorption and extinction coefficients increase with increasing heat treatment temperature while the film thickness and energy band gap decrease. Dispersion energy increases with increasing heat treatment temperature while oscillator energy decreases. All the optical constants and thickness of the film decrease with increasing the mole rate of

CeO₂ in both spin and dip coating methods. Scanning Electron Micrographs (SEM) show that the porosity increases with decreasing spin speed but decreases with increasing the coating layer and heat treatment temperature.

In addition the SEM analyses show that the CeO₂-TiO₂ thin film is constituted in amorphous matrix of titanium oxide including small crystallites of cerium oxide and the cerium oxide crystallite size increases with increasing CeO₂ mole rate of the composition. Another compositional analysis was performed by x-ray quantitative analysis, and the results show that the foreseen concentration of CeO₂ and TiO₂ of the sol have been formed in film homogeneously for all compositions.

The cyclic voltammetric experiments showed that the best range of compositions for electrochromic application should be between 45% and 50%. It was found that for 50% of CeO₂ the anodic charge density have a value of 11.21 mC/cm² for 100 °C, and 10.05 mC/cm² for 500 °C heat treatment temperatures. Within the experimental error, the anodic and cathodic surface charge densities have a ratio about unity, thus it can be considered that the insertion and disinsertion reactions to be reversible.

The optical, structural, and electrochemical measurements of CeO₂-ZrO₂ thin films showed that despite of high transparency, these type of films can not be an alternative material for CeO₂-TiO₂ thin films for electrochromic applications due to their cracking structure as shown in SEM analysis and low insertion of Li⁺ comparing to CeO₂-TiO₂ thin films due to their inhomogeneous structure.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

İnce filmin fiziksel ve kimyasal oluşturma koşulları özellikle sol-gel yönteminde kolayca değiştirilerek filmin optik ve yapısal özellikleri kontrol edilebilir [1-3]. Hazırlanan sol'den değişik teknikler ile oluşturulan filmler optik [4-5], elektronik kaplama [6] olarak, elektrokromik [7-9] ve termokromik devre elemanları [10] ile koruyucu kaplamalar [11] ve benzer aygıtlar gibi uygulamalarda kullanılabilir.

Sol-gel yöntemi ile hazırlanan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmleri hızlı tepki zamanı ve yüksek optik geçirgenliğe sahip olduğundan saydam elektrokromik aygıtlar için iyon depolayıcı (ion storage) katman olarak çok elverişlidir [12]. Son yıllarda çoğu daldırma kaplama metodu kullanılarak sol-gel yöntemi ile oluşturulan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmlerinin hazırlanması ve karakterize edilmesi üzerine bir çok araştırma yapılmıştır. Makishima ve diğ. [13,14] titanium alkoksidin alkoksil grubunun ve katalizörün türünü değiştirerek daldırma kaplama metodu ile $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filminin hazırlanmasını incelediler, katman sayısı ve asidik dayanıklılığa bağlı geçirgenliği, renklenmesi ve film kalınlığını belirlediler. Sol-gel yöntemi kullanarak daldırma kaplama metodu ile oluşturulan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ filmlerinin geçirgenlik spektroskopisi ve elektrokimyasal özellikleri Macedo ve diğ. [15] tarafından araştırıldı. CeO_2 ve $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ kaplamaların elektrokimyasal özellikleri ve spektrokimyasal ölçümlerinin karşılaştırması Lavrencic Stangar ve diğ. [16] tarafından çalışıldı. Bu çalışmada SEM analizi ile $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ filmlerinin parçacık doğasına sahip olmayıp homojen yapıya sahip olduğu gösterildi. Keomany ve diğ. [17] değişik kompozisyon oranlarında $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ filmleri hazırlayarak x-ışınları saçılması ve Raman spektroskopisi ile filmleri karakterize ettiler. Daha sonra renklenme sırasında söz konusu filmlere iyon girmesinin filmlerin yapıları üzerindeki etkisini incelediler [18]. Sol-gel döndürme kaplama yöntemi kullanılarak 1600 devir/dak. döndürme hızında oluşturulan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmlerinin optik ve elektrokimyasal özellikleri Özer ve diğ. [19] tarafından araştırıldı.

Bu çalışmada sol-gel yöntemi ile döndürme ve daldırma kaplama metodları olmak üzere iki farklı metod kullanılarak oluşturulan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) ince filmlerinin optik, elektrokimyasal ve yapısal özellikleri araştırıldı. Çalışmada yaşlanma (aging), pH, döndürme ve daldırma hızları, katman sayısı, ısıtma işlem sıcaklığı ve Ce/Ti mol oranlarının değişiminin bu filmlerin optik, elektrokimyasal ve yapısal özellikleri üzerindeki etkileri incelendi.

Filmlerin optik özellikleri dalga boyuna karşı geçirgenlik eğrilerinden çıkarıldı. Geçirgenlik-dalga boyu eğrilerinden absorplamayı bir taşıyıcı üzerine kaplanmış zayıf absorplayıcı bir filmin optik özellikleri belirlemek için bir çok metod geliştirilmiştir. Manifacier ve diğ. [20], Chambouleyron ve diğ. [21], Swanepoel [22-24] ve Nowak'ın [25] çalışmaları bu tip filmler de optik katsayıların hesaplaması için geliştirilen bazı yöntemlerdir.

Tezin 2. bölümünde sol-gel yöntemi ile çalışmada kullanılan döndürme ve daldırma kaplama metodları etrafında bir şekilde sol-gel yönteminde kullanılan diğer metodlar da kısaca anlatıldı. Bölüm 3'de bir elektromanyetik dalganın farklı indisli iki ortamın arayüzeyinden geçme ve yansıması incelenip bağıntılar çıkarıldı. Çalışmamızda optik özellikleri hesaplamak için kullandığımız Swanepoel [22, 23] yöntemi ayrıntılı olarak Bölüm 4'de açıklandı. 5. bölümde kısaca elektrokromik devre elemanı tanıtıldı ve elektrokromik malzemelerin karakterizasyon metodları ve uygulama alanları gösterildi.

Bölüm 6'da deney kısmına geçilerek önce $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) sol'lerinin hazırlanması ve akış diyagramı verildi, ölçüm yapılan aletlerin tanıtılmasını izleyen kısımdan sonra, hazırlanan filmlerin XPS analizi ve FTIR spektrumu verildi. Sonra filmlerin yaşlanma etkisi incelendi. Sol'un pH'nın değişmesinin filmin optik özellikleri üzerindeki etkileri bir sonraki kısımda gösterildi. Sonra döndürme ve daldırma kaplama metodlarıyla hazırlanan filmlerinin hız ve katman sayısının değişmesiyle oluşan optik ve yapısal özelliklerinin değişimi verildi. Daha sonra 100 ile 500 °C aralığında yapılan ısıtma işleminin filmlerin optik ve yapısal özellikleri üzerindeki etkileri ayrıntılı bir biçimde gösterildi. Ce/Ti mol oranının değişmesiyle

filmlerin optik, elektrokimyasal ve yapısal özellikleri üzerindeki etkileri gösterildi. Bu filmlerin SEM fotoğrafları ve kantitatif x-ray analizleri verildi.

Bu çalışmada bütün $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmlerin kırma indisi, absorpsiyon ve söndürme katsayıları, direkt ve indirekt enerji band aralıkları, reel ve imajiner dielektrik sabitleri, dispersiyon ve osilatör enerjileri, paketleme yoğunluğu, film kalınlığı grafikleri karşılaştırmalı olarak verildi. Bölümün son kısmında $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ filmlerin geçirgenlik eğrileri, SEM fotoğrafları, kantitatif x-ray analizi ve elektrokromik özellikleri verildi.

Bölüm 7'de ise deneysel kısmından elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak tablolar halinde verilerek bu değişimlerin nedenleri tartışıldı.

Tez kaynaklarla bitmektedir.



BÖLÜM 2. SOL-GEL YÖNTEMİ İLE FİLM OLUŞUMU

Teknolojik olarak sol-gel yönteminin en önemli yanı, gelleşmeden önce akışkan solun veya çözeltinin daldırma (dipping), döndürme (spinning) ve püskürtme (spraying) metodları ile film hazırlamasında ideal bir yöntem olmasıdır. Elektroforez (electrophoresis), termoforez (thermophoresis), ayça (meniscus) ve yerleşme (settling) gibi kaplama metodları üzerinde de bazı araştırmalar yapılmıştır. Sol-gel yöntemi ile film hazırlaması geleneksel ince film oluşturma yöntemleri olan kimyasal buhar birikimi (CVD), fiziksel buhar birikimi (PVD) veya tozutma (sputtering) ile karşılaştırıldığında hem daha kolay hem daha az ekipman gerektirmesi nedeniyle daha ucuz olmasıdır. Ancak, sol-gel yönteminin en önemli avantajı oluşturulan filmin gözenek hacmi, gözenek büyüklüğü ve yüzey alanı gibi mikroskobik özelliklerinin tamamen kontrol edilebilmesidir. Daldırma veya döndürme metodları ile oluşturulan filmin mikroyapısı, boyutu filmi oluşturan çözeltinin film oluşum sırasındaki buharlaşma ve yoğunlaşma miktarlarına bağlıdır. Bu faktörlerin kontrolü filmin gözeneklerinin biçimlenmesine imkan vermektedir. Araştırmalar gözenek hacminin %0 ile %65, gözenek boyutunun 0.4 nm ile 5.0 nm ve yüzey alanının 1 ile 250 m² / gr arasında değişebileceğini göstermektedir.

Sol-gel yönteminin bazı avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- 1) Bu yöntem ile hazırlanan filmlerin homojen olması.
- 2) Bu yöntem ile hazırlanan filmlerin saf olması.
- 3) Daha düşük ısı gerektiği için aşağıda belirten avantajlara sebep olmaktadır:
 - a. Enerji tasarrufu.
 - b. Buharlaşma kaybının minimum seviyeye indirilmesi.
 - c. Hava kirliliğinin minimum seviyeye indirilmesi.
 - d. Hazırlanan ortam ile etkileşimde bulunmaması.
 - e. Faz ayırımını ortadan kaldırması.
 - f. Kristalizasyonu ortadan kaldırması.

4) Yeni kristal olmayan katılardan yeni kristal fazların elde edilmesi.

Bu yöntemin dezavantajları:

- 1) Hammaddelerin maliyetinin yüksek olması.
- 2) İşlem sırasında filmlerde makaslamanın (shrinkage) oluşumu.
- 3) Küçük gözeneklerin kalması.
- 4) Hydroxyl'in kalması.
- 5) Karbon çökeltisinin kalması.
- 6) Sağlığa zararlı organik bileşenlerin kullanılması.
- 7) Uzun işlem zamanının gerektiği.

Diğer geleneksel kaplama yöntemleri ile kaplanamayan boru, tüp ve çubuk gibi eksen simetrisine sahip olan veya düzlem taşıyıcıların her iki tarafının uniform şekilde kaplanması bu metod ile mümkündür. Ayrıca çok az hammadde kullanılarak büyük yüzeyler kaplanabilir. Sol-gel metodu ile ince film ve kaplamaların değişik uygulamaları aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

1) Optik kaplamalar:

- a. Renkli
- b. Yansıtımcı
- c. Optoelektronik
- d. Optik hafıza

2) Elektronik Kaplamalar:

- a. Foto anodlar
- b. Yüksek sıcaklık süperiletkenler
- c. İletken filmler
- d. Ferroelektrik, elektro-optik filmler
- e. Dielektrik filmler

3) Koruyucu kaplamalar

- a. Korrozyona karşı direnç arttıran filmler
- b. Mekanik gerilimlere karşı direnç arttıran filmler
- c. pasif filmler

4) Diğer amaçlar için kullanılan kaplamalar

- a. Gözenekli filmler
- b. Çeşitli türden filmler

Bu bölümde , önce film hazırlaması için çalışmamızda kullanılan iki metoddan (daldırma ve döndürme) daha sonra sol-gel yönteminde kullanılan diğer metodlardan kısaca bahsedeceğiz.

2.1 İnce Film Kaplama Metodları

2.1.1 Daldırma Kaplama (Dip Coating) Metodu

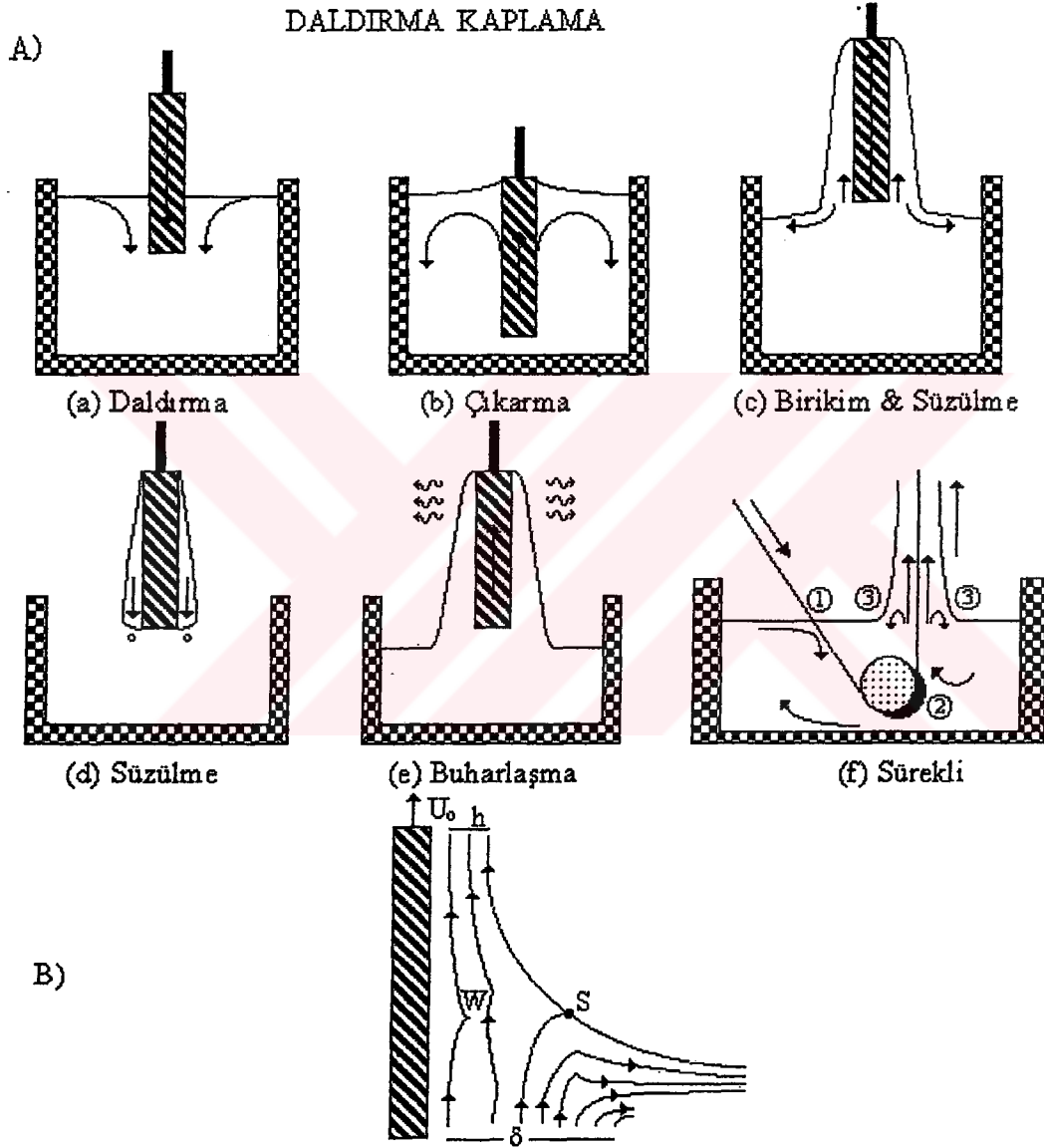
Daldırma kaplama metodunda taşıyıcı belirli bir hızda bir kap içindeki sole daldırılır ve çıkartılır. Bu metod beş aşamaya bölünebilir [26] : (1) Daldırma (immersion),(2) Çıkarma (start-up), (3) Birikim (deposition), (4) Süzülme (drainage), (5) Buharlaşma (evaporation) (Şekil 2.1). Alkol gibi uçucu çözücüler kullanıldığından buharlaşma normal olarak çıkarma, birikim ve süzülme aşamalarında da olur. Şekil 2.1,fde görülen sürekli kaplama metodu daha basit bir yöntemdir. Çünkü sürekli kaplamada daldırma aşamasını diğerlerinden ayırıp başlangıç aşamasını elimine eder ve süzülen kısmı filmi kaplar.

Hareketli taşıyıcı havuzdan dışarıya doğru çıkarken sıvının bir kısmını da kendisiyle beraber dışarı çıkarır ve sınır tabakayı ikiye ayırır. Taşıyıcı ile yukarı yükselen sıvının iç tabakası taşıyıcının üstünde kalırken dış tabakası havuza geri dökülür (Şekil 2.1,B'de görüldüğü gibi). Kaplanmış filmin kalınlığını aşağı yukarı hareket eden sıvı tabakalarını ayıran sınır çizgisinin bulunduğu yer belirler. Bu sınır çizgisinin bulunduğu yerin ve dolayısıyla kaplanan filmin üzerinde altı kuvvet rol oynar:

- 1.) Sıvının viskozitesi nedeni ile hareketli taşıyıcının yukarı doğru çekme kuvveti.
- 2.) Yerçekimi kuvveti.
- 3.) Konkav sıvı sütununun yüzey gerilimi bileşke kuvveti.
- 4.) Birikim bölgesinde yüzeye gelen sıvının sınır tabakasının eylemsizlik kuvveti.
- 5.) Yüzey geriliminin gradyanı.
- 6.) Ayırma veya birleşme basıncı (özelikle 1 μm 'den küçük kalınlıktaki filmler için önemlidir).

Sıvının viskozitesi (η) ve taşıyıcının hızı (U) sıvı sütununun konkavlığını azaltacak kadar yüksek olursa biriken film kalınlığı (h) viskoz sürüklenme ($\propto \eta U / h$) ve yerçekimi ($\rho g h$) kuvvetlerini dengeleyecektir[27]. Filmin kalınlığı

$$h = c_1 \left(\frac{\eta U}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (2.1)$$



Şekil 2.1 (A). Daldırma prosesin aşamaları: (a-e) banyo (f) sürekli kaplama. B) sürekli prosesin 3'üncü bölgesindeki alan sıvıdan detaylar. U_0 geriçekilme hızı, S durgunluk noktası, δ tabaka sınırı ve h akışkan filmin kalınlığıdır.

bağıntısı ile verilir. Burada c_1 orantı katsayısı olup Newtonian sıvılar için 0.8'e eşittir. Taşıyıcı hızı ve sıvı viskozitesi yeterince yüksek olmadığı durumda (sol-gel uygulamalarında çoğu kez olduğu gibi) Landau ve Levich [28.] tarafından çıkartılan bağıntı geçerli olur. Bu bağıntıda söz konusu dengelenme viskoz sürüklenme ile sıvı-buhar yüzey gerilimi (γ_{LV}) oranı da denkleme katılarak sağlanır:

$$h = 0.94 \left(\frac{\eta U}{\gamma_{LV}} \right)^{1/6} \left(\frac{\eta U}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (2.2)$$

Bağıntıyı tekrar düzenlenlersek,

$$h = 0.94 \frac{(\eta U)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (2.3)$$

şeklini alır. Burada h filmin kalınlığı, γ sıvı-buhar yüzey gerilimi, U daldırma hızı, ρ filmin yoğunluğudur. Bağıntıdan görüldüğü gibi daldırma hızı arttıkça filmin kalınlığı da artar.

Diğer kaplama metodlarına göre daldırma kaplama metodunun bazı avantajları aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- 1) Her şekilde ve boyuttaki numüne bu metod ile kaplanabilir.
- 2) Kolay bir metod olduğundan maliyeti daha ucuz olabilir.
- 3) Katkı miktarını minimum düzeyde tutmak bu yöntem ile kolaydır.
- 4) Çözücü veya çözeltinin özelliklerine çok duyarlı değildir.
- 5) Çevresinin kontrolü gerekir ise uygulaması kolaydır.

Bu metodun dezavantajları aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- 1) Özellikle büyük taşıyıcılar için büyük miktar çözelti gerekir. Çözelti pahalı ise veya çözelti sabit değil ise bu yöntem elverişli değildir.
- 2) Çapraz katkısından dolayı çok katmanlı sistemler için çok iyi bir metod değildir.
- 3) Taşıyıcının her iki tarafı kaplandığından sadece bir tarafının kaplanması istenirse maskelemek gerekir.

Sol-gel film oluşumunda kaplamanın katılaştırılması buharlaştırma ile meydana gelir. Buharlaşma aralığındaki en önemli etken, film yüzeyinden uzaklaşan buharın diffüzyon aralığıdır. Bu ince bir tabaka ($l \approx 1\text{mm}$) içindeki gazın hareketine bağlıdır, çünkü oluşan konveksiyon, diffüzyonu çok fazla değiştirir. Evaporasyon oranı (m), k ampirik kütle geçiş katsayısı olmak üzere

$$m = k(p_e - p_i) \quad (2.4)$$

bağıntısı ile verilmiş olup, p_e yüzey ile eşdeğer lokal bir örnekteki p_i ise yüzeyden l uzaklıktaki kısmı basıncı vermektedir [29]. İlk yaklaşımda buharlaştırma aralığı sıvı derinliğinden bağımsızdır. Daldırma kaplamada, taşıyıcının hareketi buharlaşma aralığını kuvvetle etkiler, banyo üzerindeki akımlar kontrol edilemez ancak, pratikte ve geniş bir aralıkta k ve $p_e - p_i$ 'nin etkili olması beklenebilir.

Her ne kadar sıvı olan banyonun kompozisyonu buharlaşmadan çok etkilenmemiş olsa da, çok ince filmlerin konsantrasyonunda önemli bir artış görülebilir. Düşük taşıyıcı hızlarında film incelik ve birikim ile kuruma adımları daha fazla üstüste gelir. Sol-gel film oluşumu sırasında birikim sürekli olduğundan drenaj ve birikim aşamalarında kısmı buharlaştırma ve birikim aralıkları daha büyük çapraz bağların oluşumuna neden olur. Tabii ki buharlaşma aralığı, çevre koşulları ile kontrol edilir. Birikim aralığı kaplama banyosunun pH'sı ile kontrol edilir. Birikim ve drenaj aşamalarının üstüste çakışması Hurd ve Brinker [30, 31] tarafından "elipsometrik imaj" metodu kullanılarak açıklandı. Bu yöntem kararlı durumdaki kalınlık ve kırılma indisi profilinin hesaplanmasını sağlar.

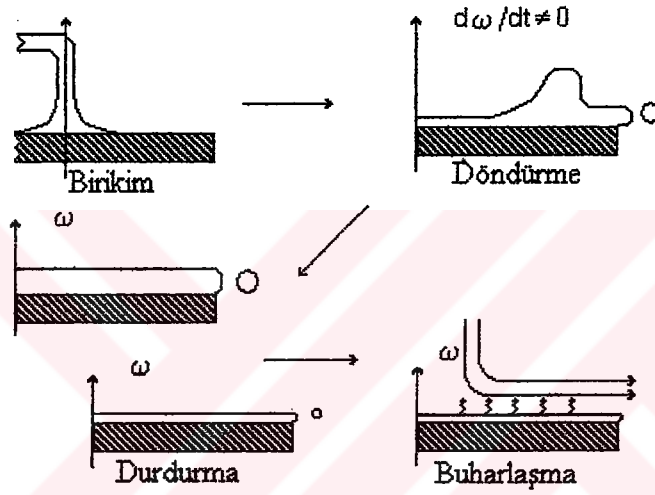
2. 1.2 Döndürme Kaplama (Spin Coating)

Bu yöntemde taşıyıcılar döndürülürken üzerine damlatılan sol'ün merkezci kuvvetin etkisi ile taşıyıcı üzerine yayılması esasına dayanır. Şekil 2.2 döndürme kaplama aşamalarını göstermektedir. Bu metod dört aşamaya ayrılır [32]:

- 1.) Birikim (Deposition)
- 2.) Döndürme (Spin-up)
- 3.) Durdurma (Spin-off)
- 4.) Buharlaşma (Evaporation)

Bu metotta da buharlaşma evresi tüm aşamalarda bir miktar gerçekleşebilir. Birikim aşamasında sıvının fazlası yüzey üzerinden yayılır. Döndürmede ise merkezciil kuvvetinin etkisindeki sıvı merkezden dışa doğru radyal olarak akar. Durdurma aşamasında fazla sıvı yüzeyin kenarlarından damlalar halinde yüzeyi terkeder. Film inceldikçe durdurma aşamasında yüzeyden dökülen sıvının miktarı azalır, çünkü film inceldikçe uçucu olmayan bileşenlerin konsantrasyonu artar bu da viskozitenin artmasını sebep olup akışa karşı direnç artmaktadır. Son aşama olan buharlaşma incelme mekanizması gibi düşünülebilir.

DÖNDÜRME KAPLAMA PROSESİN AŞAMALARI



Şekil 2.5. Daldırma kaplama prosesinin aşamaları.

Döndürme kaplama metodunun avantajı, durdurma aşamasında sıvı filmin kalınlığının düzgün olması ve sonuna kadar bu eğilimde kalmasıdır [33]. Bu dışa doğru olan merkezciil kuvvet ile, içe doğru olan ve viskozitenin neden olduğu sürtünme kuvvetinin birbirlerini dengelemesinden olmaktadır [29]. Durdurma aşamasında ilk başta oluşan düzgün filmin kalınlığı ($h(t)$), h_0 ilk kalınlık, t zaman, ω açısal hız ve η viskozite olmak üzere

$$h(t) = \frac{h_0}{\left(1 + \frac{4\rho\omega^2 h_0^2 t}{3\eta}\right)^{1/2}} \quad (2.5)$$

ile verilir. Bağıntıda ω ve ρ sabit kabul edilir. Başlangıçta düzgün kalınlıkta olmayan filmler bile bir süre sonra Denklem 2.5'e uyacak şekilde uniformluğa yönelirler. Son derece uniform olan kütle transfer katsayısı (k) nedeniyle dönme işlemi taşıyıcı üzerindeki buharda belirli bir konveksiyon kuvveti oluşur. Böylece döndürme kaplama metodundaki buharlaşma aralığı düzgün olur. Dönen film buharlaşma ile inceler ve viskozlaşır, böylece kendi akışını durdurarak son kalınlığa erişir. Meyerhofer [34] tarafından ayrı olarak incelenen durdurma ve buharlaşma aşamalarında elde edilen son kalınlık

$$h_{final} = \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_A}\right) \left(\frac{3\eta e}{2\rho_A \omega^2}\right)^{1/3} \quad (2.6)$$

ve bu kalınlığa erişmek için geçen zaman

$$t_{final} = t_{spin-off} + h_{spin-off} \frac{\rho_A}{e\rho_A} \quad (2.7)$$

bağıntıları ile verilmiştir. Bağıntılarda ρ_A birim hacim başına uçan çözücü kütlesi, ρ_A başlangıç değeri, e ise kütle transfer katsayısı m' 'ye bağlı olan buharlaşma aralığıdır. (2.5)-(2.7) denklemleri Newtonian sıvılar için geçerlidir.

Döndürme kaplama metodunun diğer kaplama metodlarına göre bazı avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- 1) Büyük taşıyıcılar için bile sadece az bir miktar kaplama sıvısı gerekir. Sıvı fazlası normal olarak tekrar kullanılamaz.
- 2) Çok hızlı bir metoddur.
- 3) Çok-katmanlı uygulamaları için iyi bir yöntemdir. Uygulamalar arasında taşıyıcı kaplayıcı üzerinde bırakılabilir.
- 4) Ticari ekipmanların bütün türleri mevcuttur.

Bu metodun dezavantajları:

- 1) Sadece dairesel taşıyıcılar için iyi metoddur.
- 2) Düzensiz şekillerin köşe ve kenarlarında hava ve sıvının akması çok iyi bir şekilde sağlanmalıdır.

- 3) Temiz tutulması zordur.
- 4) Sadece Newtonian sıvılar için iyidir.
- 5) Büyük taşıyıcıların ($> 8''$) uniform kaplaması zordur.

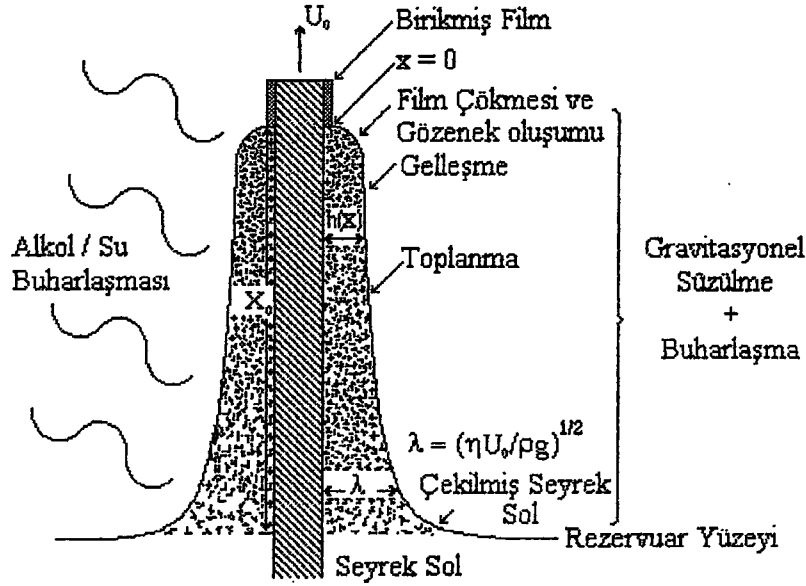
2.2 Ön Yapının (Precursor) Etkileri

Önceki bölümde film oluşumundan bahsederken inorganik ön yapının film yapısı üzerindeki etkisi ihmal edilmiştir. Pratikte filmin oluşumu süresince yüzey alanı, gözenek boyutu, gözenek hacminin kontrolü ile çözeltinin dallanma büyüklüğü ve boyutunun film oluşumu üzerinde büyük etkileri vardır.

Şekil 2.3 daldırma kaplama metodunun birikim aşamasını şematik olarak göstermektedir. Kaplama banyosunda oluşturan seyrek, etkileşimsiz polimerik malzeme gravitasyonel süzölmeye eşlik eden kuvvetli buharlaşmaya ilaveten ileri yoğunlaşma reaksiyonları ile taşıyıcı üzerine kaplanır. Çözeltinin konsantrasyonu 20 veya 30 kat artarak başlangıçtaki seyrek ön yapıdan, sıkı yakınlığı zorlamaktadır. Sonuç olarak yoğunlaşma artar ve en son aşamada ileri yoğunlaşma reaksiyonu nedeniyle güçlü konveksiyon hareketi oluşur. Bu aşamada Brownian halden (seyrek koşulu) balistik hale geçişi ile birikim sırasındaki polimer büyümesi küme-küme toplanmasına benzer bir şekilde oluşma olasılığı vardır. Yoğun network çözücü ile hala dolu olmasına rağmen gravitasyonel akışa karşı koyan yeterli sertlikteki yapı, gel olarak tanımlanır. Bu noktadan itibaren ileri buharlaşma film çökmesine veya film içinde gözeneklerin oluşmasına neden olabilir.

Film halindeki geller ile, hacim gellerdeki polimer büyümesinin temel fizik ve kimyası aynı olmasına rağmen, filmlerin yapısal gelişimi bir kaç faktör ile ayrılır:

- 1) Buharlaştırma ve birikim aynı zamanda olduğu adımlarda yapının yoğunlaşmasına (condensation) neden olan buharlaşma ve yapıyı katılaştırarak sıkılaşmasına karşı direnç oluşturan birikim mekanizmaları birbirini etkilerler. Hacim sistemlerde ise gelleşme ve kuruma adımları normalde ayrılır.
- 2) Çekirdekleşme, gelleşme ve kuruma hacim sistemlerde, haftalar ve ayları alırken filmlerde daldırma ve döndürme sırasında dakika ve saniyelerde olur.
- 3) Hacim gellere kıyasla birikim ve kuruma aşamalarının kısa süresi nedeni ile daha az yaşlanma (çapraz bağ) oluşur. Genellikle bu daha sıkı bir kurumuş yapının hasil



Şekil 2.3. Çözelti buharlaşması ve sürekli kondensasyon reaksiyonlarına eşlik eden ve kuruma ile sonuçlanan yapısal gelişmenin ardışık aşamalarını gösteren, sol-gel daldırma kaplama prosesinin sabit durum şeması.

olması ile sonuçlanır.

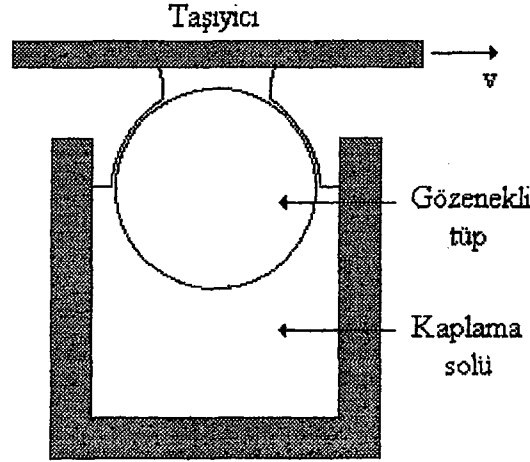
4) Akışa neden olan sıvı buharlaşma veya durdurma aşamasında taşıyıcıya bağlı olan ön yapıya bağımlılık gösterir ve filmin oluşumu içinde makaslama gerilimi oluşur. Gelleşmenin ardından, kuruma ve fazla birikim içersinde ikinci bir gerilim oluşturur. Hacım geller ise hiç bir boyutta zorlanmazlar.

2.3 Diğer Kaplama Metodları

Bu bölümde daldırma ve döndürme kaplama metodlarını inceledik. Gösterildiği gibi bu metodların bir çok avantajları olmasına karşılık, tek katta yeterince kalın film hazırlanmaması ve özel şekilde taşıyıcıya ihtiyaç göstermeleri nedeniyle başka kaplama yöntemleri de gelişmiştir. Bu kısımda kısaca bu metodlar ve prensiplerinden bahsedilecektir [35].

2.3.1 Ayça Kaplama (Meniscus Coating)

Ayça veya levha film kaplama yöntemi oldukça yeni bir metoddur. Özellikle büyük ebattaki kare veya dikdörtgen şeklindeki taşıyıcılar üzerindeki optik kaplamaların sol-gel yöntemi ile hazırlaması için ümit verici bir metoddur [36]. Şekil 2.4 ayça kaplayıcının basit bir şeklini göstermektedir.



Şekil 2.4. Temel bir ayça kaplayıcı (meniscus coater).

Kaplama sıvısı delikli bir aplikatör tübün merkezine pompalanır ve tübün dışında sürekli bir sıvı film oluşur. Sonunda sıvı bir kolektör içine akar ve tekrar kullanmak için bir banyoya geri döner. Bir taşıyıcı ile aplikatör tüp arasında ince bir ayça oluşacak şekilde sıvı film ile temas yapacak taşıyıcı yerleştirilir. Bu taşıyıcı tüpe nazaran yatay olarak hareket eder. Taşıyıcı hareket ettiği zaman üzerine sıvı bir film geçer ve çözücünün buharlaşmasından sonra kaplama oluşur.

Bu metodun diğer metodlara göre bazı avantajlar aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- 1) Büyük ebatlı taşıyıcıların kaplaması için sadece az miktar kaplama sıvısı gerekir.
- 2) Değişik aplikatör tüpleri kullanarak iki veya daha fazla değişik malzemeli çokkatlı kaplama için uygulanabilir.
- 3) Bu metod ile kaplamayı temiz tutmak oldukça kolaydır.

Bu metodun bazı dezavantajları da var:

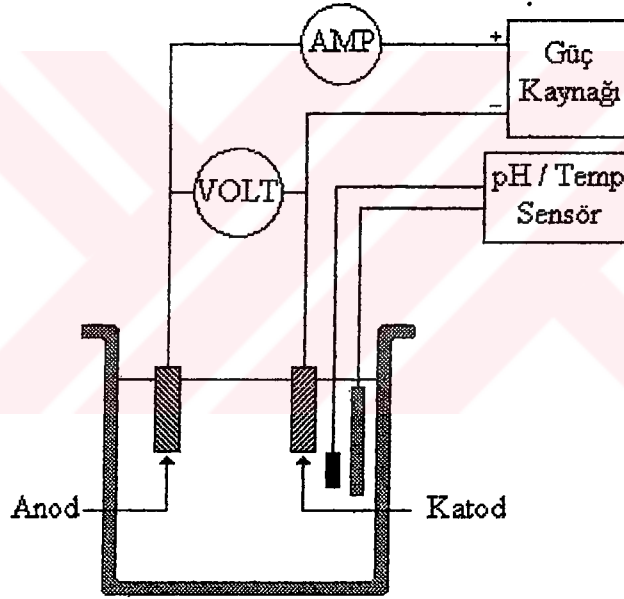
- 1) Özellikle numüneyi tutmak açısından nisbeten karmaşık bir cihaz gerektiği için küçük numüneler için iyi bir metod değildir.
- 2) Sadece düzlem taşıyıcılar için uygulanabilir.
- 3) Gene numüneyi tutmak açısından bu metod ile taşıyıcının her iki tarafını kaplamak kolayca mümkün değildir.
- 4) Sürekli havaya maruz kaldığı için reaktif kaplama sıvıları ile potansiyel problemleri vardır.

2.3.2 Elektroforez (Electrophoresis)

Bir dış elektrik alan uygulaması sonucu, sol'deki yüklü parçacıkların hareketine dayanan bir metoddur. Yüklü parçacıklar veya polimerler , yüklerine bağlı olarak dış elektrik alanın yönünde veya ters yönde hareket ederek katod ya da anodda toplanırlar (Şekil 2.5).

Daldırma kaplama metodunun tersine, elektroforez metodunda parçacıklar lineer bir doğrultuda hareket eder ve maksimum bir hızla sabit taşıyıcıya çarparak yapışırlar. Bu metod daldırma kaplama ile karşılaştırdığında aşağıdaki farklılıklar ortaya çıkar:

1) Daldırma kaplama metodunda oluşan film kalınlığı batırma aşamasından önceki daldırma zamanına bağlı değil iken elektroforez metodunda film miktarı daldırma zamanı ile artmaktadır.



Şekil 2.5. Bir elektroforetik kaplama hücre şeması.

- 2) Elektroforezde filmin relatif yoğunluğa bağlı ($\rho_{\text{film}} / \rho_{\text{AlOOH}} = 0.95$) hacim yoğunluğu 2.85 g/cm^3 iken daldırarak oluşturulan filmler için 1.13 g/cm^3 dir [37].
- 3) Eşit kalınlıktaki filmler için Elektroforez filmleri daldırarak kaplanan filmlerden daha serttirler.

2.3.3 Termoforez (Thermophoresis)

Burada parçacıklar belirli bir sıcaklık gradyenti etkisi ile hareket ederler. Sıcaklık gradyenti, taneciklerin sıcaklığın azalma yönünde net bir kuvvete maruz kalmalarına neden olur. Tanecikler termal enerji alarak, kazandıkları hızla kaplanacak yüzeye çarpıp yapışırlar. Bu nedenle termoforez ile hazırlanan filmler, daldırma metodu ile hazırlananlara kıyasla daha büyük bir yoğunluğa sahiptir. Ayrıca elektroforez ile kaplanmış filmlerdeki gibi iletken bir taşıyıcıya gereksinimleri yoktur.

2.3.4 Setling (Settling)

Bu yöntem parçacıklı sistemlere uygulanan bir teknik olup, parçacıklar yatay duran taşıyıcı üzerine serilmektedir. Parçacıklar   z c ler buharlaşırken, konveksiyon ve gravitasyon etkisi ile taşıyıcı üzerine çökerler. Bu etki nedeni ile önce büyük parçacıklar taşıyıcıya varır, daha k  k parçacıklar ise hızla yerleşemezler. Bu yöntemin elektroforezden farkı parçacık büyüklüğüne göre bir sıralanmaya neden olmasıdır. Daldırma ve döndürme kaplama yöntemlerinden farkı ise film kalınlığının kurutma ile incelmesidir.

BÖLÜM 3. İNCE FİLM OPTİĞİ

Elektrodinamikte Maxwell denklemleri en temel denklemlerdir. Bu denklemlere sınır koşulları uygulanarak bir veya birkaç katmanlı filmden yansıyan veya geçen ışık demetinin şiddeti belirlenir. Genelde bu denklemler son derece karmaşık ve çok uzun hesaplamalar gerektirir [38]. Pratikte bazı yaklaşımlar yapılarak filmlerin optik sabitleri hesaplanır. Bu bölümde önce bazı temel kavramlar belirlendikten sonra daha karmaşık yapılar ele alınacaktır.

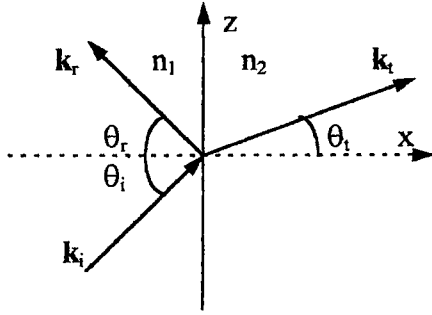
3.1 Bazı Temel Kavramlar

Birinci ortamı geçerek ikinci ortamın ara yüzeyine gelen bir düzlem dalga demeti, biri ikinci ortamdan geçen diğeri arayüzeyden birinci ortama yansıyan iki dalga demetine ayrılır. İki dalganın oluşumu alan vektörleri üzerindeki sınır koşullarının direkt sonucudur. Şimdi bu iki dalganın yayılma yönü için bazı genel özellikler çıkartılacaktır.

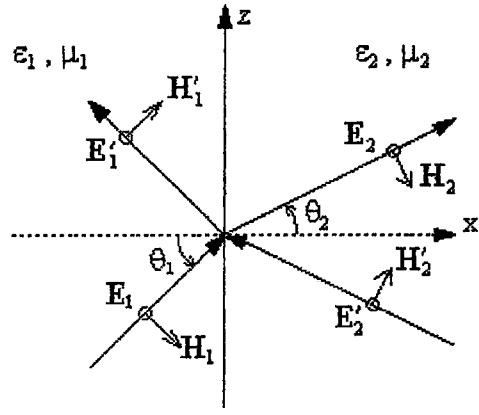
Frekansı ω , yayılma dalga vektörü $\mathbf{k}_i$ olan bir düzlem dalga demetinin alan genliği $E_i \exp [i (\omega t - \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r})]$ şeklinde olsun. Yansıyan ve geçen düzlem dalga genlikleri sırasıyla $E_r \exp [i (\omega t - \mathbf{k}_r \cdot \mathbf{r})]$ ve $E_t \exp [i (\omega t - \mathbf{k}_t \cdot \mathbf{r})]$ şeklinde olacaktır. Burada $\mathbf{k}_r$ ve $\mathbf{k}_t$ yansıma ve geçirme vektörleridir. Arayüzeyinde ($x = 0$) bu üç alanın genlikleri sınır koşullarından bütün alanların uzaysal (ve geçici) değişimi aynı olmasını gerektirir. Bu nedenle sınırın ($x = 0$) her hangi bir noktasında bu alan genliklerin argumanlarıdır.

$$(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r})_{x=0} = (\mathbf{k}_r \cdot \mathbf{r})_{x=0} = (\mathbf{k}_t \cdot \mathbf{r})_{x=0} \quad (3.1)$$

denklemi yerine getirilmelidir. Sınır koşulların doğasına bakılmaksızın 3.1 denklemi her zaman yerine getirilmelidir.



Şekil 3.1. İki dielektrik ortamın arayüzünde düzlem dalganın yansıma ve kırılması.



Şekil 3.2. s dalgasının (TE) yansıma ve kırılması.

n_1 ve n_2 , sırasıyla birinci ve ikinci ortamın kırma indisleri olsun. Dalga sayılar

$$|k_i| = |k_r| = \frac{\omega}{c} n_1, \quad |k_t| = \frac{\omega}{c} n_2 \quad (3.2)$$

büyükliklerindedir. 3.1 ve 3.2 denklemleri yansıma ve kırılma'nın kinematik özelliklerini vermektedir. 3.1'den yayılma dalga vektörlerinin (k_i , k_r ve k_t) bir düzlemde olduğu hemen görebiliriz. Bu düzlem geliş düzlemi olarak bilinmektedir (Şekil 3.1). Ayrıca bütün üç vektörün teğetsel elemanları aynı olmalıdırlar. θ_i , θ_r ve θ_t sırasıyla arayüzey düzleminin normale göre geliş, yansıma ve kırılma açıları ise aşağıdaki bağıntılar geçmektedir:

$$n_1 \sin \theta_i = n_1 \sin \theta_r = n_2 \sin \theta_t \quad (3.3)$$

Bu yansıma açısının gelen demetin açısına eşit olmak zorunda olduğu anlamına gelir ($\theta_i = \theta_r$). Bu durumda 3.3 denklemi

$$\frac{\sin \theta_i}{\sin \theta_t} = \frac{n_2}{n_1} \quad (3.4)$$

şeklinde yazılabilir ki bu bağıntı Snell yasası olarak bilinmektedir.

Bunu gözönüne aldığımızda yansıma ve kırılmanın kinematik özellikleri ışık, akustik dalgaları gibi pek çok yayılan dalga için genel olarak geçerlidir. Yansıyan ve geçen dalgaların şiddeti, faz değişimleri ve polarizasyon etkileri gibi dinamik

özellikleri tamamen yayılma dalgasının spesifik doğası ve sınır koşullarına bağlıdır. Yansıyan ve geçen dalgaların genlikleri, arayüzeyde ($x = 0$) sınır koşulları uygulanarak gelen dalganın genliğinin yardımıyla belirlenebilir.

Bu problemin uygun sembolleri ve koordinat sistemleri Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Arayüzeyin ($x = 0$) her iki taraftaki ortamın permitiviteleri ve geçirgenlikleri sırasıyla μ_1, ϵ_1 ve μ_2, ϵ_2 dir. Birinci ortamdan ω frekansı ile gelen düzlem dalganın vektörü k_1 olsun. Geçen ve yansıyan dalgalar sırasıyla k_2 ve k_1' dalga vektörlerine sahiptirler. Koordinat sisteminin xz düzleminde gelen dalganın düzleminde olacak şekilde seçilir. Dalga denklemlerinin ($\nabla^2 \mathbf{E} - \mu\epsilon \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0$ ve $\nabla^2 \mathbf{H} - \mu\epsilon \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2} = 0$) genel çözümü her bir ortamın gelen ve yansıyan dalgalarının superpozisyonu ile elde edilebilir:

$$\mathbf{E} = \begin{cases} (\mathbf{E}_1 e^{-ik_1 \cdot \mathbf{r}} + \mathbf{E}_1' e^{-ik_1' \cdot \mathbf{r}}) e^{i\omega t}, & x < 0 \\ (\mathbf{E}_2 e^{-ik_2 \cdot \mathbf{r}} + \mathbf{E}_2' e^{-ik_2' \cdot \mathbf{r}}) e^{i\omega t}, & x > 0 \end{cases} \quad (3.5)$$

Burada $\mathbf{E}_1, \mathbf{E}_2, \mathbf{E}_1'$ ve $\mathbf{E}_2'$ sabit kompleks vektörleri, k_1 gelen dalga vektörü, k_2 geçen dalga vektörü, k_1' ve k_2' sırasıyla k_1 ve k_2 dalga vektörlerinin yz düzlemine göre ayna yansımasıdır. Yani, $k_{\alpha x}' = -k_{\alpha x}$ $\alpha = 1, 2$. Magnetik alan vektörü ($\mathbf{H}$), $(\nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0)$ ve (3.5)'den belirlenebilir:

$$\mathbf{H} = \frac{i}{\omega\mu} \nabla \times \mathbf{E} \quad (3.6)$$

Soldan gelen dalga için $\mathbf{E}_1$ gelen dalganın, $\mathbf{E}_1'$ yansıyan ve $\mathbf{E}_2$ ise geçen dalganın genlikleridir. $x > 0$ bölgesinde hiç bir yansıyan dalga olmadığı için $\mathbf{E}_2'$ 'nin genliği sıfırdır. Çok katmanlı yapıların çözümünde belirlenmiş sonuç genelleşebildiğinden 3.5 denkleminde $\mathbf{E}_2'$ terimi eklenmiştir.

Elektrik ve magnetik alan vektörlerinin teğetsel bileşenleri arayüzeyde ($x = 0$) sınır koşulları uygulandığında E_z, E_y, H_z ve H_y 'nin sürekli olmasını gerektirir. Bu sınır koşullarının uygulanmasıyla gelen dalgayı düzleme paralel (p indisi ile

gösterilmiştir) ve dik (s indisi ile gösterilmiştir) bileşenleri için çözmek uygundur. Ortam 1 ve 2'nin homojen ve izotropik olmaları şartıyla bu iki dalga bileşenlerinin (p ve s dalgaları) birbirinden bağımsız olduğu gösterilebilir. Diğer bir deyişle s (veya p) yansıma ve kırılma için kendi s (veya p) karakterini korumaktadır. Keyfi eliptik polarizasyonun genel durumu bir p dalgası ve s dalgasının uygun lineer kombinasyonu ile belirlenebilir.

3.1.1 s Dalgasının Yansıması ve Geçirgenliği (TE Dalgası)

Elektrik alan vektörü E gelen dalga düzleme paralel olması nedeniyle s dalgası ayrıca TE dalgası olarak bilinir. Şekil 3.2'de s dalgasının yansıma ve kırılmasını gösterilmiştir. Bütün elektrik alan vektörleri gelen dalga düzlemine diktirler ve magnetik alan vektörleri dalga vektörleri yönünde pozitif bir enerji akışı verecek şekilde seçilir. Arayüzeyde ($x = 0$) E_y ve H_z 'in sürekliliği kullanılarak

$$\begin{aligned} E_{1s} + E'_{1s} &= E_{2s} + E'_{2s} \\ \sqrt{\frac{\epsilon_1}{\mu_1}}(E_{1s} - E'_{1s}) \cos \theta_1 &= \sqrt{\frac{\epsilon_2}{\mu_2}}(E_{2s} - E'_{2s}) \cos \theta_2 \end{aligned} \quad (3.7)$$

yazılabilir. Burada θ_1 ve θ_2 sırasıyla k_1 ve k_2 dalga vektörleri ile arayüzeyin normali arasındaki açıdır. Bu iki denklem matris denklemleri şeklinde de yazılabilir:

$$D_s(1) \begin{pmatrix} E_{1s} \\ E'_{1s} \end{pmatrix} = D_s(2) \begin{pmatrix} E_{2s} \\ E'_{2s} \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

Burada

$$D_s(i) = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \sqrt{\frac{\epsilon_i}{\mu_i}} \cos \theta_i & -\sqrt{\frac{\epsilon_i}{\mu_i}} \cos \theta_i \end{pmatrix}, \quad i = 1, 2 \quad (3.9)$$

$D_s(i)$ matrisi i ($i = 1, 2$) ortamı için s dalgasının dinamik matrisi olarak adlandırılır. Dalga birinci ortamdan gelirse yansıma ve geçirgenlik katsayıları tek bir arayüzey için verilir, yani

$$r_s = \left(\frac{E'_{1s}}{E_{1s}} \right)_{E'_{2s}=0}, \quad t_s = \left(\frac{E_{2s}}{E_{1s}} \right)_{E'_{2s}=0} \quad (3.10)$$

dir. $E'_{2s} = 0$ olması gelen dalganın birinci ortamdan geldiği için ikinci ortamda sadece geçen dalga (E_{2s}) bulunduğunu gösterir. (3.10) tanımları ve (3.7) sınır koşullarından yansıtma ve geçirme katsayıları sırasıyla

$$r_s = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad (3.11)$$

$$t_s = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad (3.12)$$

şeklinde belirleriz. Burada optiksel frekanslarda genellikle bütün maddeleri için geçerli olan $\mu_1 = \mu_2$ varsayılır. Ortam 1 ve 2'nin kırma indisleri sırasıyla n_1 ve n_2 dirler.

3.1.2 p Dalgasının Yansıması ve Geçirgenliği (TM Dalgası)

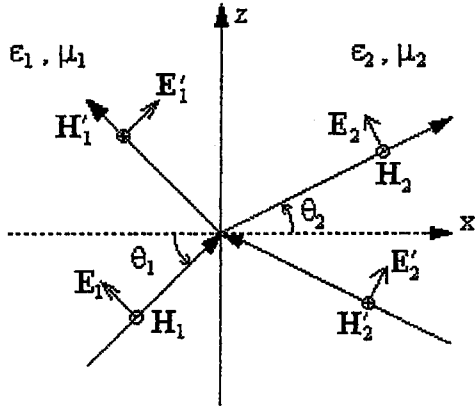
Magnetik alan vektörünün gelen dalga düzlemine dik olduğu p dalgası TM dalgası olarak da bilinir. Şekil 3.3 dikkate alınarak p dalgasının yansıması ve kırılması gözönüne alınır. Bütün elektrik alan vektörleri dalga vektörleri yönünde pozitif bir enerji akışı vererek seçilir. E_z ve H_y 'nin sürekliliği kullanılarak

$$\begin{aligned} (E_{1p} + E'_{1p}) \cos \theta_1 &= (E_{2p} + E'_{2p}) \cos \theta_2 \\ \sqrt{\frac{\epsilon_1}{\mu_1}} (E_{1p} - E'_{1p}) &= \sqrt{\frac{\epsilon_2}{\mu_2}} (E_{2p} - E'_{2p}) \end{aligned} \quad (3.13)$$

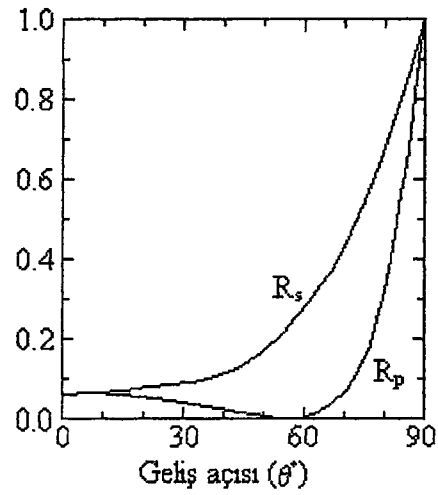
denklemleri elde edilir. Son iki denklem

$$D_p(1) \begin{pmatrix} E_{1p} \\ E'_{1p} \end{pmatrix} = D_p(2) \begin{pmatrix} E_{2p} \\ E'_{2p} \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

şeklinde yazılabilir. Burada



Şekil 3.3. p dalgasının (TM) yansıma ve kırılması.



Şekil 3.4. Geliş açısına (θ) bağlı olarak yansıma (R_s ve R_p).

$$D_p(i) = \begin{pmatrix} \cos \theta_i & \cos \theta_i \\ \sqrt{\frac{\epsilon_i}{\mu_i}} & -\sqrt{\frac{\epsilon_i}{\mu_i}} \end{pmatrix}, \quad i = 1, 2 \quad (3.15)$$

olup, $D_p(i)$ matrisi i ($i = 1, 2$) ortamı için p dalgasının dinamik matrisi olarak adlandırılır. Işık birinci ortamdan gelirse yansıma ve geçirgenlik katsayıları tek bir arayüzey durumu için belirlenir, ve

$$r_p = \left(\frac{E'_{1p}}{E_{1p}} \right)_{E'_{2p}=0}, \quad t_p = \left(\frac{E_{2p}}{E_{1p}} \right)_{E'_{2p}=0} \quad (3.16)$$

elde edilir. $E'_{2p} = 0$ olması, gelen dalganın birinci ortamdan geldiği için ikinci ortamda sadece geçen dalga E_{2p} bulunduğunu gösterir. Denklem 3.13 ve 3.16'dan yansıma ve geçirme katsayıları için

$$r_p = \frac{n_1 \cos \theta_2 - n_2 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_2 + n_2 \cos \theta_1} \quad (3.17)$$

$$t_p = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_2 + n_2 \cos \theta_1} \quad (3.18)$$

elde edilir. Burada gene $\mu_1 = \mu_2$ olarak farz edilir. (3.11), (3.12), (3.17) ve 3.18 denklemleri Fresnel formülleri, r_s , r_p Fresnel yansıma katsayıları ve t_s , t_p Fresnel

geçirgenlik katsayıları olarak bilinir. Bu formüller geneldir ve her hangi iki ortama uygulanırlar.

3.1.3 Yansıma ve Geçirgenlik

Fresnel formülleri yansıyan dalga genliği ve geçen dalga genliği ile gelen dalga genliği arasındaki oranı verir. Sınırdan ne kadar enerji yansıdığını veya ikinci ortama ne kadar enerji geçtiğini bulmak için yansıyan ve geçen dalgalar ile gelen dalga arasındaki Poynting güç akışının oranlarının gözönüne alınması gerekir. Sınır yüzeyde paralel güç akışı etkili değildir ve ortamın her tarafında sabittir. Sonuç olarak sadece gelen, yansıyan ve geçen dalgaların zaman ortalamalı Poynting vektörlerinin normal bileşeni gözönüne alınır. Böylece yansıma ve geçirgenlik

$$R_s = \frac{|\mathbf{x} \cdot \mathbf{S}'_{1s}|}{|\mathbf{x} \cdot \mathbf{S}_{1s}|}, \quad R_p = \frac{|\mathbf{x} \cdot \mathbf{S}'_{1p}|}{|\mathbf{x} \cdot \mathbf{S}_{1p}|} \quad (3.19)$$

$$T_s = \frac{|\mathbf{x} \cdot \mathbf{S}_{2s}|}{|\mathbf{x} \cdot \mathbf{S}_{1s}|}, \quad T_p = \frac{|\mathbf{x} \cdot \mathbf{S}_{2p}|}{|\mathbf{x} \cdot \mathbf{S}_{1p}|} \quad (3.20)$$

şeklinde belirlenir. Burada S zaman ortalamalı Poynting vektörü, 1 ve 2 indisleri sırasıyla 1. ve 2. ortamları göstermektedir. s ve p indisleri sırasıyla s ve p dalgaları, x de sınır yüzeyinin normal birim vektörünü göstermektedirler. Reel bir dalga vektörü ile bir düzlem dalga için zaman ortalamalı Poynting vektörü $(\mathbf{S} = \frac{\mathbf{k}}{2\omega\mu} \mathbf{E}^* \cdot \mathbf{E})$

denklemine göre

$$\mathbf{S} = \frac{\mathbf{k}}{2\omega\mu} |\mathbf{E}|^2 \quad (3.21)$$

şeklinde verilir. Burada ortamın bir dielektrik olduğu farz edilir. Bu yüzden kırma indisi (n) bir reel sayı, k dalga vektörü ve E düzlem dalganın genliği olur. Böylece tanıma göre yansıma ve geçirgenlik için Fresnel katsayıları

$$R_s = |r_s| \quad (3.22)$$

$$R_p = |r_p|^2 \quad (3.23)$$

$$T_s = \frac{n_2 \cos \theta_2 |t_s|^2}{n_1 \cos \theta_1} \quad (3.24,a)$$

$$T_p = \frac{n_2 \cos \theta_2 |t_p|^2}{n_1 \cos \theta_1} \quad (3.24,b)$$

denklemleri ile ifade edilir. Geçirgenlik formülleri (3.24) sadece reel n_1 , n_2 , θ_1 ve θ_2 olan saf dielektrikler için geçerli olduğunu hatırlamak gerekir. 3.22-3.24 denklemlerinin enerji korunumu yasası ile uyum içinde olduğu gösterilebilir, yani $R + T = 1$. $n_1 = 1.0$, $n_2 = 1.50$ durumu için gelen dalga ile yansıma değişimi (R_s ve R_p) Şekil 3.4'de gösterilmiştir. Bu ortamın kayıpsız olduğu zamanda geçerlidir.

3.1.4 Normal Gelen Dalga

Normal gelen dalga için ($\theta_1 = 0$) s ve p dalgaları arasında hiç bir fark yok ve Fresnel formülleri

$$r_s = r_p = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad (3.25)$$

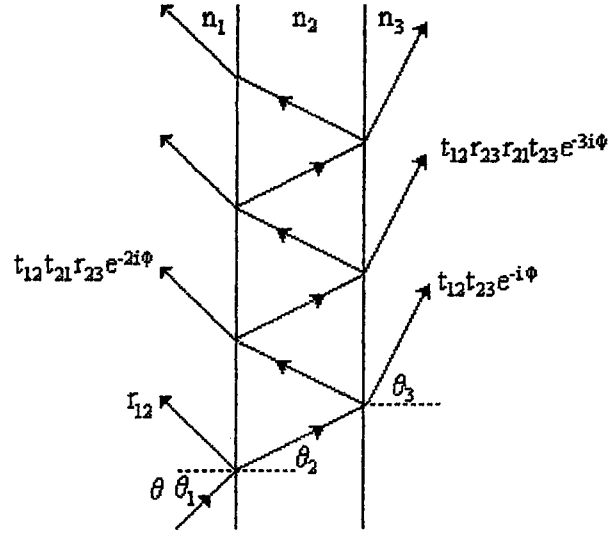
$$t_s = t_p = \frac{2n_1}{n_1 + n_2} \quad (3.26)$$

şeklinde olurlar. 3.23 ve 3.24'e göre reel n_1 ve n_2 olan dielektrikleri için yansıma ve geçirgenlik

$$R_s = R_p = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (3.27)$$

$$T_s = T_p = \frac{4n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (3.28)$$

ile verilir.



Şekil 3.5. Homojen ince bir katmandan geçen ve yansıyan ışık (Airy toplamı).

3.2.1 Homojen ve İzotropik Tek Bir Katmanın Optiği

Şekil 3.5'de iki yarı-sonsuz ortam arasındaki ince bir katmandaki elektromanyetik radyasyonun yansıma ve geçirgenliği gözönüne alınmıştır. Bütün ortamın homojen ve izotropik olduğunu farz edelim ve böylece yapının bütününe inceleyelim. İndisler

$$n(x) = \begin{cases} n_1, & x < 0 \\ n_2, & 0 < x < d \\ n_3, & d < x \end{cases} \quad (3.29)$$

ile ifade edilebilir. Gelen dalga düzleminin xz düzleminde olduğu varsayılarak z yönünde homojen olan ortamdaki dalganın bir düzlem dalga çözümünün elektrik alan vektörü

$$E(x) \exp[i(\omega t - \beta z)] \quad (3.30)$$

şeklinde olabilir. β parametresi yayılma dalga vektörünün z'deki bileşenidir. Alan vektörleri arayüzeyde sınır koşullarını yerine getirmek zorunda olduğundan β bütün katmanlarda aynı değeri sahip olmalı, böylece tek bir arayüzeydeki duruma benzer şekilde Snell yasası her arayüzey için yazılır. Düzlem bir dalganın soldan geldiği farz edilerek elektrik alan vektörü $E(x)$,

$$E(x) = \begin{cases} Ae^{-ik_{1x}x} + Be^{ik_{1x}x}, & x < 0 \\ Ce^{-ik_{2x}x} + De^{ik_{2x}x}, & 0 < x < d \\ Fe^{-ik_{3x}(x-d)}, & d < x \end{cases} \quad (3.31)$$

şeklinde yazılabilir. Burada elektrik alan vektörünün s yönünde polarizelenmiş olduğu varsayılır (yani, gelen dalga düzlemine diktir). Kompleks genlikler A, B, C, D ve F sabittirler ve k_{1x} , k_{2x} , k_{3x} dalga vektörlerin x bileşenleridir. Bunun için

$$k_{ix} = \left[\left(\frac{n_i \omega}{c} \right)^2 - \beta^2 \right]^{1/2} = \left(\frac{\omega}{c} \right) n_i \cos \theta_i, \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.32)$$

yazılabilir. Burada θ_i ışının, x eksenine ile oluşturduğu açıdır. A katsayısı gelen dalganın genliğidir. B ve F katsayıları sırasıyla yansıyan ve geçen dalgaların genlikleridir.

Magnetik alan Denklem 3.6'dan belirlenebilir. Elektrik (E) ve magnetik (H) alan vektörlerinin teğetsel bileşenleri üzerindeki sınır koşulları E_y , E_z , H_y ve H_z 'in $x = 0$ ve $x = d$ arayüzeylerinde sürekli olmak zorundadır. Bu sınır koşulları kullanılarak A'ya bağlı olarak C, B, D ve F genliklerinin belirlenmesi mümkündür. Bu sınır koşullarının uygulaması ile s (TE) dalgası ve p (TM) dalgasını ayrı ayrı gözönüne almalıyız. Elektromanyetik dalganın bu iki bileşeni birbirinden bağımsızdırlar. Ortamın her tarafı izotropik ve homojen olduğundan ortam boyunca bu iki bileşen arasında her hangi bir bağlantı yoktur.

s dalgasının durumu için sınır koşulları E_y ve H_z 'in arayüzeyde sürekli olmaları gerekir. Elektrik alanı ($E(x)$), 3.31 denklemi ile verilen $E(x)$ dir. Magnetik alanın z bileşeni $H_z = (i/\omega\mu)(\partial E/\partial x)$ 'nin kullanılması ile belirlenir ve

$$H_z(x) = \begin{cases} \frac{k_{1x}}{\omega\mu} (Ae^{-ik_{1x}x} - Be^{ik_{1x}x}), & x < 0 \\ \frac{k_{2x}}{\omega\mu} (Ce^{-ik_{2x}x} + De^{ik_{2x}x}), & 0 < x < d \\ \frac{k_{3x}}{\omega\mu} Fe^{-ik_{3x}(x-d)}, & d < x \end{cases} \quad (3.33)$$

ile verilir. Burada μ magnetik geçirgenlik sabitidir. $x = 0$ ve $x = d$ arayüzeylerinde E_y ve H_z 'nin sürekliliği uygulamak ile

$$A + B = C + D \quad (3.34)$$

$$k_{1x} (A - B) = k_{2x} (C - D) \quad (3.35)$$

$$Ce^{-ik_{2x}d} + De^{ik_{2x}d} = F \quad (3.36)$$

$$k_{2x} (Ce^{-ik_{2x}d} - De^{ik_{2x}d}) = k_{3x} F \quad (3.37)$$

elde edilir. Bu dört denklem A'ya bağlı olarak B, C, D ve F'yi çözmek için kullanılabilir. Birkaç etap cebirsel işlemten sonra

$$F = A \frac{4k_{1x}k_{2x}e^{-ik_{2x}d}}{(k_{1x} + k_{2x})(k_{2x} + k_{3x}) + (k_{1x} - k_{2x})(k_{2x} - k_{3x})e^{-2ik_{2x}d}} \quad (3.38)$$

ve

$$B = A \frac{(k_{1x} - k_{2x})(k_{2x} + k_{3x}) + (k_{1x} + k_{2x})(k_{2x} - k_{3x})e^{-2ik_{2x}d}}{(k_{1x} + k_{2x})(k_{2x} + k_{3x}) + (k_{1x} - k_{2x})(k_{2x} - k_{3x})e^{-2ik_{2x}d}} \quad (3.39)$$

elde edilir. Burada C ve D, F'ye bağlı olarak yazılabilir:

$$C = \frac{1}{2} F \left(1 + \frac{k_{3x}}{k_{2x}} \right) e^{ik_{2x}d} \quad (3.40)$$

ve

$$D = \frac{1}{2} F \left(1 - \frac{k_{3x}}{k_{2x}} \right) e^{-2ik_{2x}d} \quad (3.41)$$

dir. $k_{ix} = (\omega/c)n_i \cos \theta_i$ olarak adlandırsak (Denklem 3.4) s dalgaları için dielektrik arayüzeylerin Fresnel yansıma ve geçirgenlik katsayıları

$$r_{12} = \frac{k_{1x} - k_{2x}}{k_{1x} + k_{2x}} \quad (3.42)$$

$$r_{23} = \frac{k_{2x} - k_{3x}}{k_{2x} + k_{3x}} \quad (3.43)$$

ve

$$t_{12} = \frac{2k_{1x}}{k_{1x} + k_{2x}} \quad (3.44)$$

$$t_{23} = \frac{2k_{2x}}{k_{2x} + k_{3x}} \quad (3.45)$$

şeklinde yazılabilir. Bu formülleri kullanarak geçirgenlik ve yansımaya katsayıları sırasıyla

$$t \equiv \frac{F}{A} = \frac{t_{12}t_{23}e^{-i\phi}}{1 + r_{12}r_{23}e^{-2i\phi}} \quad (3.46)$$

$$r \equiv \frac{B}{A} = \frac{r_{12} + r_{23}e^{-2i\phi}}{1 + r_{12}r_{23}e^{-2i\phi}} \quad (3.47)$$

dir. 3.46 ve 3.47 denklemlerdeki ϕ parametresi

$$\phi = k_{2x}d = \frac{2\pi d}{\lambda} n_2 \cos \theta_2 \quad (3.48)$$

ile verilir ve katmanın kalınlığı (d) ve indisi (n) ile orantılıdır.

p (TM) dalgası için benzer bir elektromanyetik analiz geçirgenlik ve yansımaya katsayıları için sırasıyla 3.46 ve 3.47 denklemlerine tam benzeyen terimler verir, yalnız t_{12} , t_{23} ve r_{12} , r_{23} katsayıları p dalgaları ile birleştirilmelidir.

3.3 Airy Formülleri

Geçirgenlik ve yansımaya katsayıları için terimler (3.46 ve 3.47) ardışık yansımaya ve kırılma genliklerinin toplanması ile de yazılabilir. Bu türetme ilk defa 1883'de G.B. Airy tarafından yapıldı. Bu metod aşağıda verildiği gibi açıklanabilir. Şekil 3.5'de görüldüğü gibi soldan gelen bir demeti gözönüne alalım. Gelen demetin bir kısmı ilk arayüzeyde yansıyıp diğer kısmı geçer. Geçen kısım ikinci arayüzeyden de

yansır. Yansıma ve geçirgenlik katsayıları ardışık yansıyan ve geçen ışınların genliklerinin toplanmasıyla belirlenebilir. Bunu yaparken her iki ardışık yansıyan ve geçen ışınlar arasındaki geometrik yol farkını veya faz faktörünü hesaplamayı gerektirir. Faz farkı Denklem 3. 48 ile verilen ϕ , -2ϕ ile verilir. Gelen dalganın genliği 1 olsun. Faz farkı $e^{-2i\phi}$ gibi bir terimi hesaba katarak ve yansıyan ışınların genliklerini ilave ederek toplam yansıma için

$$r = r_{12} + t_{12}t_{21}r_{23}e^{-2i\phi} + t_{12}t_{21}r_{23}r_{21}r_{23}e^{-4i\phi} + \dots$$

$$= r_{12} + \frac{t_{12}t_{21}r_{23}e^{-2i\phi}}{1 - r_{21}r_{23}e^{-2i\phi}} \quad (3.49)$$

$$= \frac{r_{12} + r_{23}e^{-2i\phi}}{1 + r_{12}r_{23}e^{-2i\phi}} \quad (3.50)$$

yazılabilir. Burada tersine çevirebilirlik koşulunu kullandık. Benzer bir şekilde geçirgenlik katsayısı (t) da

$$t = t_{12}t_{23}e^{-i\phi} \left[1 + r_{23}r_{21}e^{-2i\phi} + (r_{23}r_{21}e^{-2i\phi})^2 + \dots \right]$$

$$= \frac{t_{12}t_{23}e^{-i\phi}}{1 - r_{21}r_{23}e^{-2i\phi}} \quad (3.51)$$

$$= \frac{t_{12}t_{23}e^{-i\phi}}{1 + r_{21}r_{23}e^{-2i\phi}} \quad (3.52)$$

olarak belirlenir. Burada ϕ ,

$$\phi = \frac{2\pi d}{\lambda} n_2 \cos \theta_2 \quad (3.53)$$

ile verilir. Yansıma ve geçirgenlik katsayıları (r ve t) genelde kompleks sayılardır. Bu filmin optiksel demetin yansıma ve geçirgenliği üzerinde bir faz değişimi yaptığını göstermektedir.

Şimdi bu iki katsayının (r ve t) ϕ 'nin bir fonksiyonu olduğunu gösterelim. Denklem 3.50 ve 3.52'ye göre r ve t , ϕ 'nin periyodik fonksiyonlarıdır. Bu terimlerde ϕ yerine $\phi + \pi$ yerleştirmesiyle

$$r(\phi + \pi) = r(\phi) \quad (3.54)$$

$$t(\phi + \pi) = -t(\phi) \quad (3.55)$$

elde edilir. Limitte katmanın kalınlığı sıfır olurken (yani $d \rightarrow 0$) yansıma ve geçirgenlik katsayıları 1. ve 3. ortam arasındaki arayüzeydeki değerleri olmalı. Diğer bir deyiş ile,

$$r(0) = r_{13} \quad (3.56)$$

$$t(0) = t_{13} \quad (3.57)$$

Bu iki denklem $\phi = 0$ ve t_{12} , t_{23} , r_{12} , r_{23} terimleri kullanılarak 3.50 ve 3.52 denklemlerinden çıkarılabilir.

3.54-3.57 denklemlerine göre

$$r(\pi) = r_{12} \quad (3.54)$$

$$t(\pi) = -t_{13} \quad (3.55)$$

olarak gösterebiliriz. Diğer bir deyiş ile $\phi = \pi$ olması durumunda yarım-dalga katmanın varlığı olabilecek bir işaret değişimi dışında ışığın yansımaları ve geçirgenliğini etkilemeyecektir. $\phi = \pi$ koşulu sadece tek bir dalga boyunda gerçekleşir. Yarım-dalga ($\frac{1}{2}\lambda$) genelde gizli kalmış (latent) katmanları olarak bilinir.

3.4 Geçirgenlik, Yansıma ve Absorbans

Dielektrik yapılarda yansıma, yansımış enerji olarak tanımlanır ve

$$R = |r|^2 \quad (3.60)$$

ile verilir. Yansıma sadece 1. ortamın absorplamayıcı olduğu zaman anlamlıdır (yani, n_1 'in reel olduğu zaman). Ayrıca 3. ortam da absorplamayıcı ise geçirgenlik

$$T = \frac{n_3 \cos \theta_3}{n_1 \cos \theta_1} |t|^2 \quad (3.61)$$

ile verilir. Burada $n_3 \cos \theta_3 / n_1 \cos \theta_1$ terimi faz hızındaki farkını düzeltir. Her iki 3.60 ve 3.61 denklemleri 2. ortamın absorplayıcı olup olmadığına bakılmaksızın kullanılabilir. Absorbans harcanmış enerji olarak tanımlanır ve

$$A = 1 - R - T \quad (3.62)$$

ile verilir. Reel kırma indislerine (n_1 , n_2 ve n_3) sahip, dielektrik yapılar için r ve t terimleri kullanılarak $R + T = 1$ olduğu gösterilebilir, bu da enerji korunumu ile uyum içindedir.



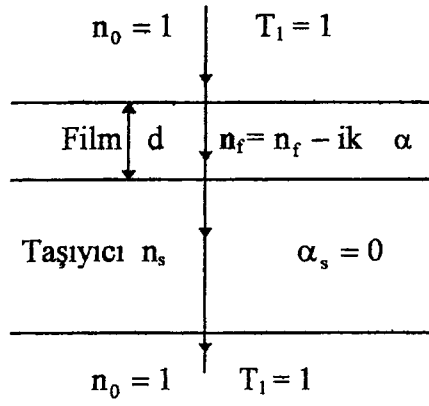
BÖLÜM 4. OPTİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

İnce filmlerin öneminin artmasında söz konusu filmlerin, optik özellikleri ile film kalınlığının belirlenmesinde bir çok metodun geliştirilmesinin büyük payı vardır. Geliştirilen bu yöntemler filmin yapısı (homojen veya düzgün, geçirgen veya absorplayıcı olup olmadığı, film kalınlığının boyutu gibi) hakkında önemli bilgiler verir. Bu optik yöntemler; filmlerin ölçülebilen optik özelliklerine bağlı olarak geliştirilmiştir. Örneğin bazı yöntemler yalnızca geçirgenlik ölçümlerine dayanırken, bazıları hem yansıtma hem de geçirgenlik ölçümleri, bazıları geçirgenlik ve iki taraftan yansıtma ölçümlerine dayanır.

Sadece optik geçirgenliğin spektral değişiminden yararlanılarak, ince filmin optik özellikleri ve film kalınlığının belirlenmesini esas alan belirli sayıda yayın bulunmaktadır [20-24, 39-42]. Bu bölümde düzgün ve homojen olan ve olmayan iki tip ince filmin optik sabitleri, kalınlıkları ve kalınlık değişiminin hesaplanması için iki ayrı yöntem sunulacaktır. Bizim çalışmalarımız ve koşullarımıza en uygun olan bu iki yöntem filmlerde sadece geçirgenlik ölçülmesine dayanmaktadır. Önce düzgün ve homojen olan daha sonra düzgün ve homojen olmayan ince filmlerin optik özelliklerinin hesaplanmasını inceleyeceğiz.

4.1 Düzgün ve Homojen İnce Filmlerin Optik Özellikleri

Kırma indisi kompleks ($n_f = n_f - ik$) ve kalınlığı d olan düzgün ve homojen absorlayıcı bir ince film gözönüne alalım (Şekil 4.1). Kompleks kırma indisinin reel kısmı kırma indisi (n_f) olup, imajiner kısmı (k) söndürme katsayısıdır (veya absorpsiyon katsayısı α). Film, kırma indisi n_s olan geçirgen bir taşıyıcı (substrate) üzerine kaplanmıştır. Taşıyıcı oldukça düzgün ve yeterince kalın olduğu farz edilir. Pratikte düzlemler tamamen paralel değildir ve bu yüzden taşıyıcıdan meydana gelen girişim etkileri bozulur. Sistem kırma indisi $n_0 = 1$ olan hava ile çevrilmiştir.



Şekil 4.1. Kalın bir geçirgen taşıyıcı üzerindeki absorplayıcı ince film sistemi.

Üç arayüzdeki yansıtma genlikleri hesaba katarak $k^2 \ll n^2$ durumunda normal gelen dalga için geçirgenlik (T) terimi

$$T = \frac{Ax}{Bx - Cx \cos \phi + Dx^2} \quad (4.1)$$

ile verilir. Burada

$$A = 16n_f^2 n_s \quad (4.2,a)$$

$$B = (n_f + 1)^3 (n_f + n_s^2) \quad (4.2,b)$$

$$C = 2(n_f^2 - 1)(n_f^2 - n_s^2) \quad (4.2,c)$$

$$D = (n_f - 1)^3 (n_f - n_s^2) \quad (4.2,d)$$

$$\phi = 4\pi n_f d / \lambda \quad (4.2,e)$$

$$x = \exp(-\alpha d) \quad (4.2,f)$$

$$\alpha = 4\pi k / \lambda \quad (4.2,g)$$

dir. Geçirgenlik eğrilerinde görülen girişim maksimumları(T_{Mo}) ve minimumları (T_{mo}) etrafındaki zarf eğrileri λ 'nin sürekli bir fonksiyonu olduğu farz edilir. Burada

$$T_{Mo} = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad (4.3,a)$$

$$T_{mo} = \frac{Ax}{B + Cx + Dx^2} \quad (4.3,b)$$

$$n_f = \left[N + (N^2 - n_s^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (4.4,a)$$

dir. 4.4,a denklemi kullanılarak herhangi bir dalgaboyunda kırma indisinin (n_f) reel kısmı hesaplanabilir. Burada

$$N = 2n_s \frac{T_{Mo} - T_{mo}}{T_{Mo} T_{mo}} + \frac{n_s^2 + 1}{2} \quad (4.4,b)$$

dir. Absorpsiyon katsayısını hesaplariken elde edilen spektrumu geçirgenlik açısından, geçirgen ($\alpha = 0$), zayıf ve orta absorpsiyon ($\alpha \neq 0, x < 1$) ile güçlü absorpsiyon ($\alpha \neq 0, x \ll 1$) bölgesi olmak üzere üç bölgeye ayırabiliriz [22]. Şimdi bunları inceleyelim:

4.1.1 Geçirgen Bölge

Geçirgen bölgede absorpsiyon katsayısı (α) sıfıra eşit olup Denklem 4.2,f'den $x = 1$ olur. 4.2,a-4.2,d denklemlerin 4.3,a ve 4.3,b denklemlerinde yerleştirilmesi ve $x = 1$ alınmasıyla maksimum ve minimum geçirgenlik değerleri

$$T_{Mo} = \frac{2n_s}{n_s^2 + 1} \quad (4.5)$$

$$T_{mo} = \frac{4n_f^2 n_s}{n_f^4 + n_f^2 (n_s^2 + 1) + n_s^2} \quad (4.6)$$

şeklinde olur. Denklem 4.5'den görüldüğü gibi maksimum geçirgenlik sadece taşıyıcının kırma indisinin bir fonksiyonu olup taşıyıcının kırma indisinin (n_s) hesaplamasında kullanılabilir. Filmin kırma indisi ise

$$n_f = \left[M + (M^2 - n_s^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (4.7)$$

şeklinde ifade edilerek

$$M = \frac{2n_s}{T_{mo}} - \frac{n_s^2 + 1}{2} \quad (4.8)$$

olarak yazılabilir. Görüldüğü gibi T_{mo} hem filmin, hem de taşıyıcının kırma indisinin bir fonksiyonudur. Denklem 4.7 ve 4.8 kullanılarak filmin kırma indisi hesaplanabilir. Şimdi zayıf ve orta absorpsiyon bölgesi için α 'yı hesaplayalım.

4.1.2 Zayıf ve Orta Absorpsiyon Bölgesi

Denklem 4.4,a'da $n_f(\lambda)$ biliniyor, 4.2,a-4.2,g denklemlerindeki bütün sabitler biliniyor bu durumda x kolayca hesaplanabilir. 4.3,a ve 4.3,b denklemlerinin her ikisi de x 'e göre çözülebilen kuadratik fonksiyonlardır. Denklem 4.3,a'yı çözerek

$$x = \frac{E_M - \left[E_M^2 - (n_f^2 - 1)^3 (n_f^2 - n_s^2) \right]^{1/2}}{(n_f - 1)^3 (n_f - n_s^2)} \quad (4.9)$$

elde edilir, burada

$$E_M = \frac{8n_f^2 n_s}{T_{Mo}} + (n_f^2 - 1)(n_f^2 - n_s^2) \quad (4.10)$$

şeklinde ifade edilir. Denklem 4.3,b'nin çözümünden

$$x = \frac{E_m - \left[E_m^2 - (n_f^2 - 1)^3 (n_f^2 - n_s^2) \right]^{1/2}}{(n_f - 1)^3 (n_f - n_s^2)} \quad (4.11)$$

elde edilir, burada

$$E_m = \frac{8n_f^2 n_s}{T_{mo}} - (n_f^2 - 1)(n_f^2 - n_s^2) \quad (4.12)$$

dir. Denklem 4.3,a ve 4.3,b'nin terslerini toplanarak

$$\frac{2T_{Mo} T_{mo}}{T_{Mo} + T_{mo}} = \frac{Ax}{B + Dx^2} \quad (4.13)$$

elde edilir. x için çözerek

$$x = \frac{F - \left[F^2 - (n_f^2 - 1)^3 (n_f^2 - n_s^2) \right]^{1/2}}{(n_f - 1)^3 (n_f - n_s^2)} \quad (4.14)$$

bulunur. Burada

$$F = \frac{8n_f^2 n_s}{T_{io}} \quad (4.15)$$

ve

$$T_{io} = \frac{2T_{Mo} T_{mo}}{T_{Mo} + T_{mo}} \quad (4.16)$$

dir. Şekil 4.3’de gösterildiği gibi T_{io} ’nin, franjların dönüm noktalar içinden geçen bir eğriyi temsil ettiği Denklem 4.16’dan görülür.

4.1.3 Güçlü Absorpsiyon Bölgesi

Güçlü absorpsiyon bölgesinde girişim franjları ortadan kalkarlar. Bu bölgede sadece geçirgenlik spektrumundan n_f ve x ’i bağımsızca hesaplamamanın bir yolu yoktur. n_f spektrumun diğer bölgelerinden hesaplanmış olan değerlerinin extrapole edilmesiyle çıkartılabilir. Uygun eğriler ile önceki kısımda verilen herhangi dört denklemden biri kullanılarak x hesaplanabilir. Çok büyük α ’lar için dört T_{Mo} , T_α , T_{io} ve T_{mo} değeri tek bir T_0 ‘a dönüşür (burada $T_\alpha = \sqrt{T_{Mo} T_{mo}}$ şeklinde tanımlanıp serbest girişim geçirgenliği olarak bilinmektedir). Girişim etkileri ihmal edilirse $x \ll 1$ için Denklem 4.1

$$T_0 \approx Ax/B \quad (4.17)$$

gibi yazılabilir, veya

$$x \approx \frac{(n_f + 1)^3 (n_f + n_s^2)}{16n_f^2 n_s} T_0 \quad (4.18)$$

olur. Denklem 4.2,fde d biliniyorsa absorpsiyon katsayısı (α) hesaplanabilir. Daha sonra film kalınlığı (d) belirlenmesi için bir yöntem verilecektir.

4.2 Düzgün ve Homojen Olmayan İnce Filmlerin Optik Özellikleri ve Kalınlık Değişiminin Belirlenmesi

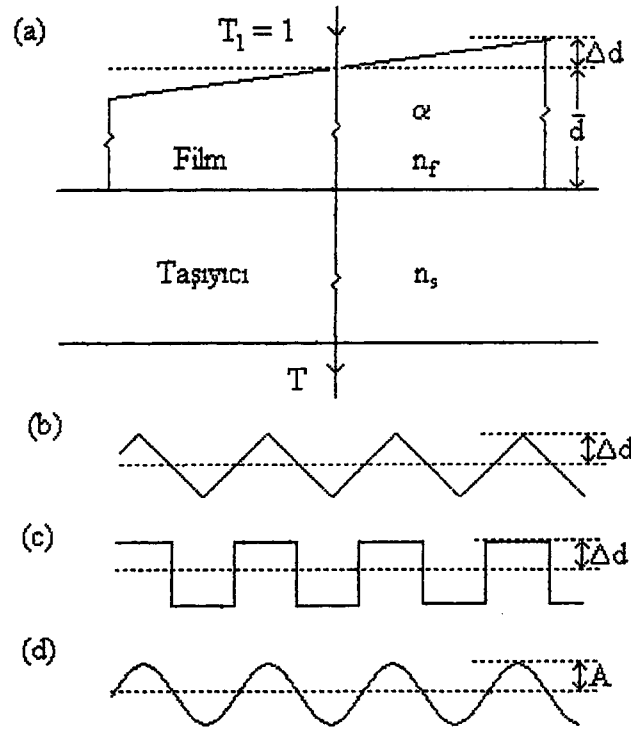
Optik sabitlerin ve film kalınlığının belirlenmesinde bölüm 4.1'deki bağıntıların sadece düzgün kalınlığa sahip filmler için geçerli olduğu ve bu denklemlerin düzgün ve homojen olmayan filmler için yanlış sonuç verebileceğini vurgulamamız gerekir.

Şimdi Şekil 4.2,a'da şematik olarak gösterilen durumu gözönüne alalım. Belirlenen alanda kalınlığın lineer olarak değiştiği farz edilir, bu yüzden kalınlık aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$d = \bar{d} \pm \Delta d \quad (4.19)$$

Δd , Şekil 4.2,a'da gösterildiği gibi ortalama kalınlıktan ($\bar{d}$) gerçek kalınlık değişimini gösterir. Bu hesaplanan değerlerin standart sapması veya RMS sapması ile karıştırılmamalıdır. Böylece bütün dalga boylarında deneysel ölçümlerin aynı alanda ele alındığı şekilde yapılmalıdır.

Ortalama $\bar{d}$ kalınlıkta olan ve bu kalınlığın makroskopik düzeyde (örneğin birkaç milimetre) lineer bir değişim gösterdiği durumda bir teori geliştirilmiştir. Ayrıca teori belirlenen alan üzerinde periyodik olarak mevcut olan yüzey düzensizliği gibi bazı düzensizlik durumları için de geçerlidir. Δd , Şekil 4.1,b-4.1,d'de gösterilen üç yüzey düzensizlik şekli için Denklem 4.19'daki gibi belirlenebilir. Şekil 4.1,b ve 4.1,c sırasıyla üçgen ve kare şeklinde bir yüzey düzensizliğini göstermektedir. Δd 'nin anlamı şekillerde gösterilmiştir. Şekil 4.1,d genliği A olan sinusoidal bir yüzey düzensizliği göstermektedir ve bu durumda Denklem 4.19'da $\Delta d = 4A / \pi$ konarak teori uygulanabilir. Daha gelişigüzel yüzey düzensizliği tipleri Şekil 4.2'de gösterilen herhangi üç şekle yaklaştırılarak hesaplamalar yapılabilir .



Şekil 4.2. (a) Yeterince kalın geçirgen bir taşıyıcı üzerine kaplanmış değişik kalınlığa sahip olan absorplayıcı bir ince film sistemi, (b) üçgen, (c) kare, (d) sinusoidal şeklindeki yüzey düzensizlikleri.

Tipik bir geçirgenlik spektrumu üzerindeki kalınlık etkisi değişimi Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Noktalı-eğri spektrumu düzgün kalınlığı sahip bir filmde, sürekli-eğri spektrumu düzgün kalınlığa sahip olmayan bir filmde elde edilmiştir. Kalınlığın düzgün olmadığı durumda girişim paterninin belirgin bir şekilde daraldığı görülebilir. Şimdi bu etki daha detaylı incelenecektir.

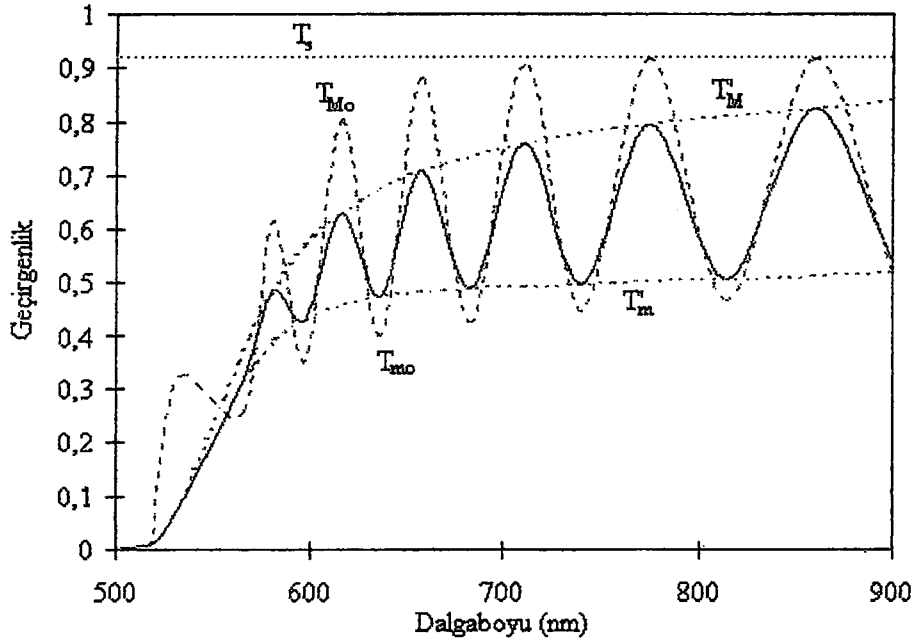
Denklem 4.1'de n_s 'nin bilindiği ve λ 'nın ölçüldüğü farz edilir. Öylese düzgün olmayan filmler için geçirgenlik (T) aşağıda verilen fonksiyon gibidir:

$$T = T(\Delta d, n_f, \bar{d}, x) \quad (4.20)$$

Girişim franjlarının ekstremumları için hala geçerli olan diğer denklem

$$2n_f \bar{d} = m\lambda \quad (4.21)$$

dir. Burada m tamsayı veya yarım-tamsayı olan bir düzen sayısıdır. Böylece Denklem 4.1 şeklinde 4.20 denklemi için çözülmeyen beş bilinmeyenli ($\Delta d, n_f, \bar{d}, x, m$)



Şekil 4.3. 1 μm düzgün kalınlığa sahip olan absorplayıcı ince bir filmi (noktalı eğri) ile kalınlık değişimi ($\Delta d = 30 \text{ nm}$) sahip olan bir filmin (sürekli eğri) karşılaştırmalı simülasyonu.

parametrelili sadece iki denklem var ve Denklem 4.1 için daha fazla işlem gerekir. Bu durumda da spektrumu 3 bölgede inceleyeceğiz.

4.2.1 Geçirgen Bölge

Geçirgen bölgede $\alpha = 0$ veya $x = 1$ dir ve Denklem 4.1

$$T = \frac{A}{B - C \cos \phi + D} \quad (4.22)$$

şeklinde olur. Kalınlığı Denklem 4.19'daki gibi düzgün olmayan bir film için özel bir λ dalga boyunda geçirgenlik ($T_{\Delta d}$) şimdi Denklem 4.22'in integralinin alınmasıyla belirlenebilir:

$$T_{\Delta d} = \frac{1}{\phi_2 - \phi_1} \int_{\phi_1}^{\phi_2} \frac{A}{B - C \cos \phi + D} d\phi \quad (4.23)$$

Burada

$$\phi_1 = 4\pi n_f (\bar{d} - \Delta d) / \lambda \quad (4.24,a)$$

ve

$$\phi_2 = 4\pi n_f (\bar{d} + \Delta d) / \lambda \quad (4.24,b)$$

dir. İntegral

$$T_{\Delta d} = \frac{\lambda}{4\pi n_f \Delta d} \frac{a}{(1 - b^2)^{1/2}} \times \left[\tan^{-1} \left(\frac{1 + b}{(1 - b^2)^{1/2}} \tan \frac{\phi_2}{2} \right) - \tan^{-1} \left(\frac{1 + b}{(1 - b^2)^{1/2}} \tan \frac{\phi_2}{2} \right) \right] \quad (4.25)$$

sonucu verir. Burada

$$a = \frac{A}{B + D} \quad (4.26,a)$$

ve

$$b = \frac{C}{B + D} \quad (4.26,b)$$

dir. Denklem 4.26,a ve 4.26,b'deki sabitler Denklem 4.2'de belirlenen sabitlerdir. İntegrasyon teğet eğrisinin bir brans üzerindeki bir noktadan başka bir brans üzerindeki bir noktasına taşınamaz. Bu, denklem 4.26'nın girişim paterninin minimum bölgesinde kullanılmayacağı ve sadece maksimum etrafındaki bölgesinde kullanılabileceği anlamına gelir. Bu kullanışlı bölge Δd 'nin artmasıyla azalır o halde Denklem 4.26 kullanışlı değildir. Spektrumun maksimum ve minimum etrafında zarf eğrileri gözönüne almasıyla belirlenebilir. Bu zarf eğrileri λ 'nın ve ayrıca $n(\lambda)$ 'nın sürekli fonksiyonları olarak gözönüne alınır. Maksimumlardan geçen zarf eğrisi için denklem aşağıda verildiği gibi belirlenebilir. Denklem 4.24,b'den Denklem 4.25'deki $\tan(\phi_2 / 2)$ teimi

$$\tan \frac{\phi_2}{2} = \frac{\tan(2\pi n_f \bar{d}/\lambda) + \tan(2\pi n_f \Delta d/\lambda)}{1 + \tan(2\pi n_f \bar{d}/\lambda) \tan(2\pi n_f \Delta d/\lambda)} \quad (4.27)$$

şeklinde yazılabilir. Denklem 4.1 ve 4.2,e'den bir maksimumda

$$\frac{2\pi n_f \bar{d}}{\lambda} = l\pi \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

dir. Böylece bir maksimumda

$$\tan\left(\frac{2\pi n_f \bar{d}}{\lambda}\right) = 0$$

olur ve $\tan(\phi_2 / 2)$ için terim

$$\tan \frac{\phi_2}{2} = \tan\left(\frac{2\pi n_f \Delta d}{\lambda}\right) \quad (4.28)$$

şekline indirilir. Benzer bir şekilde

$$\tan \frac{\phi_1}{2} = -\tan\left(\frac{2\pi n_f \Delta d}{\lambda}\right) \quad (4.29)$$

olur. Yukarıdaki ifadeyi Denklem 4.25'de yerleştirerek

$$T_{Md} = \frac{\lambda}{2\pi n_f \Delta d} \frac{a}{(1 - b^2)^{1/2}} \tan^{-1} \left[\frac{1 + b}{(1 - b^2)^{1/2}} \tan\left(\frac{2\pi n_f \Delta d}{\lambda}\right) \right] \quad (4.30)$$

denklemini elde edilir. Denklem 4.1'de C'nin işareti değiştirilirse maksimum yerine spektrumun minimumlarından geçen zarf eğrisine varılabilir. Böylece Denklem 4.1 ve Denklem 4.26,b'de C'nin veya Denklem 4.30'da b'nin işareti değiştirilerek minimum etrafındaki zarf eğrisi T_{md} elde edilir.

$$T_{md} = \frac{\lambda}{2\pi n_f \Delta d} \frac{a}{(1 - b^2)^{1/2}} \tan^{-1} \left[\frac{1 - b}{(1 - b^2)^{1/2}} \tan\left(\frac{2\pi n_f \Delta d}{\lambda}\right) \right] \quad (4.31)$$

Denklem 4.30 ve 4.31'in geçerlilik aralığı

$$0 < \Delta d < \frac{\lambda}{4n_f} \quad (4.32)$$

dir. Denklem 4.30 ve 4.31 sadece iki bilinmeyenli (n_f , Δd) iki bağımsız denklemdir ve bu denklemler standart bilgisayar metodları kullanılarak deneysel değerler için çözülebilir. Denklemlerin 4. 32 denklemiyle verilen aralıkta bir çözümü vardır ve bazı çalışmalardaki gibi çoklu çözüm problemi yoktur [23].

4.2.2 Zayıf ve Orta Absorpsiyon Bölgesi

Bu bölgede $\alpha > 0$ dir ve 4.23 integrali her iki Δd ve x üzerinde yapılmalıdır. Bu analitik olarak aşırı derecede zordur ve x üzerinde integral alınırken Δd 'nin aynı ortalama değere sahip olduğu gibi bir yaklaşım gözönüne alınır. Bu $\Delta d \ll \bar{d}$ için sağlanan çok iyi bir yaklaşımdır. a ve b sabitleri tekrar belirlenir ki bunlar:

$$a_x = \frac{Ax}{B + Dx^2} \quad (4.33,a)$$

$$b_x = \frac{Cx}{B + Dx^2} \quad (4.33,b)$$

dir. Burada

$$x = \exp(-\alpha \bar{d}) \quad (4.34)$$

dir. İki zarf eğrisi için denklemler:

$$T_{Mx} = \frac{\lambda}{2\pi n_f \Delta d} \frac{a_x}{(1 - b_x^2)^{1/2}} \tan^{-1} \left[\frac{1 + b_x}{(1 - b_x^2)^{1/2}} \tan \left(\frac{2\pi n_f \Delta d}{\lambda} \right) \right] \quad (4.35)$$

$$T_{mx} = \frac{\lambda}{2\pi n_f \Delta d} \frac{a_x}{(1 - b_x^2)^{1/2}} \tan^{-1} \left[\frac{1 - b_x}{(1 - b_x^2)^{1/2}} \tan \left(\frac{2\pi n_f \Delta d}{\lambda} \right) \right] \quad (4.36)$$

olur. Geçirgen bölgesinde 4.30 ve 4.31 denklemlerin çözümü ile Δd bilindiğinden 4.35 ve 4.36 denklemleri bu defa x , n_f gibi iki bilinmeyenli olan iki bağımsız denklemdir.

$$0 < x \leq 1$$

aralığında 4.35 ve 4.36 denklemlerinin n_f ve x için yine tek bir çözümü vardır.

Denklem 4.35 ve 4.36'dan belirlenen n_f değerleri aşağıda verilen Sellmeier dağılım fonksiyonuna fit edilebilir:

$$n^2 = 1 + \frac{A\lambda^2}{\lambda^2 - B} \quad (4.37)$$

Spektrumun ekstremumları etrafında tek bir eğriden iki eğrinin meydana getirmesine yol açan sürekli zarf eğrilerinin oluşturmasının faydası Denklem 4.20 şeklinde iki bağımsız denklemi vermesidir. Geçirgen bölge ve absorpsiyon bölgesini ayrı ayrı gözönüne almakla tamamen belirlenen dört denklem Denklem 4.20 ve 4.21'deki bütün deneysel parametreleri belirlemek için kullanılabilir.

4.2.3 Güçlü Absorpsiyon Bölgesi

Bu bölgede Şekil 4.3'de gösterildiği gibi T , T_M ve T_m eğrileri tek bir eğriye dönüşmektedir. Girişim franjların daha küçük ve spektrumun daha erken serbest girişim geçirgenliğe (T_α) yaklaştığından bu bölgede Δd 'nin etkisi gerçekten yararlıdır. Düzgün ve homojen filmlerde yapılan işlem burada da yapılabilir. 4.3,a ve 4.3,b denklemlerin tersi toplanarak ve x için çözerek;

$$x = \frac{A - (A^2 - 4T_i^2BD)^{1/2}}{2T_iD} \quad (4.38)$$

denklemini elde edilir. Burada

$$T_i = \frac{2T_M T_m}{T_M + T_m} \quad (4.39)$$

dir. Düzgün ve homojen olan ve olmayan filmler için işlemler güçlü absorpsiyon bölgesinde aynıdır.

4.3 Film Kalınlığının ($\bar{d}$) Belirlenmesi

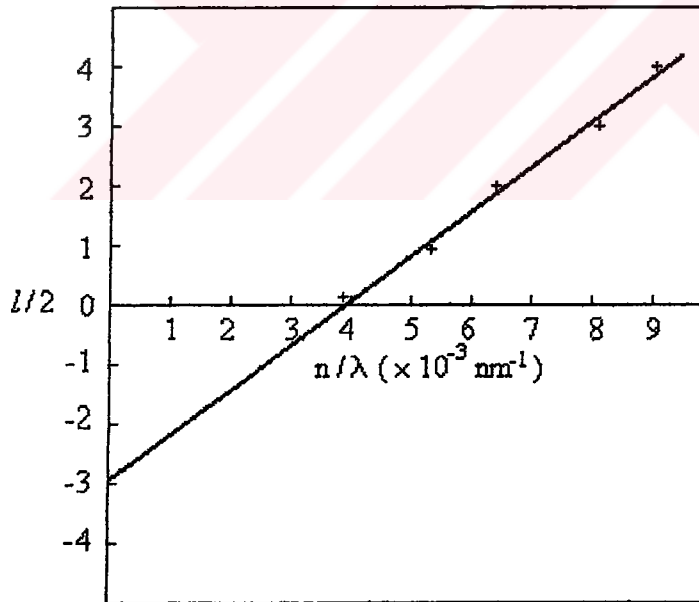
m ve $\bar{d}$ değerleri çok basit bir grafik metod ile belirlenebilir. Ekstremların birinci mertebesinin (tamsayı veya yarım tamsayı) m olduğunu farzedelim. Denklem 4.21 spektrumun ekstremları için

$$2n_f\bar{d} = (m_l + l/2)\lambda \quad : l = 0,1,2,3,\dots \quad (4.40)$$

gibi, veya

$$l/2 = 2\bar{d}(n_f/\lambda) - m_l \quad (4.41)$$

olarak yazılabilir. Eğer n/λ 'ya karşı $l/2$ grafiği çizilirse bu bir doğru olup, eğimi $2\bar{d}$ ve y eksenini kestiği yer $-m_l$ verir. Şekil 4.4, Denklem 4.41 için böyle bir grafiği göstermektedir.



Şekil 4.4. Kalınlık ve düzen sayısının belirlenmesi için $(n/\lambda)-(l/2)$ grafiği.

BÖLÜM 5. ELEKTROKROMİZM

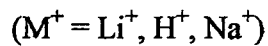
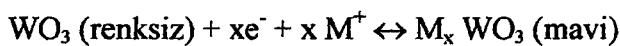
Bir elektrokromik (EC) aygıtta elektrik alan uygulandığı zaman onun optik özellikleri değişebilir. Bu optik özellikler tersinirdir, yani gerilimin polaritesi değiştirilirse orijinal duruma geri dönülebilir [43]. Bu özellikler bilgi göstergesi (information display) [44], ışık panjurları (light shutters) [45], akıllı camlar (smart windows) [46], değişken-yansıtma aynaları (variable-reflectance mirrors) [47] ve değişken-yayılma termal radyatörleri (variable-emittance thermal radiators) [48] gibi değişik aygıtlar için çok önemlidir.

Bir çok organik ve inorganik malzemenin elektrokromik (EC) aygıt katmanı olarak davranışları iyi bilinmektedir. Bu malzemeler genelde ince film şeklinde oluşturulmuş oksitlerdir. Bu tür oksit filmler ile uygun bir dizayn oluşturulduğunda EC aygıt yapılabilir [43].

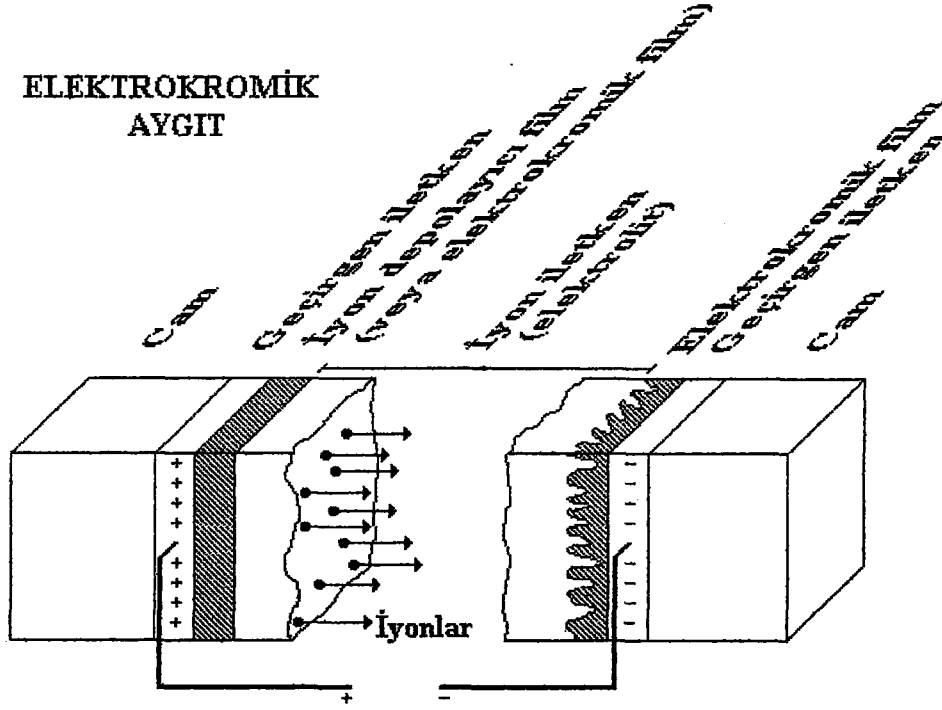
5.1 Prototip Aygıtın Dizaynı

Bir çok elektrokromik (EC) aygıt yapıları tasarlanabilir. Bunların en yaygını Şekil 5.1'de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi EC aygıt iki saydam iletken film arasına sandviçlenmiş EC film, iyon iletken (IC) film ve iyon depolayıcı (IS) bir başka filminden oluşturulmuştur. Sisteme saydam ve iletken olan tabakalardan belirli bir voltaj ($\approx 2-3$ V) uygulanır. Uygulanan bu voltaj sonucu IS katmanlarda yerleştirilmiş iyonlar (H^+ veya Li^+) EC katman içine girerek orada renklenmeye neden olur.

İnorganik bileşiklerin elektrokromik davranışı elektron veya iyonların araya eklenmesi (katodik) veya aradan çekilmesi ile (anodik) oluşur. Tipik reaksiyon M^+ iyonu ile bir EC filmi örneğin WO_3 filmi için yazılabilir [49]:



ELEKTROKROMİK AYGIT



Şekil 5.1. Bir elektrokromik aygıtın temel dizaynı. Bir elektrik alan altındaki pozitif iyonların geçişini göstermektedir.

renklenme tam tersinir olup, ters voltaj da WO_3 renksiz durumuna döner.

Kullanılan elektrokromik oksit filme bağlı olarak elektronun araya eklenmesi geçirgenliği azaltır veya artırır. Aygıtın içinde bulunan iyon iletken katmanını bir ince film veya hacim malzeme olabilir. Pratik aygıtlar için katı inorganik veya organik (polimerik) malzeme tercih edilir, halbuki araştırma ve deneysel çalışmalar için sıvı elektrolitler daha uygundur.

Aygıtın son elemanı elektrokromik özelliğe sahip olan veya olmayan iyon depolayıcı (ion storage veya counter electrode) filmdir. Aygıttaki her bir film 1 mikrometreden az bir kalınlığa sahip olabilir ve birçok değişik teknikler ile üretilebilir.

Şekil 5.1'de gösterildiği gibi iki saydam ve elektrik bakımından iletken film arasına bir gerilim uygulandığı zaman sistemde bir elektrik alanı meydana gelir ve iyonlar elektrokromik filmlerin içine ve dışına düzenli bir şekilde hareket ederler. Dış devredeki elektronların akışının tersine yük dengelenmesi elektrokromatik malzemelerde bir elektron yoğunluğu değişimine ve ondan dolayı optik özelliklerin modülasyonuna sebep olmaktadır. İyon iletken küçük bir elektronik iletkenliğe sahip

ise aygıt açık hafıza devresi olacaktır, böylece uzun bir süre için optik özellikleri sabit kalacaktır.

Şekil 5.1'deki aygıt optik bakımından geçirgen olan sistem için uygundur, ancak elektrokromik film arkasına bir ayna veya bir difüze saçıcı koymak ile yansıtan sisteme dönüştürülebilir. Aynı durumda elektrokromik filmin kendisi yansıtıcıya dönüşebilir, ancak yaygın olarak bu sistem absorptansı gösterir. İki dış film arasındaki uygulanan gerilim sadece bir kaç volt mertebesinde olmalıdır. Daha yüksek gerilimler aygıtın hızla bozulmasına sebep olacaktır.

Elektrokromik aygıt bir çok koşulu sağlamalıdır. Öncelikle renkleme etkisi büyük olmalıdır. İyonlar ve elektronlar için iletkenliği yeterli olmalıdır. Böylece optik geçişi çok yavaş olmaz. Elektrokromik film iyonların kolayca girmesi ve çıkmasına izin veren bir yapıya sahip olmalıdır. Burada olağan terminoloji iyonun araya eklenmesi (intercalation) ve aradan çekilmesi (deintercalation) olarak ifade edilebilir.

İyon depolayıcı film için de elektronik ve iyonik iletkenlik için aynı gereksinimler vardır. İyon depolayıcı film elektrokromik özelliklere sahip ise elektrokromik filme iyonun girmesi ile renklenir ise; iyon depolayıcı film tersine iyonun akışıyla renklenmelidir.

İyonun araya eklenmesi sonucu renklenmesi katodik renklenmeyi oysa iyonun aradan çekilmesi sonucu oluşan renklenme anodik renklenmeyi göstermektedir. İyon iletken yeterli derecede iyon iletkenliğe ve oldukça düşük elektron iletkenliğe sahip olmalıdır. Ayrıca elektrokromik aygıt pratik çalışma ömrü süresince dayanıklı olmalıdır.

5.2 Elektrokromik Malzemelerin karakterizasyonu

Malzeme karakterizasyonu önemli ve bir hayli zordur. Bir çok karmaşık durumlar arasında aşağıdaki hususlara dikkat edilebilir:

1) Geçiş metal oksitlerinin kendi başlarına bile bir çok değişik kristal yapıya sahip olduğu iyice bilinmektedir.

- 2) Bazı filmler gerçekten amorf olmasa da yüksek derecede düzensizdirler ve yapısal inhomojenlik göstermektedir.
- 3) Araya eklenmiş iyonların (H^+ , Li^+ , Na^+) hareketinin araştırılması kolay değildir.
- 4) Araya eklenmenin (veya aradan çekilme) dinamiği iyonlara bağlıdır ve bu iyonlar çok düzensiz olan gözenek ve kanallarda malzeme içinde hareket ederler.
- 5) Elektrokromik her devre bir çok katmanlı olduğundan analizi zordur.
- 6) Elektrokromizmi anlamak için katıhal fiziği (kimyası), yapı kimyası, elektrokimya, ince film bilimi ve bazen polimer bilimi, devre teknolojisi gibi bir çok konunun anlaşılması gerekir.

Bütün zorluklara rağmen bu tip malzemelerin araştırması için bir çok teknik mevcuttur. Bu tekniklerin en önemli olanları Tablo 5.1'de özetlenmiştir. Belli bir araştırma için özel bir teknik ayırması mümkün değildir, örneğin elektronik yapısının araştırması için metodlar ayrıca elementel kompozisyon hakkında bilgi verir.

Bir elektrokromik aygıtının elektrokimyasal özelliklerini belirlemek için bir kaç ölçme tekniği vardır. Koulometrik titrasyon, kronoamperometri, çevrimli voltammetri, empedans spektrometri, demet deflektometri bu tekniklerden bazılarıdır. Çalışmamızda örneklerin elektrokimyasal özellikleri belirlemek için sadece çevrimli voltammetri ölçümleri yapıldı.

Çevrimli voltammetride elektrokromik film (örneğin WO_3) ile iyon depolayıcı film (örneğin CeO_2-TiO_2) arasında bir voltaj uygulanır. Genelde üçgen şeklinde olan bu voltajla iki belli potansiyel aralığında tam bir çevrim sisteme uygulanır. Bu voltajın uygulamasıyla iyonun araya eklenme veya aradan çekilme prosesine bağlı olarak elektrokromik filmin içine veya tersine bir akım oluşur. Bu akım bir referans elektrod ile ölçülür. Tersinir veya tersinmez etkileri veya aygıtın voltaj dayanıklılık sınırının belirlenmesi için kantitatif olmayan çevrimli voltammetri kullanılabilir. Elektrokromik aygıtının dayanıklılık sınırı dışında bir voltaj uygulandığı zaman, gaz oluşumu veya metal elektroliz gibi istenmeyen bazı sonuçlar verebilir. Araya eklenme veya aradan çekilme prosesine eşlik eden yük yoğunluğunun ölçümü için kantitatif çevrimli voltammetri ölçümü yapılabilir.

Tablo 5.1. Elektrokromik aygıt analizi için kullanılan en önemli teknikler.

Araştırma Özelliği	Teknik
Kristal yapısı ve element kompozisyonu	Geçirgenlik elektron mikroskopi (TEM) Taramalı elektron mikroskopi (SEM) X-ray söndürme Difraksiyonu (XRD) Saçılması Absorpsiyonu (EXAFS, XANES) X-ray floresans (XRF) Titreşimli spektroskopi Infrared absorpsiyon (IR, FTIR) Raman İkincil iyon kütle spektroskopi (SIMS) Rutherford geri saçılma spektroskopi (RBS) Nükleer reaksiyon analizi (NRA)
Araya iyon eklenme veya aradan çekilme	Koulometrik titrasyon Kronoamperometri Çevirimli voltammetri Empedans spektrometri Demet deflektometri Mirage etkisi Demet bükmesi Mikrobalans ölçümleri Nükleer magnetik rezonans (NMR)
Elektronik yapısı	Fotoelektron spektroskopi X-ray (XPS) Ultraviole (UPS) Auger (AES) Elektron paramagnetik rezonans (EPR) Elektron enerji kayıp spektroskopi (EELS)
Optik özellikleri	Spektrofotometri Geçirgenlik Yansıtma Elipsometri Hafifletilmiş toplam yansıma (ATR)



Şekil 5.2. Elektrokromik aygıtların dört değişik uygulamasının prensipleri. Oklar gelen ve çıkan elektromagnetik ışını göstermektedir, okların kalınlığı ışının şiddetini ifade ederler.

5.3 Elektrokromik Aygıtların Uygulama Alanları

Küçük bir gerilim ile optik özellikleri tersine çevirebilir ve devamlı olarak değişebilen malzemelerin bir çok kullanımları vardır.

Şekil 5.2 elektrokromik aygıtların dört temel uygulamasını göstermektedir. Şekil 5.2,a bilgi göstergesine aittir. Aygıt ışığı difüze olarak dağıtan pigmentlerden oluşmuş bir yüzeyin önündeki bir elektrokromik filmi içermektedir. Elektrokromik film patern edilebilir ve bu patern nümerik gösterge biriminin bir kısmı olabilir. Özellikle geleneksel sıvı kristal bazlı göstergelerden daha iyi kontrast ile mükemmel görüntü elde edilmesi olasıdır. Elektrokromik yazı kağıdı bile düşünülebilir.

Şekil 5.2,b değişken speküler yansıtma ile bir aynanın üretilmesinde elektrokromik filmin nasıl kullanılabileceğini göstermektedir. Bu uygulama en çok

uygulan bir kullanım Şekli olup antidazling hafif-görüntülü aynalar gönümüzde arabalar ve kamyonlar için mevcuttur.

Şekil 5.2,c'de tasarlanmış elektrokromik akıllı camlar gelecek için düşünölmüŐtür. Temel fikir istenilen miktar görünür ışıık ve (veya) güneş enerjisini geçirebilen bir mimarı veya motorlu araç camının yapılmasıdır. Böyle camlar enerji verimliği kadar rahat bir iç iklimine yol açabilir. Şimdi hem sanayi ve hem de laboratuvar düzeyinde büyük araştırmalar yapılmaktadır.

Şekil 5.2,d'de değişken yayılma yüzeyleri olan bir elektrokromik aygıtı göstermiŐ olup bunun yüzeyinde kristal bir tungsten oksit filmi bulunmaktadır. İyonların araya eklenmesi ve aradan çekilmesi bu yüzeyi infrared yansıtıcı (veya absorplayıcı) yapmaktadır, yani termal yayılma düşüktür (veya yüksektir). Değişken yayılma yüzeyleri uzay araçlarında sıcaklık kontrolu için uygulanabilir. Bu uygulama literatürde geniş olarak tartıŐılmamıŐtır, ancak bazı temel özellikleri Braig ve Meisel [48] tarafından belirlenmiŐtır.

Őimdiye kadar tartıŐılmış elektrokromik aygıtlardan farklı tipleri de literatürde ele alınmıştır. Örneğin elektrofotografı [50], yazma tahtası [51], ince film geciktirme levhaları [52], değişken yükseklik-bariyerli yarıiletken diodları [53] ve UV fotorezist [54] gibi bir çok uygulamalardan söz etmek mümkündür.

BÖLÜM 6. DENEYSEL İŞLEM

Bu çalışmada değişik fiziksel ve kimyasal koşullarda ince filmler oluşturmaya çalışıldı. Öncelikle pH ve Ce/Ti mol oranları farklı olan değişik cerium dioksit-titanium dioksit sol'leri hazırlandı, elde edilen bu sol'lerden farklı hız ve katman sayısında döndürme ve daldırma kaplama metodları olmak üzere iki değişik metod ile ince filmler oluşturuldu. Ayrıca $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ sol'ü de hazırlanarak değişik koşullarda filmler oluşturuldu.

Çalışma 7 aşamada gerçekleştirilmiştir.

1. hazırlanan $\text{CeO}_2 - \text{TiO}_2$ filmlerinin yaşlanmasının optik özellikleri nasıl etkilendiği incelendi. Değerlerin sabitleştiği zaman belirlendi.
2. pH etkisi; pH 1.5, 1.75, 2, 2.5 olan sol'ler hazırlanarak döndürme kaplama metodu ile 2500 devir/dak. hızda oluşturulan filmlerin optik özellik değişimlerine bakıldı.
3. $\text{CeO}_2 - \text{TiO}_2$ filmleri döndürme metodu ile 500 devir/dak. aralıklarla 1500-4000 devir/dak. hızda 4 kat, 2500 devir/dak. hızda 1, 3, 5, 7 kat hazırlanarak döndürme hızı ve katman sayısının optik özelliklerine etkisi araştırıldı.
4. Daldırma metodu ile 26, 53, 79 ve 107 mm/dak. hızda kaplanan filmlerin optik ve yapısal özellikleri ile, 107 mm/dak. hızda 1, 3, 5, 7 kat olarak hazırlanan ince filmlerin aynı özellikleri kıyaslandı.
5. 2500 devir/dak. hızda döndürme metodu ile 4 kat ve 107 mm/dak. hızda daldırma metodu ile 6 kat olarak oluşturulan filmlere 100-500 °C aralığında 5 farklı sıcaklıkta ısıtıl işlem uygulanarak optik ve yapısal özellikleri incelendi.
6. $\text{CeO}_2 - \text{TiO}_2$ sol'ü Ce/Ti mol yüzdesi 50/50, 45/55, 40/60, 35/65, 30/70 ve 25/75 oranlarında hazırlanarak 5'de anlatıldığı koşullarda filmlerin oluşturuldu ve bu filmlerin optik ve yapısal özelliklerinin nasıl değiştiği incelendi. Ayrıca bu filmlerin voltamogramları çizildi.

7. Son olarak $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ince filmleri 50/50 Ce/Zr mol oranında iki farklı yöntemde, farklı hız ve katman sayılarında hazırlandı. Ayrıca bu filmlere $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 'deki gibi ısıtma işlemi uygulandı. Tüm filmlerin optik geçirgenliklerinin değişimine bakıldı. Ayrıca voltamogramlar çizildi.

Oluşturulan filmlerin kompozisyonları, optik ve yapısal özellikleri incelendi. İlerleyen bölümlerde ayrıntılar verilmektedir.

6.1 Örneklerin Ön Hazırlanmaları

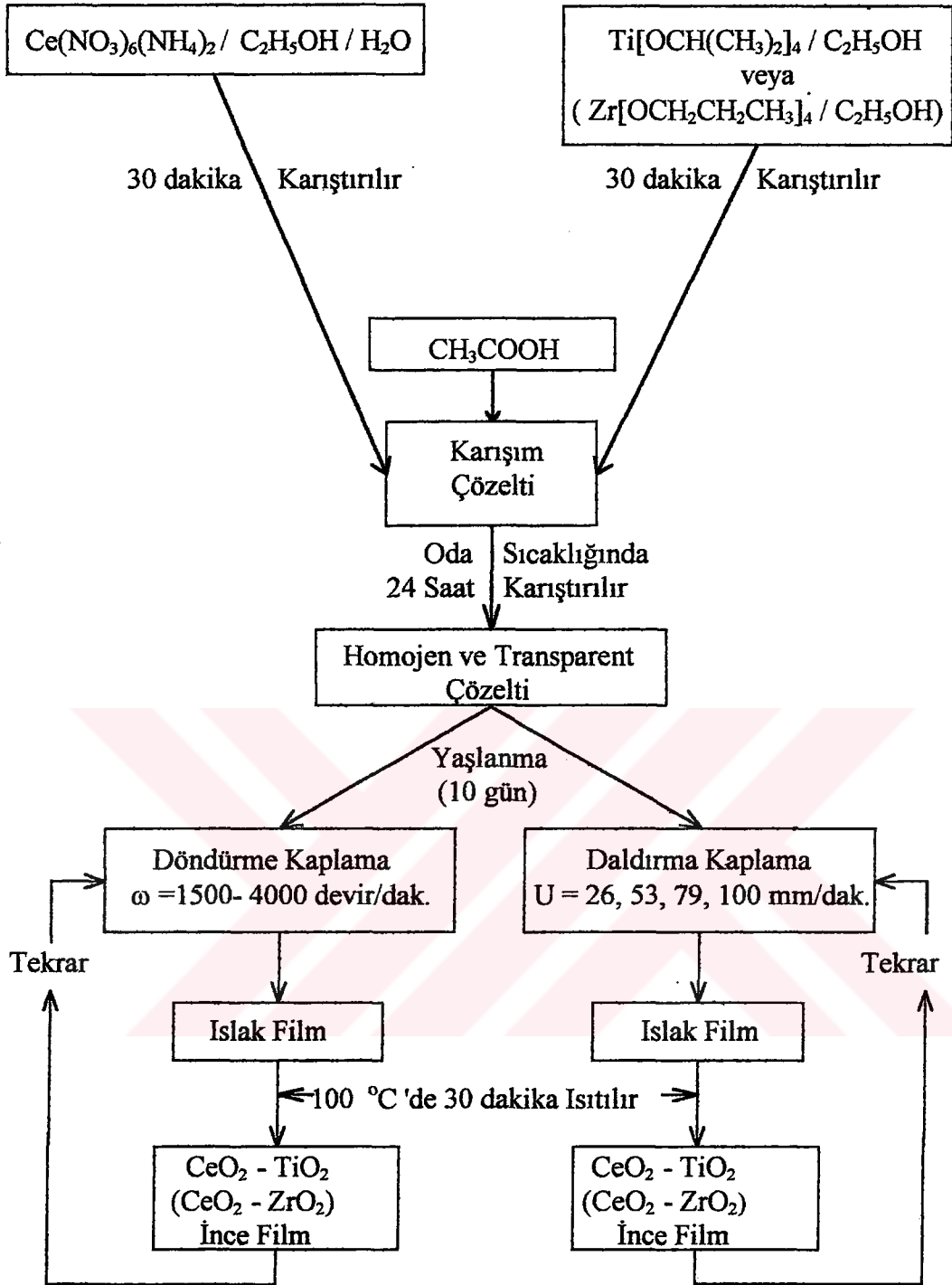
6.1.1. Cam Taşıyıcıların Hazırlanması

Kaplama başlamadan önce Corning cam taşıyıcılar döndürme kaplama metodu için $1 \times 1 \text{ inch}^2$, daldırma kaplama metodu için ise $1 \times 2 \text{ inch}^2$ boyutlarda kesildi. Filmlerin düzenli oluşmaları ve iyi sonuç vermesi için cam taşıyıcılar çok iyi temizlenmelidir[55].

Camlar önce saf su daha sonra deterjan emdirilmiş pamuk kullanılarak mekanik olarak temizlendi. Camlar tekrar su ve saf su ile durulanıp, içi saf su dolu bir kaba konularak 15 dakika Bandeline Sonorex RK-100 markalı bir ultrasonik temizleyicide bırakılarak dik olarak kurumaya bırakıldı. Son temizleme aşamasında camlar aseton ile iyice yıkandı ve en son 30 dakika 80°C sıcaklıkta bir fırında kurutuldu.

6.1.2 Sol'ün Hazırlanması

$\text{CeO}_2 - \text{TiO}_2$ sol'ünü hazırlamak için önce etanol ile az miktar saf su karışımında ceric ammonium nitrat ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_6(\text{NH}_4)_2$) çözüldü. Bu karışıma titanium alkoksit ($\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$) ve etanol karışımı ilave ederek manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Son olarak elde edilen karışıma katalizör olarak asetik asit ilave edildi (Ce/Ti mol yüzdesine bağlı olarak değişik miktarlarda $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6(\text{NH}_4)_2$ ile $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$ ve farklı pH'a bağlı olarak da değişik miktar asetik asit kullanıldı). Yüksek geçirgen kaplamalar elde etmek için $\text{CeO}_2 - \text{TiO}_2$ sol'ü 10 gün oda sıcaklığında ($t = (19 \pm 3)^\circ\text{C}$ ve ortamın nem oranı $= \% (65 \pm 5)$) yaşlanmaya bırakıldı. Aynı şekilde titanium alkoksit yerine zirkonium alkoksidi



Şekil 6.1. CeO₂ - TiO₂ (CeO₂ - ZrO₂) ince filmlerin hazırlanma akış diyagramı.

kullanılarak CeO₂ - ZrO₂ sol'u hazırlandı. Sol'ler yapılar oda sıcaklığında 3-4 hafta değişmeden sabit kaldıktan sonra havadaki nem ile reaksiyona girip gelleştiler. CeO₂ - TiO₂ (CeO₂ - ZrO₂) kaplama işlemi sol'den başlayarak filme varan akış diyagramı Şekil 6.1'de gösterilmiştir.

6.2 İnce Filmlerin Hazırlanması

İnce filmler döndürme kaplama ve daldırma kaplama metodları olmak üzere iki farklı kaplama metodunda oluşturuldu. Şimdi her aşamaya ayrı ayrı anlatalım.

6.2.1 Filmlerin Yaşlanma (Aging) Etkisi

Yaşlanma etkisini incelemek için CeO_2 - TiO_2 ince filmler döndürme kaplama metodunda 2500, 3000, 4000 devir/dak. döndürme hızlarında 3 katman olarak hazırlandı. Bu koşullarda oluşturulan filmlerin geçirgenlik ölçümleri belli periyotlarda alındı. Zaman içinde yaşlanma etkisi nedeniyle ince filmlerin geçirgenlik eğrilerinde değişimler gözlemlendi. Bu eğrilerden yararlanarak filmlerin optik özellikleri ve zaman arasındaki ilişkiler belirlendi (bu aşamada hazırlanan sol'nun pH'i 1.5 idi).

6.2.2 pH Etkisi

pH'in CeO_2 - TiO_2 ince filmlerin optik ve yapısal özellikleri üzerindeki etkileri incelemek için 1.5, 1.75, 2, 2.5 pH değerlerinde değişik sol'ler hazırlandı. Bu sol'lerden döndürme kaplama metodunda 2500 devir/dak. döndürme hızında 3 katman olarak filmler oluşturuldu. Filmler sabit değer sürecine bırakıldıktan sonra geçirgenlik ölçümleri alındı ve optik özellikleri belirlendi.

6.2.3 Döndürme Kaplama (Spin Coating)

Bu metodda filmler öncelikle 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000 devir/dak. döndürme hızlarında 4 katman olarak hazırlandı. Bu koşullarda oluşturulan filmlerin optik ve yapısal özellikleri ve arasındaki ilişkiler belirlendi. Daha sonra 2500 devir/dak. hızında 1, 3, 5, 7 katman sayılarında filmler hazırlandı. Katman sayısı ile optik özellikleri arasındaki ilişkiler belirlendi.

6.2.4 Daldırma Kaplama (Dip Coating)

Daldırma kaplama metodunda filmler öncelikle 26, 53, 79, 107 mm/dak. daldırma hızlarında 8 katman olarak hazırlandı. Bu filmlerin optik ve yapısal özellikleri belirlendi. Daha sonra daldırma hızı 107 mm/dak. olmak üzere 1, 3, 5, 7 katman

olarak ince filmler oluşturuldu. Bu koşullarda hazırlanan filmlerin optik ve yapısal özelliklerinin değişimi incelendi.

6.2.5 Isıl İşlem

Döndürme kaplama metodunda 2500 devir/dak. 4 katman ve daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. 6 katman olarak hazırlanan örneklerle ısı işlem uygulandı. Isıl işlem 100 ile 500 °C arasında 5 farklı sıcaklıkta birer saat yapıldı. Bu koşullar altında elde edilen filmlerin optik ve yapısal özellikleri incelendi.

6.2.6 Kompozisyon Oranları

Bu aşamada Ce/Ti mol yüzdesi 50/50, 45/55, 40/60, 35/65, 30/70, 25/75 oranlarda döndürme kaplama metodunda döndürme hızı 2500 devir/dak. 4 katman ve daldırma kaplama metodunda daldırma hızı 107 mm/dak. 6 katman olarak cam taşıyıcılar üzerine her mol yüzdesi için üçer film hazırlandı. Bu filmlere 100, 300, 500 °C sıcaklıklarda ısı işlem uygulandı ve bu filmlerin optik ve yapısal özellikleri incelendi. Ayrıca elektrokromik özellikleri incelemek için daldırma kaplama metodunda daldırma hızı 107 mm/dak. 3 katman olarak ITO taşıyıcılar üzerine ikişer örnek hazırlandı. Bu örneklerle 100 ve 500 °C sıcaklıklarda ısı işlem uygulandı.

6.2.7 CeO₂ - ZrO₂ İnce Filmler

Ce/Zr mol yüzdesi 50/50 ve pH'i 1.5 olan CeO₂ - ZrO₂ solünden döndürme kaplama metodunda 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000 devir/dak. döndürme hızlarında 4 katman ve daldırma kaplama metodunda 26, 53, 79, 107 mm/dak. daldırma hızlarında 6 katman olarak , 2500 devir/dak. döndürme hızında ve 107 mm/dak. daldırma hızında 1, 3, 5, 7 katman sayılarında filmler cam taşıyıcılar üzerine oluşturuldu.

2500 devir/dak. döndürme hızında 4 katman ve 107 mm/dak. daldırma hızında 6 katman olarak hazırlanan filmlere 100 ile 500 °C 5 farklı sıcaklıkta ısı işlem uygulandı. Ayrıca daldırma kaplama metodunda daldırma hızı 107 mm/dak. 3 katman olarak ITO taşıyıcılar üzerine ikişer örnek hazırlandı. Bu örneklerle 100 ve 500 °C sıcaklıklarda ısı işlem uygulandı. Bu koşullarda oluşturulan ince filmlerin optik özellikleri incelendi ve voltamogramları çizildi.

6.3 Deneysel Ölçümler

Hazırlanan yüzeylerin kimyasal kompozisyonunu incelemek için X-ray Fotoelektron Spektroskopi (XPS) analizi, 1253.6 eV enerjili MgK_{α} ile uyarılmış ve kaynağı x ışını olan Fisions MT 500 markalı bir XPS aleti kullanıldı. Ayrıca yine filmlerin elemental bileşenini belirlemek için Fourier Transform Infrared (FTIR) spektroskopisi de JASCO-500 markalı bir FTIR spektrometre ile yapıldı.

İnce filmlerin optik özellikleri belirlenmesinde optik geçirgenliklerine normal geliş halinde Perkin Elmer λ -2 UV-Visible spektrofotometre ile 200-1100 nm dalga boyu aralığında bakıldı.

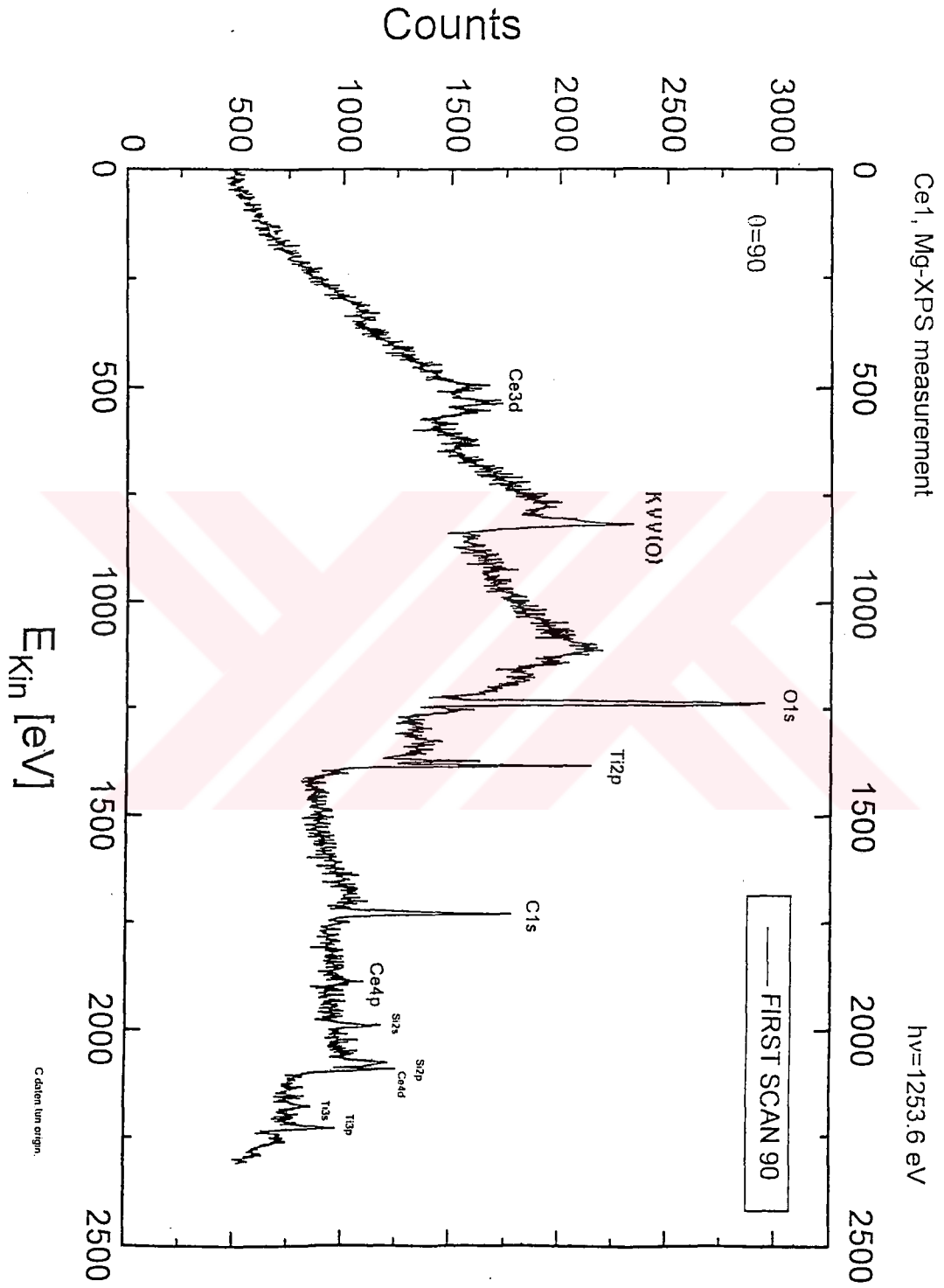
$CeO_2 - TiO_2$ ince filmlerin yüzey morfolojisi çalışma potansiyeli 10 kVA olan JEOL JSM-840 marka bir mikroskop ile (SEM) fotoğrafları çekilerek bakıldı. Ayrıca kantitatif analizi bu mikroskop ile çalışan bir kantitatif X-ray analizör ile yapıldı.

6.4 Sonuçlar

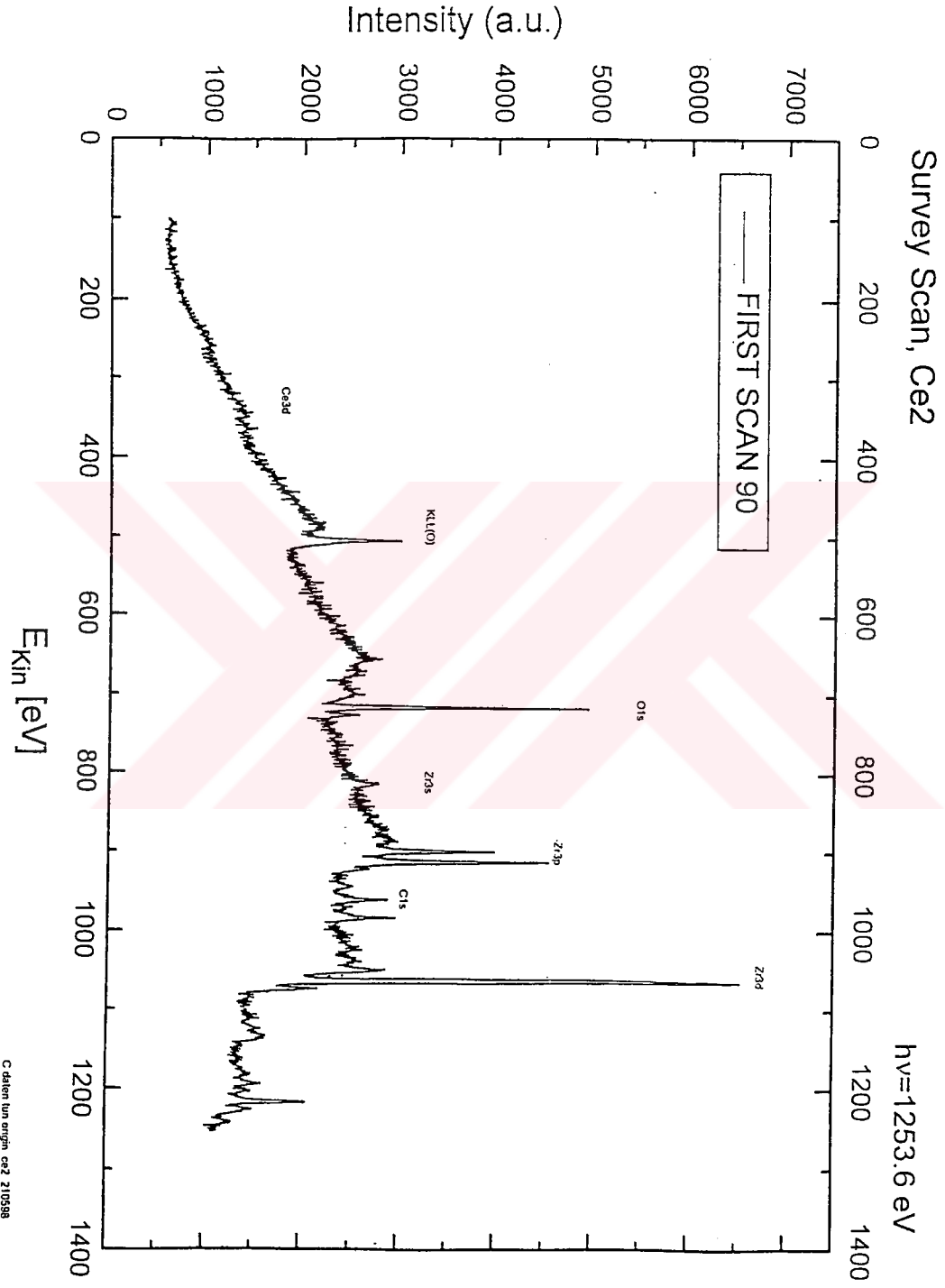
6.4.1 Ölçümlerden Elde Edilen Sonuçlar

6.4.1.1 XPS Ölçümü

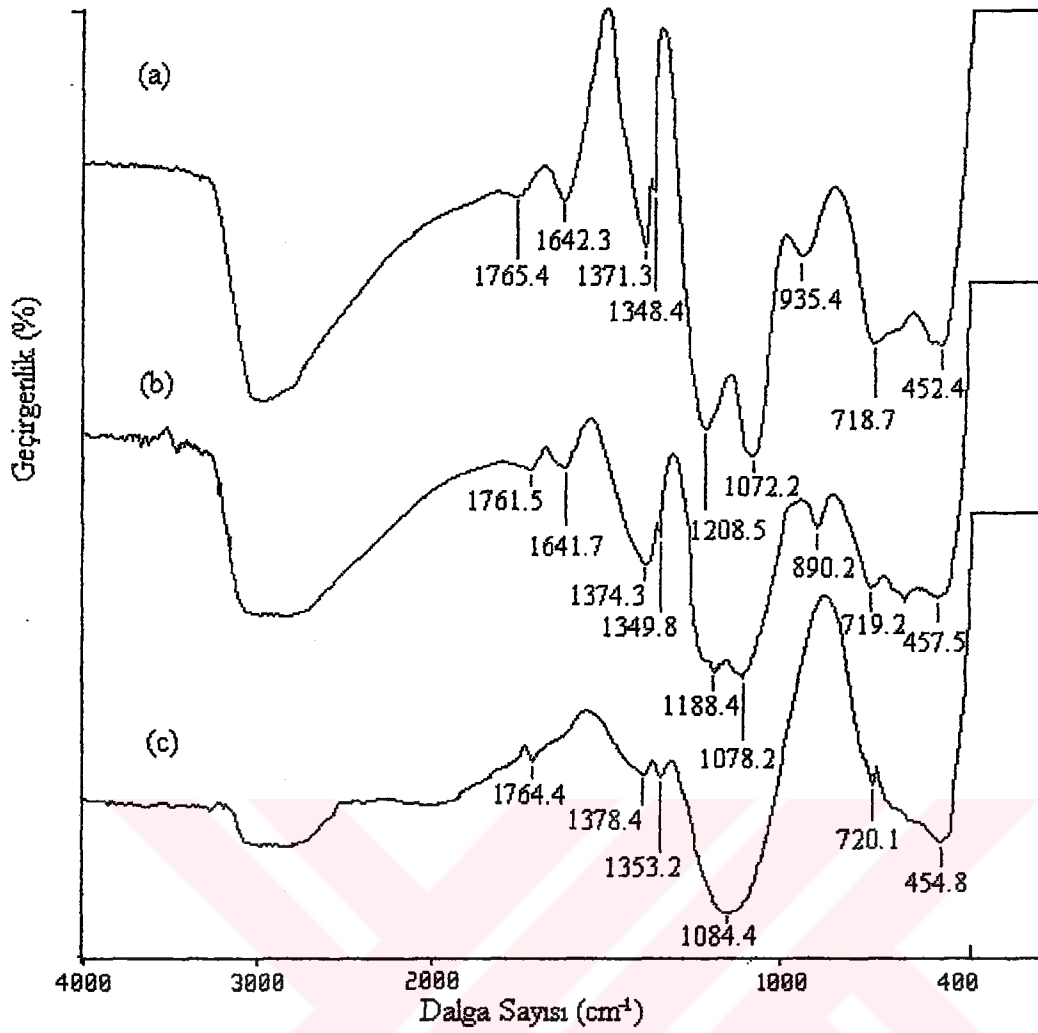
Corning cam taşıyıcılar üzerine kaplanmış $CeO_2 - TiO_2$ ince filmin x-ray Fotoelektron Spektroskopi Şekil 6.2'de gösterilmiştir. Spektrum ceriumun 3d, 4p, 4d, titaniumun 2p, 3s, 3p, oksijenin 1s, kvv piklerini vermektedir. XPS ölçümünden elde edilen pikler 19. referansteki çalışma ile uyum içindedir. Spektroskopide C1s piki filmde kalan karbondan ve Si 2s, Si 2p pikleri de cam taşıyıcıdan meydana gelmektedir. Aynı koşulda hazırlanan $CeO_2 - ZrO_2$ ince filmin x-ray Fotoelektron Spektroskopi Şekil 6.3'de verilmektedir. Şekilden zirkoniumun 3s, 3p, 3d pikleri ceriumun 3d piki ve oksijenin 1s ve kvv pikleri görülmektedir. C1s piki filmde kalan karbondan meydana gelmektedir. Ayrıca filmler taze iken yapılan XPS ölçümlerinde yüzeyde Ce görülmemekte, ancak aynı filmler bekletilip, film yaşlandığında Ce pikleri görülmektedir.



Şekil 6.2. Ce/Ti mol oranı 1/1 olan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filminin XPS analizi.



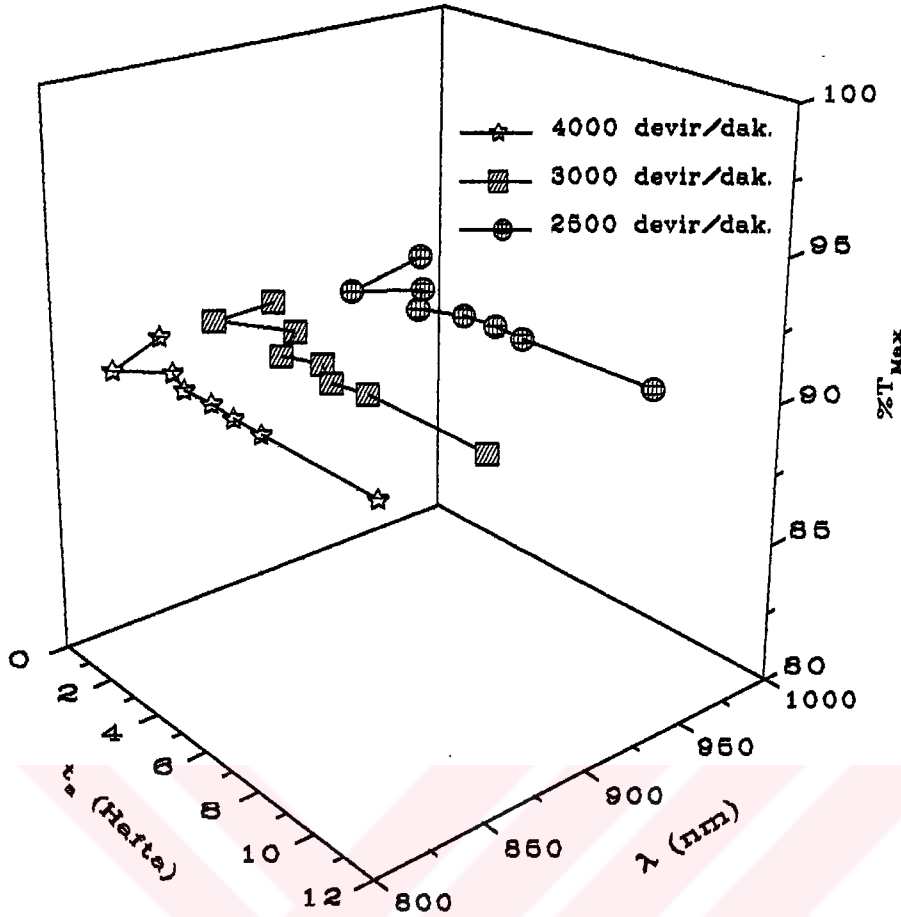
Şekil 6.3. Ce/Zr mol oranı 1/1 olan CeO₂-ZrO₂ ince filminin XPS analizi.



Şekil 6.4. Değişik koşullarda oluşturulan CeO₂-TiO₂ ince filmlerinin FTIR spektroskopisi, (a) pH = 1.5, θ = 100 °C, (b) pH = 2, θ = 100 °C, c) pH = 2, θ = 300 °C

6.4.1.2 FTIR Spektroskopisi Analizi

FTIR Spektroskopisi ölçümü için CeO₂ - TiO₂ filmleri hazırlanmıştır. Şekil 6.4'de değişik koşullarda hazırlanan CeO₂ - TiO₂ ince filmlerinin FTIR Spektroskopisi verilmektedir. Şekilde pH'i 1.5 100 °C ve pH'i 1.75 100 ve 300 °C sıcaklıklarda ısıtma işlemi uygulanan 3 örneğin grafikleri gösterilmiştir. Bütün örneklerin 450 cm⁻¹'deki güçlü absorpsiyon piki CeO₂ ve TiO₂, 720 cm⁻¹'deki zayıf absorpsiyon piki CeO₂, 1075 cm⁻¹'deki zayıf ve 1350 cm⁻¹'deki güçlü absorpsiyon pikleri de TiO₂'nin titreşimlerini vermektedir. 100 °C'de ısıtma işlemi uygulanan iki örneğin 1378 cm⁻¹ civarında asimetrik piki NO₃ bandından meydana geldiği ancak 300 °C sıcaklıkta yok olduğunu görülür. Aynı şekilde 1640 ve 3400 cm⁻¹ civarındaki bandlar



Şekil 6.5. Değişik döndürme hızlarında oluşturulan CeO₂-TiO₂ ince filmlerinin ilk %T_{Max}- λ - t_a eğrisi.

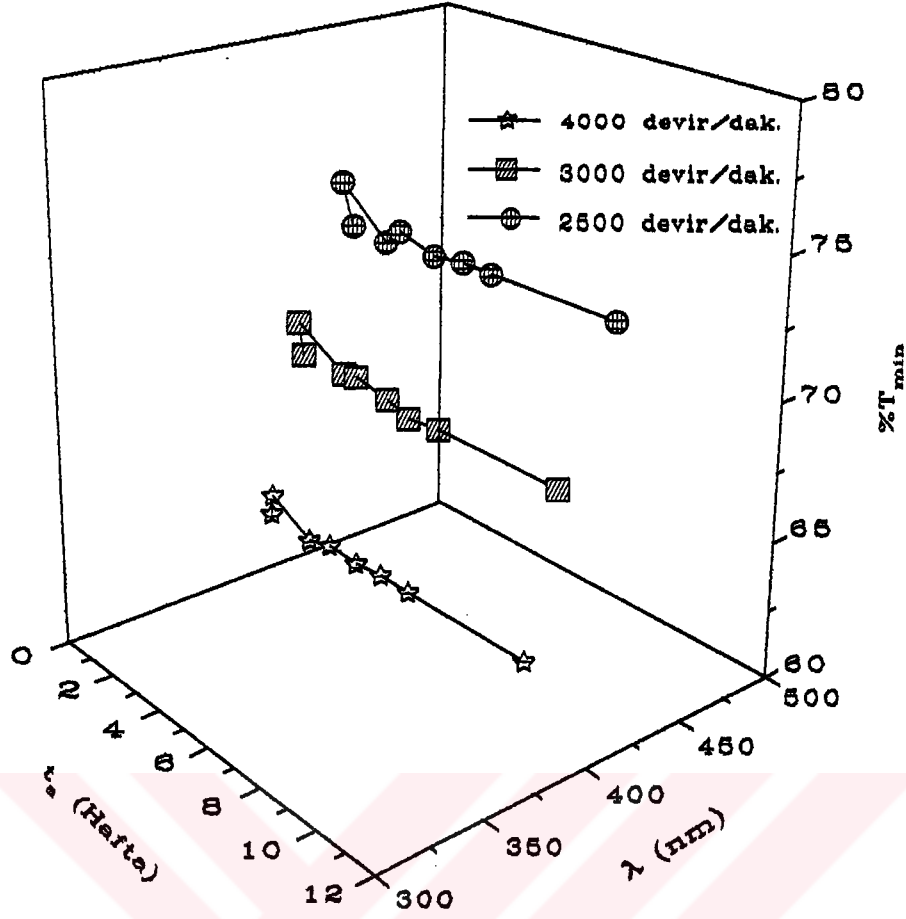
örneklerin içindeki gözeneklerinde biriken H₂O'den meydana gelmekte ve bu bandlar da ısıtılma sıcaklığının artmasıyla yok olduğu görülmektedir. 1760 cm⁻¹ 'deki zayıf absorpsiyon bandı örneklerde kalan C=O gruplarından meydana gelmektedir.

6.5 Yaşlanma (Aging) Etkisi

Filmin yaşlanma etkisi farklı zamanlarda optik geçirgenliği ölçülerek optik sabitlerinin hesaplanmasıyla incelendi.

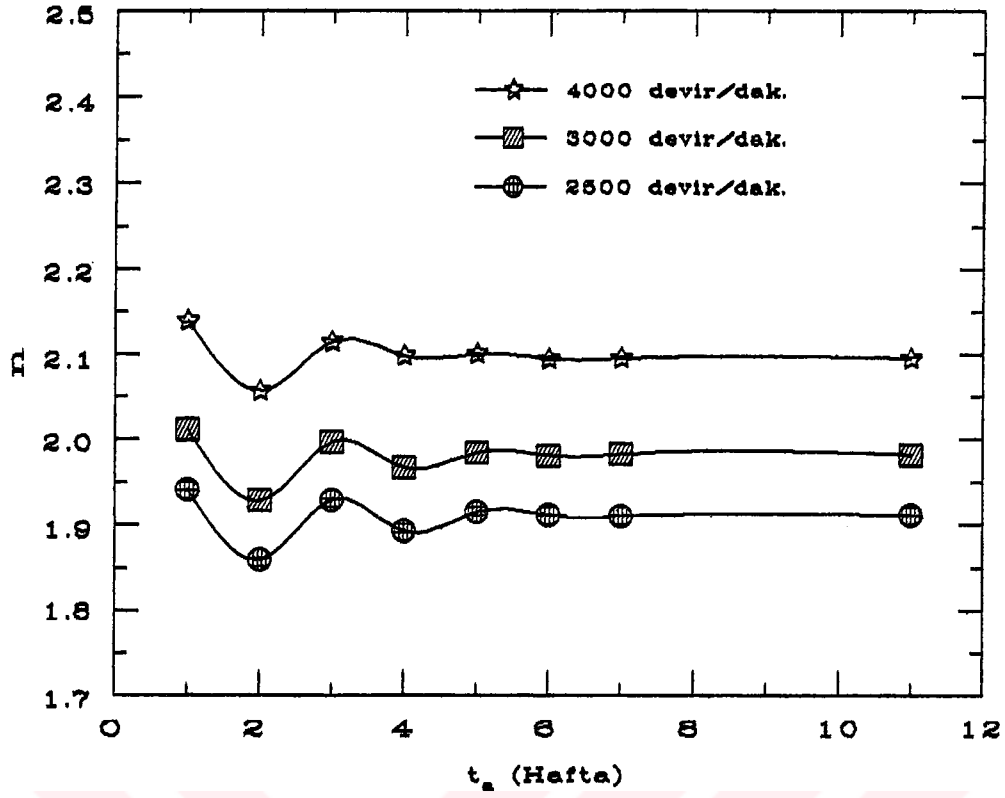
6.5.1 Optik Geçirgenlik Ölçümleri

2500, 3000, 4000 devir/dak. döndürme hızlarında 3 katman olarak Corning camları üzerine kaplanan filmlerin belirli periodlar ile geçirgenlik ölçümleri alındı. Bu ölçümlerden 200-1100 nm dalga boylarında elde edilen ilk %T_{Max}- λ - t_a eğrisi Şekil 6.5'de görülmektedir. Bu eğride yaşlanma zamanının (t_a) ilk haftalar açık bir



Şekil 6.6. Değişik döndürme hızlarında oluşturulan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmlerinin $\%T_{\min}$ - λ - t_a eğrisi.

biçimde $\%T_{\max}$ ve λ 'nin yer değiştirdiği ancak son haftalara doğru (9-11 hafta) sabit bir konuma geldiği görülmektedir. Aynı koşullardaki filmlerin geçirgenlik ölçümlerinden elde edilen son $\%T_{\min}$ - λ - t_a eğrisi Şekil 6.6'da gösterilmektedir. Bu eğride de yaşlanma zamanının (t_a) ilk haftalarda $\%T_{\min}$ ve λ 'nin açık bir biçimde yer değiştirdiği yalnız son haftalara doğru sabit bir konuma geldiği görülmektedir. Ancak Şekil 6.5 ve 6.6 karşılaştırıldığında hıza bağlı olarak düşük dalga boyundaki son $\%T_{\min}$ farkının ilk $\%T_{\max}$ 'den daha büyük olduğu fark edilmektedir. Düşük dalga boylarında, optik sabitlerin farklarının hıza bağlı olarak daha büyük olması beklenmektedir.



Şekil 6.7. Değişik döndürme hızlarında oluşturulan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmlerinin kırma indisi (n) ile yaşlanma zamanı (t_a) değişimi ($\lambda = 550 \text{ nm}$).

6.5.2 Optik Özellikleri

Örneklerin geçirgenlik-dalgaboyu ölçümlerinden Bölüm 4'de inhomojen filmler için anlatılan Swanepoel yöntemi kullanılarak optik sabitleri hesaplandı. Şimdi bu hesaplamalardan elde edilen sonuçları inceleyeceğiz.

6.5.2.1 Kırma İndisi

2500, 3000, 4000 devir/dak. döndürme hızlarında hazırlanan ince filmlerin değişik yaşlanma zamanlarında (t_a) kırma indisleri hesaplandı. Bu hesaplamalarda elde edilen 550 nm dalga boyundaki kırma indisi- yaşlanma zamanlarının (t_a) eğrisi Şekil 6.7'de verilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi her üç örnek için de yaşlanma zamanının ilk haftalarında indisinin belirgin bir değişiklik gösterdiği ancak son haftalara doğru sabit bir duruma geldiği görülmektedir. Bu dalga boyundayaşlanma zamanının 11. haftasında kırma indisi küçük hızdan başlayarak sırasıyla 1.911 ± 0.033 , 1.982 ± 0.035 , 2.095 ± 0.017 değerlere varmaktadır.

6.5.2.2 Absorpsiyon ve Söndürme Katsayıları

2500, 3000, 4000 devir/dak. döndürme hızlarında hazırlanan ince filmlerin 2.254 eV'deki ($\lambda = 550$ nm) absorpsiyon katsayısı-yaşlanma zamanı (t_a) eğrisi Şekil 6.8'de gösterilmektedir. Bu filmler için absorpsiyon katsayısının yaşlanma zamanının ilk haftalarında açık bir değişiklik gösterdiğini yalnız son haftalarda sabit bir konuma geldiğine görülmektedir. 2.254 eV'deki yaşlanma zamanının 11. haftasında absorpsiyon katsayıları küçük hızdan başlayarak 668.6 ± 2.6 , 797.7 ± 3.9 , 910.9 ± 1.2 cm⁻¹ değerlere varmaktadır.

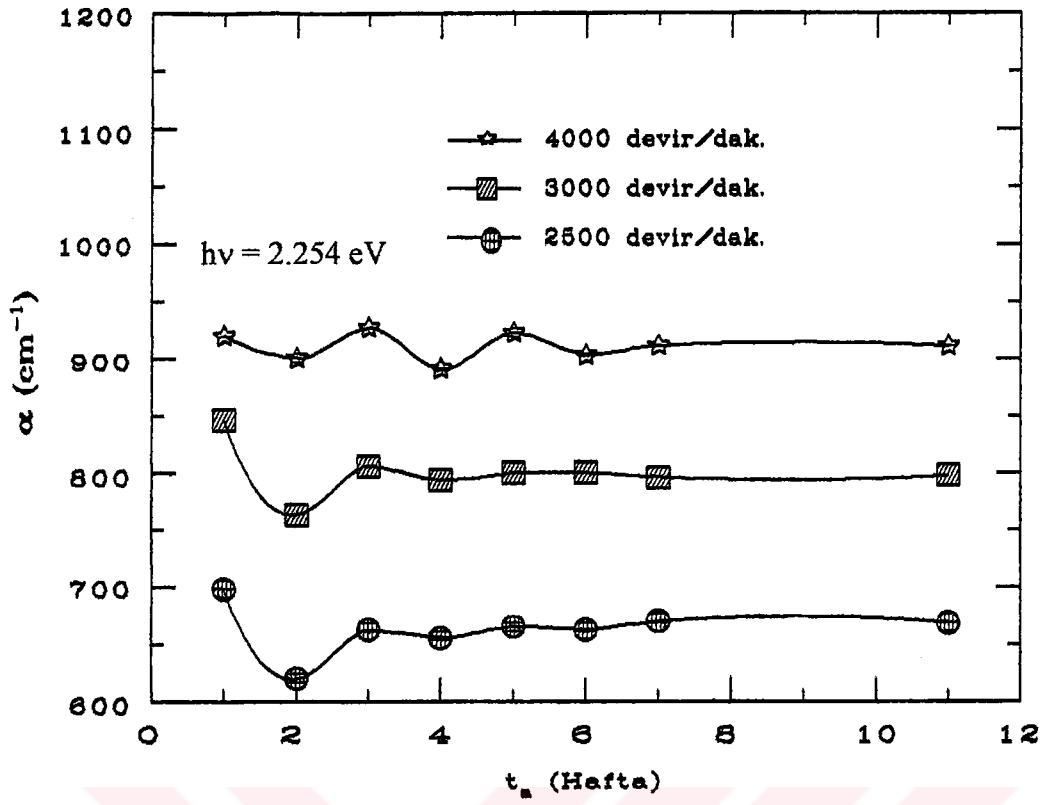
Aynı döndürme hızlardaki hazırlanan ince filmlerin 550 nm dalga boyundaki söndürme katsayısı- yaşlanma zamanı (t_a) eğrisi Şekil 6.9'da görülmektedir. Her üç filmin absorpsiyon katsayısı gibi yaşlanma zamanının ilk haftalarında büyük değişiklik gösterdiği ancak son haftalarda sabit bir duruma geldiği ayrıca hıza bağlı olarak da arttığı görülmektedir. 550 nm dalga boyunda yaşlanma zamanının 11. haftasında 2500, 3000, 4000 devir/dak. döndürme hızları için söndürme katsayısı sırasıyla 27.68 ± 1.58 , 33.00 ± 2.07 , 37.84 ± 2.51 ($\times 10^{-4}$) değerlere varmaktadır.

6.5.2.3 Enerji Band Aralığının Belirlenmesi

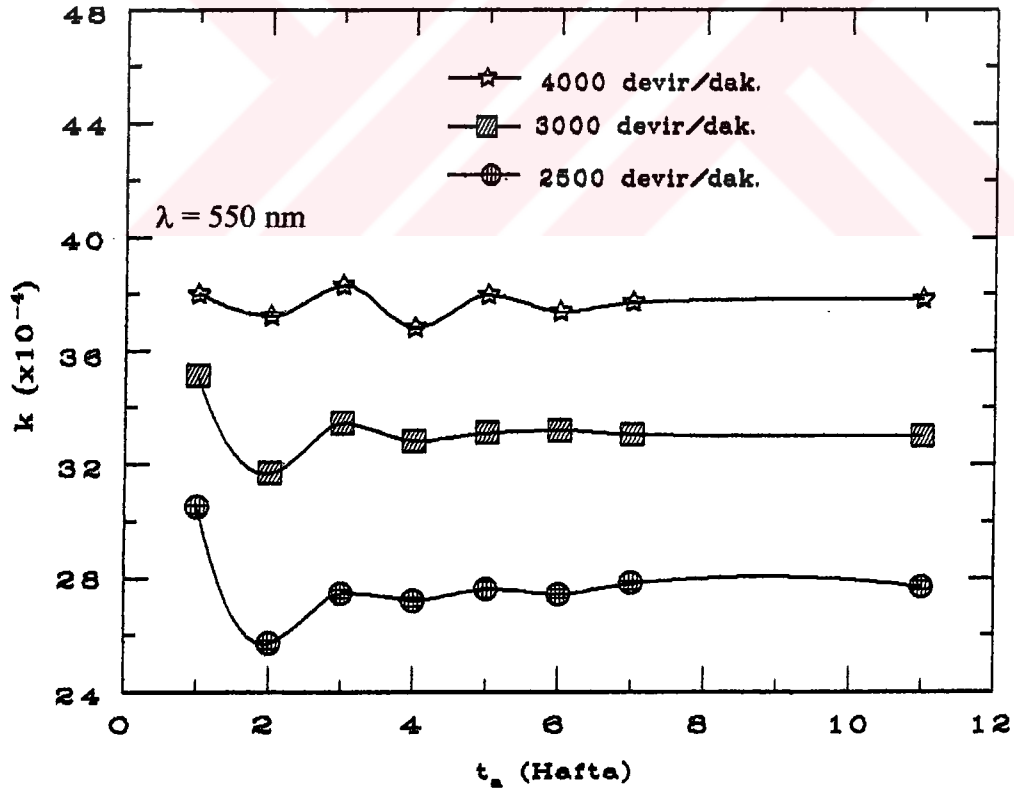
Bir yarı iletkenin enerji band aralığı o malzeme hakkında bilgi içeren bir büyüklüktür. Filmlerin absorpsiyon katsayısı değerleri kullanılarak Tauc [56, 57] bağıntısından

$$\alpha = B \frac{(h\nu - E_g)^r}{h\nu} \quad (6.1)$$

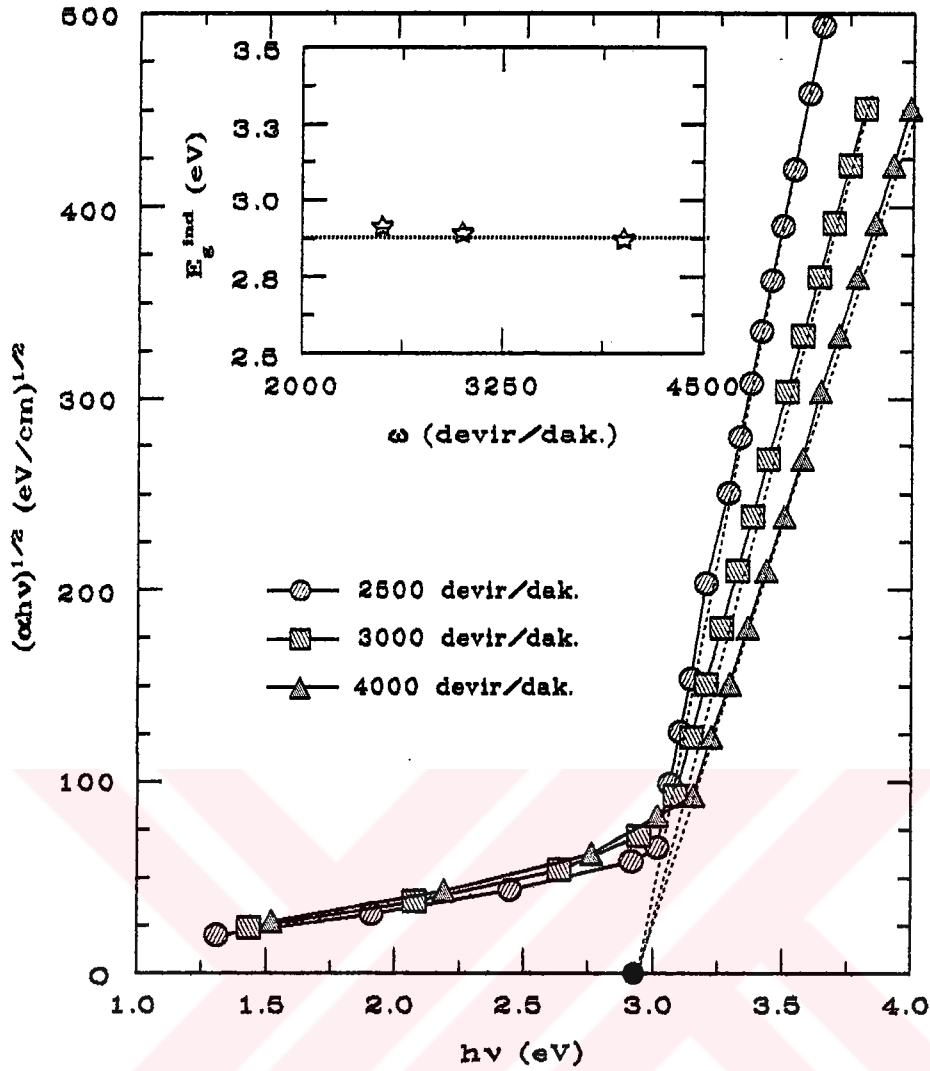
yasak band aralığı hesaplanabilir. Bağıntıda, B sabit, $h\nu$ foton enerjisi ve E_g de yasak band aralığını göstermektedir. r direkt geçişli yarı iletkenler için 1/2, indirekt geçişli yarı iletkenlerde 2 değerini almaktadır. Enerji band aralığı güçlü absorpsiyon bölgesinde kırma indisinin ekstrapole etmesi ile absorpsiyon katsayısının hesaplanmasıyla $(\alpha h\nu)^{1/r}$ 'nin hızlı değiştiği zaman $(\alpha h\nu)^{1/r}$ ile $h\nu$ 'nin kesişmesi ile belirlenebilir. Bu hesaplamalarda her iki direkt ve indirekt geçişlerin bir doğru olması her iki tür geçişin de mevcut olduğunu göstermektedir. 2500, 3000, 4000 devir/dak. döndürme hızlarında hazırlanan filmlerin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^{1/r}$ grafiğinden



Şekil 6.8. Değişik döndürme hızlarında oluşturulan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmlerinin absorpsiyon katsayısı (α) ile yaşlanma zamanı (t_a) değişimi.

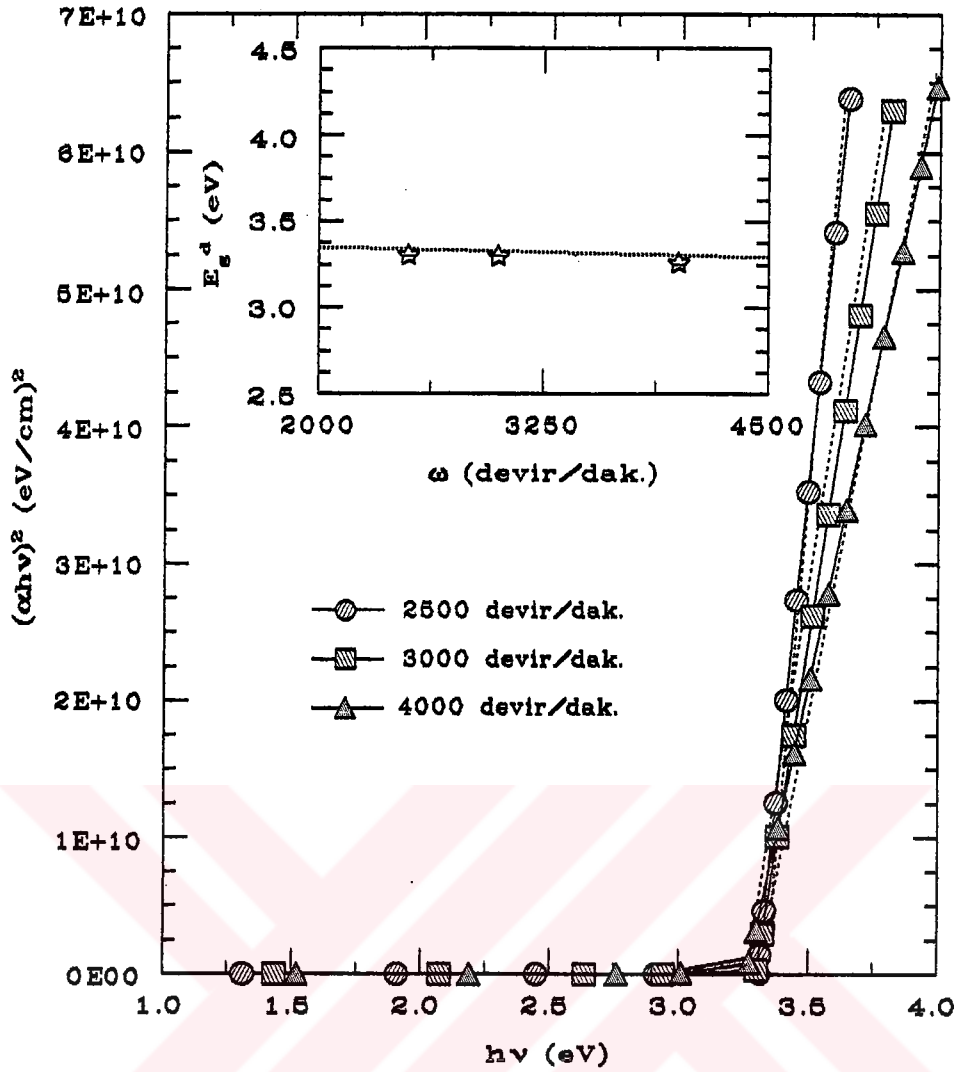


Şekil 6.9. Değişik döndürme hızlarında oluşturulan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmlerinin söndürme katsayısı (k) ile yaşlanma zamanı (t_a) değişimi.



Şekil 6.10. Değişik döndürme hızlarında oluşturulan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmlerinin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^{1/2}$ eğrisi. İç şekilde döndürme hızına (ω) karşı indirekt enerji band aralığı (E_g^{ind}) gösterilmiştir.

elde edilen 11. haftasındaki indirekt ve direkt enerji band aralıkları sırasıyla 6.10 ve 6.11'de gösterilmektedir. $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^{1/2}$ grafiğinden elde edilen 11. haftasındaki indirekt enerji band aralığı küçük hızdan başlayarak sırasıyla 2.916 ± 0.051 , 2.895 ± 0.048 , 2.872 ± 0.067 eV (1. hafta için 2.911 ± 0.073 , 2.898 ± 0.052 , 2.877 ± 0.076 eV dir) ve direkt enerji band aralıkları sırasıyla 3.305 ± 0.071 , 3.298 ± 0.065 , 3.262 ± 0.079 eV (1. hafta için 3.311 ± 0.067 , 3.293 ± 0.058 , 3.266 ± 0.065 eV dir) olarak belirlendi. İç şekillerdeki grafiklerden ve bu değerlerden görülebileceği gibi grafiklerde belirlenen E_g^{ind} ve E_g^{d} değerlerinin farkı hata sınırları içinde bulunmakta ve bu değerlerin döndürme hızından ve yaşlanma zamanından bağımsız olduğu sonucuna varılmaktadır.

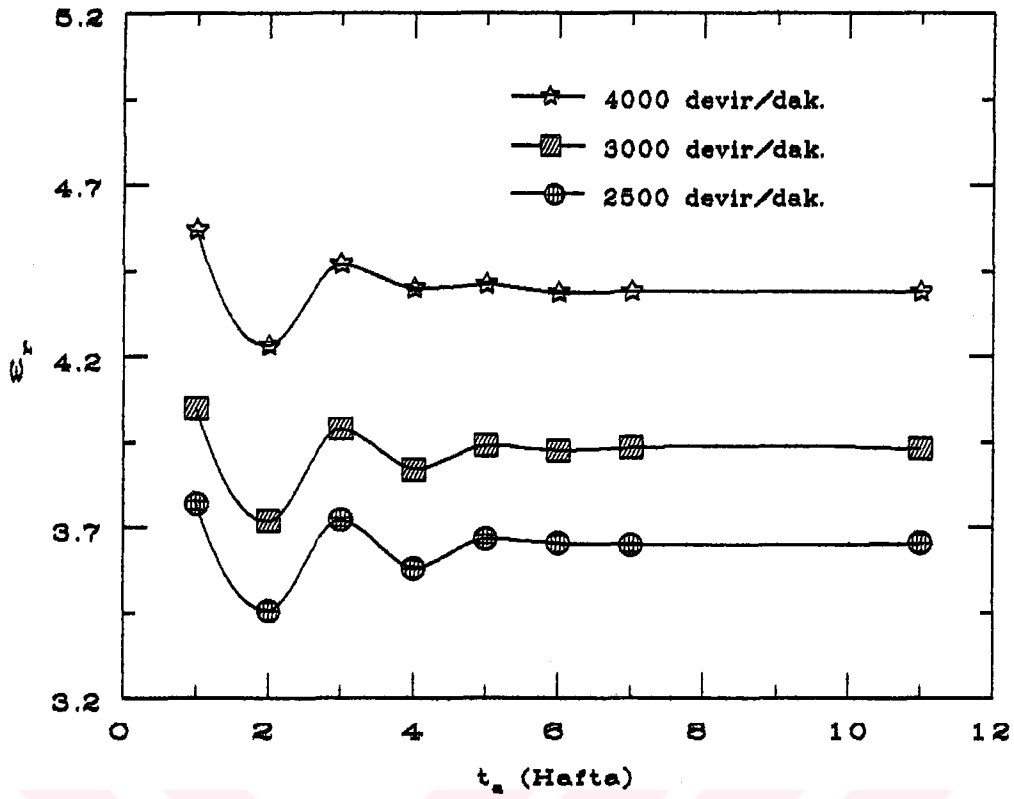


Şekil 6.11. Değişik döndürme hızlarında oluşturulan CeO₂-TiO₂ ince filmlerinin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ eğrisi. İç şekilde dönürme hızına (ω) karşı direkt enerji band aralığı (E_g^d) gösterilmiştir.

6.5.2.4 Dielektrik Sabitleri

Bir filmi oluşturulan maddenin özellikleri film içinden elektromanyetik dalganın yayılması üzerinde etkili olur. Önceki bölümde verilen optik sabitler bu özellikleri belirleyen bazı önemli parametrelerdir. Dielektrik sabiti bir maddenin özelliklerini belirleyen önemli parametrelerden biridir. Absorplayıcı filmlerin sahip olduğu kompleks kırma indisinden yararlanarak malzemenin dielektrik sabiti belirlenebilir. Dielektrik sabiti de kompleks bir büyüklük olup reel ve imajiner kısımlarından oluşmaktadır:

$$\epsilon = \epsilon_r + \epsilon_i \quad (6.2)$$



Şekil 6.12. Değişik döndürme hızlarında oluşturulan CeO₂-TiO₂ ince filmlerin $h\nu$ 'ye karşı reel dielektrik sabiti (ϵ_r) eğrisi ($h\nu = 2.254\text{eV}$).

Denklem 6.2'de ϵ_r dielektrik sabitinin reel ve ϵ_i imajiner kısmıdır. Kompleks dielektrik sabiti ile kompleks kırma indisi arasındaki bağıntı

$$\epsilon = n^2 \quad (6.3)$$

şeklinde olup her kısmı açık şekilde yazarak

$$\epsilon_r + i\epsilon_i = (n + ik)^2 = (n^2 - k^2) + 2ink \quad (6.4)$$

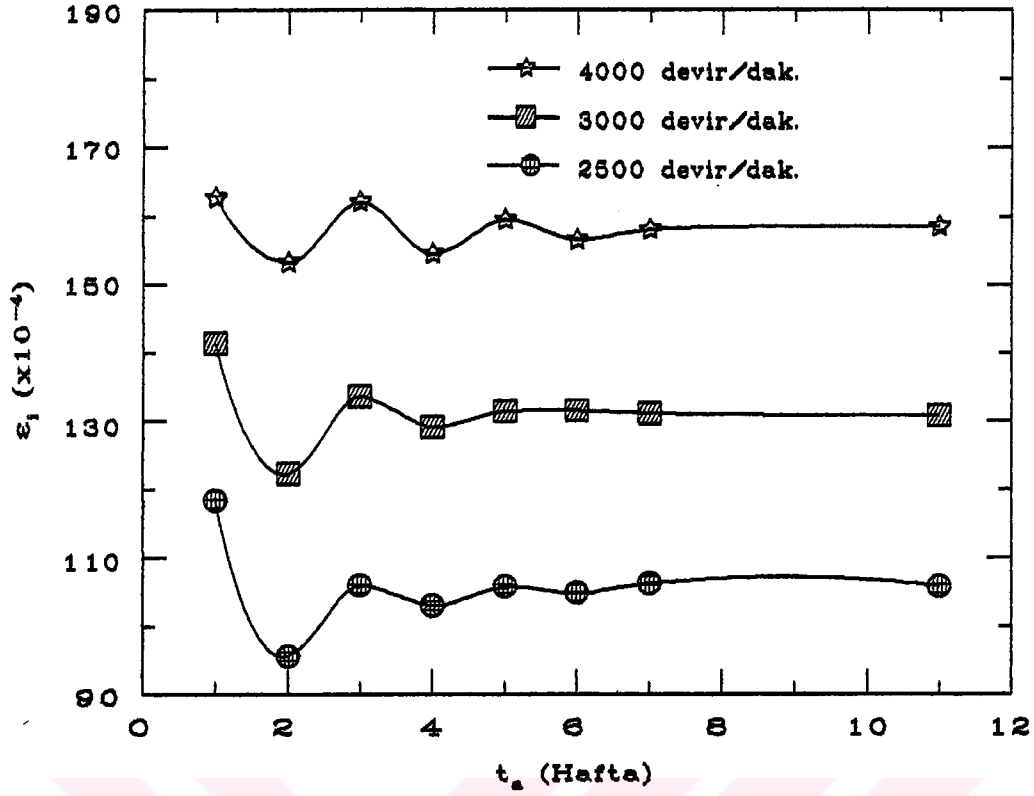
elde edilir. Dielektrik sabitinin reel kısmı

$$\epsilon_r = n^2 - k^2 \quad (6.5)$$

ve imajiner kısmı için

$$\epsilon_i = 2nk \quad (6.6)$$

bağıntılar şeklinde yazılabilir.



Şekil 6.13. Değişik döndürme hızlarında oluşturulan CeO₂-TiO₂ ince filmlerin $h\nu$ 'ye karşı imajiner dielektrik sabiti (ϵ_r) eğrisi ($h\nu=2.254\text{eV}$).

2500, 3000, 4000 devir/dak. döndürme hızlarında hazırlanan ince filmlerin 2.254 eV'deki reel ve imajiner dielektrik sabitleri- yaşlanma zamanı (t_a) eğrileri sırasıyla Şekil 6.12 ve 6.13'de verilmektedir. Bu filmler için dielektrik sabitlerinin yaşlanma zamanının ilk haftalarında açık bir değişiklik gösterdiği yalnız son haftalarda sabit bir konuma geldiği görülmektedir.

6.5.3 Yapısal Özellikleri

6.5.3.1 Paketleme Yoğunluğu (Packing Density)

İnce filmin paketleme yoğunluğu Bragg ve Pippard denklemleri [58]

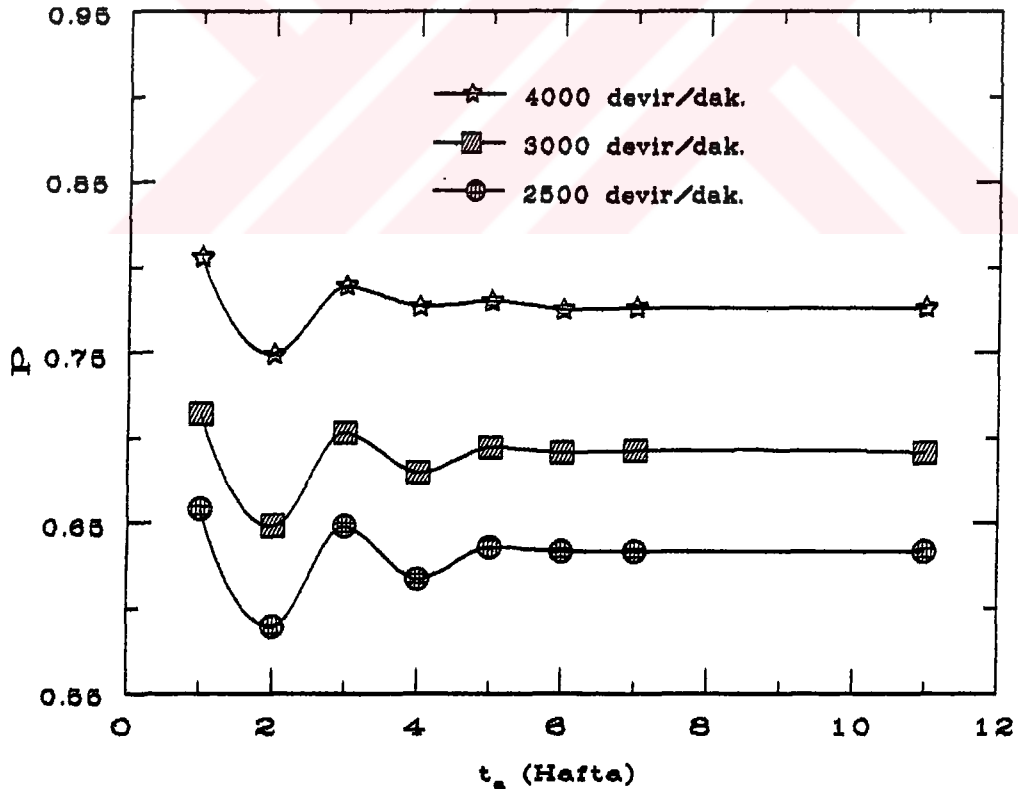
$$n_f^2 = \frac{(1-p)n_v^4 + (1+p)n_v^2 n_s^2}{(1+p)n_v^2 + (1+p)n_s^2} \quad (6.7)$$

kullanılarak belirlenebilir. Burada n_f filmin kırma indisi, n_s hacimsel maddenin kolumnar kırma indisi, n_v gözeneğin kırma indisi ve p paketleme yoğunluğudur.

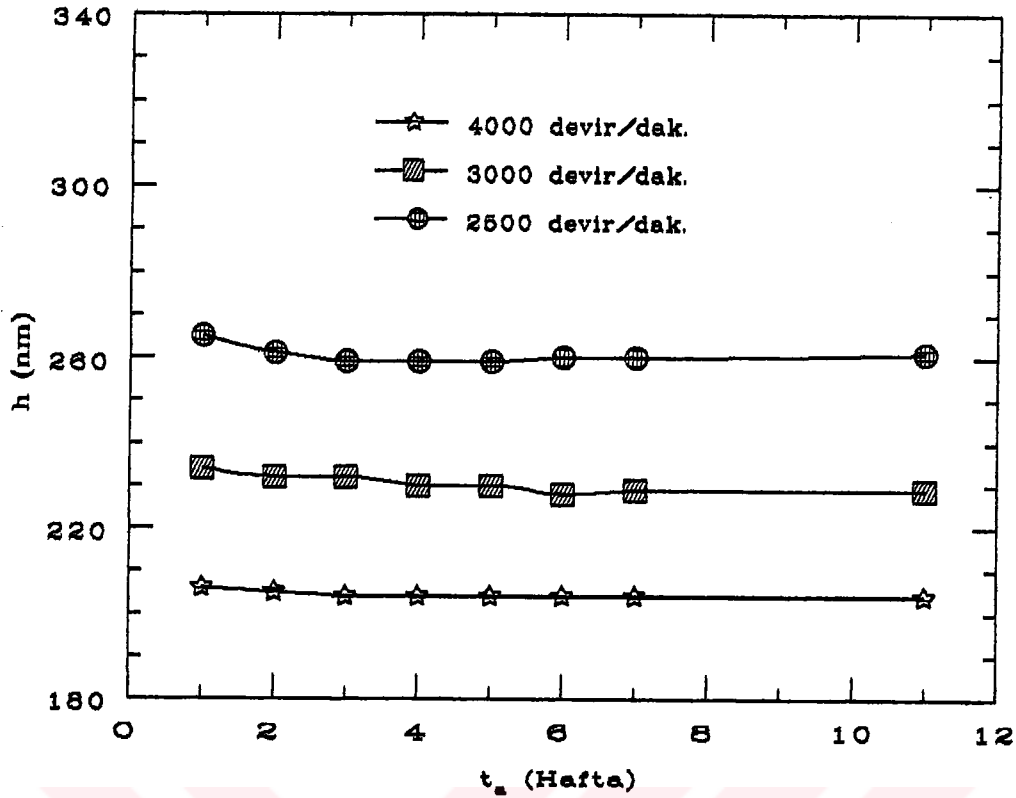
Kolumnar ve gözeneğin kırma indisleri için sırasıyla hacimsel malzeme ve havanın kırma indisleri kullanılmıştır [59, 60].

Denklem 6.7'yi kullanarak döndürme kaplama metodunda hazırlanan filmlerin paketleme yoğunluğu hesaplandı. Bu hesaplamalardan 550 nm dalga boyu için elde edilen paketleme yoğunluğu - yaşlanma zamanı (t_a) eğrisi Şekil 6.14'de gösterilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi bu filmlerin paketleme yoğunluğu yaşlanma zamanının ilk haftalarında belirgin bir değişiklik göstermektedir. 2500, 3000, 4000 devir/dak. döndürme hızlarında hazırlanan filmlerin 550 nm dalga boyunda yaşlanma zamanının 11. haftasında sırasıyla 0.633 ± 0.003 , 0.691 ± 0.003 ve 0.776 ± 0.001 değerlere varmaktadır. Bu değerlere bakıldığında daha büyük döndürme hızlarda filmin paketleme yoğunluğunun daha büyük olduğu ve filmin daha sıkı bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.

Şekil 6.15'de film kalınlığı ile yaşlanma zamanı değişimi gösterilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi her üç örnek için de film kalınlığı belli bir süre sonra sabit değere varmaktadır. Yaşlanma zamanının 11. haftasında döndürme kaplama



Şekil 6.14. Değişik döndürme hızlarında oluşturulan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmin paketleme yoğunluğu (p) ile yaşlanma zamanı (t_a) eğrisi ($\lambda = 550$ nm).



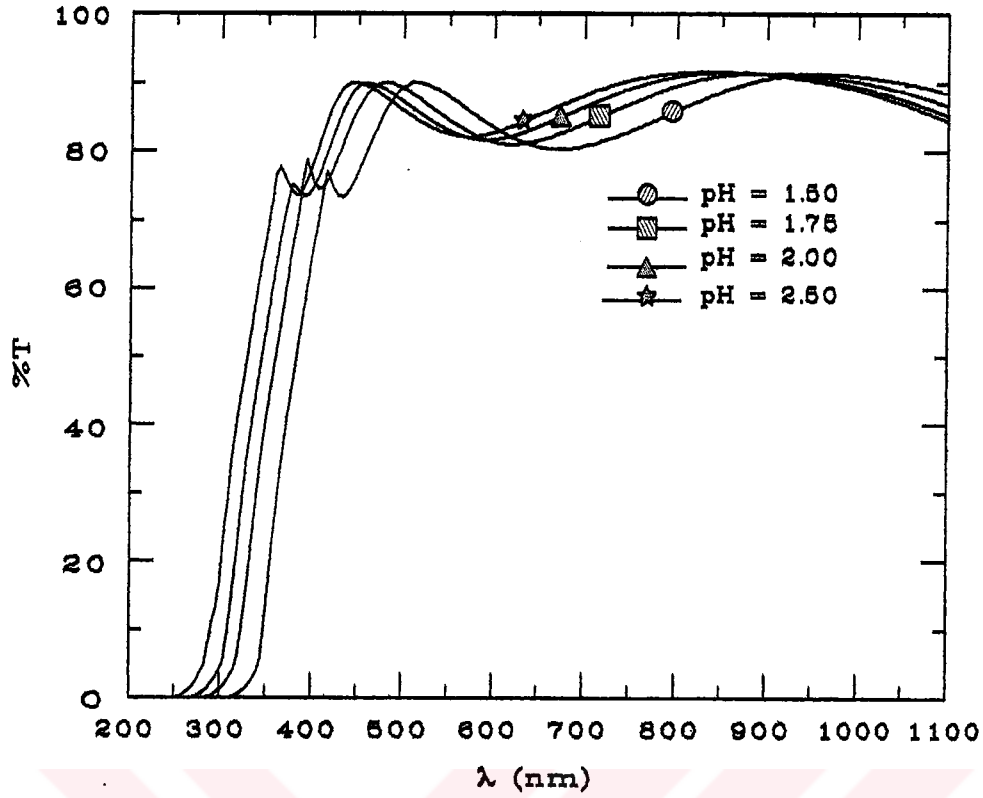
Şekil 6.15. Değişik döndürme hızlarında oluşturulan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmlerin kalınlığı (h) ile yaşlanma zamanı (t_a) eğrisi.

2500, 3000, 4000 devir/dak. döndürme hızlarında hazırlanan filmlerin kalınlığı sırasıyla 261.0 ± 1.0 , 229.0 ± 1.0 , 204.0 ± 1.0 değerlere varmaktadır.

6.6 pH Etkisi

6.6.1 Optik Geçirgenlik Ölçümleri

pH'i 1.5, 1.75, 2, 2.5 olan sol'lerden Corning cam taşıyıcılar üzerine döndürme kaplama metodunda 2500 devir/dak. döndürme hızında 3 katman olarak oluşturulan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmlerin $\%T-\lambda$ eğrisi Şekil 6.16'da görülmektedir. Eğrilerin interferens franjlarının etkisi açık bir biçimde görülürken, eksteramum noktalarının yerinin kaymış olması filmlerin farklı kalınlıkta olduğunu ve güçlü absorpsiyon bölgesindeki geçirgenliğin pH'a bağlı kaymaları filmlerin farklı yapılarda oluştuğunu göstermektedir. Küçük pH'dan başlayarak geçirgenliğin sırasıyla 344, 318, 303, 284 nm dalga boylarında hızla yükseldiği ve en yüksek geçirgenlik değeri $\approx \%91.29$ olarak 827.0 nm dalga boyunda olduğu belirlenmiştir.



Şekil 6.16. pH'i 1.5, 1.75, 2, 2.5 olan sol'lerden döndürme kaplama metodunda 2500 devir /dak. döndürme hızında 3 katman olarak hazırlanan CeO₂-TiO₂ ince filmlerinin geçirgenlik grafiği.

6.6.2 Optik Özellikleri

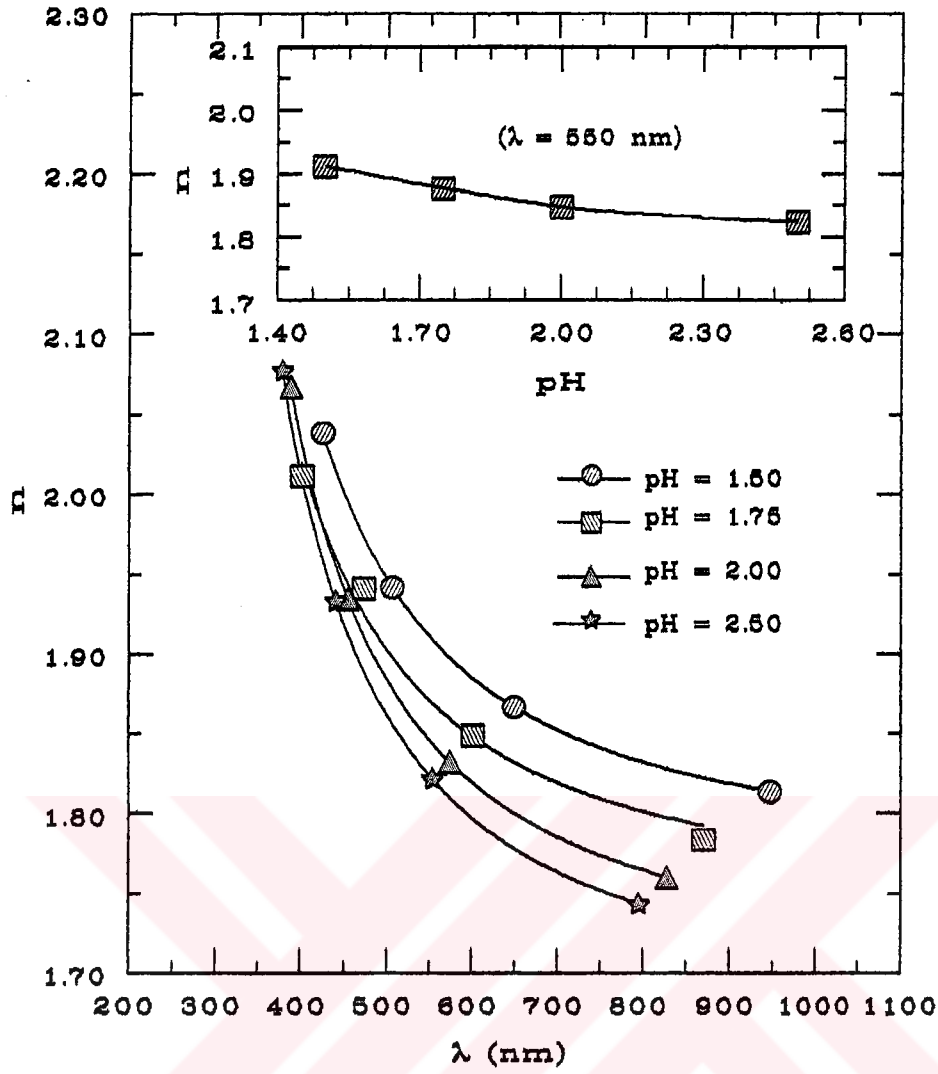
6.6.2.1 Kırma İndisi Değişimi

Döndürme kaplama metodunda 2500 devir/dak. döndürme hızında 3 katman olarak pH'i 1.5, 1.75, 2, 2.5 olan sol'lerden hazırlanan CeO₂-TiO₂ ince filmlerinin kırma indisi-dalga boyu değişimi Şekil 6.17'de verilmektedir. İç şekilden de görüldüğü gibi pH'in artmasıyla kırma indisi azalmaktadır. 550 nm dalga boyundaki kırma indisi küçük pH'dan başlayarak sırasıyla 1.911 ± 0.033 , 1.876 ± 0.025 , 1.846 ± 0.019 ve 1.824 ± 0.019 olarak değişmektedir. Çizilen tüm kırma indisi-dalga boyu eğrileri

Sellmeier denkleminde ($n^2 = 1 + \frac{A\lambda^2}{\lambda^2 - B}$) uymaktadır.

6.6.2.2 Absorpsiyon ve Söndürme Katsayıları

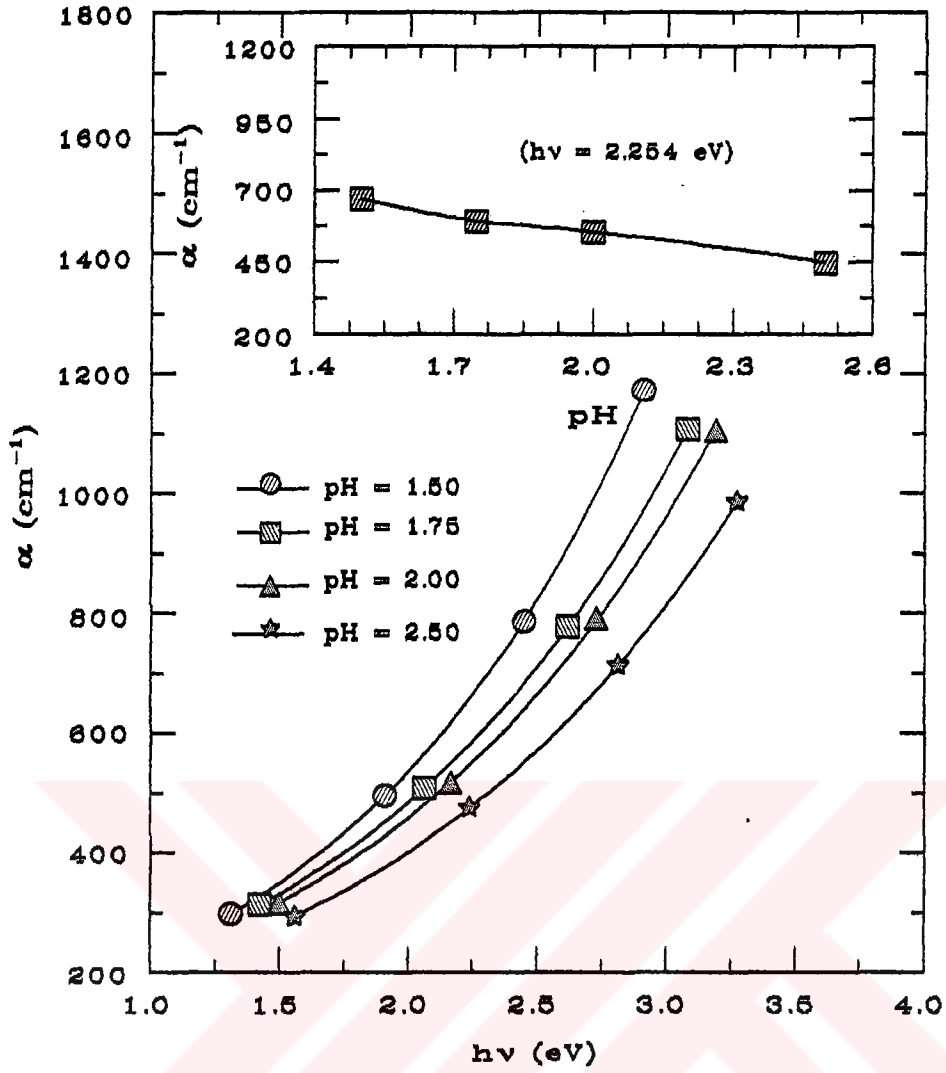
1.5 ile 2.5 arasında 4 farklı pH'a sahip olan sol'lerden 2500 devir/dak. döndürme hızında 3 katman olarak oluşturulan CeO₂-TiO₂ ince filmlerinin pH'a bağlı absorpsiyon katsayısı - foton enerjisi değişimi Şekil 6.18'de gösterilmektedir. pH'in



Şekil 6.17. Değişik pH'li sol'lerden 2500 devir /dak. döndürme hızında 3 katman olarak hazırlanan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmlerinin dalga boyu (λ) ile kırma indisi (n) değişimi. İç şekilde pH ile kırma indisinin değişimi verilmektedir.

artmasıyla absorpsiyon katsayısının azalması iç şekilde de görülmektedir. 2.254 eV'deki absorpsiyon katsayısı pH 1.5, 1.75, 2, 2.5 için sırasıyla 668.6 ± 2.6 , 593.0 ± 6.0 , 553.9 ± 4.9 , $448.1 \pm 2.9 \text{ cm}^{-1}$ dir.

Aynı koşullarda hazırlanan filmlerin pH'a bağlı söndürme katsayısı- dalga boyu eğrisi Şekil 6.19'da gösterilmektedir. İç şekilde de gösterildiği gibi pH'ın artmasıyla söndürme katsayısı azalmaktadır. Küçük pH'den başlayarak 550 nm dalga boyundaki söndürme katsayısı sırasıyla 27.68 ± 1.580 , 24.417 ± 1.486 , 23.056 ± 1.442 ve 19.925 ± 1.248 ($\times 10^{-4}$) değerine varmaktadır.

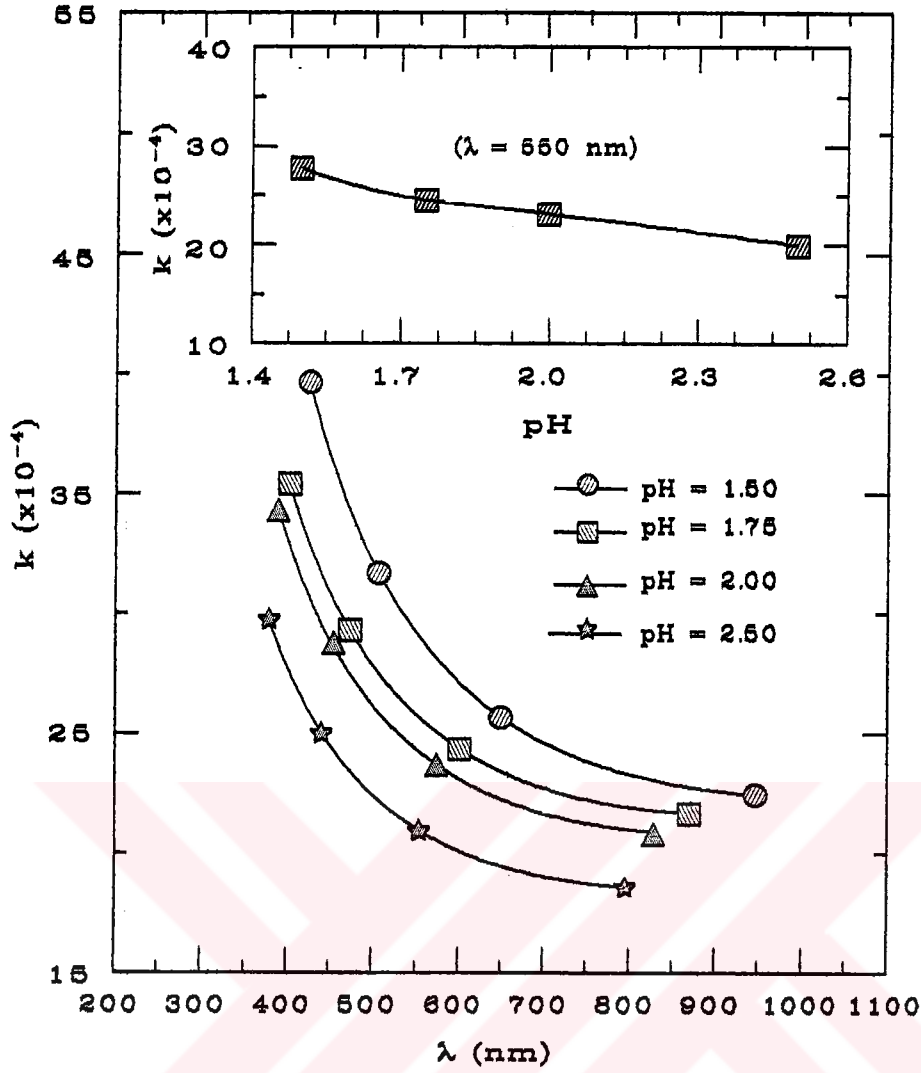


Şekil 6.18. pH'ı 1.5 ile 2.5 arasında 4 farklı sol'den 2500 devir /dak. döndürme hızında 3 katman olarak hazırlanan CeO₂-TiO₂ ince filmlerin foton enerjisi (hν) - absorpsiyon katsayısı (α) eğrisi. İç şekilde pH ile absorpsiyon katsayısı değişimi görülmektedir.

Çizilen tüm absorpsiyon katsayısı-foton enerjisi eğrileri $\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu / E_e)$ (α , cm⁻¹ mertebesinde yazılmıştır, E_e bir eğim parametresi olup yapının düzenliğini temsil etmektedir) denkleminde uymaktadır.

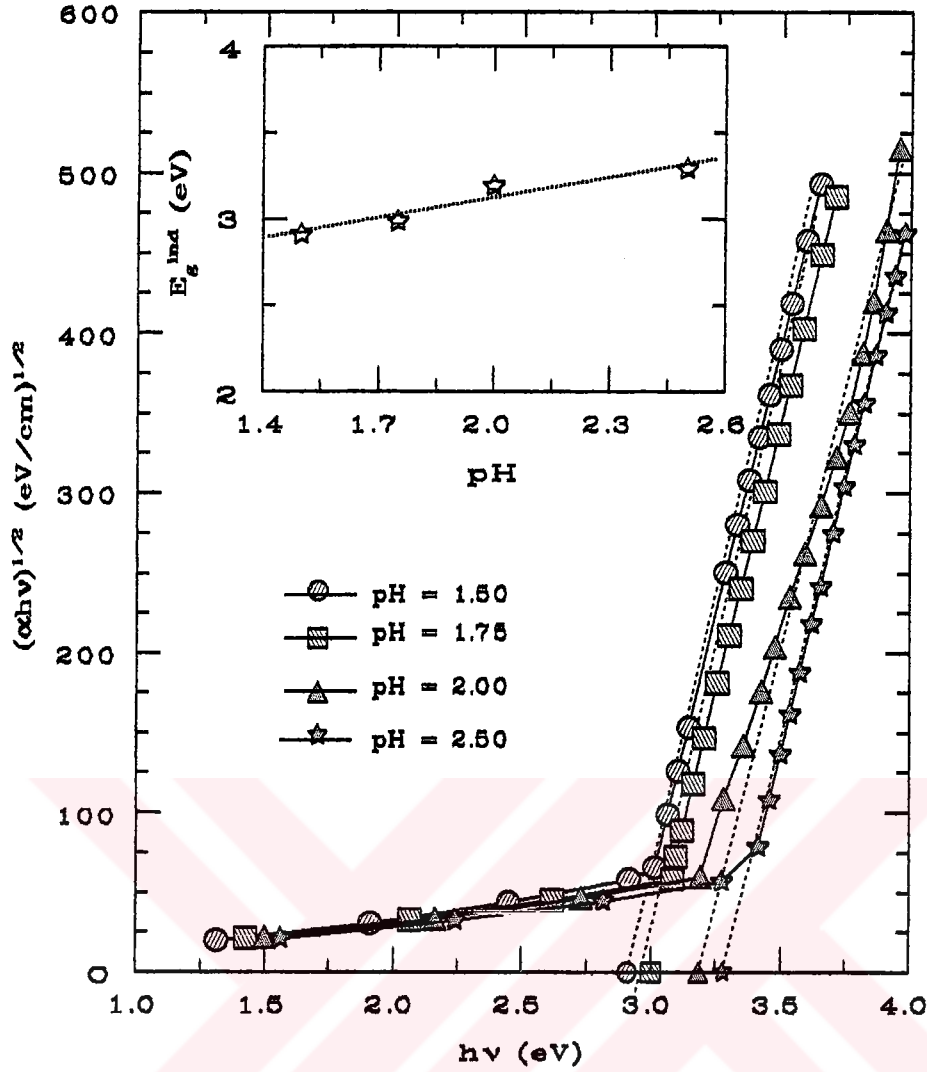
6.6.2.3 Enerji Band Aralığının Belirlenmesi

pH'ı 1.5 ile 2.5 arasında 4 değişik sol'den döndürme kaplama metodunda 2500 devir/dak. döndürme hızında 3 katman olarak hazırlanan CeO₂-TiO₂ ince filmlerinin hν'ye karşı $(\alpha h\nu)^{1/r}$ (direkt geçiş için $r = 1/2$, indirekt geçiş için $r = 2$) grafiğinden elde edilen indirekt ve direkt enerji band aralıkları sırasıyla Şekil 6.20 ve



Şekil 6.19. Değişik pH'lı sol'lerden 2500 devir /dak. döndürme hızında 3 katman olarak oluşturulan filmlerin dalga boyu (λ)- söndürme katsayısı (k) eğrisi. İç şekilde: pH ile söndürme katsayısı değişimi.

6.21'de gösterilmektedir. Bu grafiklerden elde edilen indirekt enerji band aralığı pH 1.5, 1.75, 2, 2.5 için sırasıyla 2.916 ± 0.051 , 2.987 ± 0.044 , 3.192 ± 0.099 , 3.293 ± 0.056 eV ve direkt enerji band aralıkları sırasıyla 3.305 ± 0.071 , 3.392 ± 0.067 , 3.580 ± 0.108 ve 3.688 ± 0.082 eV olarak belirlenmektedir. İç şekillerdeki grafiklerden ve bu değerlerden görülebileceği gibi grafiklerde belirlenen E_g^{ind} ve E_g^{d} değerleri pH'ın artmasıyla artmaktadır.



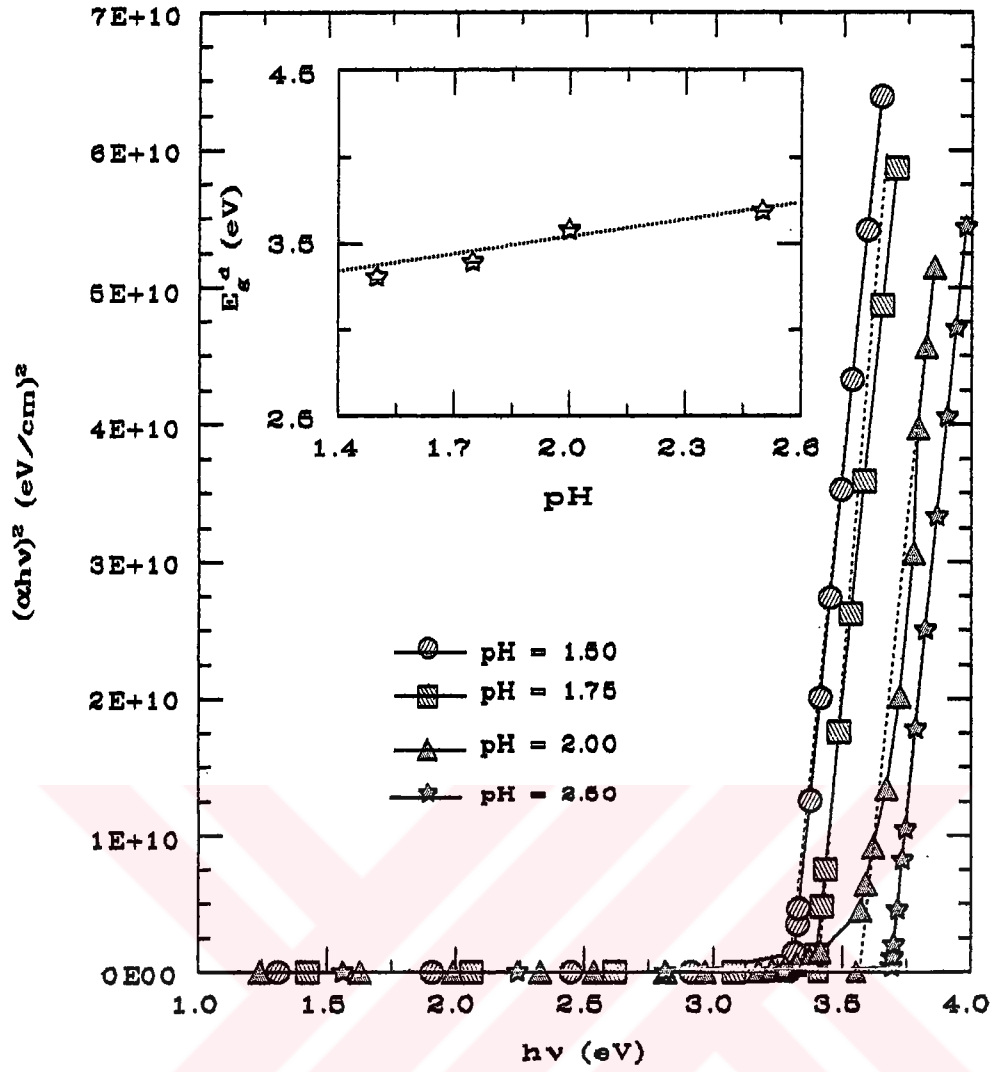
Şekil 6.20. Değişik pH'li sol'lerden 2500 devir / dak. döndürme hızında 3 katman olarak hazırlanan CeO₂ - TiO₂ ince filmlerinin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^{1/2}$ değişimi. İç şekilde: pH ile indirekt enerji band aralığının (E_g^{ind}) değişimi.

6.6.2.4 Dielektrik Sabitleri

Şekil 6.22 ve 6.23 pH'ı 1.5, 1.75, 2, 2.5 sol'lerden 2500 devir/dak. döndürme hızında 3 katman olarak hazırlanan filmlerin sırasıyla reel ve imajiner dielektrik sabitleri-foton enerjisi eğrilerini göstermektedir. Her iki şekilden görüldüğü gibi reel ve imajiner dielektrik sabitleri pH'ın artmasıyla azalmakta, foton enerjisinin artmasıyla artmaktadır.

6.6.2.5 Dispersiyon ve Osilatör Enerjilerinin Belirlenmesi

Kırma indisi dispersiyon dataları Wemple ve DiDomenico [61, 62] tarafından önerilen tek-etkili-osilatör modeline göre çıkartılmıştır. Kovalent ve iyonik bağlı,

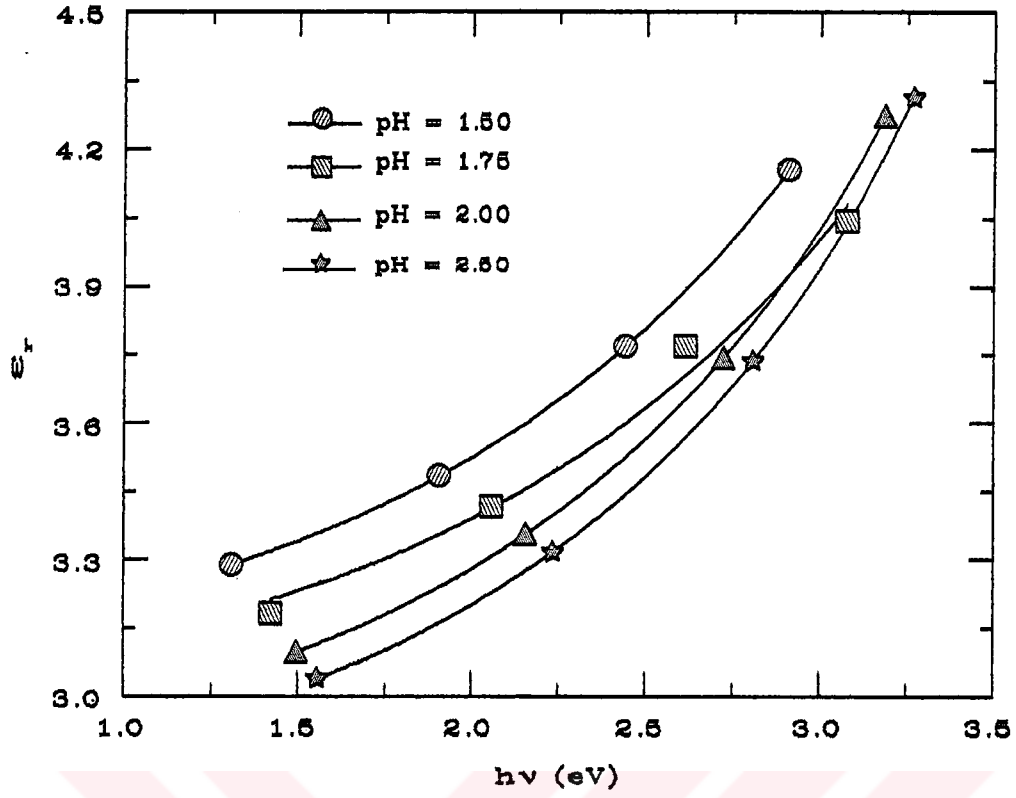


Şekil 6.21. Değişik pH'li sol'lerden 2500 devir / dak. döndürme hızında 3 katman olarak hazırlanan $\text{CeO}_2 - \text{TiO}_2$ ince filmlerinin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ değişimi. İç şekilde: pH ile direkt enerji band aralığının (E_g^d) değişimi.

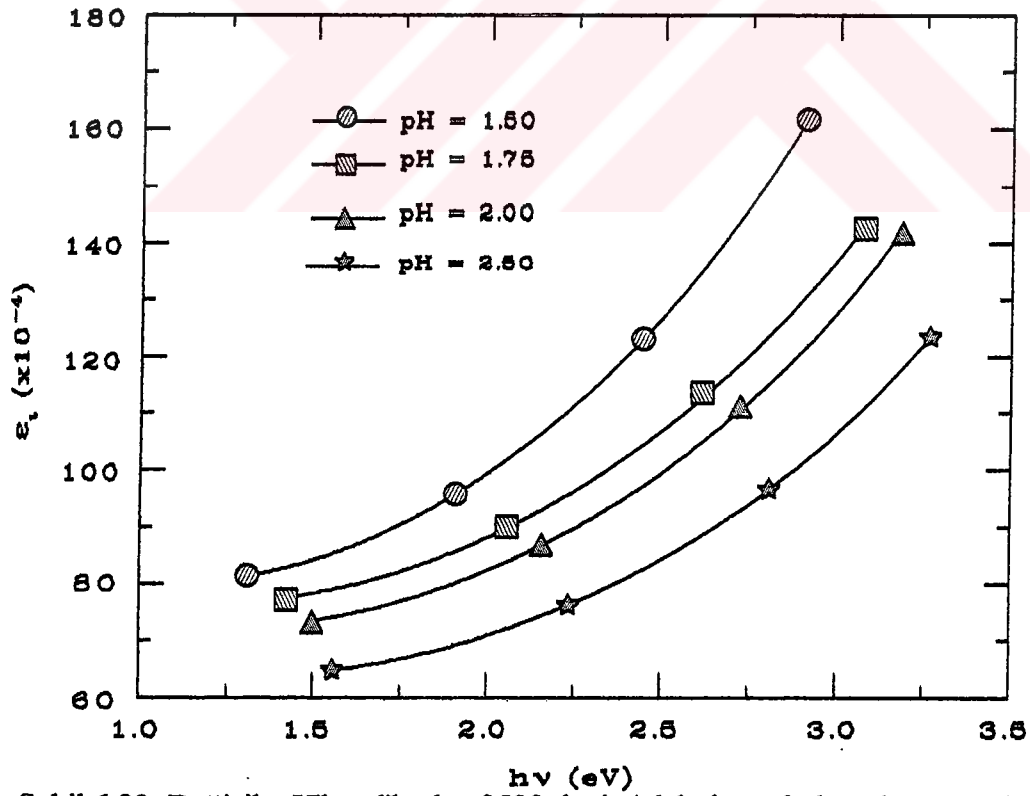
kristal ve amorf malzeme olmak üzere yüzden fazla malzeme için araştırma yapılmıştır. Bu datalar iyi bir yaklaşım ile

$$n^2(h\nu) = 1 + \frac{E_d E_o}{E_o^2 - (h\nu)^2} \quad (6.8)$$

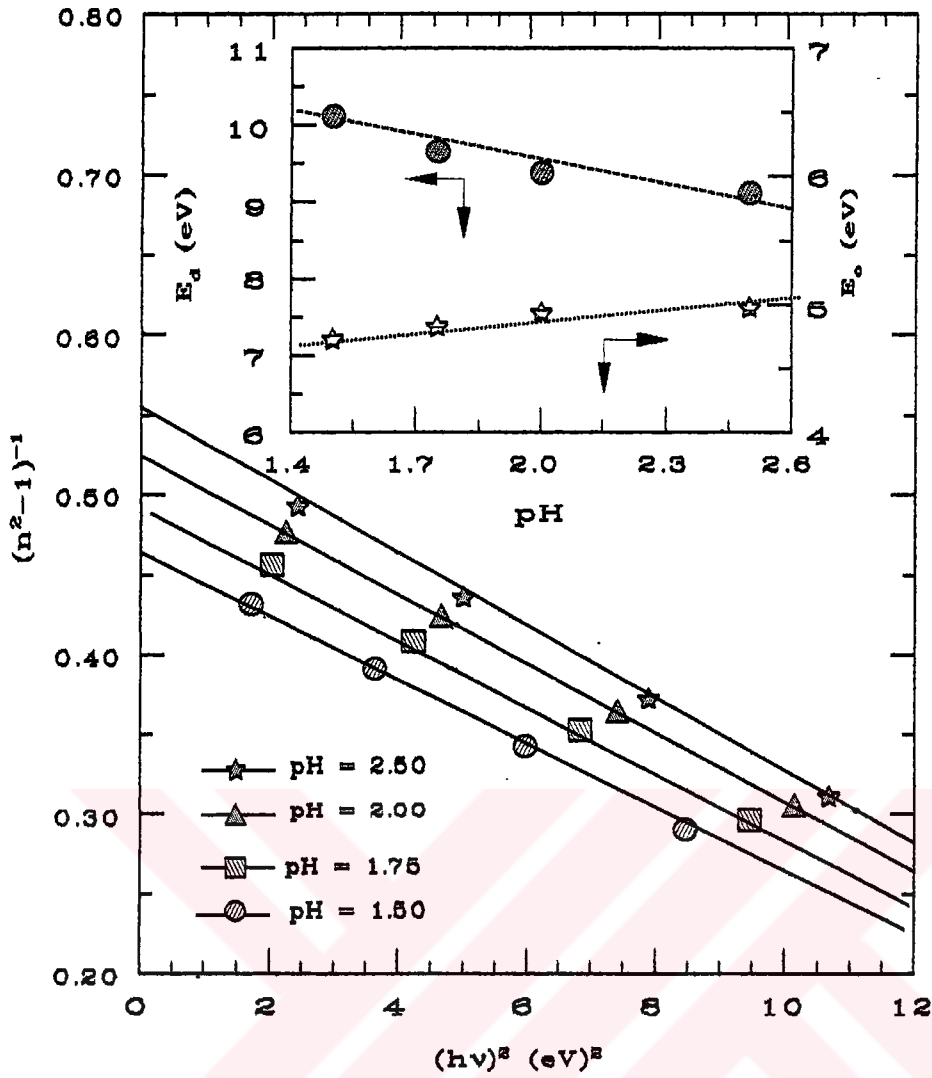
denklemleri ile tanımlanabilir. Burada $h\nu$ foton enerjisi, E_o osilatör enerjisi, E_d osilatör gücü veya dispersiyon enerjisidir. $(h\nu)^2$ 'ye karşı $(n^2 - 1)^{-1}$ 'in çizilmesiyle osilatör parametreleri belirlenebilir. Dispersiyon eğrilerinin tek-etkili-osilatör parametrezasyonunun çok önemli fiziksel anlamı olduğunu vurgulamak gerekir. Bununla beraber reel dielektrik fonksiyonu Kramers - Kroning bağıntısı ve



Şekil 6.22. pH'ı 1.5 ile 2 arasında 4 değişik sol'den hazırlanan CeO_2 - TiO_2 ince filmlerinin $h\nu$ 'ye karşı reel dielektrik sabiti (ϵ_r) değişimi.



Şekil 6.23. Değişik pH'lı sol'lerden 2500 devir / dak. hızında hazırlanan CeO_2 - TiO_2 ince filminin $h\nu$ 'ye karşı imajiner dielektrik sabiti (ϵ_i) değişimi.



Şekil 6.24. pH'i 1.5 ile 2 arasında 4 değişik sol'den döndürme kaplama metodunda 2500 devir / dak. döndürme hızında 3 katman olarak hazırlanan $\text{CeO}_2 - \text{TiO}_2$ ince filmlerinin $(hv)^2$ 'ye karşı $(n^2 - 1)^{-1}$ değişimi. İç şekil: pH ile dispersiyon enerji (E_d) ve osilatör enerji (E_o) değişimini vermektedir.

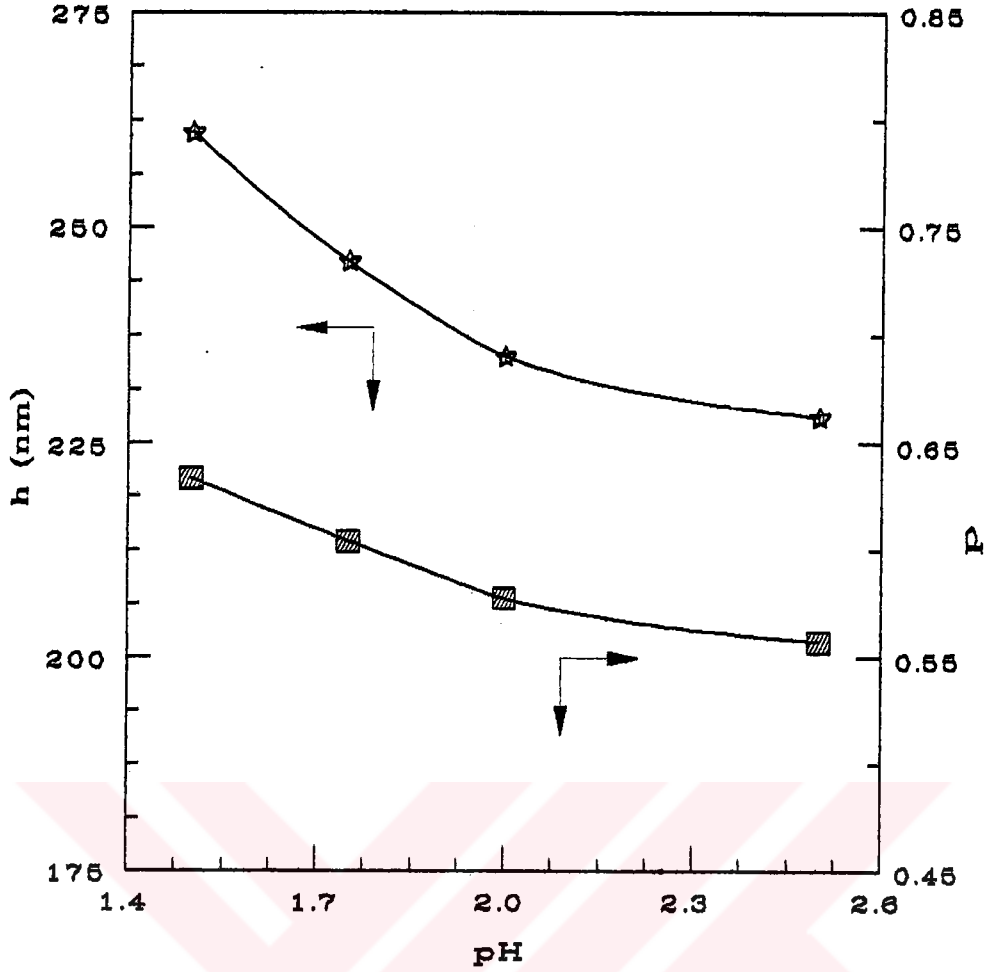
Denklem 6.8 birlikte

$$\varepsilon_r(hv) - 1 = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{v' \varepsilon_i(v')}{(v')^2 - (v)^2} d(v') \quad (6.9)$$

Şeklinde yazılabilir. $\varepsilon_r(hv)$ kırma indisinin karesine eşit olduğuna göre

$$\frac{E_d E_o}{E_o^2 - (hv)^2} = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{v' \varepsilon_i(v')}{(v')^2 - (v)^2} d(v') \quad (6.10)$$

şeklinde yazılabilir. Denklem 6.10'daki eşitliğin her iki tarafı v 'ye göre açılır ve



Şekil 6.25. Değişik pH'lı sol'lerden 2500 devir / dak. döndürme hızında 3 katman olarak hazırlanan $\text{CeO}_2 - \text{TiO}_2$ ince filmlerinde pH'nın film kalınlığı ve paketleme yoğunluğu ile değişimi.

değişik terimlerin katsayılarının eşitlenirse

$$E_o^2 = \frac{M_{-1}}{M_{-3}}, \quad E_d^2 = \frac{M_{-1}^3}{M_{-3}} \quad (6.11)$$

elde edilir. Burada M_j optik spektrumun momenti

$$M_j = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty E^j \epsilon_i(E) dE \quad (6.12)$$

olarak tanımlanır.

Denklem 6.11'den görüldüğü gibi E_o , $\epsilon_i(E)$ 'nin skalasına bağlı değil, böylece osilatör enerji 'ortalama' bir enerji band aralığı ve iyi bir yaklaşım ile optik band

aralığı gibi değişmektedir [61]. E_o 'nin aksine E_d , $\epsilon_i(E)$ 'nin skalasına bağlıdır, böylece bu terim band arası geçiş gücünün bir ölçüsü olarak verilebilir. Bu bağıntıları kullanılarak örneklerin dispersiyon ve osilatör enerjileri hesaplandı.

pH'i 1.5, 1.75, 2, 2.5 olan sol'lerden 2500 devir/dak. döndürme hızında 3 katman olarak hazırlanan CeO_2-TiO_2 ince filmlerinin $(h\nu)^2$ 'ye karşı $(n^2 - 1)^{-1}$ 'in değişimi Şekil 6.24'de gösterilmektedir. Bu eğrilerden E_o ve E_d değerleri hesaplanarak iç şekilde verilmiştir. İç şekilden görüldüğü gibi pH'in artmasıyla E_d azalmaktadır E_o ise artmaktadır. Küçük pH'dan başlayarak dispersiyon enerjileri sırasıyla 10.118, 9.652, 9.376, 9.115 eV, osilatör enerjileri ise sırasıyla 4.726, 4.821, 4.929, 4.976 eV dir. Bu değerler üzerindeki yüzde hataların 0.1'den daha küçük olduğu belirlenmiştir.

6.6.3 Yapısal Özellikleri

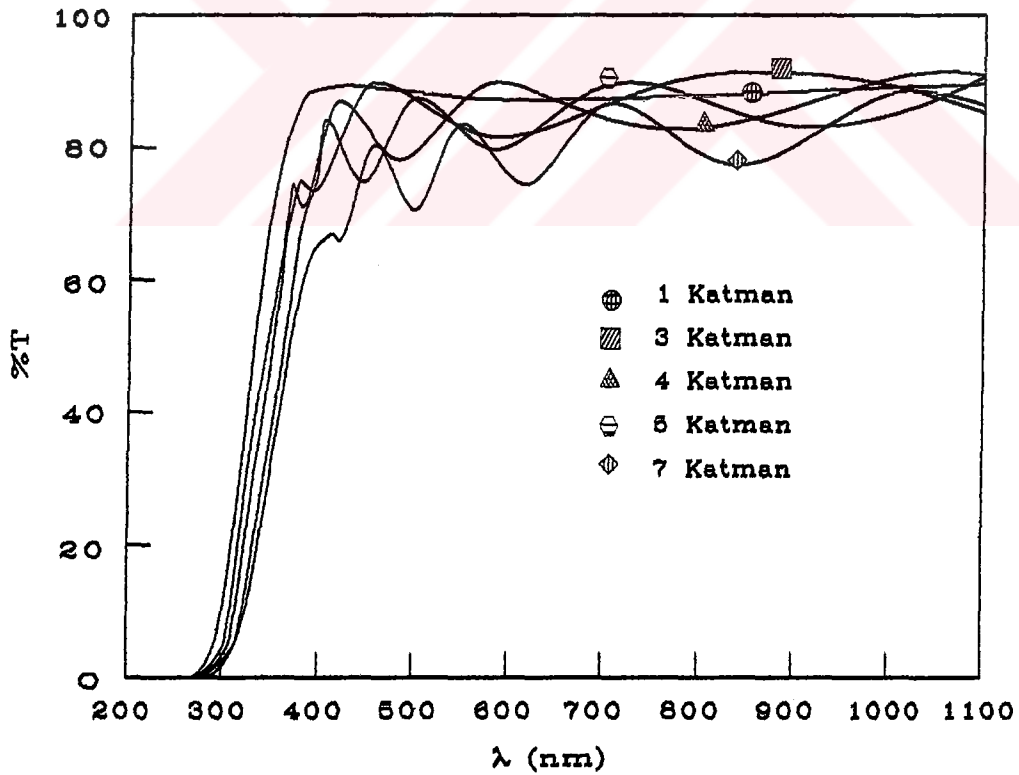
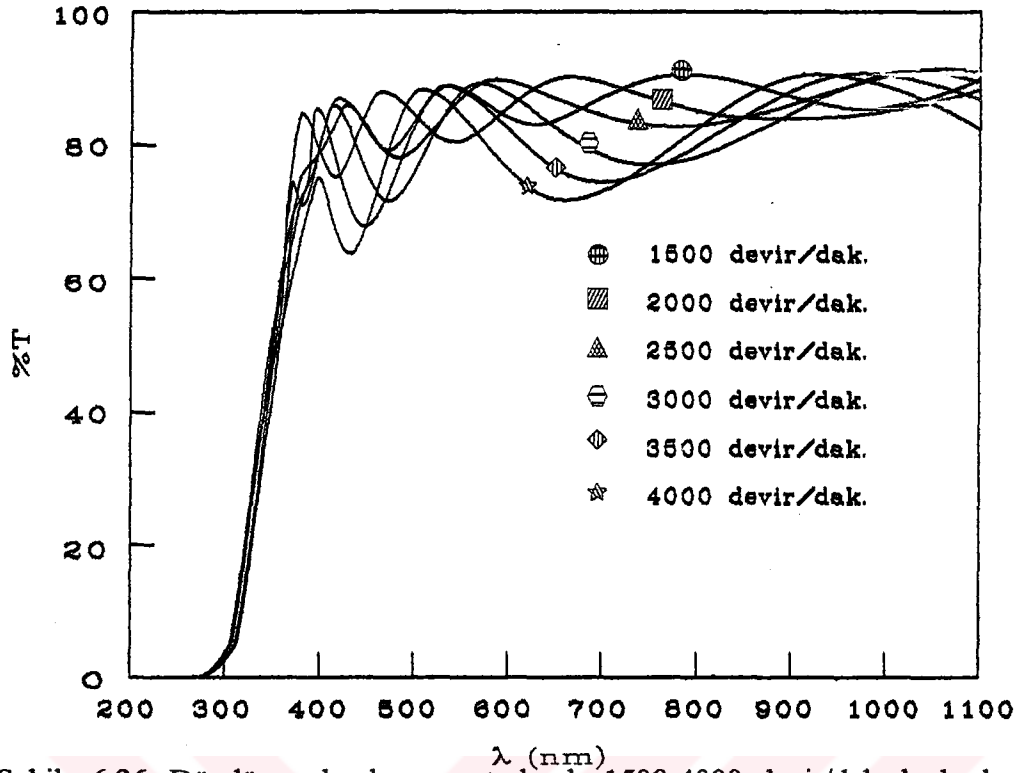
6.6.3.1 Film Kalınlığı ve Paketleme Yoğunluğu

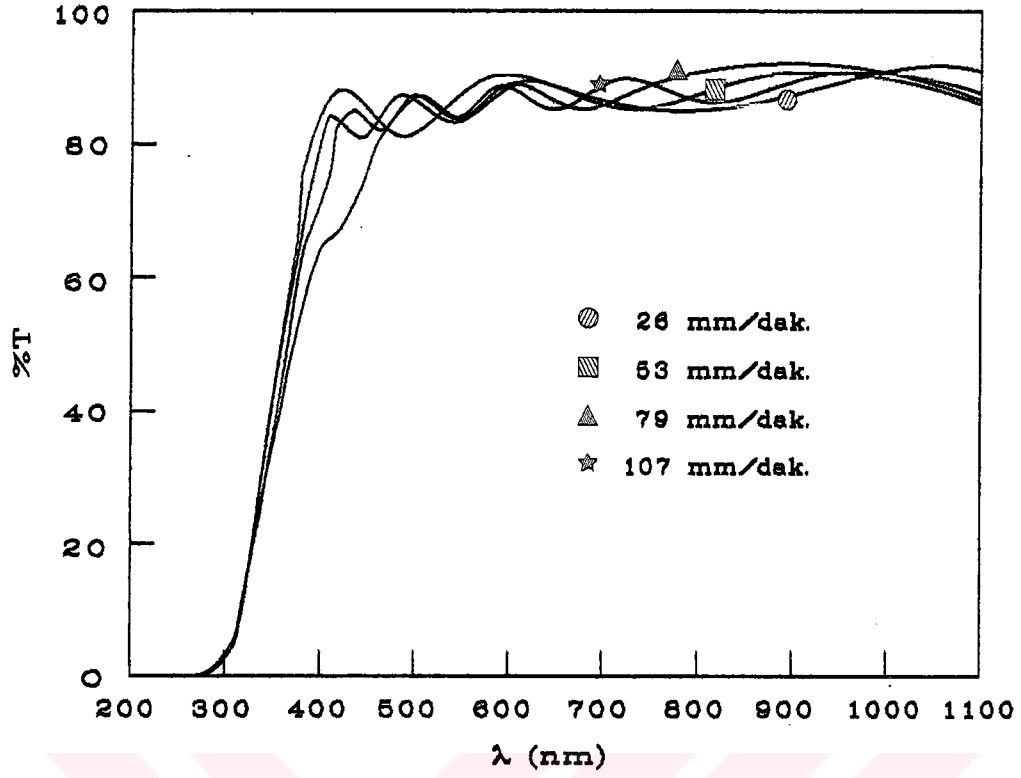
pH'ı 1.5 ile 2.5 arasında değişen 4 farklı sol'den 2500 devir/dak. döndürme hızında 3 katman olarak oluşturulan CeO_2-TiO_2 filmlerin kalınlığı ve 550 nm dalga boyundaki paketleme yoğunluğu pH'a bağlı olarak Şekil 6.25'de verilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi pH'nın artmasıyla film kalınlığı ve paketleme yoğunluğu azalmaktadır. 1.5, 1.75, 2, 2.5 pH için film kalınlığı sırasıyla 261.0 ± 3.0 , 254.5 ± 2.6 , 235.4 ± 2.8 , 228.0 ± 3.0 ve paketleme yoğunluğu sırasıyla 0.633 ± 0.003 , 0.604 ± 0.002 ve 0.577 ± 0.00 , 0.557 ± 0.002 olarak belirlendi.

6.7 Döndürme ve Daldırma Kaplama

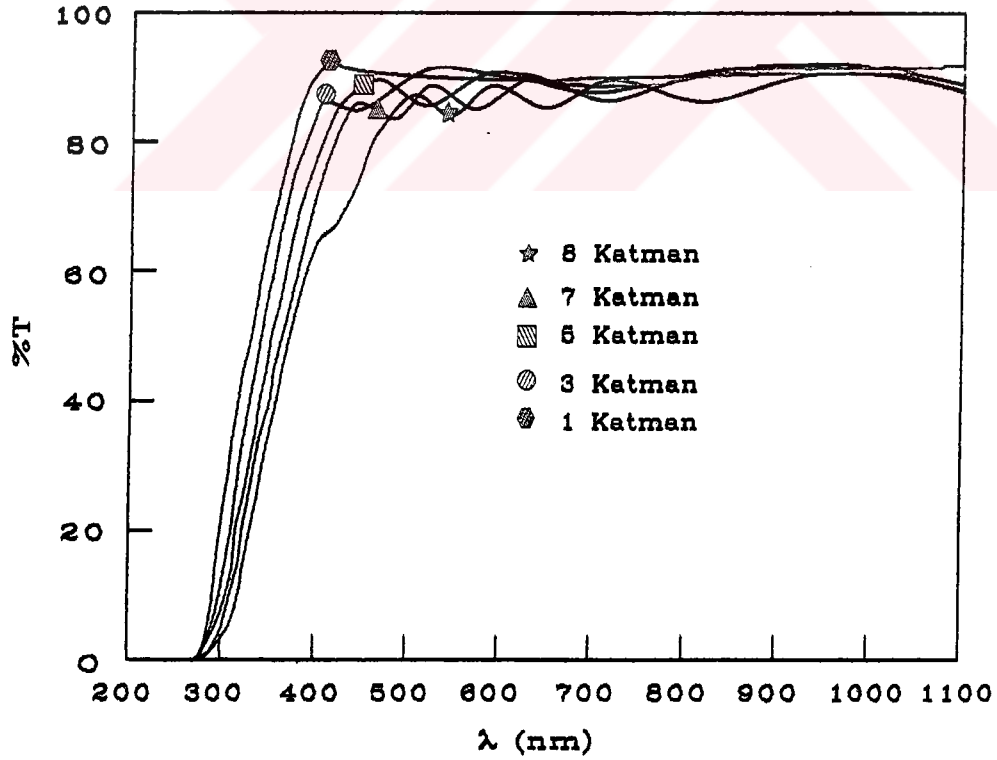
6.7.1 Optik Geçirgenlik Ölçümleri

Şekil 6.26 döndürme kaplama metodunda 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000 devir/dak. döndürme hızlarında 4 katman olarak hazırlanan CeO_2-TiO_2 ince filmlerinin geçirgenlik-dalga boyu eğrilerini göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi eğrilerde interferans franjlarının etkisi açık bir biçimde oluşmuştur. Ekstremum noktaların yerinin kaymış olması ve sayılarının değişimi, filmlerin farklı kalınlıkta olduğunu göstermektedir. Geçirgenliğin en yüksek değeri %91.08, 1092.5 dalga boyunda belirlenmiştir. Film kalınlığının hıza bağlı olduğunu Bölüm 2'de gösterilmiştir.





Şekil 6.28. Daldırma kaplama metodunda 26, 53, 79, 107 mm/dak. hızlarında oluşturulan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ filmlerin geçirgenlik-dalga boyu grafiği.



Şekil 6.29. Daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. hızında 1-8 katman olarak hazırlanan örneklerin dalga boyu - geçirgenlik eğrisi.

Aynı metotta 2500 devir/dak. döndürme hızında 1, 3, 4, 5, 7 katman olarak hazırlanan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmlerin geçirgenlik-dalga boyu eğrileri Şekil 6.27'de görülmektedir. Şekilden de katman sayısının artmasıyla kalınlığın artması nedeniyle ekstremum sayısının arttığını söyleyebiliriz. Bu eğride en yüksek geçirgenlik değeri %91.29 olarak 827.0 dalga boyunda okunmuştur.

Daldırma kaplama metodunda 26, 53, 79, 107 mm/dak. hızlarda 8 katman olarak hazırlanan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ filmlerin %T- λ eğrileri Şekil 6.28'de görülmektedir. Bu eğrilerde de döndürme kaplama metodunda olduğu gibi interferens franjlarının etkisi açık olarak görülmekte olup, ekstremum noktalarının yerinin kaymış olması ve sayılarının değişimi filmlerin değişik kalınlıkta olduğunu bir kanıttır. Yine Bölüm 2'de kalınlığın daldırma hızına bağlı olduğu gösterilmiştir. Şekilden geçirgenliğin en yüksek değeri $\approx$ %91.36 olarak 1088.5 nm dalga boyunda saptanmıştır.

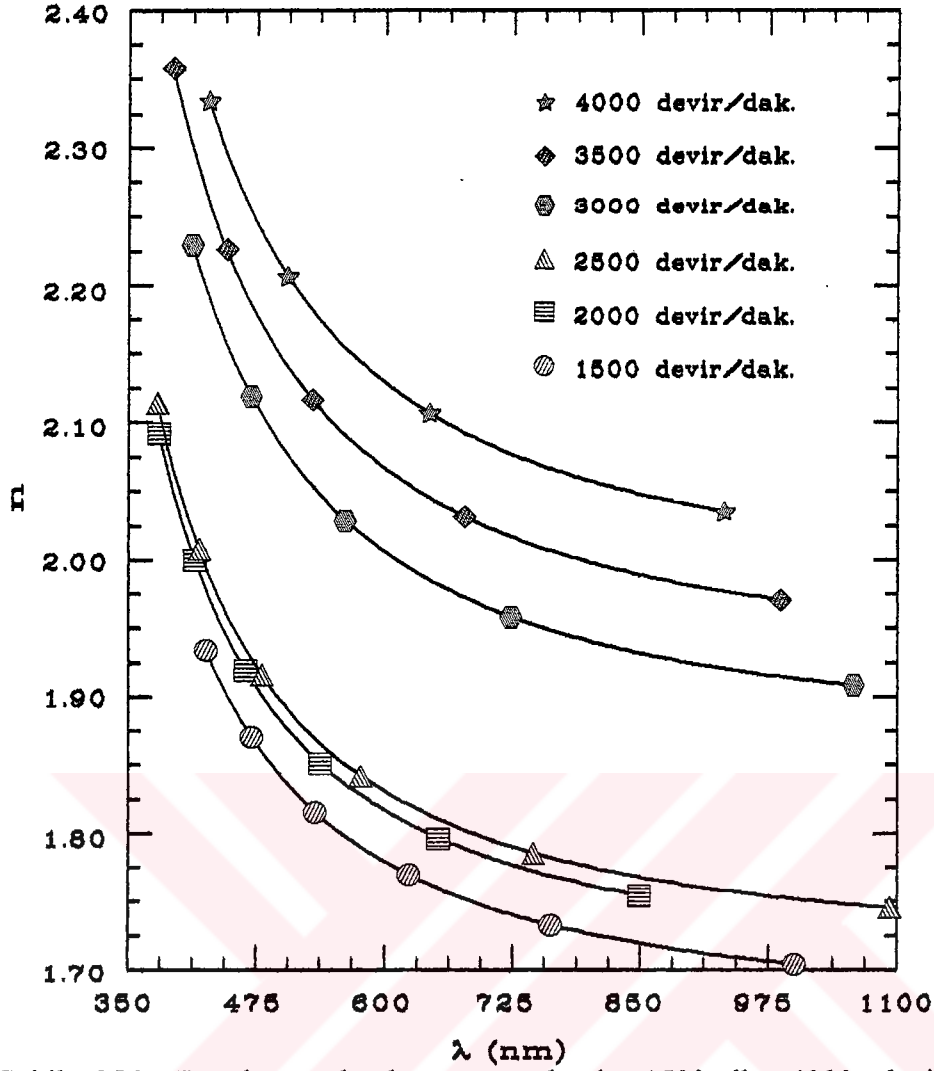
Şekil 6.29'da 107 mm / dak. daldırma hızında hazırlanan 1, 3, 5, 7, 8 katman olarak oluşturulan örneklerin %T- λ eğrileri verilmektedir. Bu şekilden de döndürme kaplama metodunda olduğu gibi katman sayısının artması sonucunda kalınlığın artması, geçirgenlik eğrilerinde ekstremum sayısının artmasını neden olmaktadır. Bu eğrilerde en yüksek geçirgenlik değeri $\approx$ %91.90 ile 980.0 nm dalga boyunda belirlenmiştir.

6.7.2 Optik Özellikleri

6.7.2.1 Kırma İndisi Değişimi

Döndürme kaplama metodunda 1500, ile 4000 devir/dak. arasındaki 6 farklı döndürme hızında 4 katman olarak hazırlanan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmlerin döndürme hızına bağlı kırma indisi- dalga boyu değişimi Şekil 6.30'da gösterilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi döndürme hızının artmasıyla kırma indisi artmaktadır. Örneğin 550 nm dalga boyunda 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000 devir/dak. döndürme hızlarında kırma indisi sırasıyla 1.804 ± 0.024 , 1.843 ± 0.031 , 1.857 ± 0.047 , 2.037 ± 0.029 , 2.099 ± 0.036 ve 2.164 ± 0.021 olarak değişmektedir.

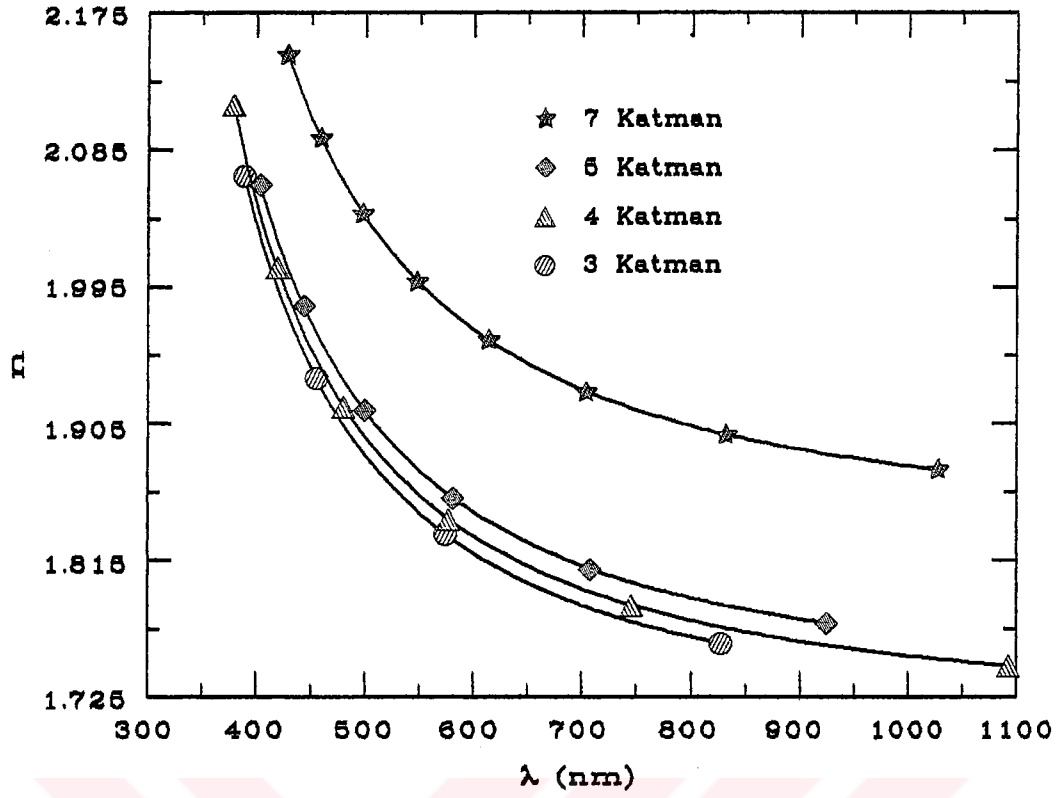
Şekil 6.31 aynı metotta 2500 devir/dak. döndürme hızında 3, 4, 5, 7 katman olarak hazırlanan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmlerinin katman sayısına bağlı olarak dalga



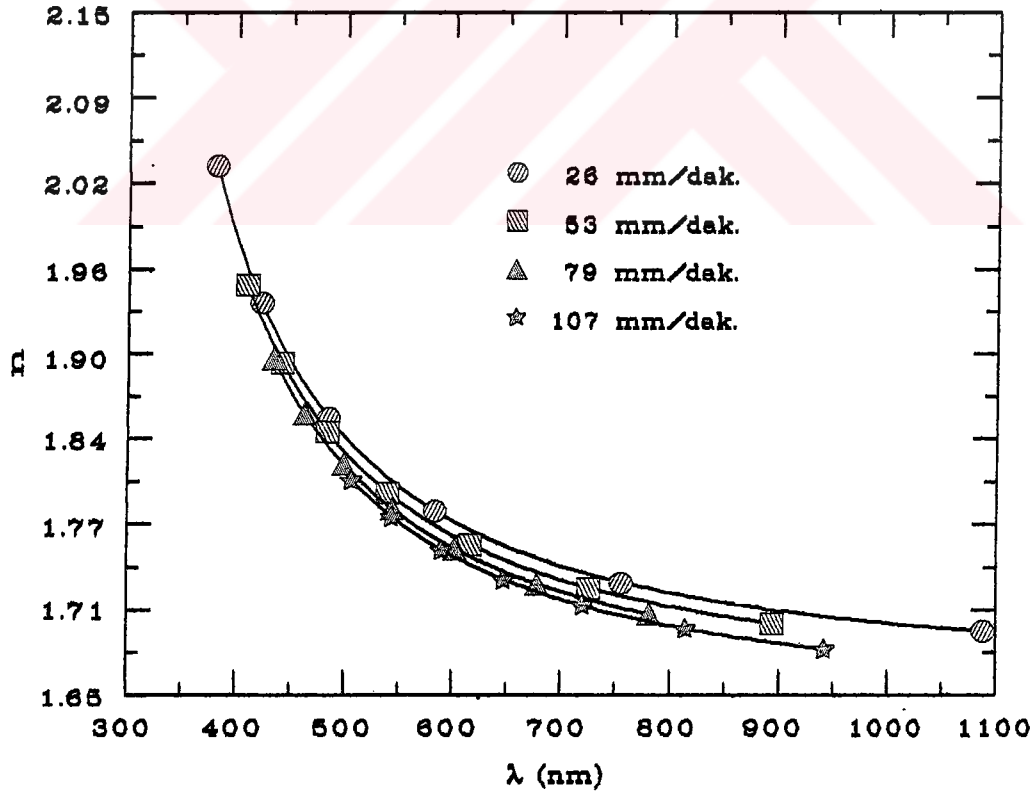
Şekil 6.30. Döndürme kaplama metodunda 1500 ile 4000 devir/dak. döndürme hızlarında 4 katman olarak hazırlanan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmlerinin dalga boyuna (λ) karşı kırma indisini (n) değişimi.

boyu- kırma indisi değişimini vermektedir. Katman sayısının artmasıyla kalınlık arttığından kırma indisinin de arttığı şekilden açıkça görülmektedir. 550 nm dalga boyundaki 3, 4, 5, 7 katman sayıları için kırma indisi 1.846 ± 0.019 , 1.857 ± 0.047 , 1.874 ± 0.026 ve 1.997 ± 0.032 olarak değişmektedir.

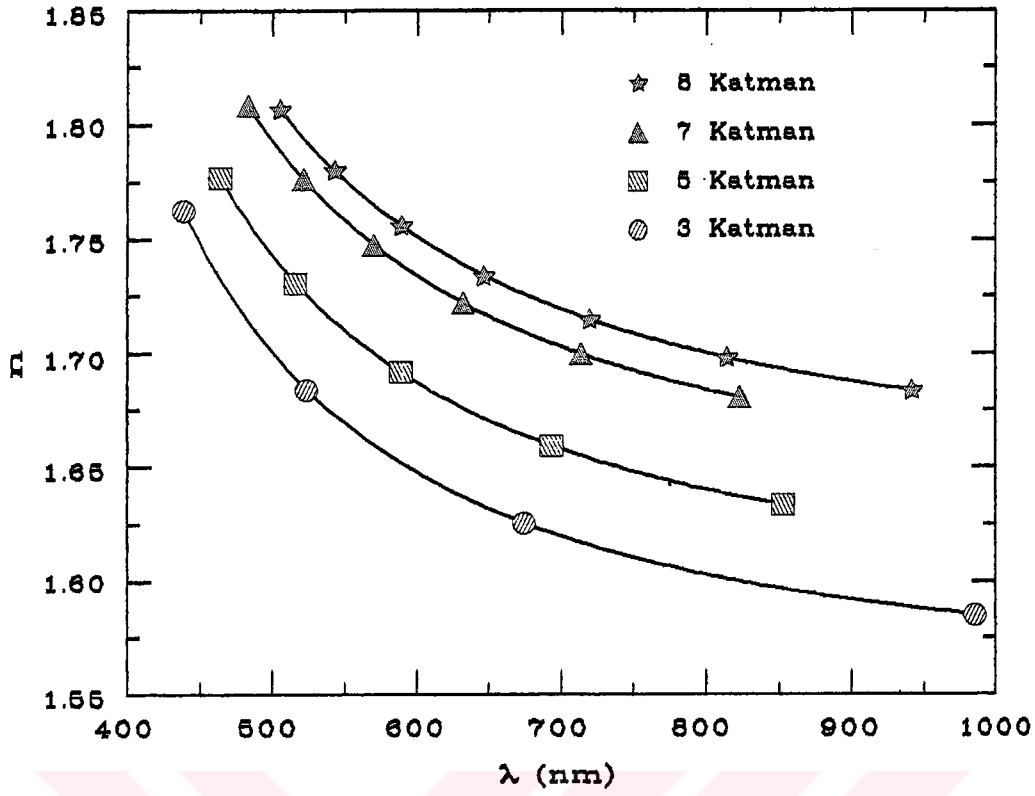
Şekil 6.30 ve Şekil 6.31'deki yorumlar birbirine zıt gibi görünebilir. Döndürme hızının artması film kalınlığının azalması nedeniyle kırma indisinin azalma yerine artması hızın artması ile daha yoğun, sıkı yapıları daha az gözenekli film oluşmasından kaynaklanmaktadır [63]. Şekil 6.32 daldırma kaplama metodunda 26 ile 107 mm/dak. arasında 4 farklı daldırma hızlarında 8 katman olarak hazırlanan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmlerin aldırma hızına bağlı kırma indisi - dalga boyu değişimi



Şekil 6.31. Döndürme kaplama metodunda 2500 devir/dak. hızında 3-8 katman olarak hazırlanan filmlerin dalga boyu-kırma indisi değişimi .



Şekil 6.32. Daldırma kaplama metodunda 26-107 mm/dak. hızlarda 8 katman olarak hazırlanan örneklerin dalga boyu-kırma indisi değişimi.

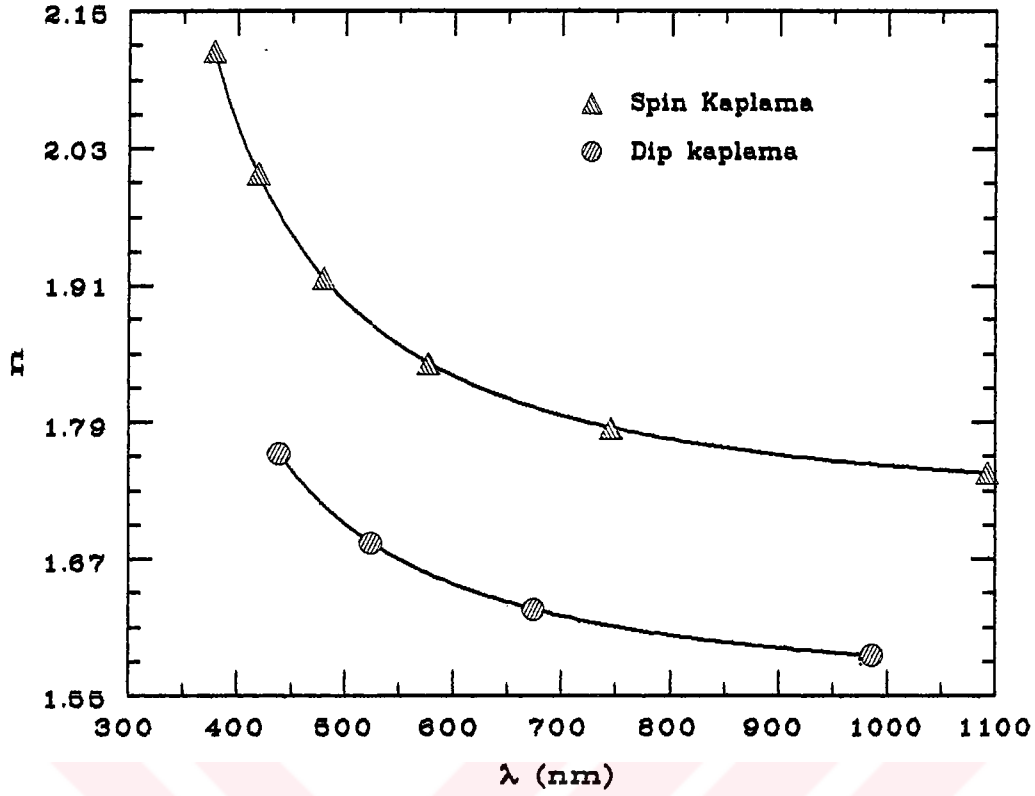


Şekil 6.33. Daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. hızında 3-8 katman olarak hazırlanan örneklerin dalga boyu-kırma indisi değişimi.

gösterilmektedir. Daldırma hızının artmasıyla kırma indisinin azaldığı şekilden görülebilir. Örneğin 550 nm dalga boyundaki 26, 53, 79, 107 mm/dak. daldırma hızları için kırma indisinin sırasıyla 1.802 ± 0.044 , 1.791 ± 0.024 , 1.782 ± 0.035 ve 1.776 ± 0.037 olarak değiştiği belirlenmiştir. Burada hızın artmasıyla filmin kalınlığı arttığından kırma indisinin artması yerine azalmanın nedeni polimerik yapılarda beklenen bir sonuçtur [64].

107 mm/dak. daldırma hızında 4 farklı katman sayısında oluşturulan örneklerin kırma indisi-dalga boyu değişimi Şekil 6.33'de verilmektedir. Katman sayısının artmasıyla kırma indisinin arttığı şekilden görülebilir. Örneğin 550 nm dalga boyundaki 3, 5, 7 ve 8 katman sayıları için kırma indisi sırasıyla 1.670 ± 0.095 , 1.710 ± 0.029 , 1.758 ± 0.041 ve 1.776 ± 0.037 dir.

Şekil 6.34 yaklaşık aynı kalınlıkta ($d_{\text{spin}} \approx 313$ nm, $d_{\text{dip}} \approx 311$ nm) olan iki örneğin kırma indisi-dalga boyu değişimini vermektedir. Eğriden döndürme kaplama ile oluşturulan filmin kırma indisinin, daldırma kaplama metodu ile kaplanan



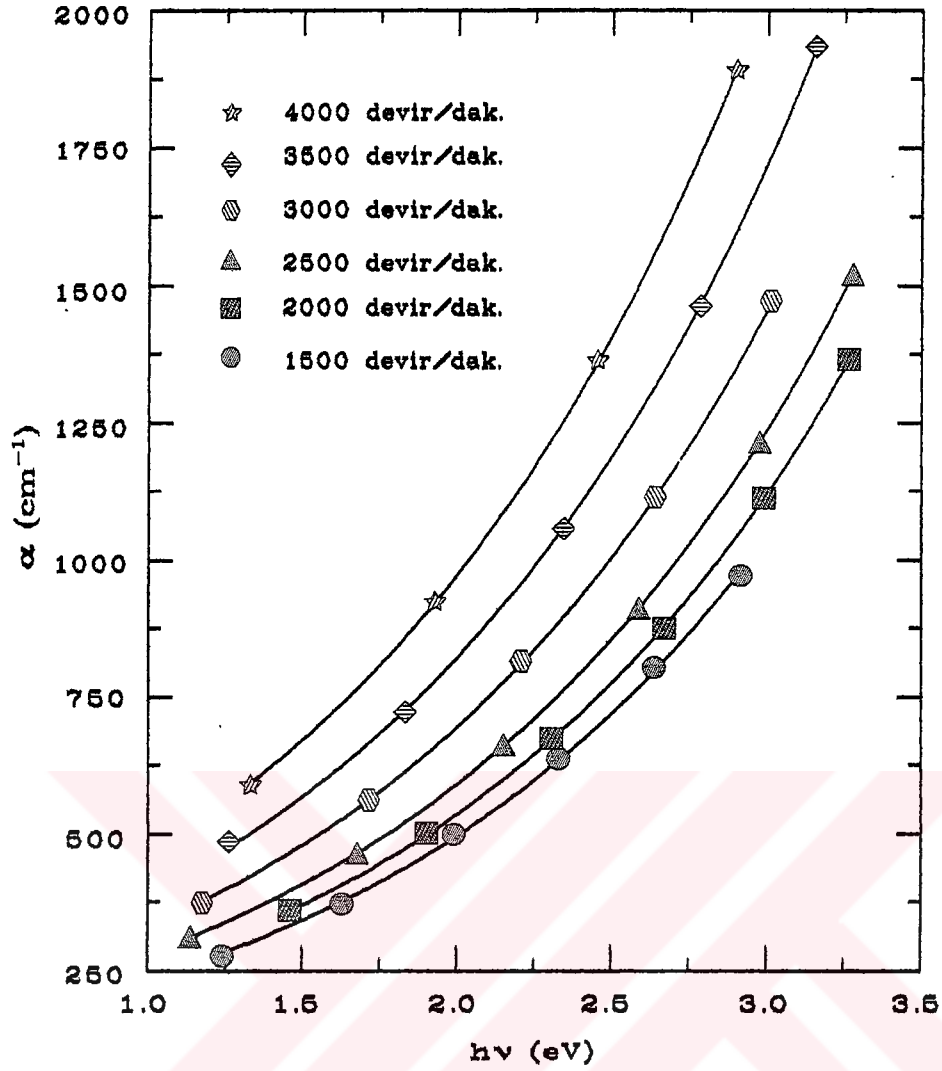
Şekil 6.34. Yaklaşık aynı kalınlığa sahip biri döndürme diğeri daldırma kaplama metodunda hazırlanan iki örneğin dalga boyu ile kırma indisi değişimi.

filmine göre daha büyük olduğu görülmektedir. Örneğin 550 nm dalga boyundaki kırma indisinin döndürme ve daldırma kaplama için sırasıyla 1.857 ± 0.047 ve 1.67 ± 0.095 olduğu görülür. Bu da döndürme kaplama metodu ile hazırlanan filmlerin daha yoğun ve daha az gözenekli olduğu yorumunu doğrulayacak bir sonuçtur.

6.7.2.2 Absorpsiyon ve Söndürme Katsayıları

Döndürme ve daldırma kaplama metodları ile hazırlanan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmlerin absorpsiyon katsayısının foton enerjisi ile değişimi, döndürme ve daldırma hızına, katman sayısına, bağlı olarak hesaplanmıştır.

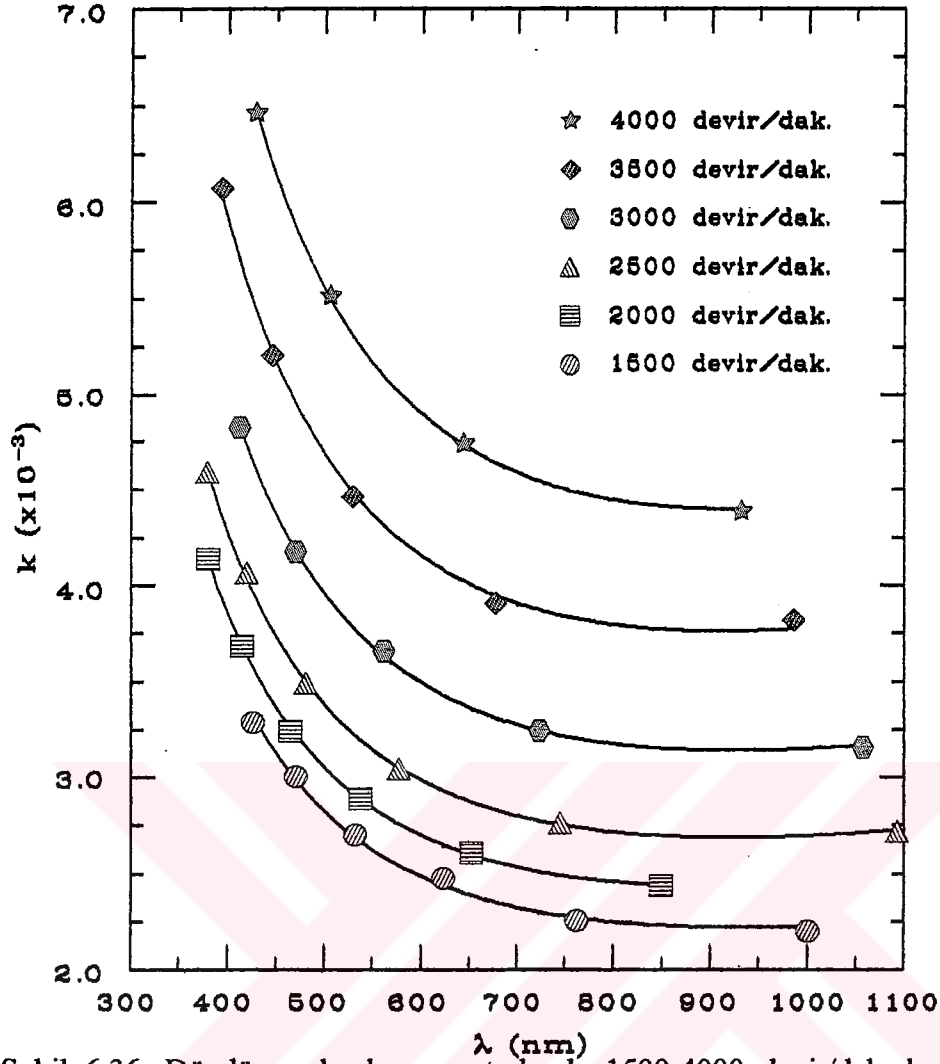
Döndürme kaplama metodunda döndürme hızına bağlı olarak absorpsiyon katsayısının foton enerjisi ile değişimi Şekil 6.35'de gösterilmektedir. Şekilden görebileceği gibi döndürme hızının artmasıyla absorpsiyon katsayısı artmaktadır. 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000 devir/dak. döndürme hızları için 2.254 eV'daki



Şekil 6.35. Döndürme kaplama metodunda 1500- 4000, devir/dak. hızlarında oluşturulan filmlerin foton enerjisi-absorpsiyon katsayısı değişimi.

absorpsiyon katsayısı sırasıyla 599.8 ± 5.9 , 647.2 ± 2.9 , 713.5 ± 7.9 , 839.2 ± 4.0 , 992.6 ± 6.6 ve $1174.6 \pm 6.5 \text{ cm}^{-1}$ dir.

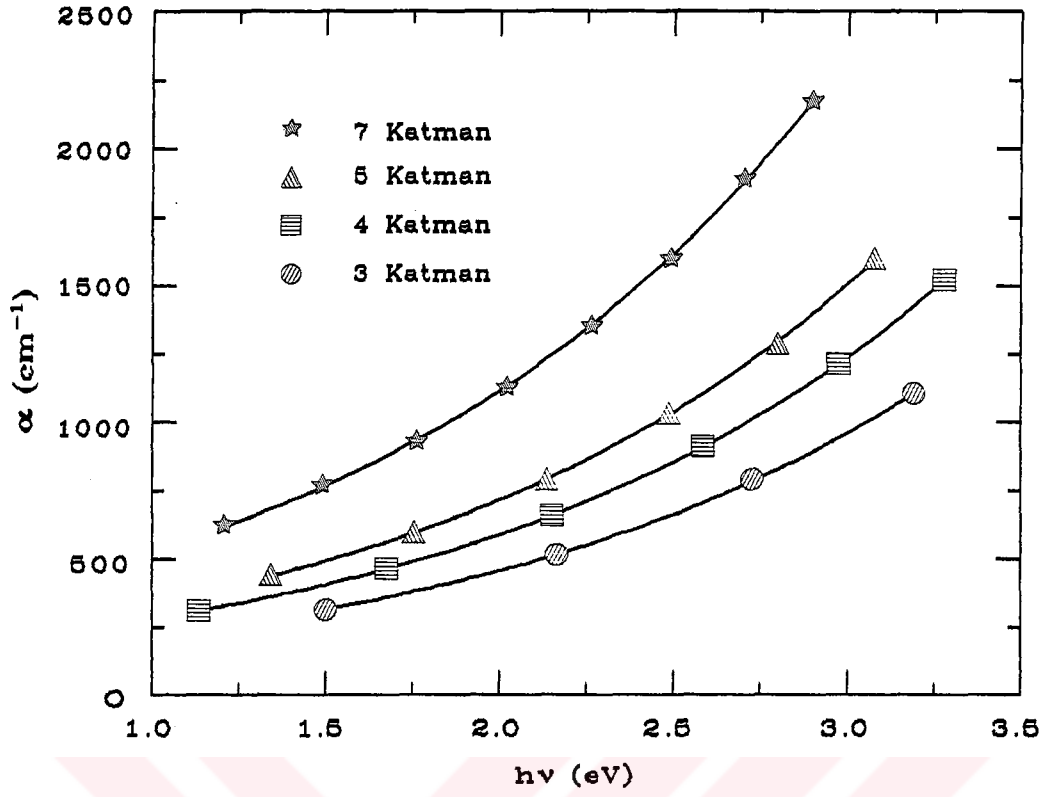
Aynı metoddaki hazırlanan filmlerin döndürme hızına bağlı söndürme katsayısıyla dalga boyu değişimi Şekil 6.36'da gösterilmektedir. Absorpsiyon katsayılarında olduğu gibi döndürme hızının artmasıyla söndürme katsayısının arttığı şekilden görülebilir. Küçük hızdan başlayarak 550 nm dalga boyundaki söndürme katsayısı sırasıyla 25.386 ± 0.898 , 26.927 ± 1.688 , 29.865 ± 1.838 , 34.899 ± 2.016 , 41.438 ± 2.508 ve 48.917 ± 2.779 ($\times 10^{-4}$) olarak belirlendi.



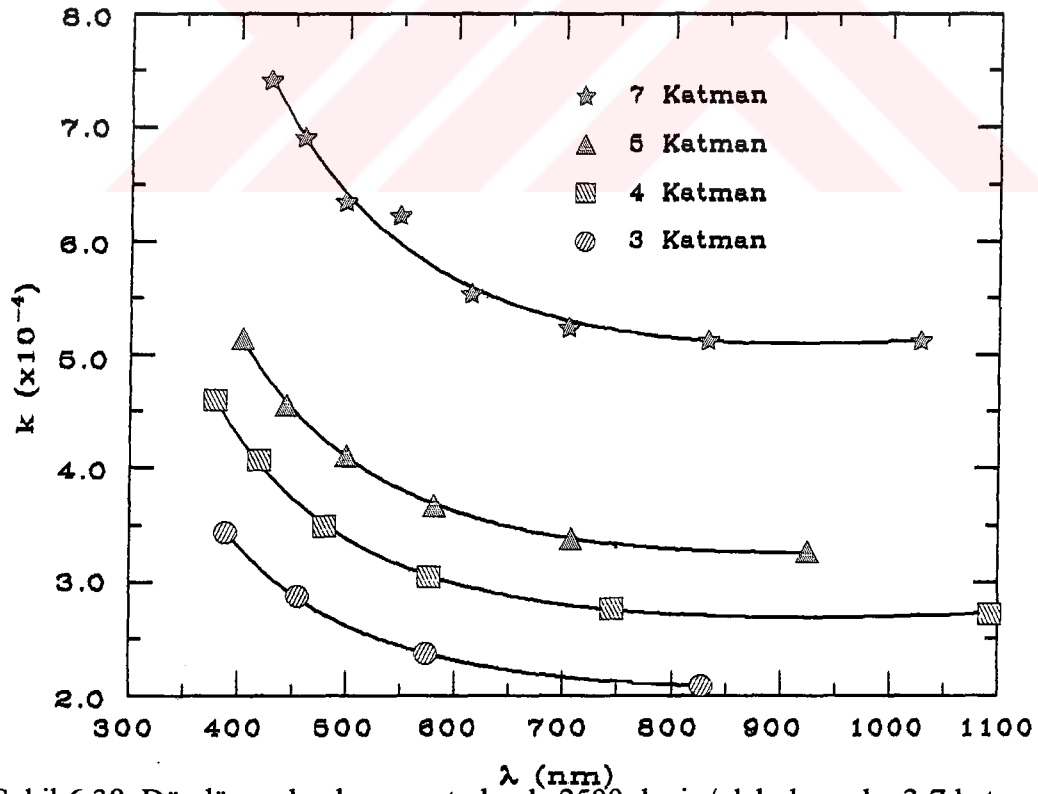
Şekil 6.36. Döndürme kaplama metodunda 1500-4000 devir/dak. hızlarda hazırlanan örneklerin dalga boyu-söndürme katsayısı değişimi.

Şekil 6.37'de 2500 devir/dak. döndürme hızında 3, 4, 5, 7 katman olarak hazırlanan nümunelerin katman sayısına bağlı absorpsiyon katsayısı-foton enerjisi değişimi gösterilmektedir. Katman sayısının artmasıyla absorpsiyon katsayısının arttığını şekilden görülebilir. Küçük katman sayılarından başlayarak 2.254 eV'deki absorpsiyon katsayısı sırasıyla 553.9 ± 4.9 , 713.5 ± 7.9 , 866.8 ± 5.8 , 1347.8 ± 9.0 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir.

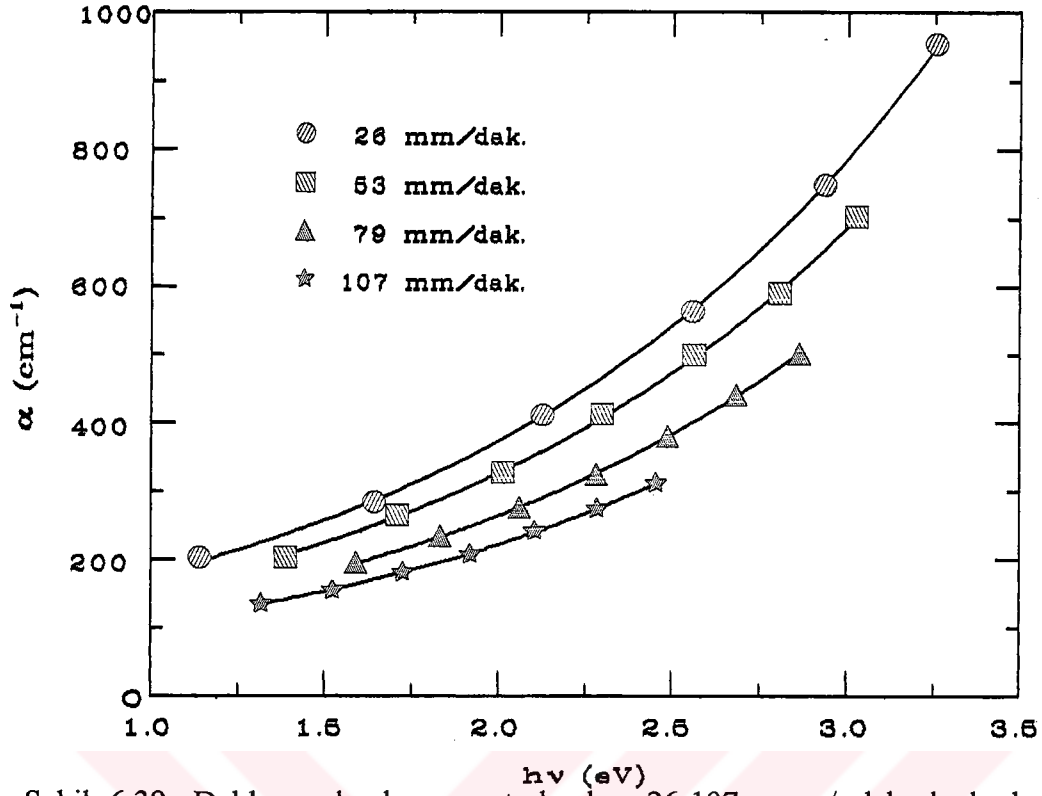
Şekil 6.38 aynı koşullarda hazırlanan filmlerin katman sayısına bağlı söndürme katsayısı-dalga boyu değişimini vermektedir. Absorpsiyon katsayısında olduğu gibi katman sayısının artmasıyla söndürme katsayısının arttığı şekilden görülebilir. 550 nm dalga boyundaki 3, 4, 5 ve 7 katlı filmler için söndürme katsayısı sırasıyla



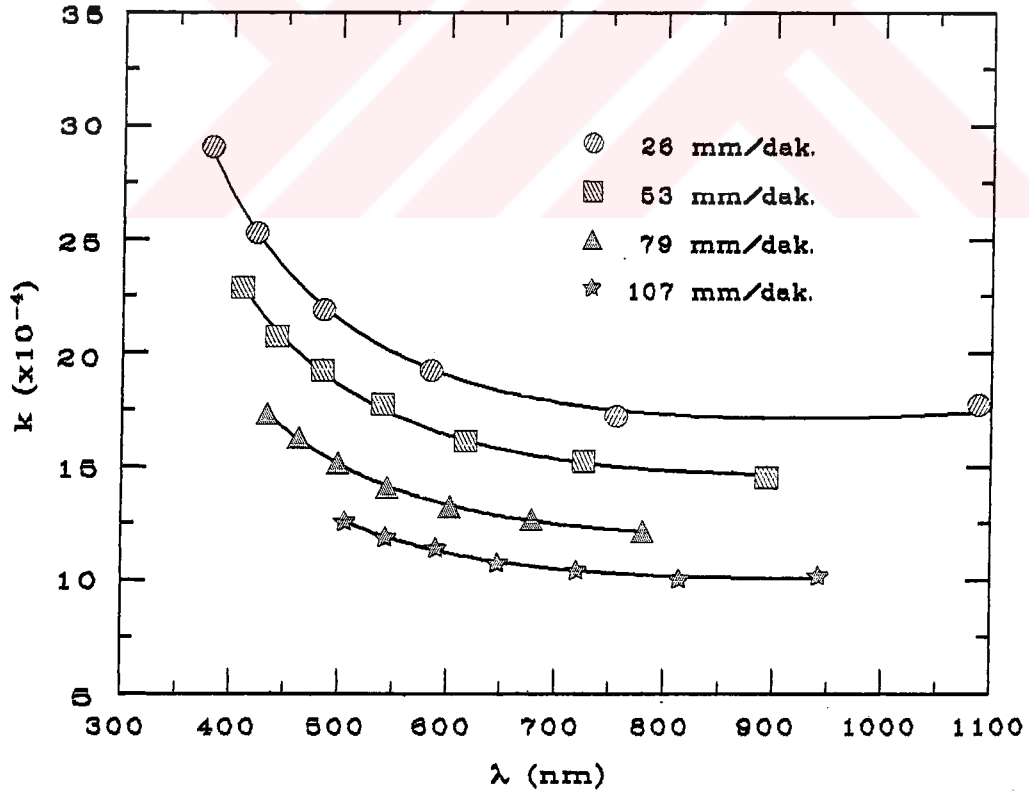
Şekil 6.37. Döndürme hızı 2500 devir/dak., 3-7 katman olarak hazırlanan örneklerin foton enerjisi-absorpsiyon katsayısı değişimi.



Şekil 6.38. Döndürme kaplama metodunda 2500 devir / dak. hızında 3-7 kat olarak hazırlanan örneklerin dalga boyu-söndürme katsayısı değişimi.



Şekil 6.39. Daldırma kaplama metodunda 26-107 mm / dak. hızlarda hazırlanan örneklerin foton enerjisi-absorpsiyon katsayısı değişimi.



Şekil 6.40. Daldırma kaplama metodunda 26-107 mm / dak. daldırma hızlarında hazırlanan örneklerin foton enerjisi-söndürme katsayısı değişimi.

23.056 ± 1.442 , 29.805 ± 1.838 , 36.086 ± 2.130 , 56.177 ± 3.431 ($\times 10^{-4}$) dir.

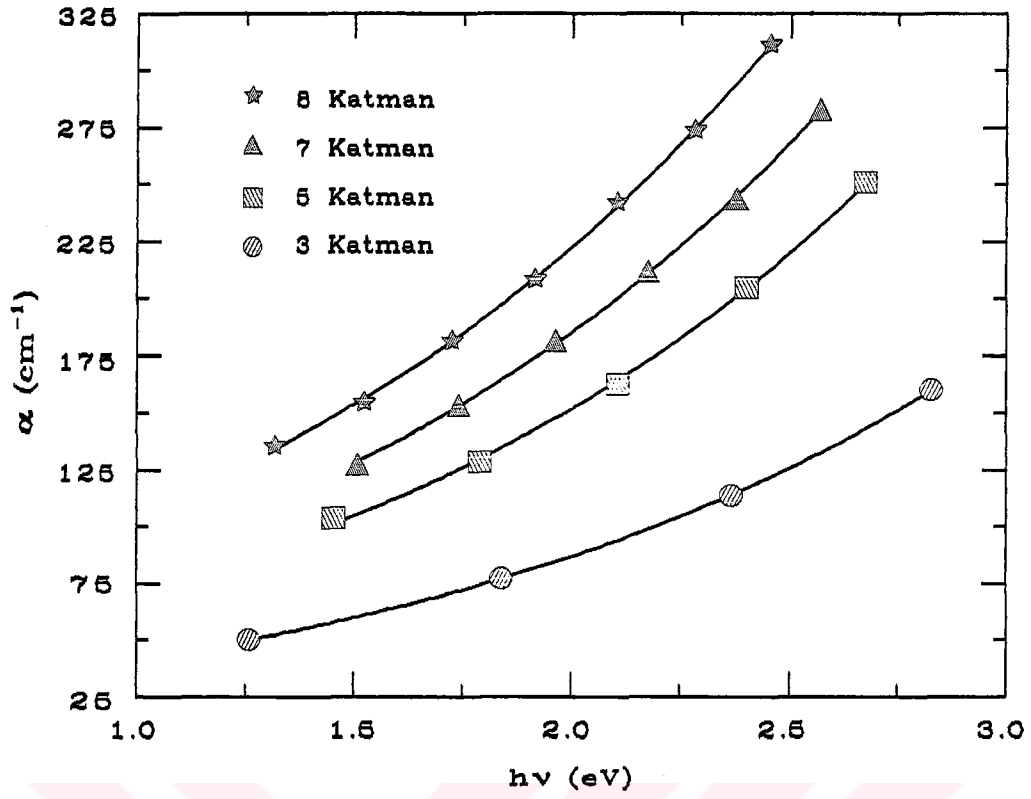
Daldırma hızına bağlı olarak absorpsiyon katsayısı-foton enerjisi değişimi Şekil 6.39'da verilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi daldırma hızının artmasıyla absorpsiyon katsayısı azalmaktadır. 26, 53, 79, 107 mm/dak. daldırma hızları için 2.254 eV'deki absorpsiyon katsayısı sırasıyla 452.3 ± 5.5 , 394.9 ± 3.3 , 320.0 ± 1.1 , ve 269.0 ± 1.1 cm^{-1} dir.

Bu koşullarda hazırlanan filmlerin daldırma hızına bağlı söndürme katsayısı ile dalga boyu değişimi Şekil 6.40'da gösterilmektedir. Daldırma hızının artmasıyla söndürme katsayısının arttığı şekilden görülebilir. 26, 53, 79, 107 mm/dak. daldırma hızları için 550 nm dalga boyundaki söndürme katsayısı sırasıyla 18.928 ± 1.197 , 16.351 ± 0.959 , 13.277 ± 0.756 , 11.172 ± 0.578 ($\times 10^{-4}$) olarak belirlendi.

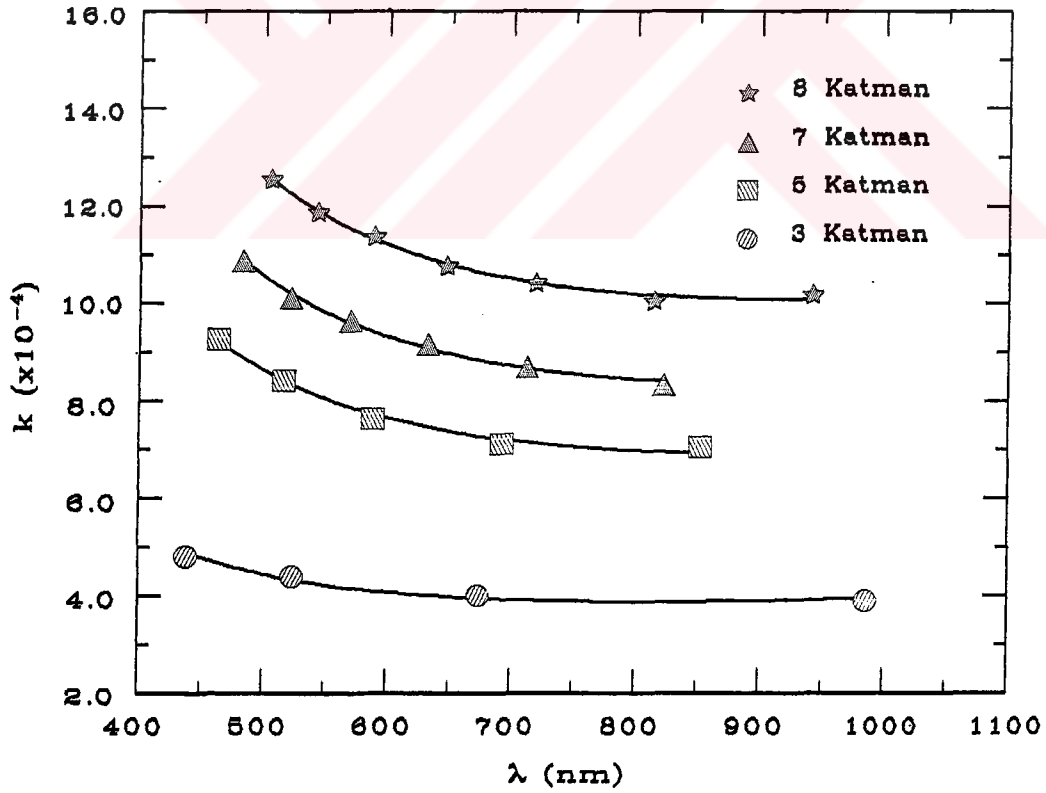
Şekil 6.41, 107 mm /dak. daldırma hızında 3, 5, 7 ve 8 katman olarak hazırlanan örneklerin katman sayısına bağlı absorpsiyon katsayısı-foton enerji değişimi gösterilmektedir. Döndürme kaplama metodunda olduğu gibi bu methodda katman sayısının artmasıyla absorpsiyon katsayısının arttığı şekilden görülebilir. Küçük katman sayısından başlayarak 2.254 eV'deki absorpsiyon katsayısı sırasıyla 105.0 ± 1.3 , 183.3 ± 1.5 , 224.0 ± 1.2 ve 269.0 ± 1.1 cm^{-1} olarak belirlendi.

Şekil 6.42 aynı koşullarda hazırlanan filmlerin katman sayısına bağlı söndürme katsayısı ile dalga boyu değişimini vermektedir. Katman sayısının artmasıyla söndürme katsayısının arttığı şekilden görülebilir. 3, 5, 7, 8 katman sayılı filmleri için 550 nm dalga boyundaki söndürme katsayısı sırasıyla 3.987 ± 0.651 , 7.621 ± 0.419 , 9.295 ± 0.496 , ve 11.172 ± 0.578 ($\times 10^{-4}$) dir.

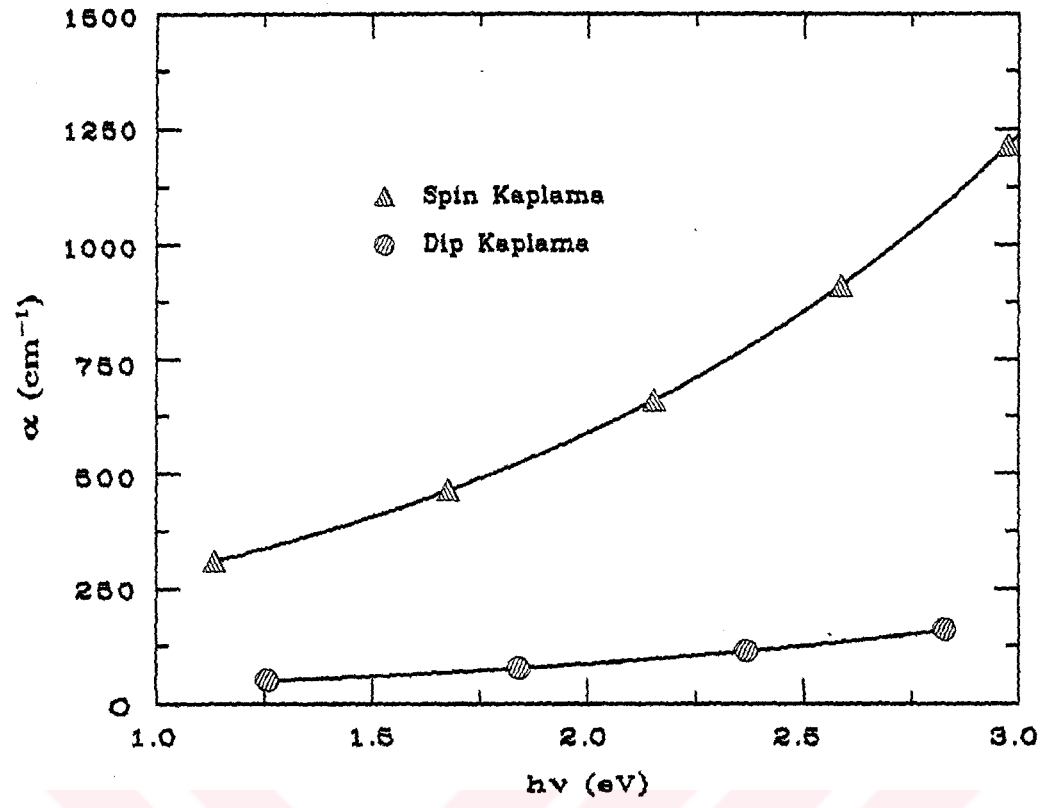
Yaklaşık aynı kalınlıkta ($d_{\text{spin}} \approx 313$ nm, $d_{\text{dip}} \approx 311$ nm) olan iki örneğin absorpsiyon katsayısı-foton enerji değişimi Şekil 6.43'de verilmektedir. Eğriden döndürme kaplama metodu ile filmin absorpsiyon katsayısı daldırma kaplama metodu ile kaplanan filminkine göre daha büyük olduğu görülmektedir. Döndürme ve daldırma kaplamalar için 2.254 eV'deki absorpsiyon katsayısı sırasıyla 713.5 ± 7.9 ve 105.0 ± 0.3 cm^{-1} dir.



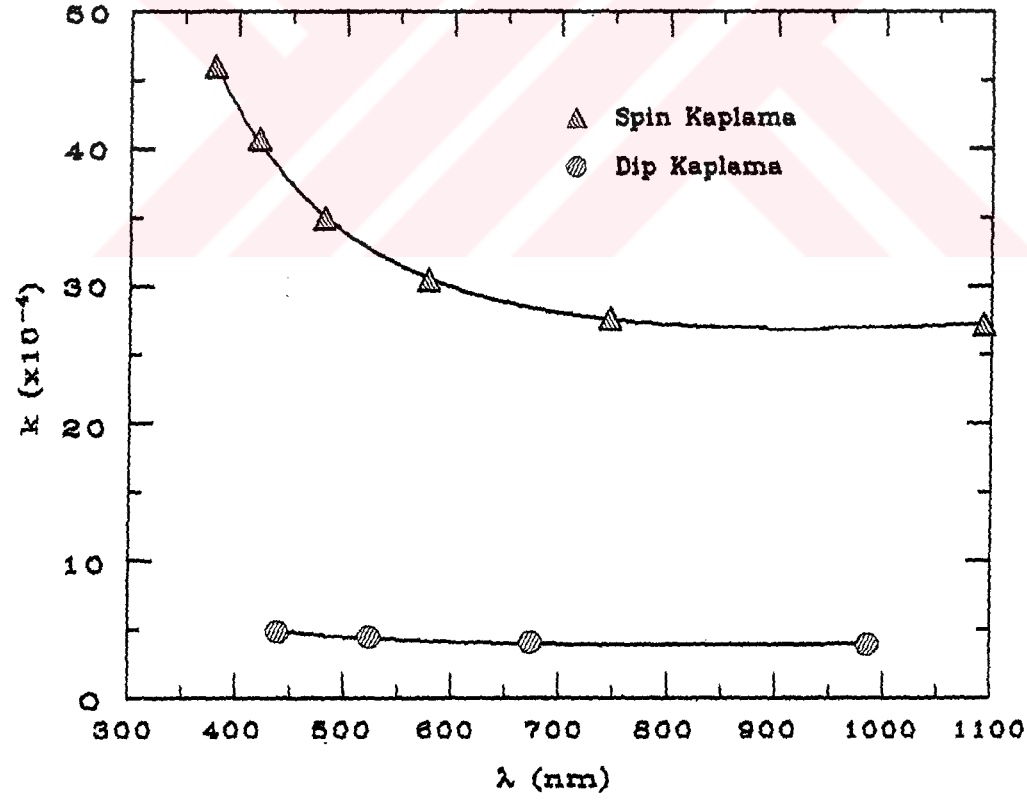
Şekil 6.41. Daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. hızında 3-8 katman olarak hazırlanan örneklerin foton enerjisi-dalga boyu değişimi.



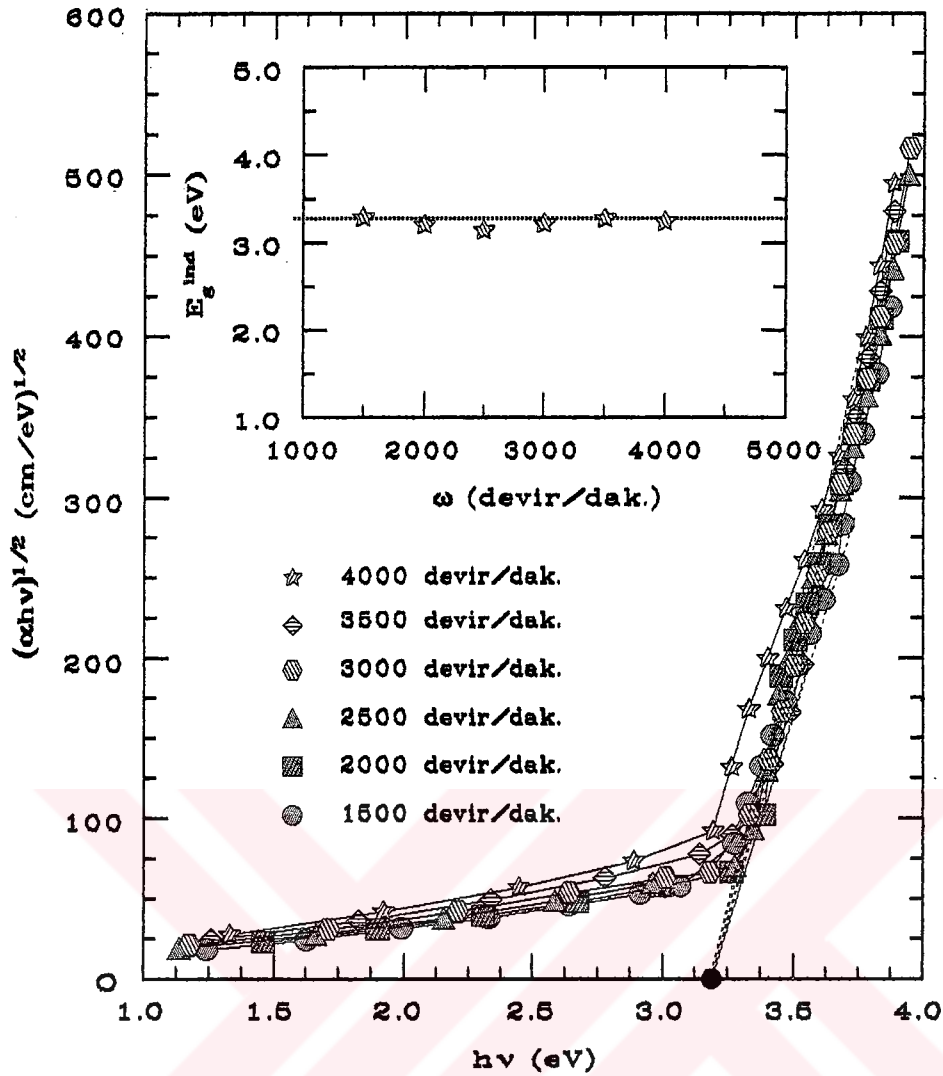
Şekil 6.42. Daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. hızında 3-8 katman olarak hazırlanan filmlerin dalga boyu-söndürme katsayısı değişimi.



Şekil 6.43. İki farklı metotta hazırlanan yaklaşık aynı kalınlıktaki iki örneğin foton enerjisi-absorpsiyon katsayısı değişimi.

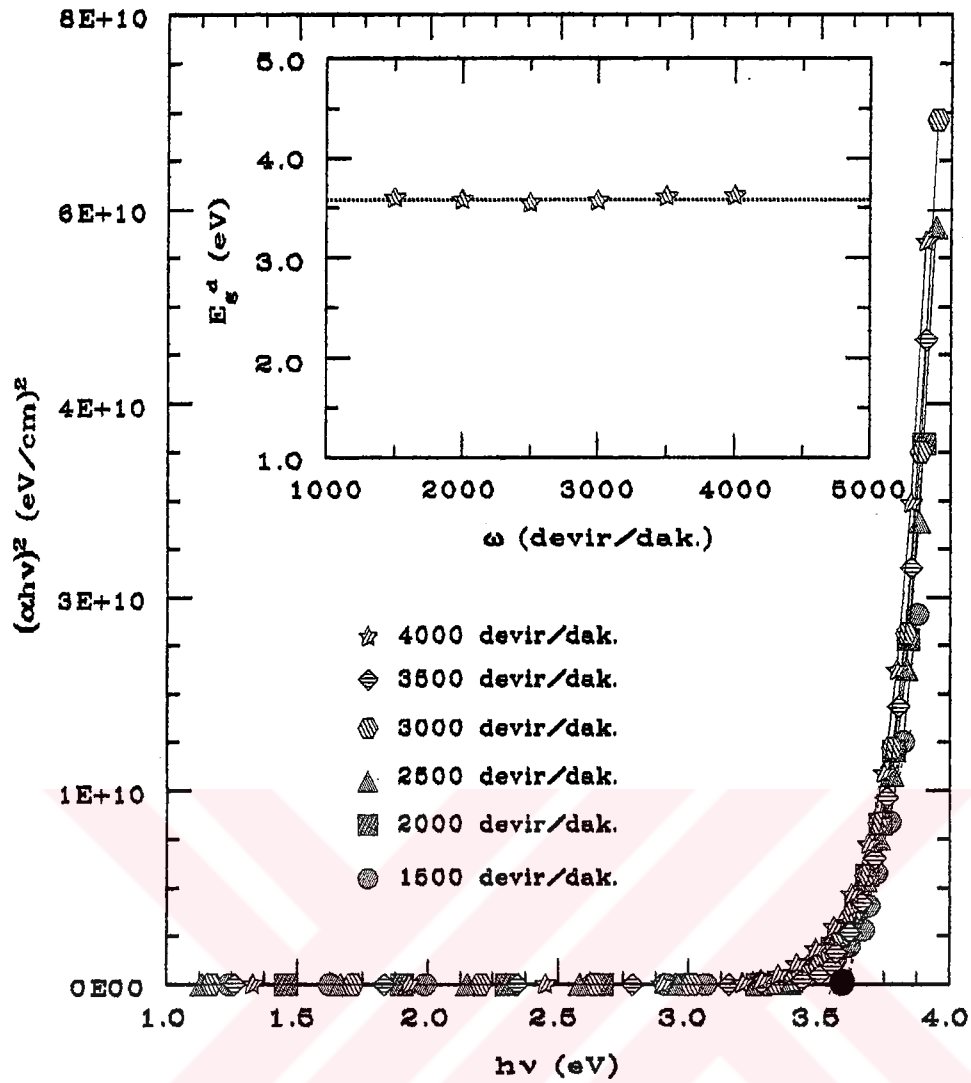


Şekil 6.44. İki farklı metotta hazırlanan yaklaşık aynı kalınlıktaki iki örneğin dalga boyu-söndürme katsayısı değişimi.



Şekil 6.45. Döndürme kaplama metodunda 1500-4000 devir/dak. hızlarında hazırlanan CeO₂-TiO₂ ince filmlerinin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^{1/2}$ değişimi. İç şekilde döndürme hızına karşı indirekt enerji band aralığı verilmektedir.

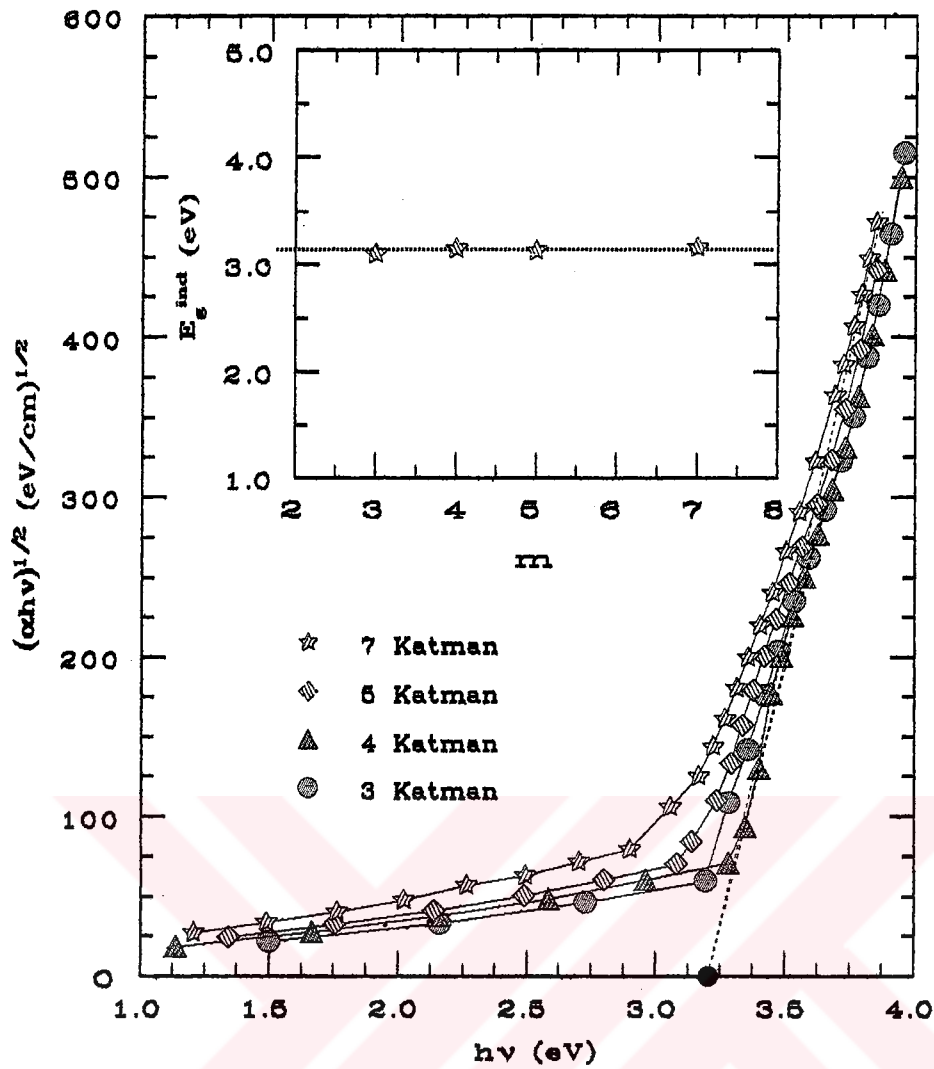
Her iki metotta kaplanan yaklaşık aynı kalınlıktaki filmlerin söndürme katsayısının dalga boyuna göre değişimi Şekil 6.44'da gösterilmektedir. Kırma indisi ve absorpsiyon katsayısında olduğu gibi yaklaşık aynı kalınlıkta olan örneklerin söndürme katsayısı döndürme kaplama metodu ile hazırlanan filmin kalınlığı yaklaşık aynı kalınlıkta $d_{\text{spin}} \approx 313$ nm, daldırma kaplama metodunda hazırlanan filmin kalınlığı $d_{\text{dip}} \approx 311$ nm iken bu filmlerin 550 nm dalga boyundaki söndürme katsayısı sırasıyla 29.805 ± 1.838 ve 3.987 ± 0.651 ($\times 10^{-4}$) dir.



Şekil 6.46. Döndürme kaplama metodunda 1500-4000 devir/dak. hızlarında hazırlanan CeO₂-TiO₂ ince filmlerinin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ değişimi. İç şekilde döndürme hızına karşı direkt enerji band aralığı gösterilmektedir.

6.7.2.3 Enerji Band Aralıkları

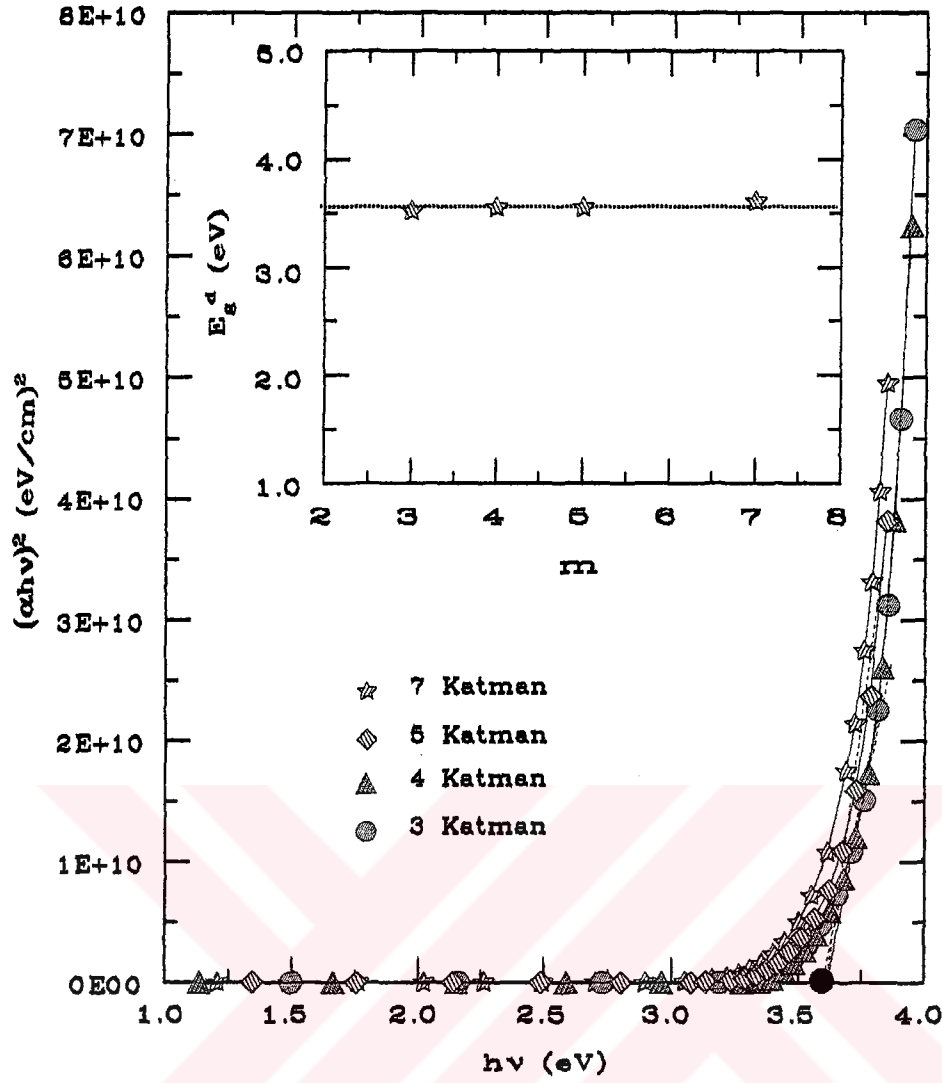
Denklem 6.1'in yardımı ile direkt ve indirekt enerji band aralıkları belirlenebilir. Deneyden elde edilen absorpsiyon katsayıları güçlü absorplayıcı bölgelerde kırma indisi ekstrapole edilerek o bölgedeki absorpsiyon katsayıları hesaplanmış ve direkt enerji band aralığının (E_g^d) belirlenmesi için $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ ve indirekt enerji band aralığının (E_g^{ind}) belirlenmesi için $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^{1/2}$ grafikleri çıkartılmıştır. Şekil 6.45 ve 6.46'da döndürme kaplama metodunda 1500 ile 4000 devir/dak. döndürme hızlarında 4 katman olarak hazırlanan filmlerin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^{1/r}$ (direkt geçiş için $r = 1/2$, indirekt geçiş için $r = 2$ dir) grafiğinden elde edilen sırasıyla indirekt ve direkt band aralıkları gösterilmektedir. Bu grafiklerden



Şekil 6.47. Döndürme kaplama metodunda 2500 devir/dak. döndürme hızında 3-7 katman olarak hazırlanan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ filmlerinin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^{1/2}$ değişimi. İç şekil: katman sayısına karşı indirekt enerji band aralığı.

elde edilen indirekt enerji band aralığı küçük hızdan başlayarak sırasıyla 3.288 ± 0.096 , 3.195 ± 0.075 , 3.145 ± 0.134 , 3.208 ± 0.058 , 3.276 ± 0.117 , 3.239 ± 0.098 eV ve direkt enerji band aralıkları sırasıyla 3.603 ± 0.076 , 3.577 ± 0.086 , 3.554 ± 0.122 , 3.569 ± 0.087 , 3.608 ± 0.124 , 3.625 ± 0.132 eV olarak belirlenmiştir. İç şekillerdeki grafiklerden ve bu değerlerden görülebileceği gibi grafiklerden belirlenen E_g^{ind} ve E_g^{d} değerlerinin farkı hata sınırları içinde bulunmaktadır.

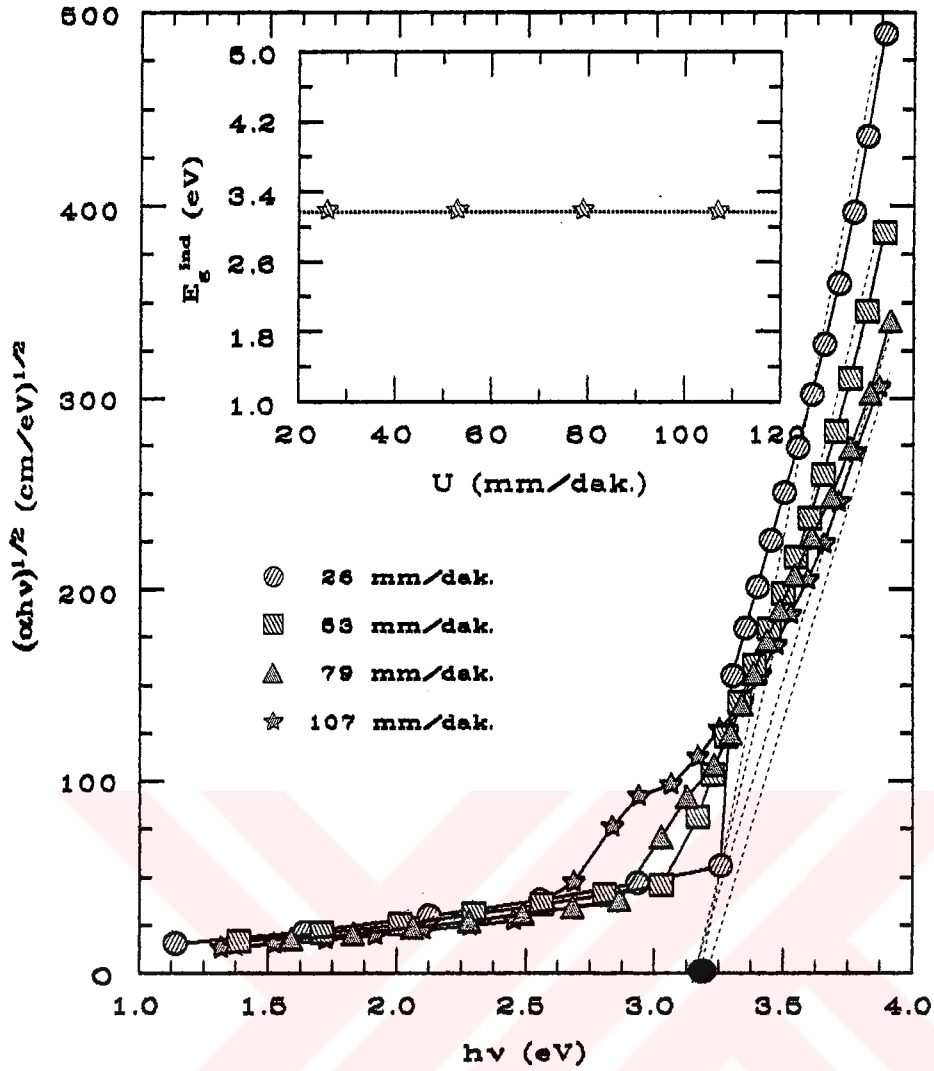
$h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ ve $(\alpha h\nu)^{1/2}$ grafikleri 2500 devir/dak. döndürme hızında 3, 4, 5, 7 katman olarak oluşturulan filmler için de sırasıyla Şekil 6.47 ve 6.48'de verilmektedir. Bu şekillerden küçük katman sayılardan başlayarak indirekt enerji



Şekil 6.48. Döndürme kaplama metodunda 2500 devir/dak. döndürme hızında 3-7 katman olarak hazırlanan CeO₂-TiO₂ filmlerinin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ değişimi. İç şekil: katman sayısına karşı direkt enerji band aralığı.

band aralığı sırasıyla 3.096 ± 0.129 , 3.145 ± 0.134 , 3.128 ± 0.072 , 3.156 ± 0.116 eV ve direkt enerji band aralığı sırasıyla 3.518 ± 0.125 , 3.554 ± 0.122 , 3.551 ± 0.085 , 3.613 ± 0.137 eV olarak belirlenmiştir. İç şekillerdeki grafiklerden ve bu değerlerden görülebileceği gibi grafiklerden belirlenen hem E_g^{ind} ve hem de E_g^d değerlerinin farkı hata sınırları içinde bulunmaktadır.

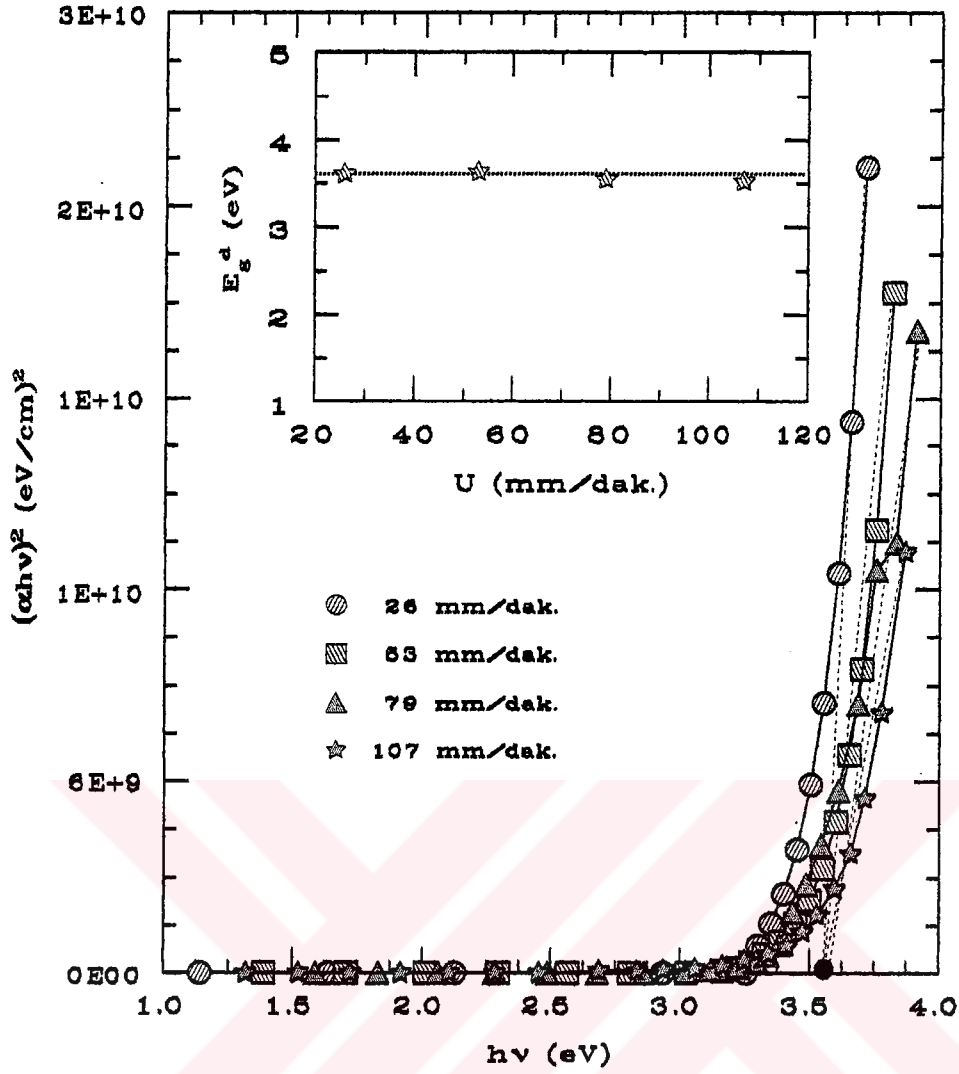
Daldırma kaplama metodunda 26, 53, 79, 107 mm/dak. daldırma hızlarında 8 katman olarak hazırlanan ince filmlerin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ ve $(\alpha h\nu)^{1/2}$ grafikleri sırasıyla Şekil 6.49 ve 6.50'de gösterilmektedir. Bu grafiklerden elde edilen indirekt enerji band aralığı küçük hızdan başlayarak sırasıyla 3.194 ± 0.072 , $3.195 \pm$



Şekil 6.49. Daldırma kaplama metodunda 26-107 mm/dak. daldırma hızlarında 8 katman olarak hazırlanan CeO₂-TiO₂ filmlerinin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^{1/2}$ değişimi. İç şekil: daldırma hızına karşı indirekt enerji band aralığı.

0.083, 3.190 ± 0.094 , 3.189 ± 0.098 eV ve direkt enerji band aralığı sırasıyla 3.610 ± 0.128 , 3.63 ± 0.130 , 3.550 ± 0.124 , 3.530 ± 0.132 eV olarak belirlenmiştir. İç şekillerdeki grafiklerden ve bu değerlerden görülebileceği gibi grafiklerden belirlenen E_g^{ind} ve E_g^d değerlerinin farkı hata sınırları içinde olmaktadır.

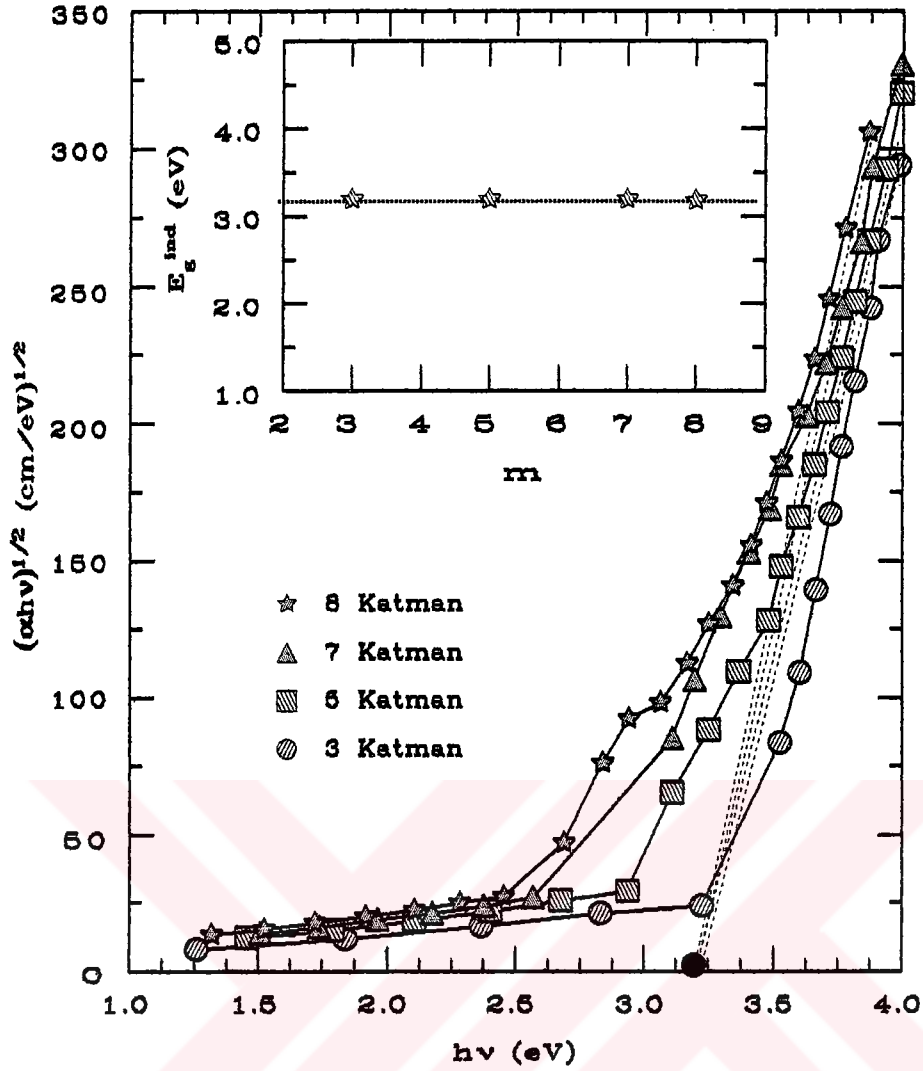
Aynı metotta 107 mm/dak. daldırma hızında 3, 5, 7, 8 katman olarak hazırlanan örneklerin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ ve $(\alpha h\nu)^{1/2}$ grafikleri sırasıyla Şekil 6.51 ve Şekil 6.52'de verilmektedir. Bu şekillerden 3 katmandan başlayarak indirekt enerji band aralığı sırasıyla 3.196 ± 0.104 , 3.192 ± 0.095 , 3.191 ± 0.086 , 3.189 ± 0.082 eV ve direkt enerji band aralığı sırasıyla 3.622 ± 0.132 , 3.591 ± 0.131 , 3.570 ± 0.126 ,



Şekil 6.50. Daldırma kaplama metodunda 26-107 mm/dak. daldırma hızlarında 8 katman olarak hazırlanan CeO₂-TiO₂ filmlerinin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ değişimi. İç şekil: daldırma hızına karşı direkt enerji band aralığı.

3.553 ± 0.124 eV olarak belirlenmiştir. Bu değerlerden ve iç şekillerdeki grafiklerden ve görülebileceği gibi grafiklerden katman sayılarına bağlı olarak belirlenen E_g^{ind} ve E_g^d değerlerinin farkı hata sınırları içinde bulunmaktadır.

O halde okunan tüm değerlerin ortalaması almak doğru bir yaklaşımdır. Bu değerlerin ortalaması ve ortalama hatası hesaplandığında $E_g^{ind} = 3.192 \pm 0.100$ eV ve $E_g^d = 3.580 \pm 0.110$ eV olarak elde edilir. Sonuç olarak yasak band aralıklarının döndürme veya daldırma kaplama metodlarından, döndürme ve daldırma hızlarından, döndürme ve daldırma kaplama metodundaki katman sayısından bağımsız olduğu sonuca varılabilir.

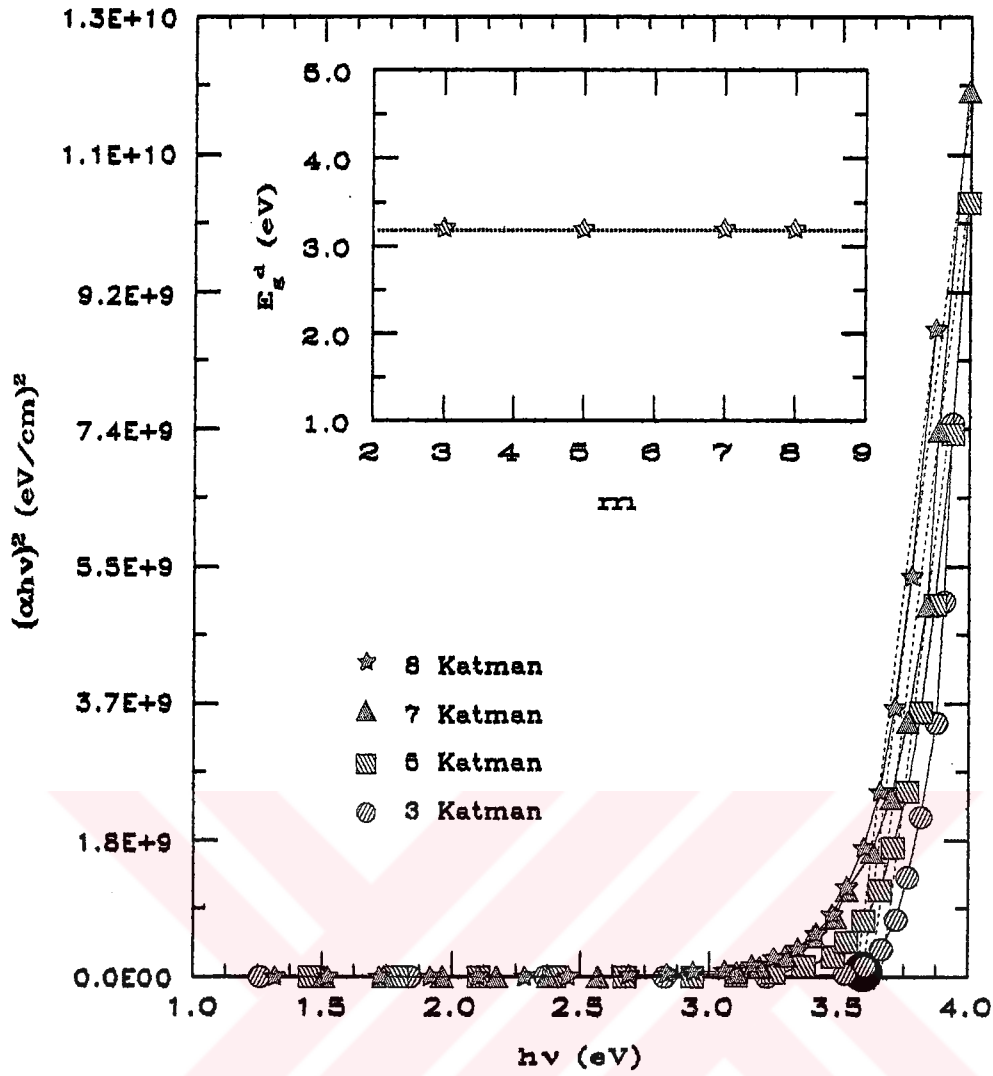


Şekil 6.51. Daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. daldırma hızında 3-8 katman olarak hazırlanan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmlerinin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^{1/2}$ değişimi. İç şekil: katman sayısına karşı indirekt enerji band aralığı.

6.7.2.4 Dielektrik Sabitleri

Şekil 6.53 ve 6.54 döndürme kaplama metodunda 1500 ile 4000 devir/dak. döndürme hızlarında 4 katman olarak hazırlanan ve örneklerin döndürme hızına bağlı sırasıyla reel ve imajiner dielektrik sabitleri-foton enerjisi değişimi göstermektedir. Her iki şekilden de görüldüğü gibi döndürme hızının artmasıyla reel ve imajiner dielektrik sabitleri artmaktadır.

Aynı metotta 2500 devir/dak. döndürme hızında 3, 4, 5, 7 katman olarak oluşturulan filmlerin katman sayısına bağlı reel ve imajiner dielektrik sabitleri-foton enerjisi değişimi sırasıyla Şekil 6.55 ve 6.56'de gösterilmektedir. Burada da katman

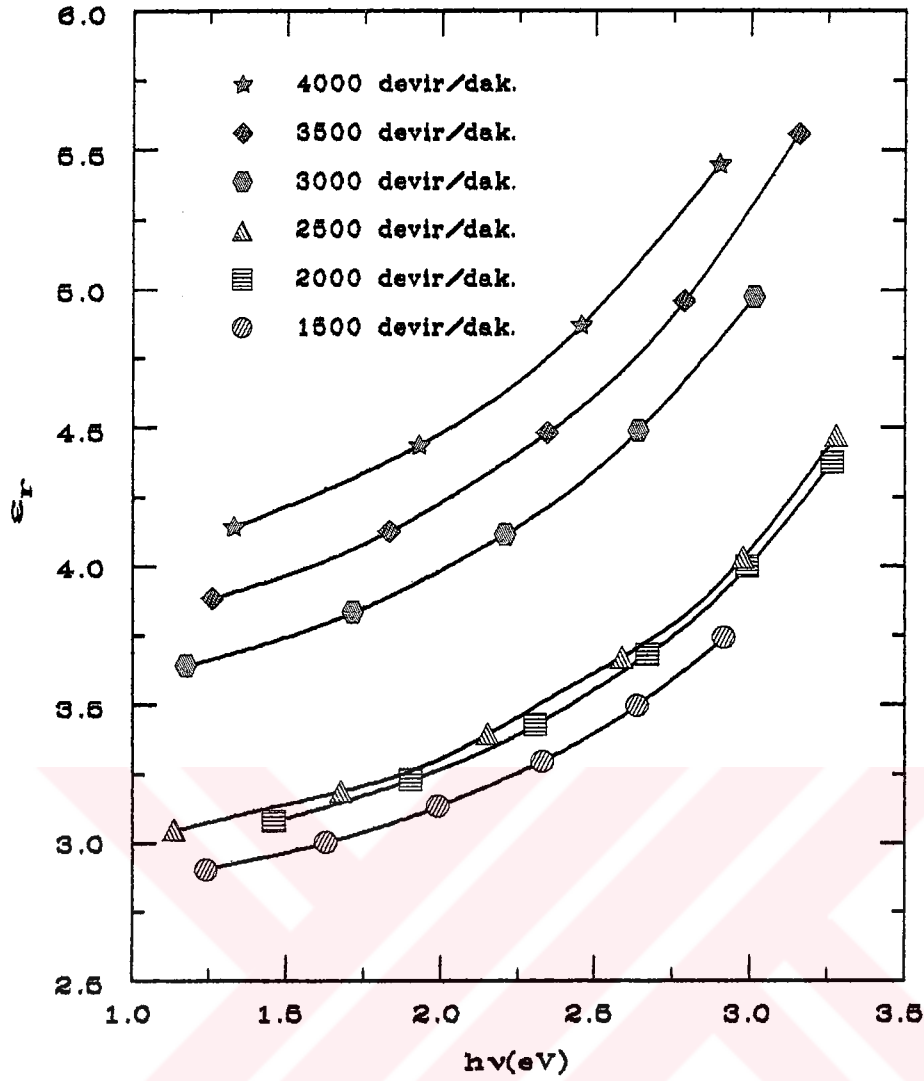


Şekil 6.52. Daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. daldırma hızında 3-8 katman olarak oluşturulan CeO₂-TiO₂ ince filmlerin hν'ye karşı (αhν)² değişimi. İç şekil: katman sayısına karşı direkt enerji band aralığı.

sayısının artmasıyla reel ve imajiner dielektrik sabitlerinin arttığı şekillerden görülebilir.

Daldırma kaplama metodunda 26, 53, 79, 107 mm/dak. daldırma hızlarında 8 katman olarak oluşturulan ince filmlerin daldırma hızına bağlı reel ve imajiner dielektrik sabitlerinin foton enerjisi ile değişimi sırasıyla Şekil 6.57 ve 6.58'de verilmektedir. Bu metotta da daldırma hızının artmasıyla reel ve imajiner dielektrik sabitlerinin azaldığı her iki şekilden de görülmektedir.

Şekil 6.59 ve 6.60'da 107 mm/dak. daldırma hızında 3, 5, 7 ve 8 katman olarak hazırlanan örneklerin katman sayısına bağlı sırasıyla reel ve imajiner dielektrik

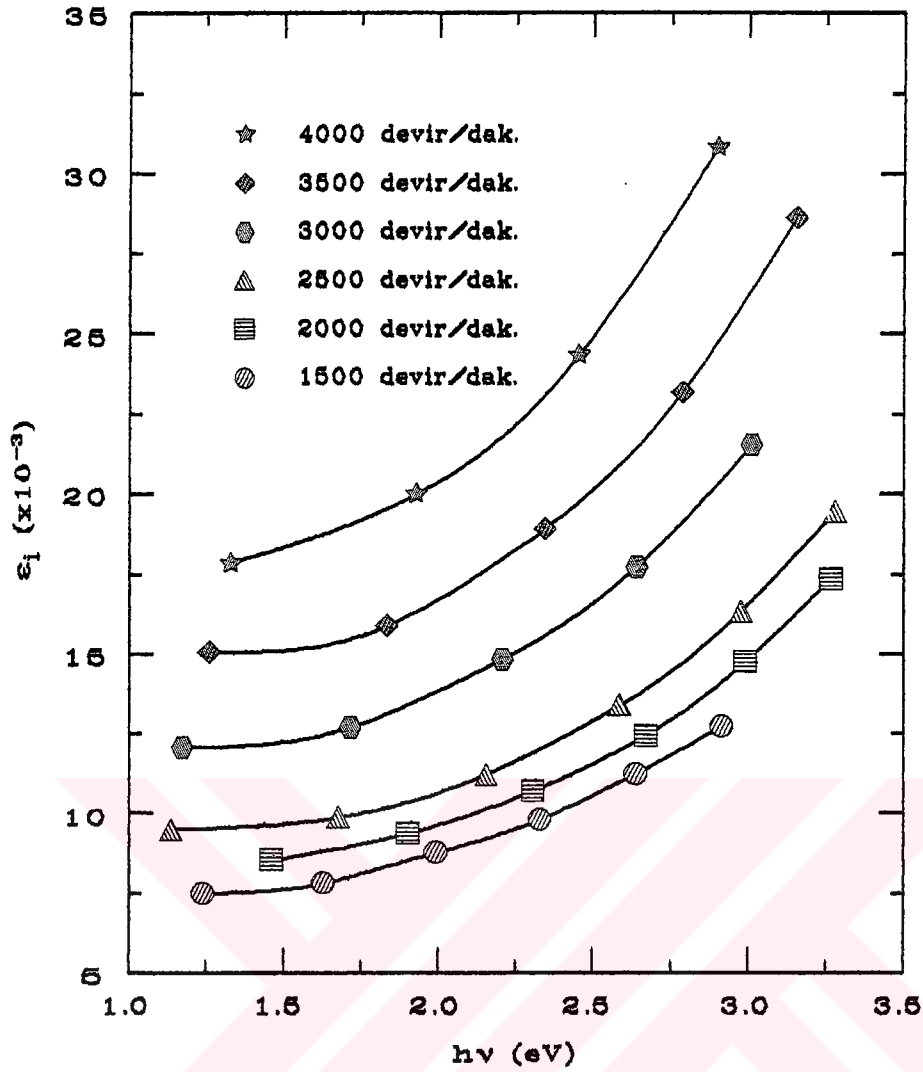


Şekil 6.53. Döndürme kaplama metodunda 1500-4000 devir/dak. döndürme hızlarında 4 katman olarak hazırlanan CeO₂-TiO₂ ince filmlerin hν'ye karşı reel dielektrik sabitinin (ϵ_r) değişimi.

sabitleri-foton enerji değişimi gösterilmektedir. Katman sayısının artmasıyla reel ve imajiner dielektrik sabitlerinin arttığı her iki şekilden de görülebilir.

6.7.2.5 Dispersiyon ve Osilatör Enerji

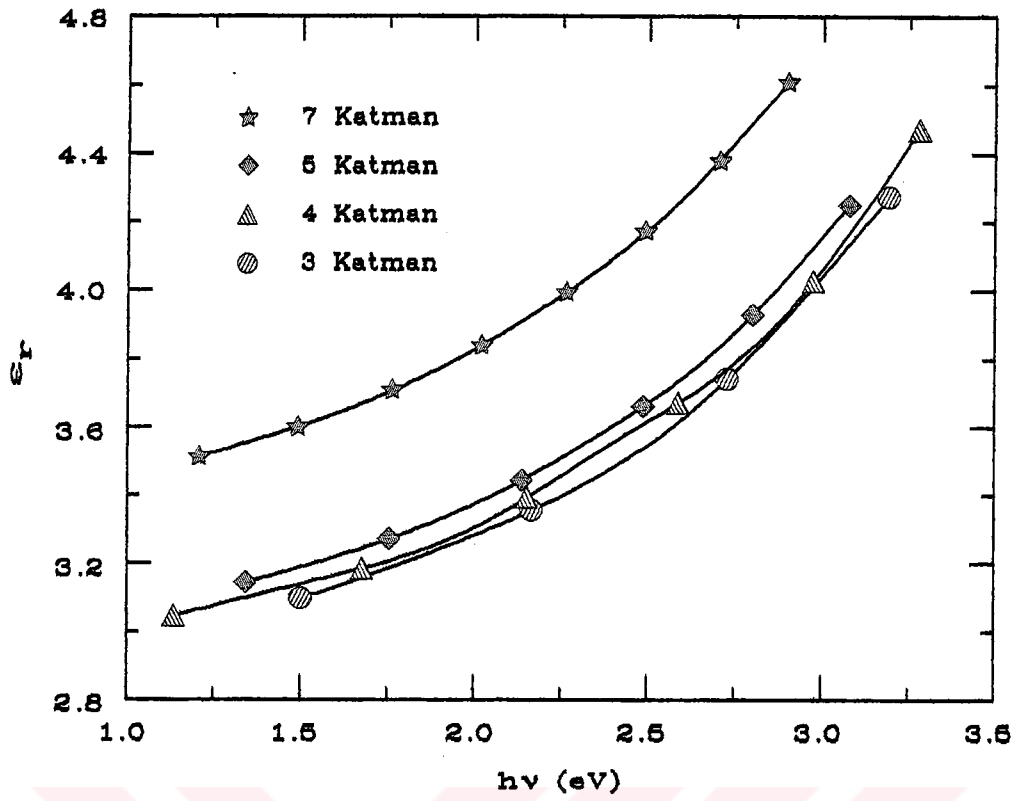
Döndürme hızları 1500 ile 4000 devir/dak. 6 farklı hızda 4 katman olarak hazırlanan CeO₂-TiO₂ ince filmlerin $(h\nu)^2$ 'ye karşı $(n^2 - 1)^{-1}$ 'in değişimi Şekil 6.61'da gösterilmektedir. Bu eğrilerden E_o ve E_d değerleri hesaplanarak iç şekilde verilmiştir. İç şekilden görüldüğü gibi döndürme hızın artmasıyla E_d artırırken E_o sabit kalmaktadır. Küçük hızdan başlayarak dispersiyon enerji sırasıyla 8.799, 9.352,



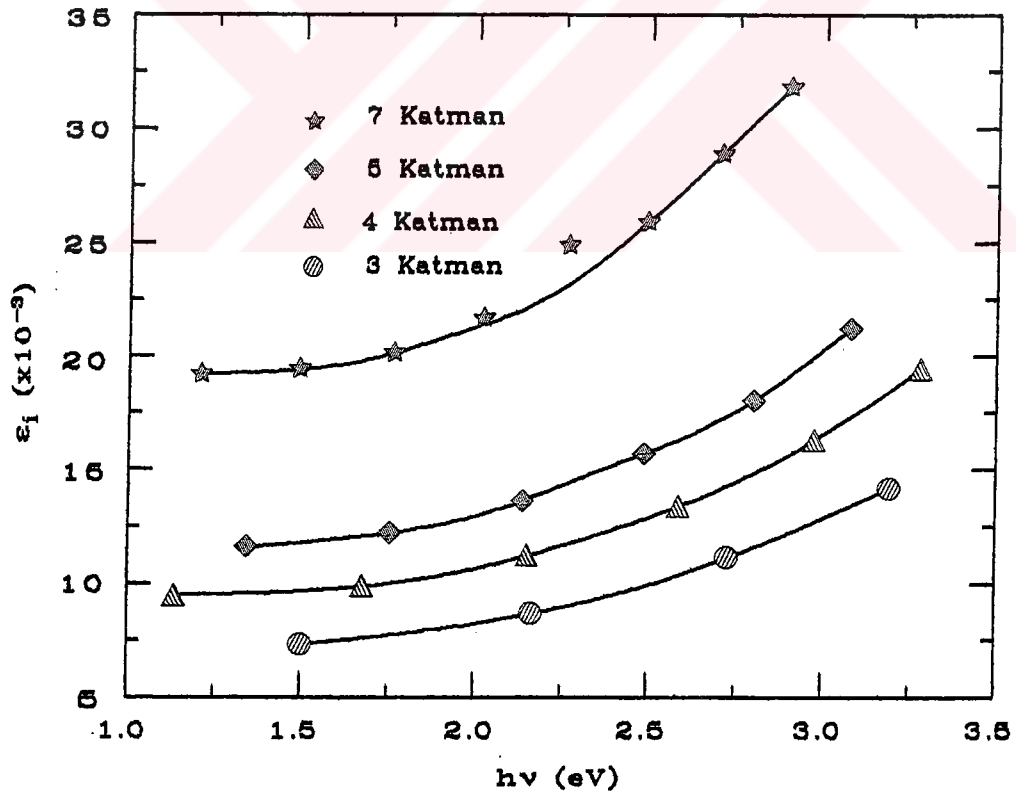
Şekil 6.54. Döndürme kaplama metodunda 1500-4000 devir/dak. döndürme hızlarında 4 katman olarak hazırlanan CeO₂-TiO₂ ince filmlerinin hν'ye karşı imajiner dielektrik sabiti (ε_i) ile değişimi.

9.544, 12.287, 13.294, 14.366 eV, osilatör enerji ise sırasıyla 4.933, 4.932, 4.933, 4.933, 4.933, 4.933 eV olarak belirlendi.

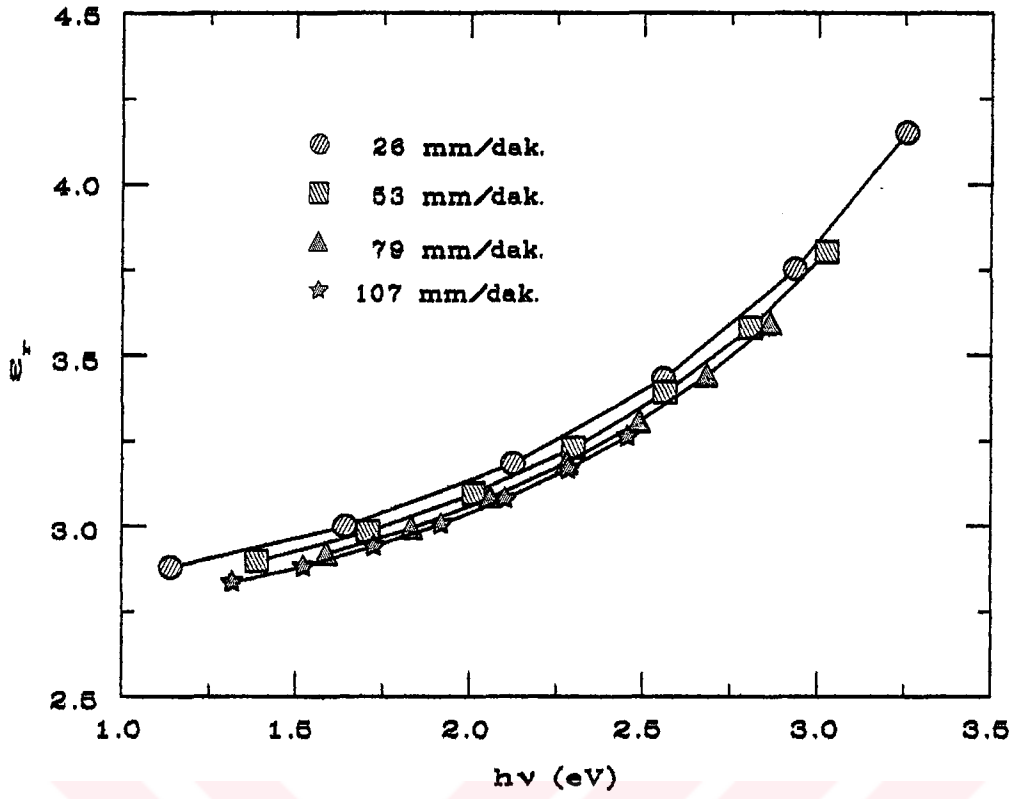
Şekil 6.62'de 2500 devir/dak. döndürme hızında 3, 4, 5 ve 7 katman olarak oluşturulan CeO₂-TiO₂ ince filmlerin (hν)² 'ye karşı (n² - 1)⁻¹ 'in değişimi gösterilmektedir. Bu eğrilerden hesaplanan E_o ve E_d değerleri iç şekilde verilmiştir. Katman sayısının artmasıyla E_d 'nin arttığı E_o 'nin ise hemen hemen sabit kaldığı iç şekilden görülebilir. Küçük katman sayısından başlayarak dispersiyon enerji sırasıyla 9.376, 9.544, 9.795, 11.653 eV, osilatör enerji ise sırasıyla 4.929, 4.933, 4.932 ve 4.932 eV dir.



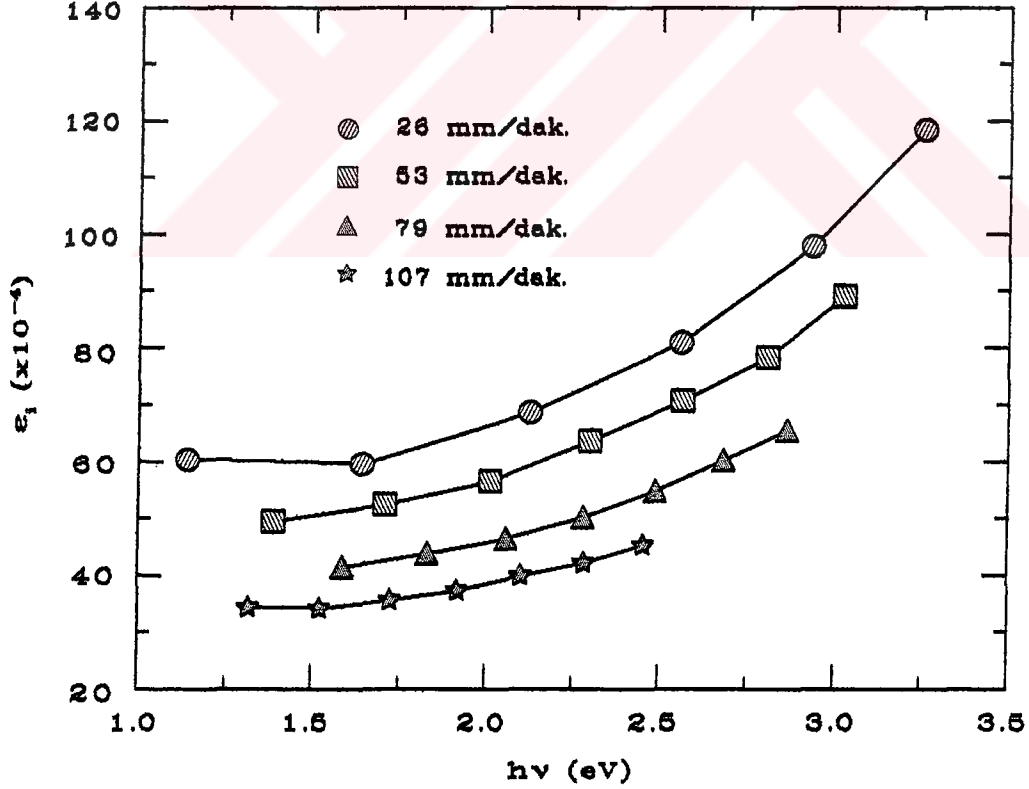
Şekil 6.55. Döndürme kaplama metodunda 2500 devir/dak. hızında 3-7 katman olarak hazırlanan filmlerin $h\nu$ 'ye karşı reel dielektrik sabiti ile değişimi.



Şekil 6.56. Döndürme kaplama metodunda 2500 devir/dak. hızında 3-7 katman olarak hazırlanan filmlerin $h\nu$ 'ye karşı imajiner dielektrik sabiti ile değişimi.



Şekil 6.57. Daldırma kaplama metodunda 26-107 mm/dak. hızlarında 8 katman olarak hazırlanan filmlerin $h\nu$ 'ye karşı reel dielektrik sabitinin değişimi.



Şekil 6.58. Daldırma kaplama metodunda 26-107 mm/dak. hızlarında hazırlanan filmlerin $h\nu$ 'ye karşı imajiner dielektrik sabiti ile değişimi.

Daldırma kaplama metodunda 26, 53, 79, 107 mm/dak. daldırma hızlarında 8 katman olarak hazırlanan CeO₂-TiO₂ ince filmlerin $(h\nu)^2$ 'ye karşı $(n^2 - 1)^{-1}$ 'in değişimi Şekil 6.63'de gösterilmektedir. Bu eğrilerden E_o ve E_d değerleri hesaplanarak iç şekilde verilmektedir. Hızın artmasıyla E_d'nin azaldığı E_o'ın ise hemen hemen sabit kaldığı iç şekilden görülmektedir. Küçük hızdan başlayarak dispersiyon enerji sırasıyla 8.753, 8.617, 8.487, 8.409 eV, osilatör enerji ise sırasıyla 4.933, 4.932, 4.932, 4.934 eV dir.

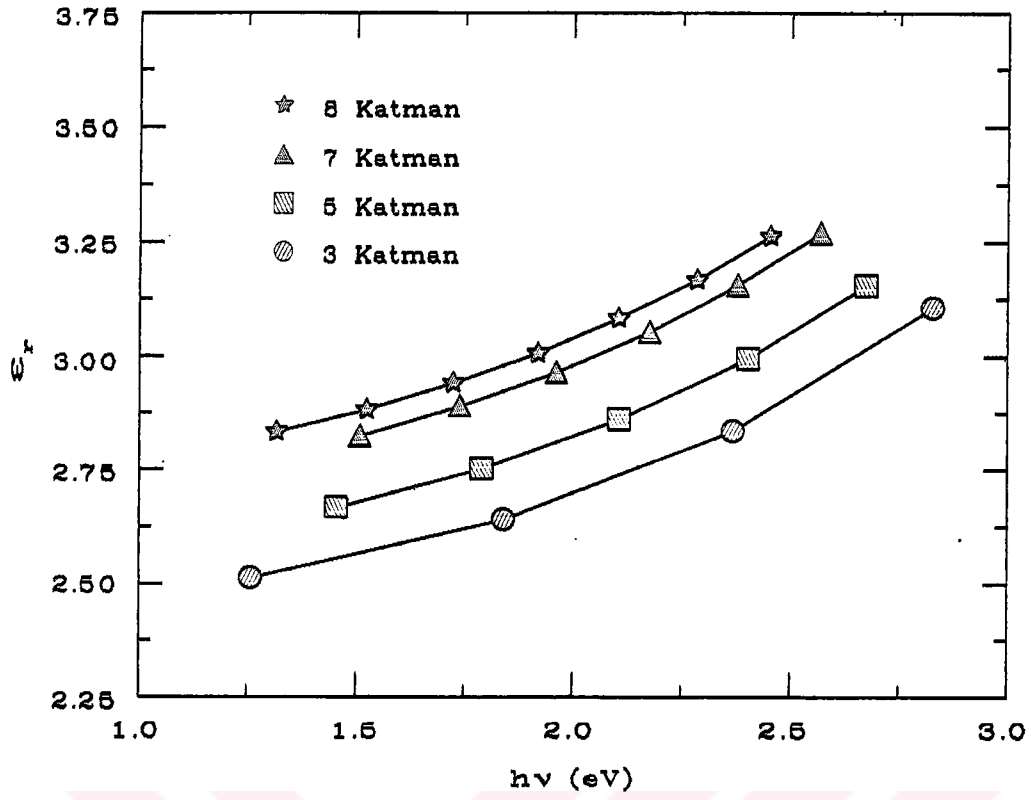
Şekil 6.64 107 mm/dak. daldırma hızında 3, 5, 7, 8 katman olarak hazırlanan CeO₂-TiO₂ ince filmlerin $(h\nu)^2$ 'ye karşı $(n^2 - 1)^{-1}$ 'in değişimi göstermektedir. Bu eğrilerden elde edilen E_o ve E_d değerleri iç şekilde verilmektedir. İç şekilden görüldüğü gibi katman sayısının artmasıyla E_d artmaktadır. E_o ise yaklaşık sabit kalmaktadır. Küçük katman sayısından başlayarak dispersiyon enerji sırasıyla 6.973, 7.512, 8.162, 8.409 eV, osilatör enerji ise sırasıyla 4.931, 4.932, 4.932, 4.934 eV olarak belirlendi. Tüm bu hesaplamalarda dispersiyon ve osilatör enerjileri üzerindeki yüzde hataları 0.1'den daha küçük olduğu belirlendi.

6.7.3 Yapısal Özellikleri

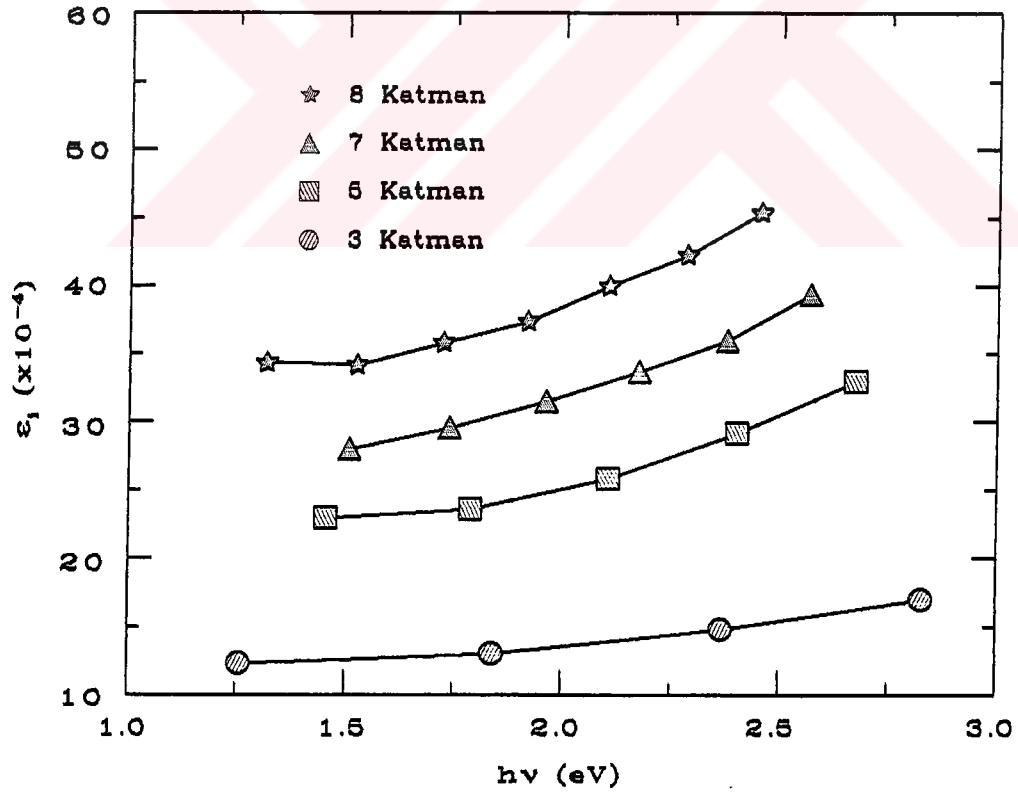
Filmlerin yapısal özellikleri belirlenmesi birkaç şekilde yapılmıştır. Biri filmin kalınlığının ve paketleme yoğunluğunun döndürme ve daldırma hızları ile döndürme ve daldırma kaplama metodu ile kaplanan filmlerin katman sayıları ile nasıl değiştiği, diğeri film yüzeyinin Taramalı Elektron Microscobu (SEM) ile incelenmesidir.

6.7.3.1 Paketleme Yoğunluğu

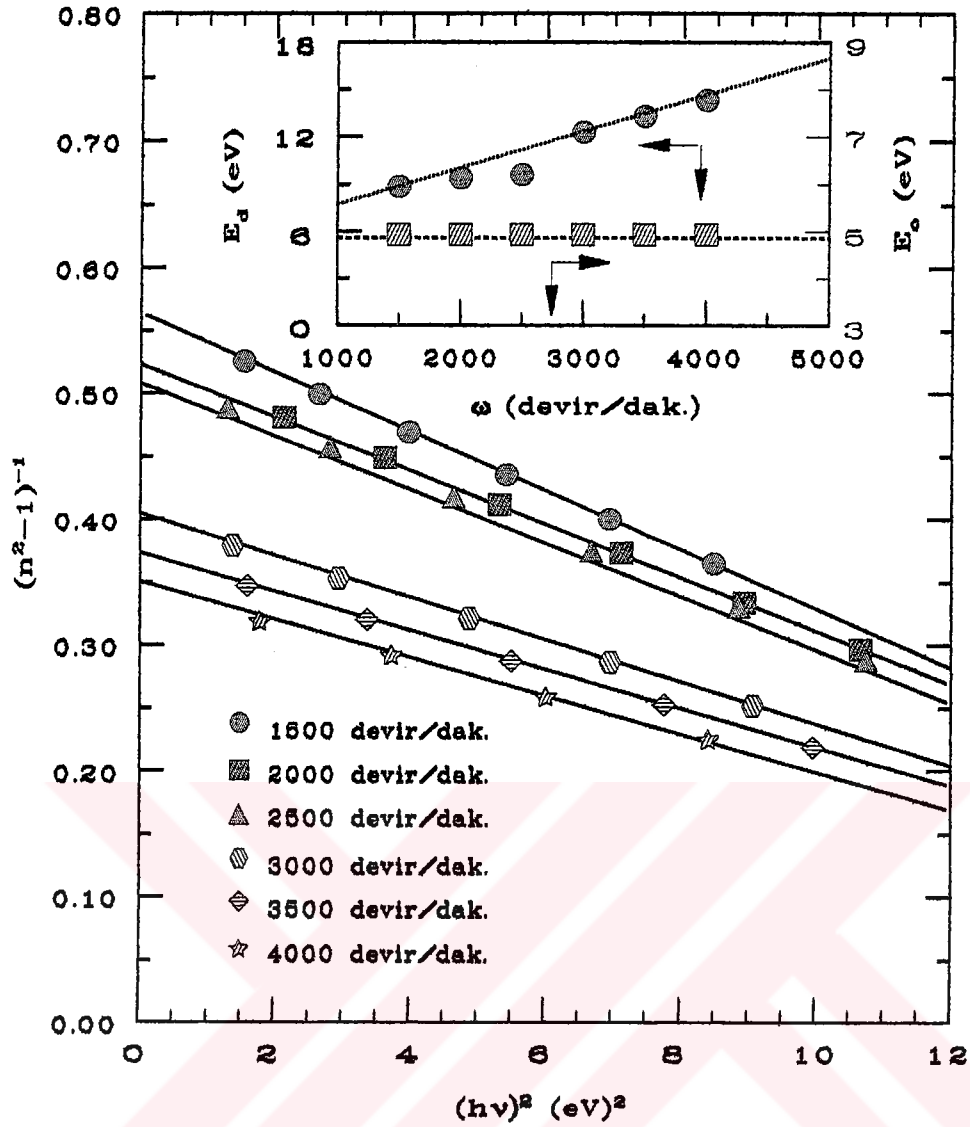
Şekil 6.65'de döndürme kaplama metodunda 1500 ile 4000 devir/dak.'lık 6 farklı döndürme hızında 4 katman olarak oluşturulan CeO₂-TiO₂ ince filmlerin 550 nm dalga boyundaki döndürme hızı (ω) ile paketleme yoğunluğu ve kırma indisi değişimi verilmektedir. Döndürme hızının artmasıyla kırma indisi ve paketleme yoğunluğunun arttığı şekilden görülebilir. Küçük hızdan başlayarak 550 nm dalga boyundaki paketleme yoğunluğu sırasıyla 0.539 ± 0.023 , 0.575 ± 0.028 ve 0.587 ± 0.039 , 0.733 ± 0.022 , 0.779 ± 0.024 , 0.823 ± 0.014 olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.59. Daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. hızında 3-8 katman olarak hazırlanan filmlerin $h\nu$ 'ye karşı reel dielektrik sabitinin değişimi.

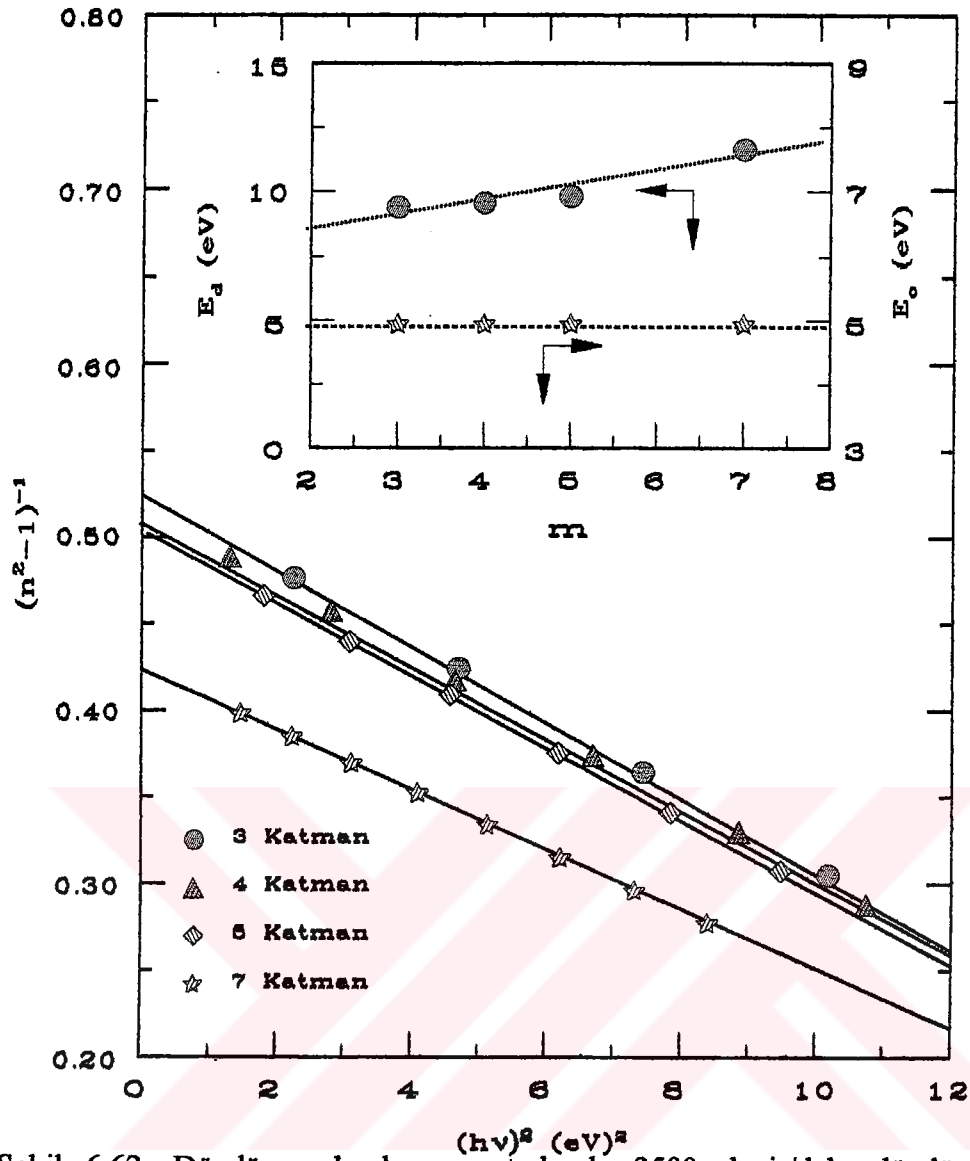


Şekil 6.60. Daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. hızında 3-8 katman olarak hazırlanan filmlerinin $h\nu$ 'ye karşı imajiner dielektrik sabiti ile değişimi.



Şekil 6.61. Döndürme kaplama metodunda 1500-4000 devir/dak. hızlarında 4 katman olarak hazırlanan filmlerin $(h\nu)^2$ 'ye karşı $(n^2 - 1)^{-1}$ ile değişimi. İç Şekil: döndürme hızına karşı dispersiyon enerjisi ve osilatör enerjisi.

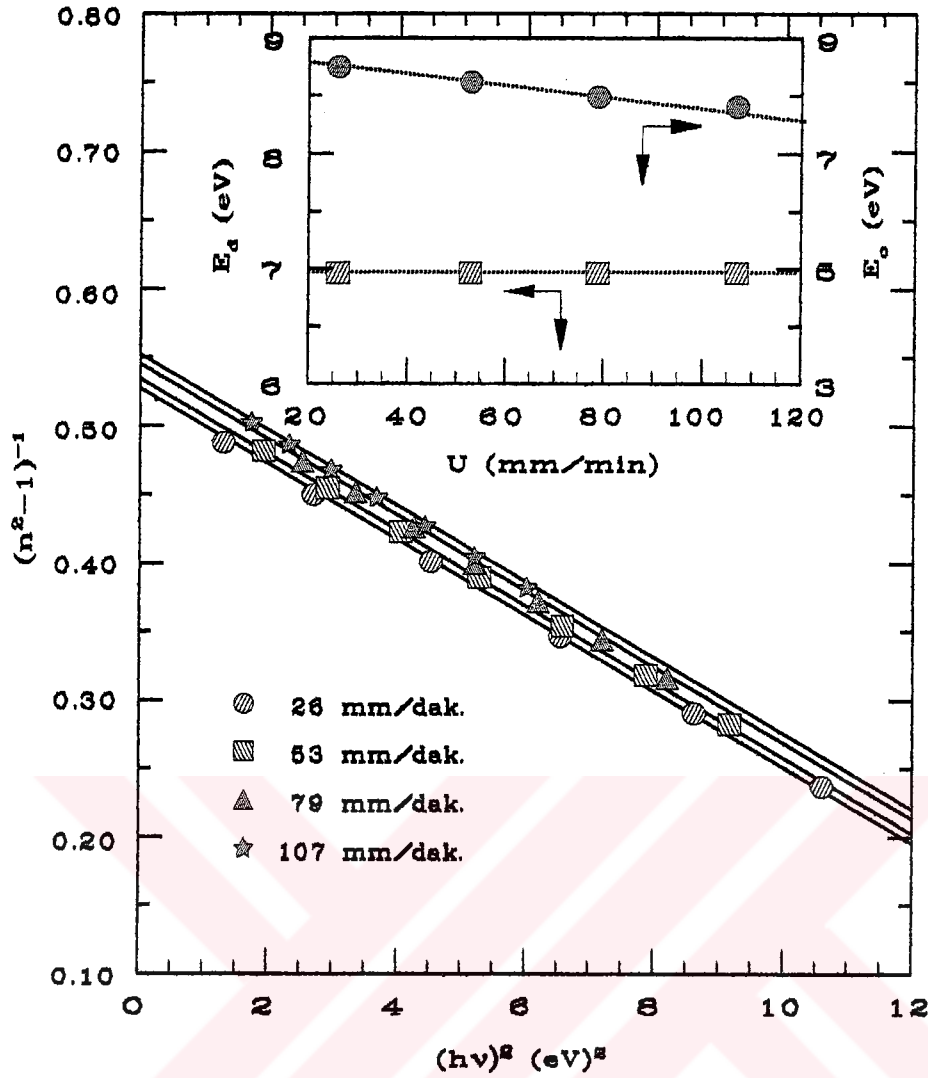
Aynı metotta 2500 devir/dak. döndürme hızında 3, 4, 5, 7 katman olarak hazırlanan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmlerin 550 nm dalga boyundaki katman sayısı (m) ile paketleme yoğunluğu ve kırma indisi değişimi Şekil 6.66'de gösterilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi katman sayısının artmasıyla kırma indisi ve paketleme yoğunluğu artmaktadır. Küçük katman sayısından başlayarak 550 nm dalga boyundaki paketleme yoğunluğu sırasıyla 0.577 ± 0.017 , 0.587 ± 0.039 ve 0.601 ± 0.023 ve 0.703 ± 0.025 olarak belirlenmektedir.



Şekil 6.62. Döndürme kaplama metodunda 2500 devir/dak. döndürme hızında 3-7 katman olarak hazırlanan filmlerin $(hv)^2$ 'ye karşı $(n^2 - 1)^{-1}$ ile değişimi. İç Şekil: katman sayısına karşı dispersiyon enerji ve osilatör enerji.

Daldırma kaplama metodunda 26, 53, 79, 107 mm/dak. 8 katman olarak hazırlanan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmlerin 550 nm dalga boyundaki daldırma hızına (U) karşı paketleme yoğunluğu ve kırma indisi eğrileri Şekil 6.67'da verilmektedir. Daldırma hızının artmasıyla kırma indisi ve paketleme yoğunluğu azaldığı şekilden görülebilir. Küçük hızdan başlayarak 550 nm dalga boyundaki paketleme yoğunluğu sırasıyla 0.537 ± 0.004 , 0.527 ± 0.002 ve 0.519 ± 0.003 , 0.513 ± 0.004 dir.

Şekil 6.68'de 107 mm/dak. daldırma hızında 3, 5, 7, 8 katman olarak oluşturulan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmlerin 550 nm dalga boyundaki katman sayısı (m) ile paketleme

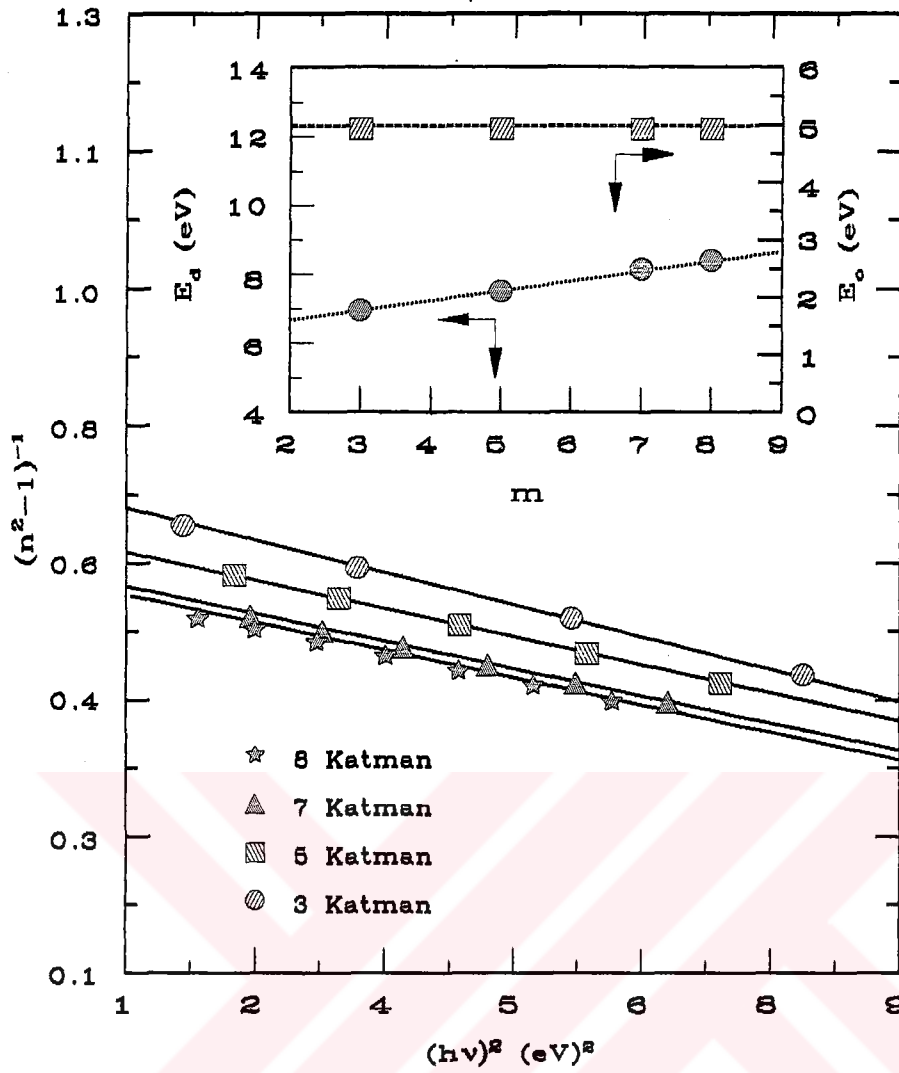


Şekil 6.63. Daldırma kaplama metodunda 26-107 mm/dak. hızlarında 8 katman olarak hazırlanan filmlerin $(h\nu)^2$ 'ye karşı $(n^2 - 1)^{-1}$ ile değişimi. İç Şekil: daldırma hızına karşı dispersiyon enerji ve osilatör enerji.

yoğunluğu ve kırma indisi değişimi verilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi katman sayısının artmasıyla kırma indisi ve paketleme yoğunluğu artmaktadır. Küçük katman sayısından başlayarak 550 nm dalga boyundaki paketleme yoğunluğu sırasıyla 0.408 ± 0.010 , 0.449 ± 0.003 ve 0.496 ± 0.004 , 0.513 ± 0.004 dir.

6.7.3.2 Film Kalınlığı

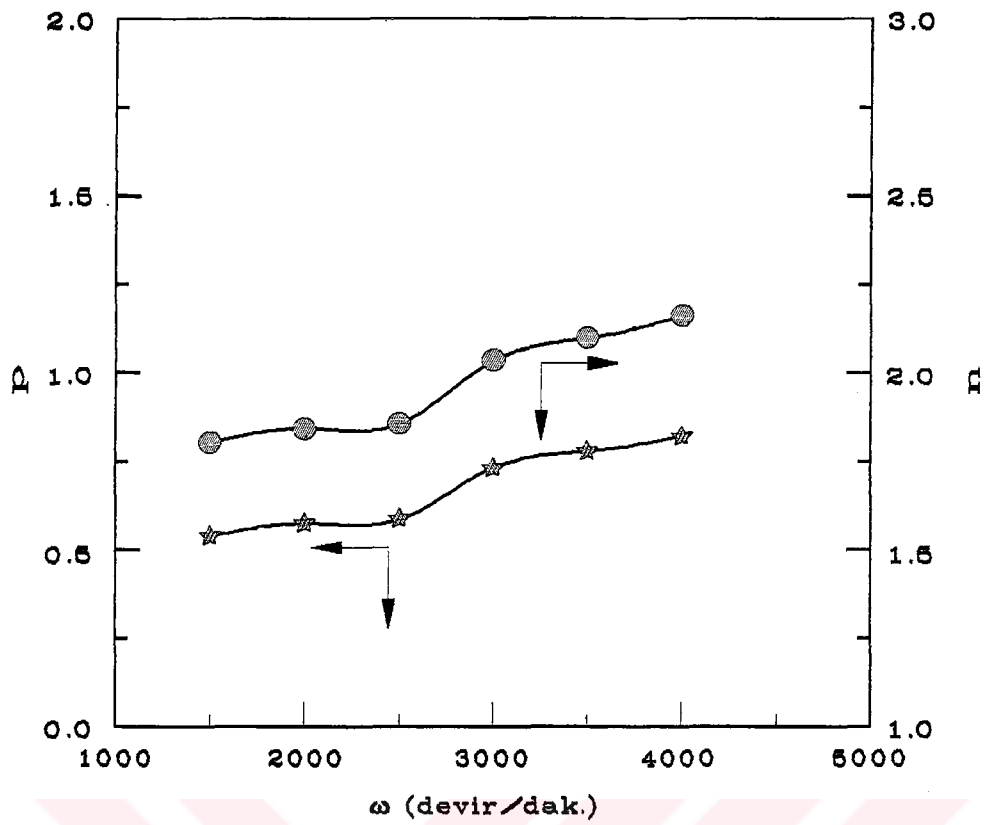
Şekil 6.69'de 1500 ile 4000 devir/dak. 6 farklı döndürme hızında 4 katman olarak hazırlanan filmlerin döndürme hızı ile film kalınlığı(h) değişimi gösterilmektedir. Döndürme hızının artmasıyla filmin kalınlığı azaldığı şekilden görülebilir. Bu değişme Denklem 2.5 ile tam uyum içindedir. Küçük hızdan başlayarak film



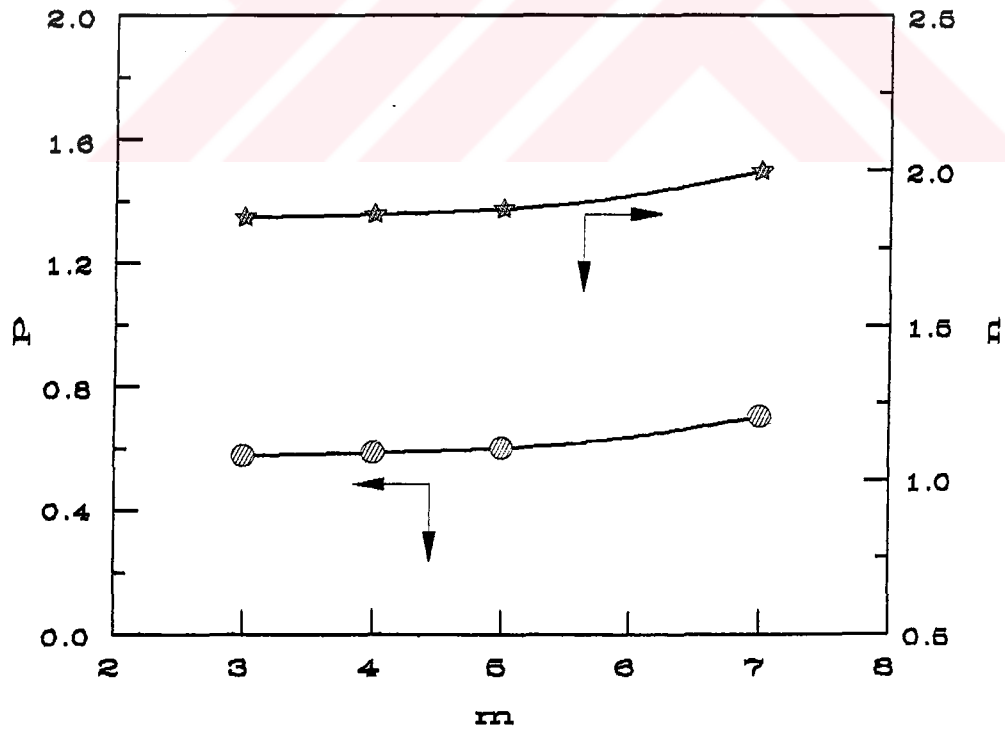
Şekil 6.64. Daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. daldırma hızında 3-8 katman olarak hazırlanan filmlerin $(h\nu)^2$ 'ye karşı $(n^2 - 1)^{-1}$ ile değişimi. İç Şekil: katman sayısına karşı dispersiyon enerji ve osilatör enerji.

kalınlığı sırasıyla 440.4 ± 1.8 , 363.3 ± 2.1 , 313.1 ± 2.0 , 277.3 ± 1.8 , 250.3 ± 1.7 , 229.3 ± 1.8 nm dir.

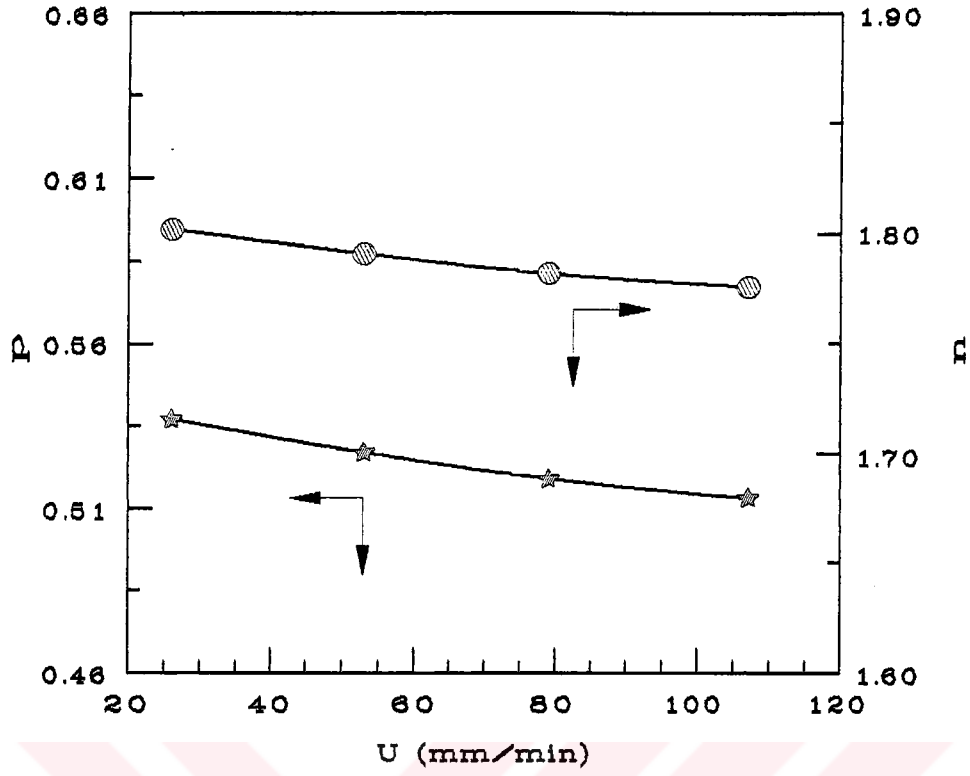
Aynı metotta 2500 devir/dak. döndürme hızında 3, 4, 5 ve 7 katman olarak hazırlanan ince filmlerin katman sayısı ile film kalınlığının (h) değişimi Şekil 6.70'da gösterilmektedir. Şekilden görülebileceği gibi katman sayısının artmasıyla filmin kalınlığı artmaktadır. Film kalınlığı küçük katman sayısından başlayarak sırasıyla 235.4 ± 1.8 , 313.1 ± 2.0 ve 391.2 ± 1.9 ve 548.7 ± 2.0 nm değerlerine artmaktadır.



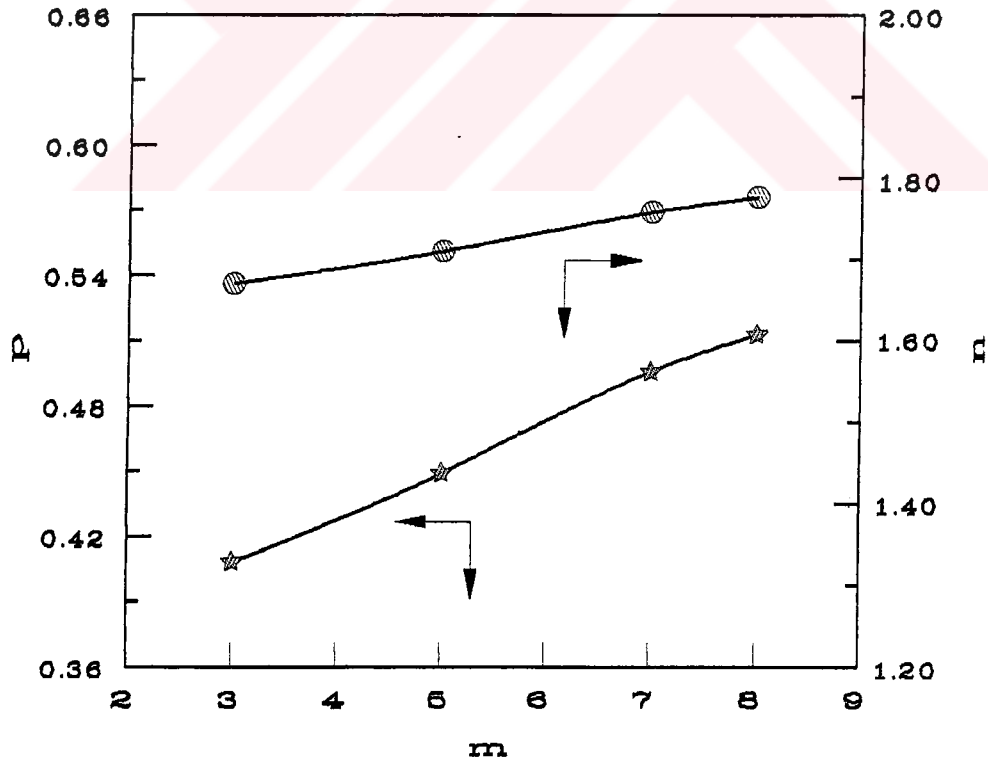
Şekil 6.65. Döndürme kaplama metoduyla hazırlanan filmlerin döndürme hızı ile paketlenme yoğunluğu ve kırma indisi değişimi.



Şekil 6.66. Döndürme kaplama metoduyla hazırlanan filmlerin katman sayısı ile paketlenme yoğunluğu ve kırma indisi değişimi.



Şekil 6.67. Daldırma kaplama metodunda hazırlanan filmlerin daldırma hızı ile paketleme yoğunluğu ve kırma indisi değişimi.



Şekil 6.68. Daldırma kaplama metodunda hazırlanan filmlerin katman sayısı ile paketleme yoğunluğu ve kırma indisi değişimi.

Daldırma kaplama metodunda 26, 53, 79, 107 mm/dak. daldırma hızlarında 8 katman olarak hazırlanan filmlerin daldırma hızı ile film kalınlığı(h) değişimi Şekil 6.71'de verilmektedir. Daldırma hızının artmasıyla filmin kalınlığının arttığı şekilden görülebilir. Bu değişim Denklem 2.3 ile tam uyum içindedir. Küçük daldırma hızından başlayarak film kalınlığı sırasıyla 326.0 ± 2.3 , 525.2 ± 1.4 , 685.0 ± 1.6 , 839.1 ± 1.7 nm olarak belirlenmiştir.

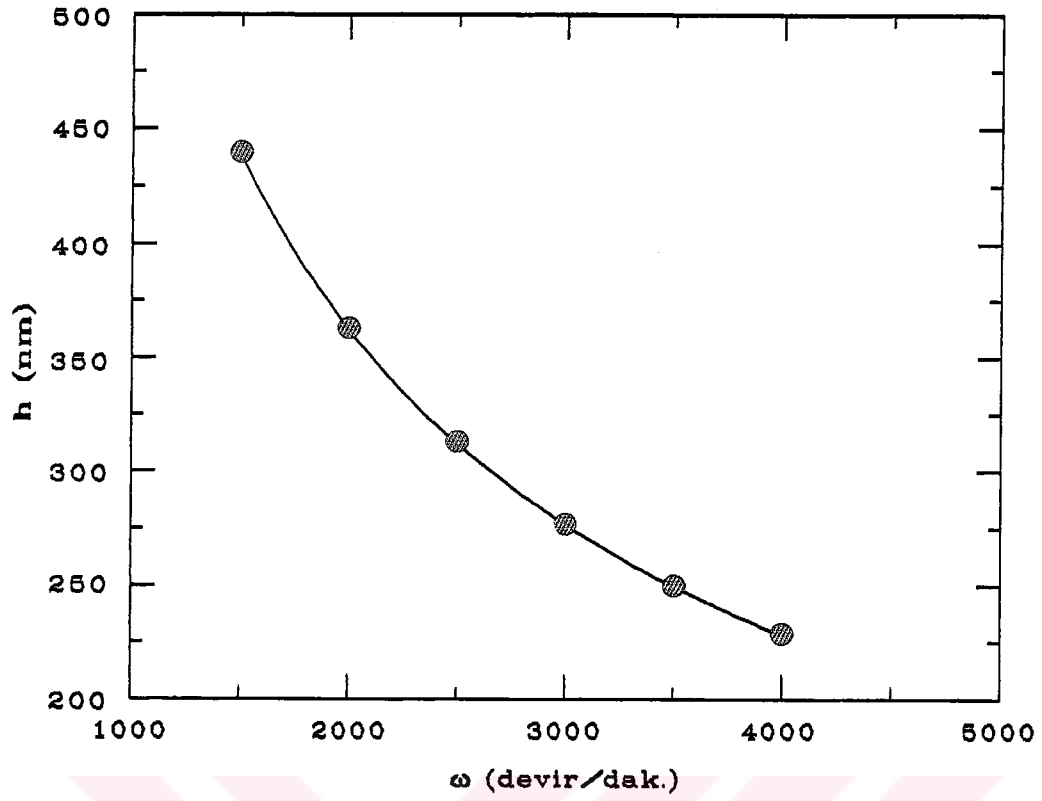
Şekil 6.72 aynı metotta 107 mm/dak. daldırma hızında 3, 5, 7, 8 katman olarak hazırlanan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ filmlerin katman sayısı ile film kalınlığının değişimini göstermektedir. Katman sayısının artmasıyla filmin kalınlığının arttığı şekilden görülebilir. Küçük katman sayısından başlayarak film kalınlığı sırasıyla 311.0 ± 2.0 , 521.9 ± 1.9 ve 734.4 ± 1.7 ve 839.1 ± 1.7 nm olarak değişmektedir.

6.7.3.3 Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) Analizi

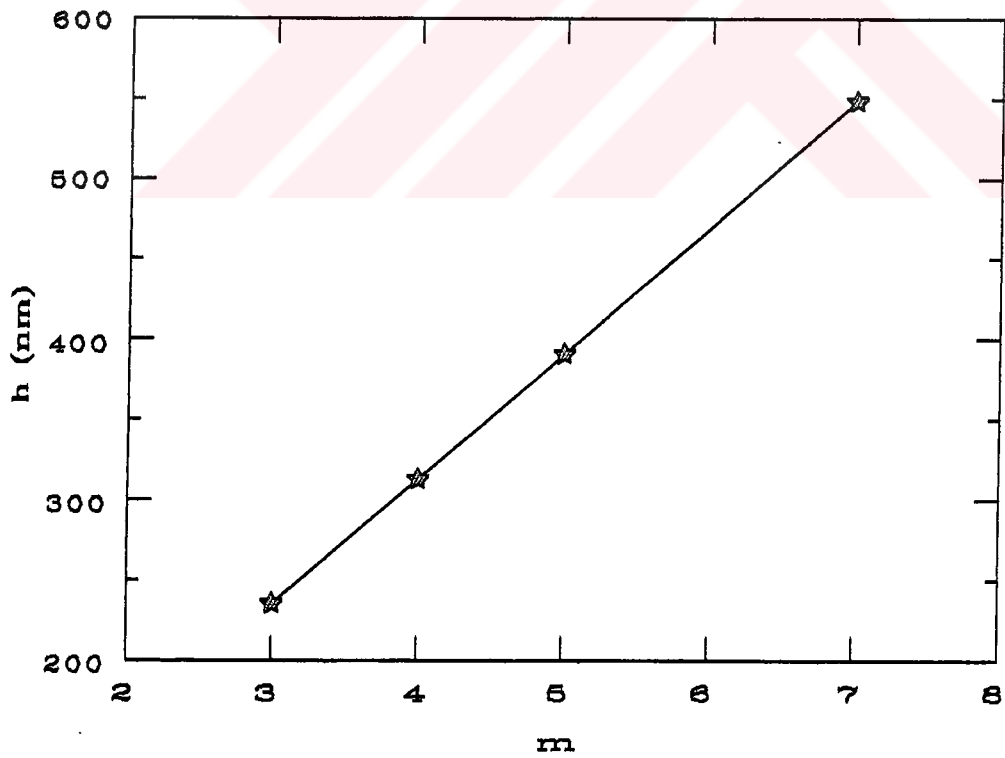
Filmlerin diğer yapısal özelliklerinin incelenmesi taramalı elektron mikroskopi (SEM) ile yapılmıştır. Bu yöntemde filmlerin yüzey morfolojileri hakkında görüntüsel bilgiler verilmiştir.

Döndürme kaplama metodunda 1500 ve 4000 devir/dak. 4 katman olarak hazırlanan ince filmlerin SEM fotoğrafları Şekil 6.73'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi döndürme hızının artmasıyla filmdeki gözenek sayısının azaldığı görülmektedir, bu da yüksek döndürme hızlarda optik katsayıların daha büyük çıkmasının nedenini açıklar. Ayrıca filmde bazı nanokristalılık oluşumların CeO_2 'den meydana geldiği, diğer araştırmaları görüntüsel olarak doğrulamaktadır.

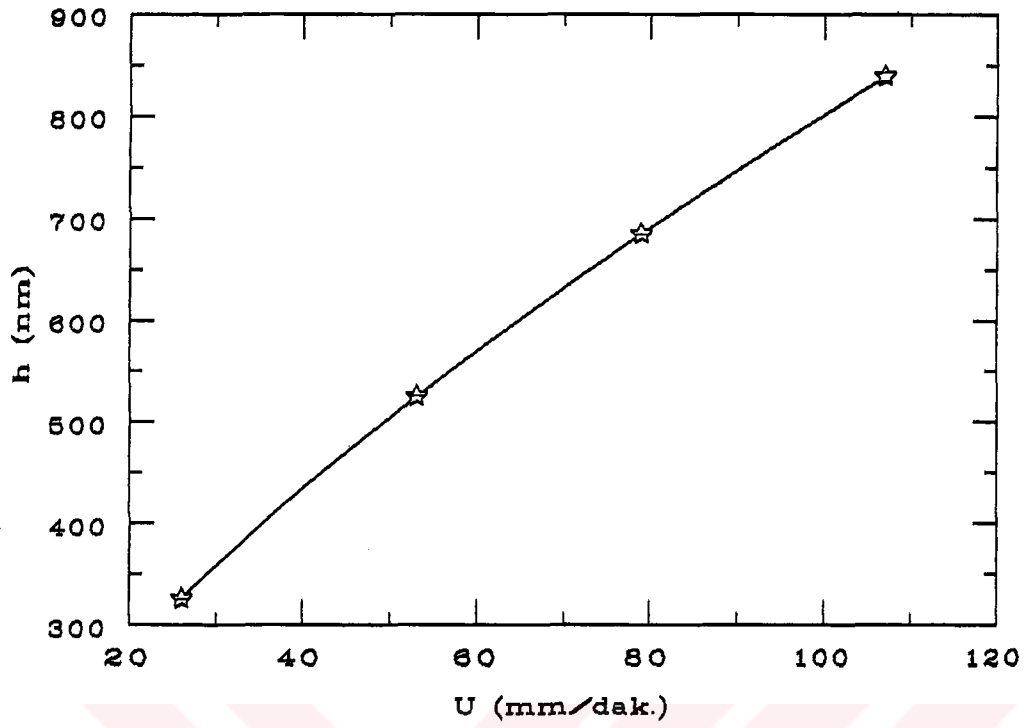
Daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. daldırma hızında 3 ve 8 katman olarak oluşturulan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ filmlerin SEM fotoğrafları Şekil 6.74'de gösterilmiştir. Katman sayısının artmasıyla yapının daha sıkılaşması optik katsayısının artma nedenini açıklamaktadır. Burada gözüken nanokristalılık oluşumlar CeO_2 kristalitleridir.



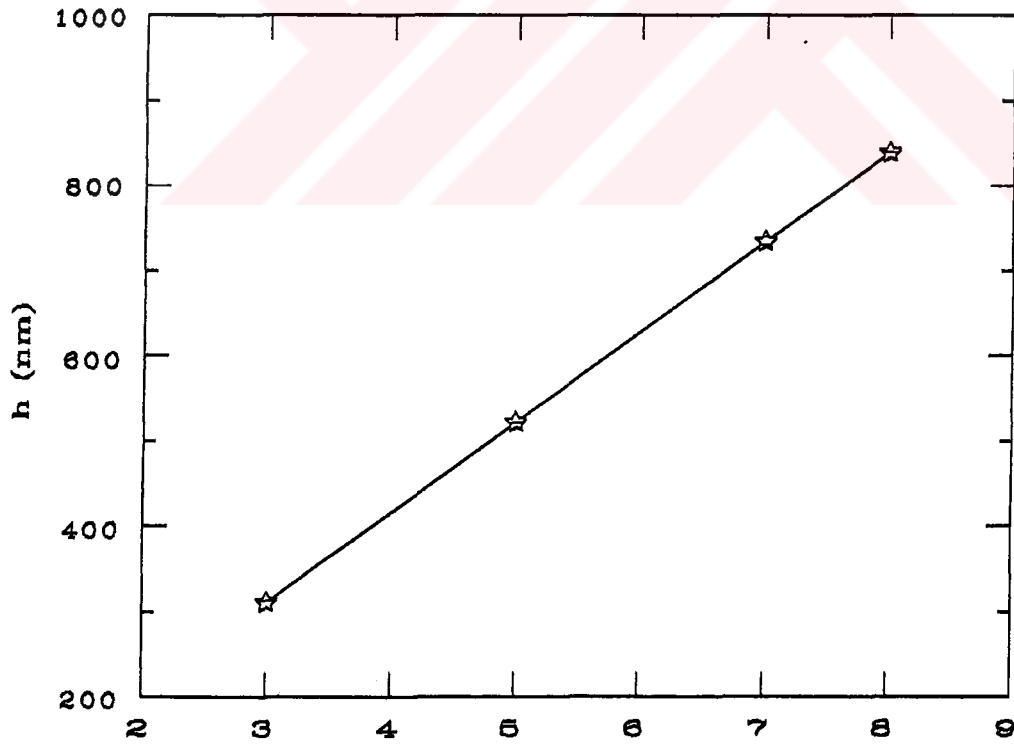
Şekil 6.69. Döndürme kaplama metodunda hazırlanan filmlerin kalınlığı ile döndürme hızı değişimi.



Şekil 6.70. Döndürme kaplama metodunda hazırlanan filmlerin kalınlığı ile katman sayısı değişimi.



Şekil 6.71. Daldırma kaplama metodunda hazırlanan filmlerin kalınlığı ile daldırma hızı değişimi.



Şekil 6.72. Daldırma kaplama metodunda hazırlanan ince filmlerin kalınlığı ile katman sayısının değişimi.

6.8 Isıl İşlem

6.8.1 Optik Geçirgenlik Ölçümleri

Döndürme kaplama metodunda 2500 devir/dak. döndürme hızında 4 katman ve daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. daldırma hızında 6 katman olarak farklı Ce/Ti mol yüzdesinde hazırlanan örnekler ısıtıl işlem uygulandı ve bu örneklerin geçirgenlik ölçümleri alındı, ancak optik hesaplamalar için döndürme kaplama metodunda Ce/Ti mol yüzdesi 25/75, daldırma kaplama metodunda ise 35/65 üç farklı ısıtıl işlem için iyi sonuç vermiştir. Burada sadece optik hesaplamaları için uygun olan bu iki tür örneğin geçirgenlik-dalga boyu değişimi verilecektir.

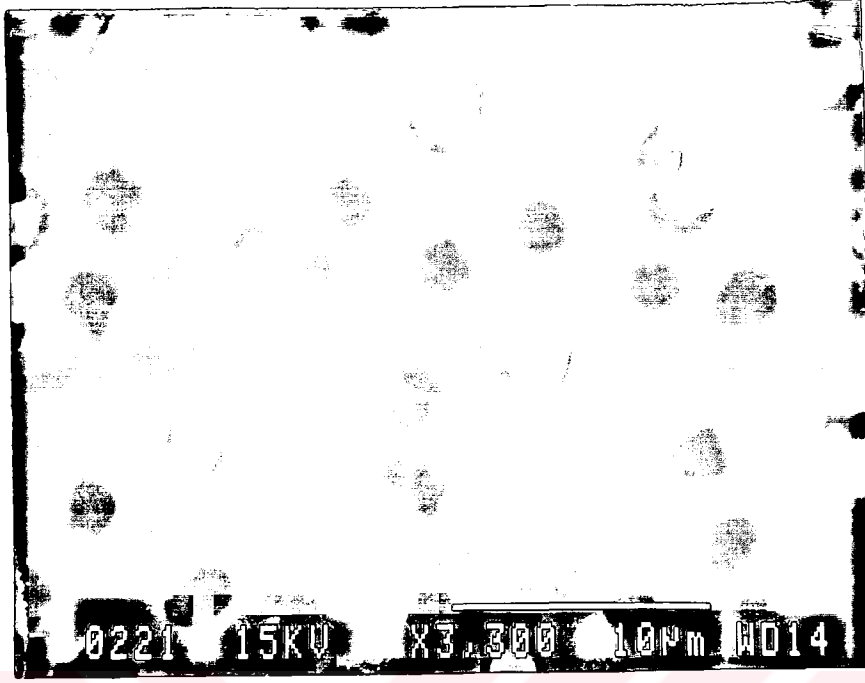
Şekil 6.75 döndürme kaplama metodunda 2500 devir/dak. döndürme hızında 4 katman olarak (Ce/Ti mol yüzdesi 25/75) hazırlanan ve 100 ile 500 °C üç farklı sıcaklıkta ısıtıl işlem uygulanan filmlerin %T- λ eğrisi göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi ısıtıl işlem sıcaklığının artmasıyla interferens franjlardan meydana gelen ekstremum sayısı azalmakta ve bandın yüksek dalga boyuna kaymaktadır.

Daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. daldırma hızında 6 katman olarak (Ce/Ti mol yüzdesi 35/65) hazırlanan ve 100 ile 500 °C üç farklı sıcaklıkta ısıtıl işlem uygulanan filmlerin dalga boyuna karşı geçirgenlik eğrisi Şekil 6.76'da gösterilmektedir. Isıtıl işlem sıcaklığının artmasıyla interferens franjlarından meydana gelen ekstremum sayısının azaldığı ve bandın yüksek dalga boyuna kaydığı şekilden görülebilir.

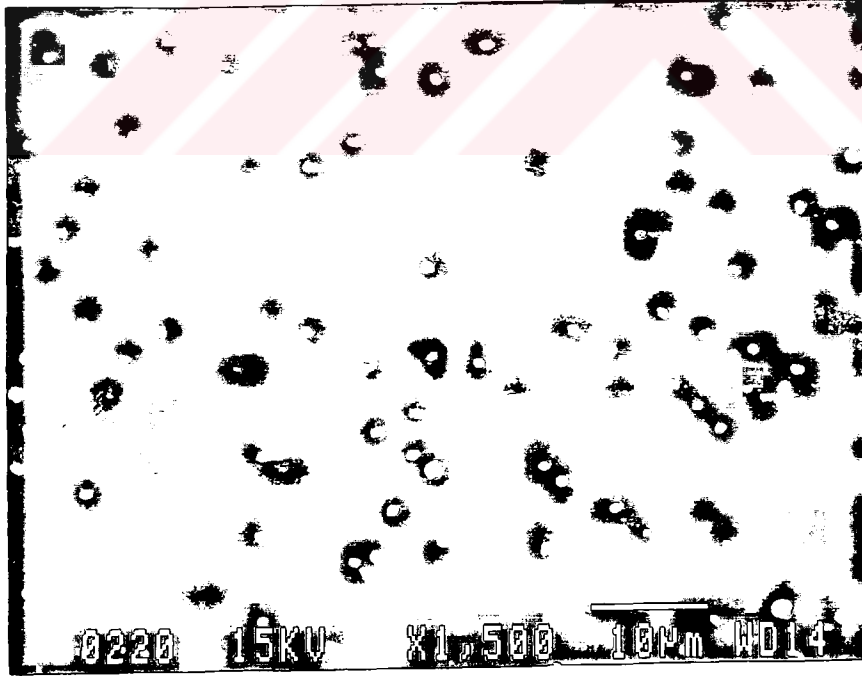
6.8.2 Optik Özellikleri

6.8.2.1 Kırma İndisi Değişimi

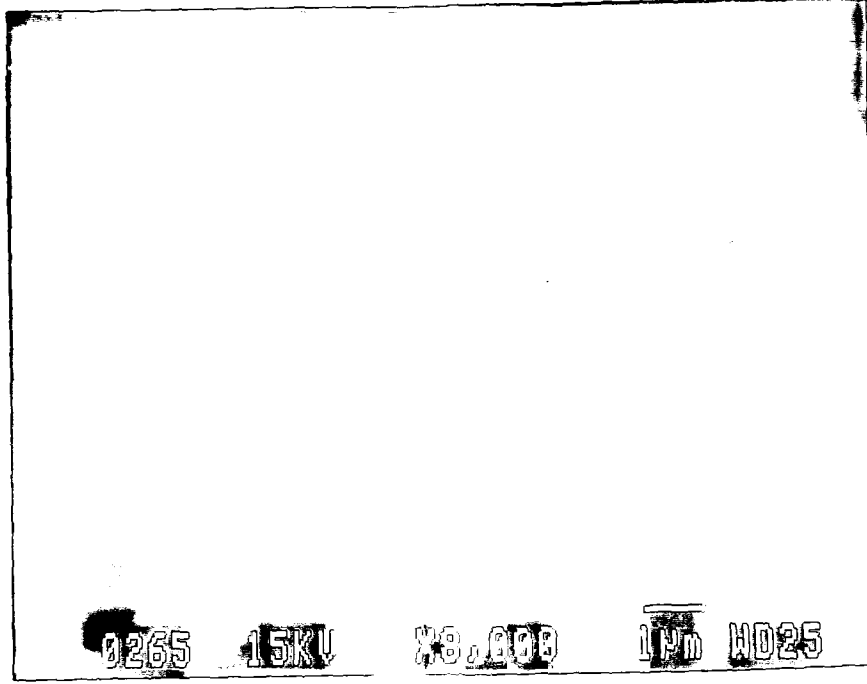
Döndürme kaplama metodunda 2500 devir/dak. döndürme hızında 4 katman olarak hazırlanan ve 100 ile 500 °C üç farklı sıcaklıkta ısıtıl işlem uygulanan CeO₂-TiO₂ ince filmlerin dalga boyuna karşı kırma indisi değişimi Şekil 6.77'de verilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi ısıtıl işlem sıcaklığının artmasıyla filmin kırma indisi artmaktadır. Küçük ısıtıl işlem sıcaklığından başlayarak 550 nm dalgaboyundaki kırma indisi sırasıyla 2.084 ± 0.028 , 2.142 ± 0.054 ve 2.222 ± 0.052 olarak belirlendi.



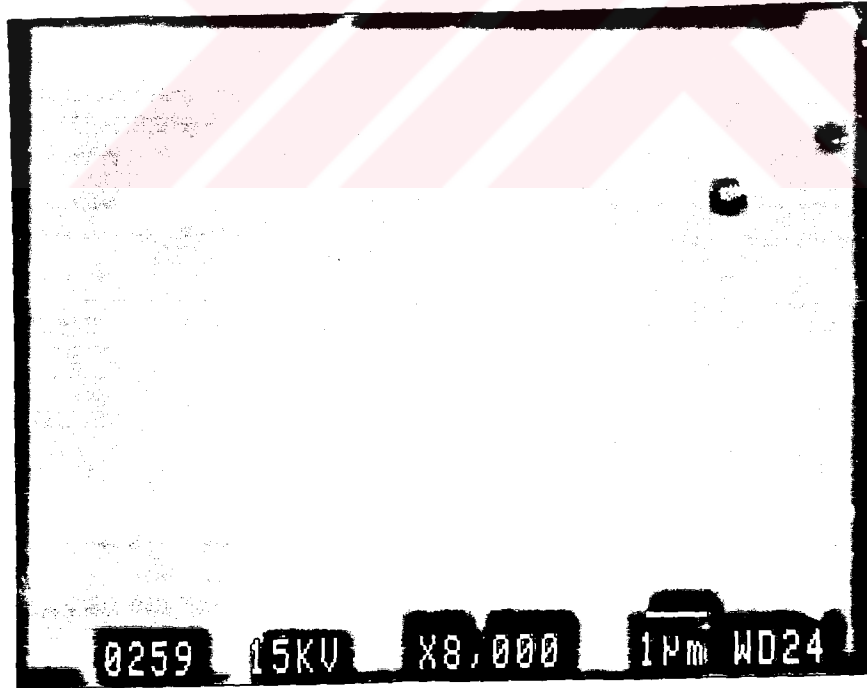
Şekil 6.73,a. Döndürme kaplama metodunda 1500 devir/dak. döndürme hızında oluşturulan CeO₂-TiO₂ filminin taramalı elektron mikrografı (SEM).



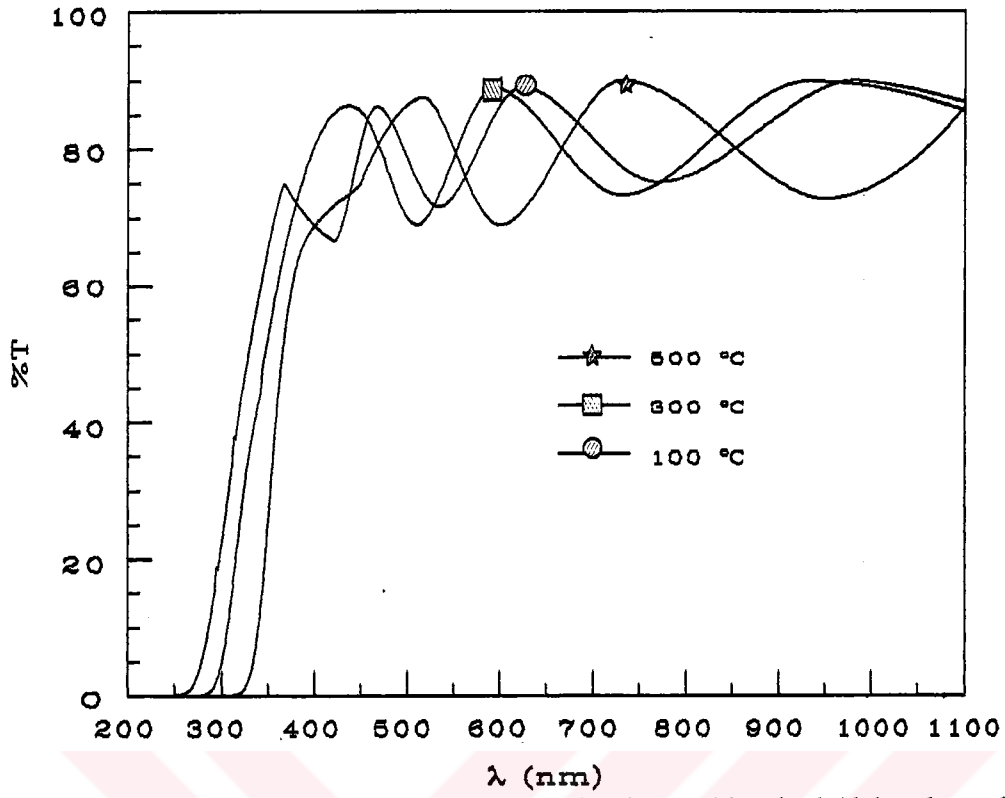
Şekil 6.73,b. Döndürme kaplama metodunda 4000 devir/dak. döndürme hızında oluşturulan CeO₂-TiO₂ filminin taramalı elektron mikrografı (SEM).



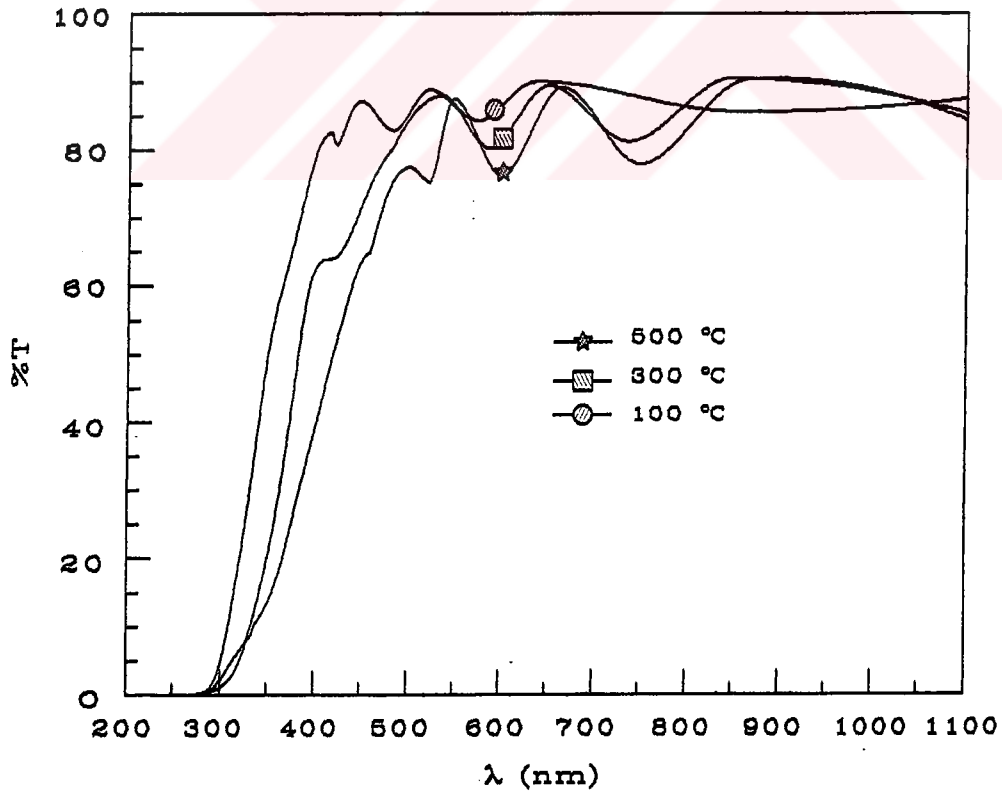
Şekil 6.74,a. Daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. hızında 1 kat olarak oluşturulan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ filminin taramalı elektron mikrografı (SEM).



Şekil 6.74,b. Daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. hızında 8 kat olarak oluşturulan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ filminin taramalı elektron mikrografı (SEM).



Şekil 6.75. Döndürme kaplama metodunda 2500 devir/dak. hızında hazırlanan ve 100, 300, 500 °C'da ısıtıl işlem uygulanan %T-λ grafiği.



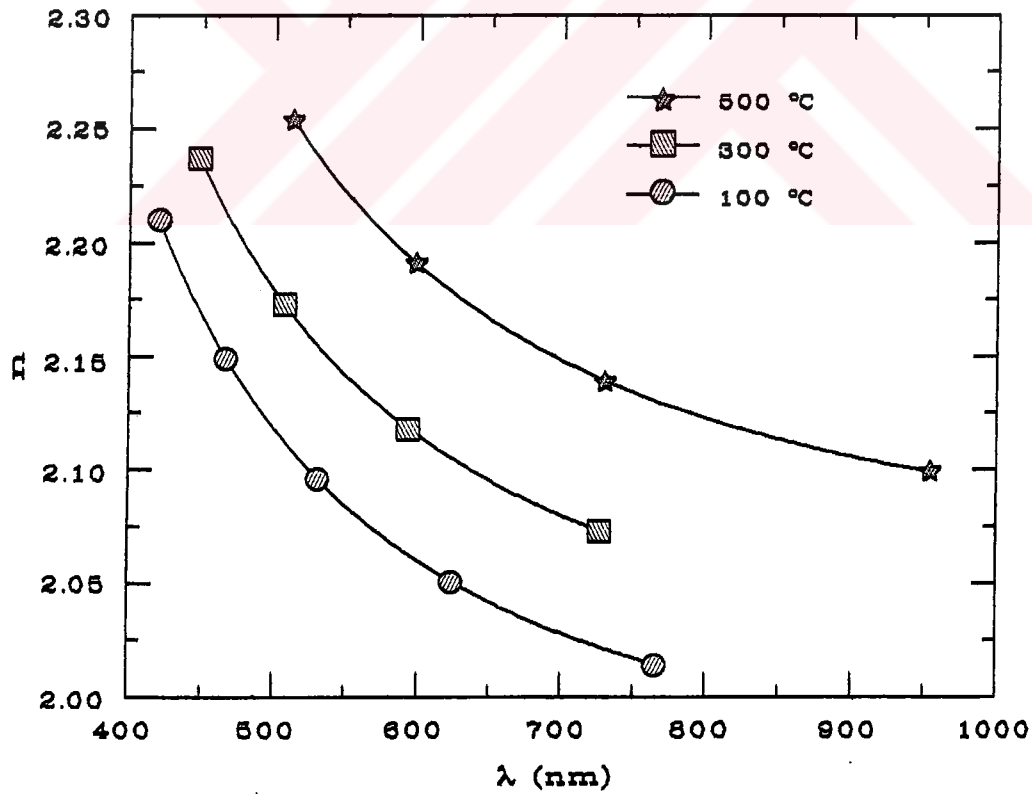
Şekil 6.76. Daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. hızında hazırlanan ve 100, 300, 500 °C'da ısıtıl işlem uygulanan filmlerin geçirgenlik grafiği.

Şekil 6.78'de daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. daldırma hızında 6 katman olarak (Ce/Ti mol yüzdesi 35/65) hazırlanan ve 100 ile 500 °C üç farklı sıcaklıkta ısıtıl işlem uygulanan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmlerinin ısıtıl işlem sıcaklığına bağlı kırma indisi-dalga boyu eğrisi gösterilmektedir. Bu metotta döndürme kaplama metodunda olduğu gibi ısıtıl işlem sıcaklığının artmasıyla kırma indisi artmaktadır. Örneğin 550 nm dalga boyundaki ısıtıl işlem sıcaklığı 100, 300, 500 °C olan filmlerin kırma indisi 1.773 ± 0.038 , 1.930 ± 0.052 , ve 2.048 ± 0.042 dir.

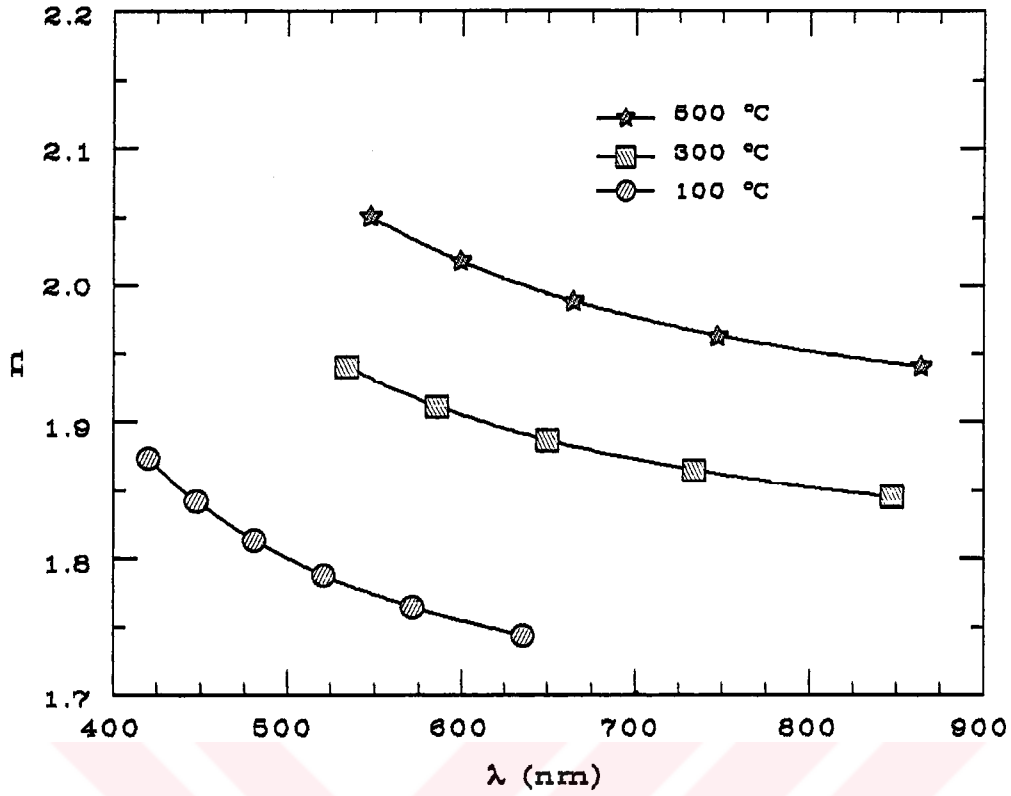
6.8.2.2 Absorpsiyon ve Söndürme Katsayıları

İki farklı kaplama metodunda oluşturulan filmlerin ısıtıl işlem sıcaklığına bağlı olarak absorpsiyon katsayısı-foton enerjisi değişimi belirlenmiştir.

Döndürme hızı 2500 devir/dak. ve 4 katman olarak hazırlanıp ve 100 ile 500 °C arasındaki üç farklı sıcaklıkta ısıtıl işlem uygulanan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmlerinin ısıtıl işlem sıcaklığına bağlı absorpsiyon katsayısı-foton enerjisi değişimi Şekil 6.79'da görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi ısıtıl işlem sıcaklığının artmasıyla filmin



Şekil 6.77. 2500 devir/dak. döndürme hızında hazırlanan ve 100-500 °C'da ısıtıl işlem uygulanan filmlerin dalga boyuna karşı kırma indisinin değişimi .

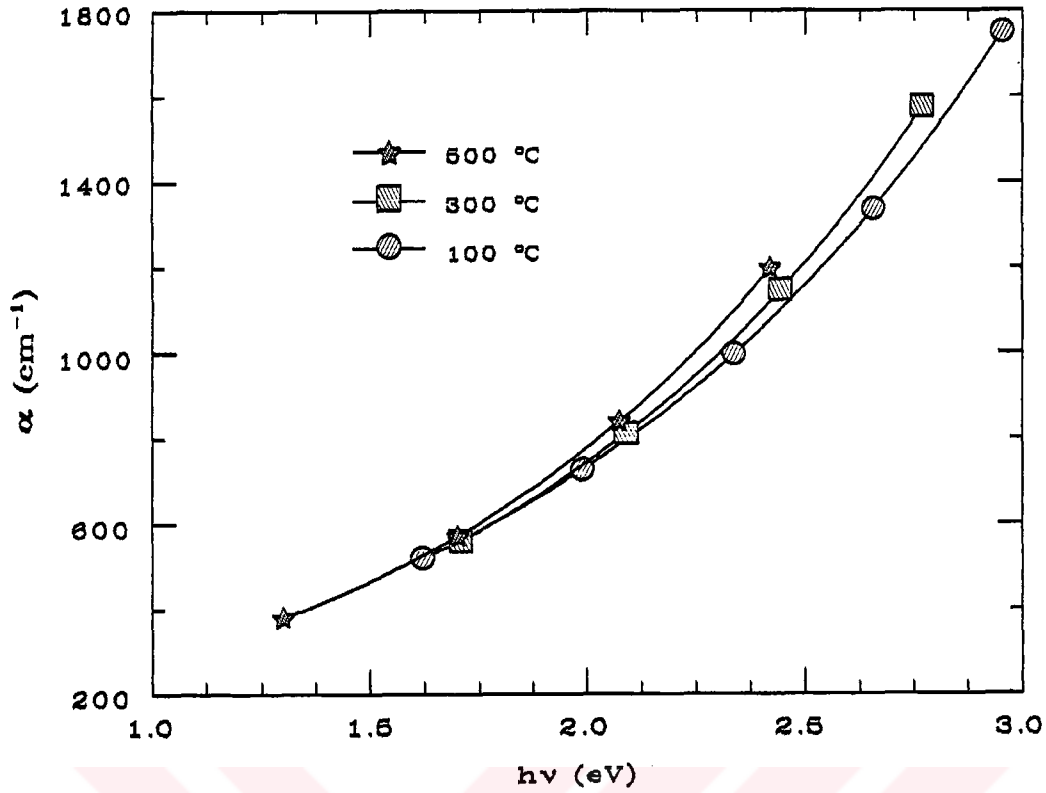


Şekil 6.78. Daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. daldırma hızında hazırlanan ve 100, 300, 500 °C'da ısıtım işlemi uygulanan CeO₂-TiO₂ ince filmlerinin dalga boyuna karşı kırma indisinin değişimi .

absorpsiyon katsayısı artmaktadır. Örneğin 2.254 eV'deki absorpsiyon katsayısı sırasıyla 926.7 ± 1.2 , 953.8 ± 0.7 , $1008.5 \pm 1.7 \text{ cm}^{-1}$ olarak belirlendi.

Aynı koşullarda oluşturulan filmlerin ısıtım işlem sıcaklığına bağlı dalga boyu-söndürme katsayısı değişimi Şekil 6.80'de verilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi ısıtım işlem sıcaklığının artmasıyla söndürme katsayısı da artmaktadır. Örneğin 550 nm dalga boyundaki 100, 300, 500 °C ısıtım sıcaklıkları için söndürme katsayısı sırasıyla 38.434 ± 2.340 , 39.573 ± 2.307 , $41.922 \pm 2.008 (\times 10^{-4})$ dir.

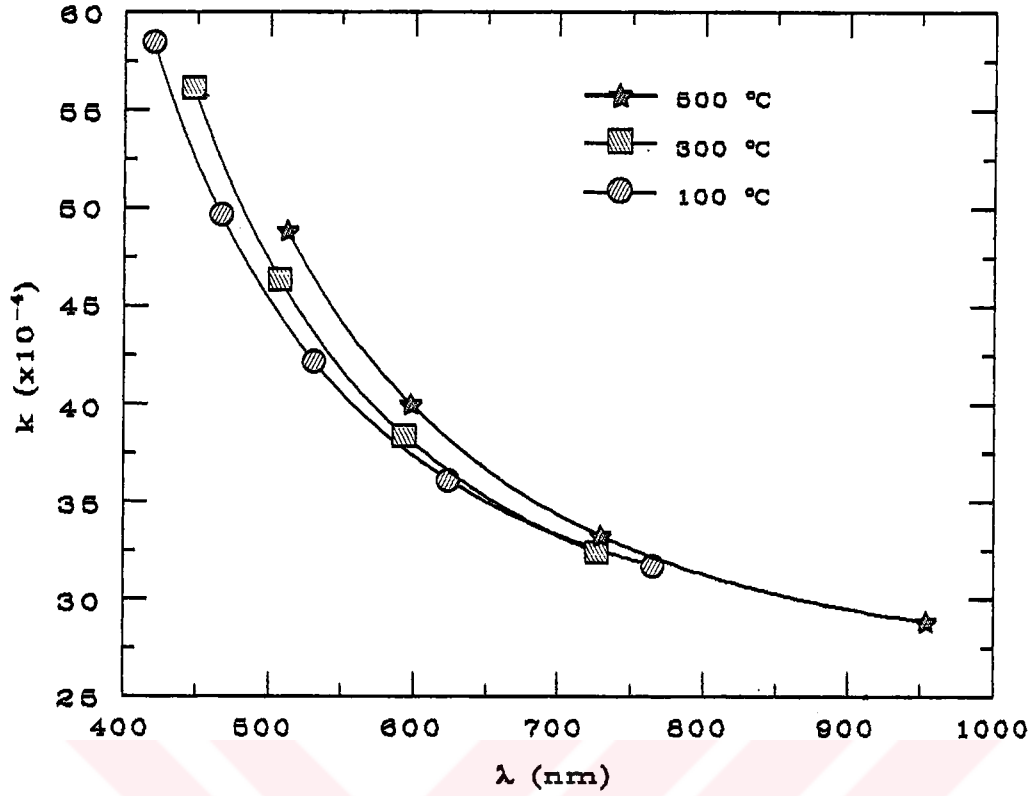
Şekil 6.81 daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. daldırma hızında 6 katman olarak hazırlanan ve 100, 300, 500 °C sıcaklıklarda ısıtım işlemi uygulanan CeO₂-TiO₂ ince filmlerinin ısıtım işlem sıcaklığına bağlı absorpsiyon katsayısı-foton enerjisi eğrisini göstermektedir. Döndürme kaplama metodunda olduğu gibi bu metotta da ısıtım işlem sıcaklığının artmasıyla absorpsiyon katsayısı artmaktadır.



Şekil 6.79. Döndürme kaplama metodunda 2500 devir/dak. döndürme hızında hazırlanan ve 100, 300, 500 °C'da ısıtıl işlem uygulanan CeO₂-TiO₂ ince filmlerin absorpsiyon katsayısının foton enerjisi ile değişimi .

Küçük ısıtıl işlem sıcaklıktan başlayarak 2.254 eV'deki filmlerin absorpsiyon katsayısı sırasıyla 249.9 ± 1.6 , 300.8 ± 1.3 , ve $370.6 \pm 1.3 \text{ cm}^{-1}$ olarak belirlendi.

Şekil 6.82'de daldırma kaplama metodunda aynı koşullarda hazırlanan CeO₂-TiO₂ ince filmlerin ısıtıl işlem sıcaklığına bağlı dalga boyu-söndürme katsayısı değişimi verilmektedir. Döndürme kaplama metodunda olduğu gibi bu metotta da ısıtıl işlem sıcaklığın artmasıyla söndürme katsayısı artmaktadır. 100, 300, 500 °C ısıtıl işlem sıcaklıklarda 550 nm dalga boyundaki filmlerin söndürme katsayısı sırasıyla 10.935 ± 0.866 , 12.492 ± 0.604 , ve $15.348 \pm 0.714 (\times 10^{-4})$ olarak belirlenmiştir.

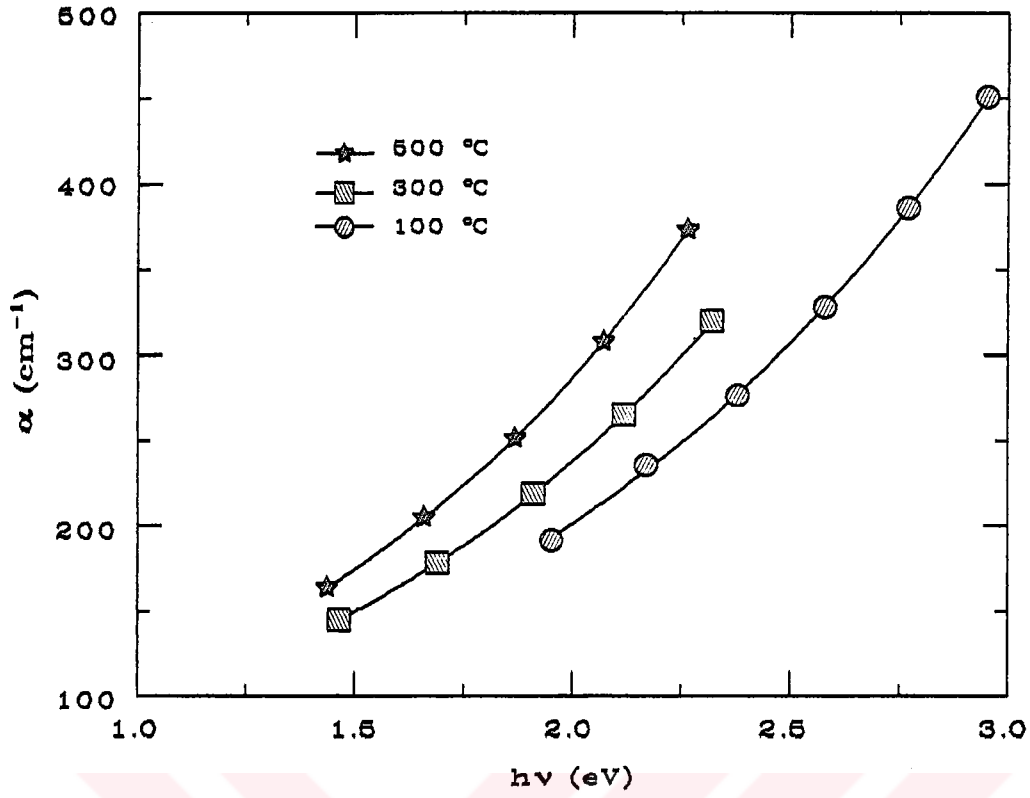


Şekil 6.80. Döndürme kaplama metodunda 2500 devir/dak. döndürme hızında hazırlanan ve 100, 300, 500 °C'da ısıtıl işlem uygulanan CeO₂-TiO₂ ince filmlerin dalga boyuna karşı söndürme katsayısının değişimi .

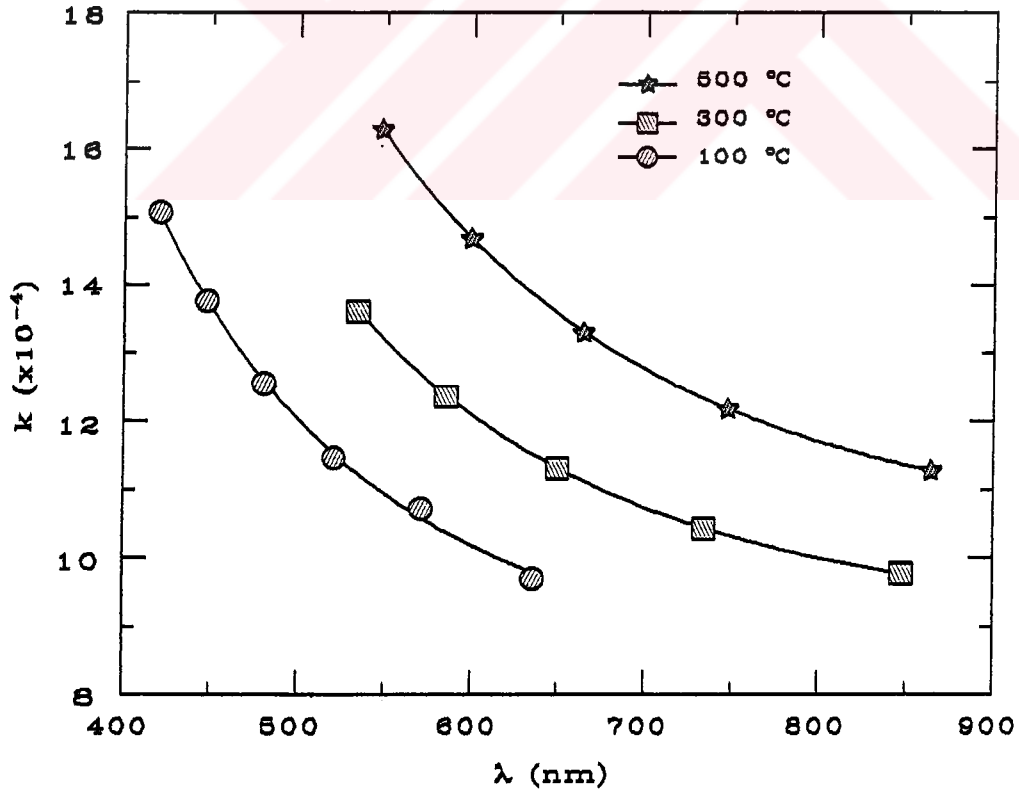
6.8.2.3 Enerji Band Aralığının Belirlenmesi

Direkt ve indirekt enerji band aralıkları Denklem 6.1 kullanılarak hesaplanmıştır. Direkt enerji band aralığının (E_g^d) belirlenmesi için $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ ve indirekt enerji band aralığının (E_g^{ind}) belirlenmesi için de $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^{1/2}$ grafikleri çıkartılmıştır.

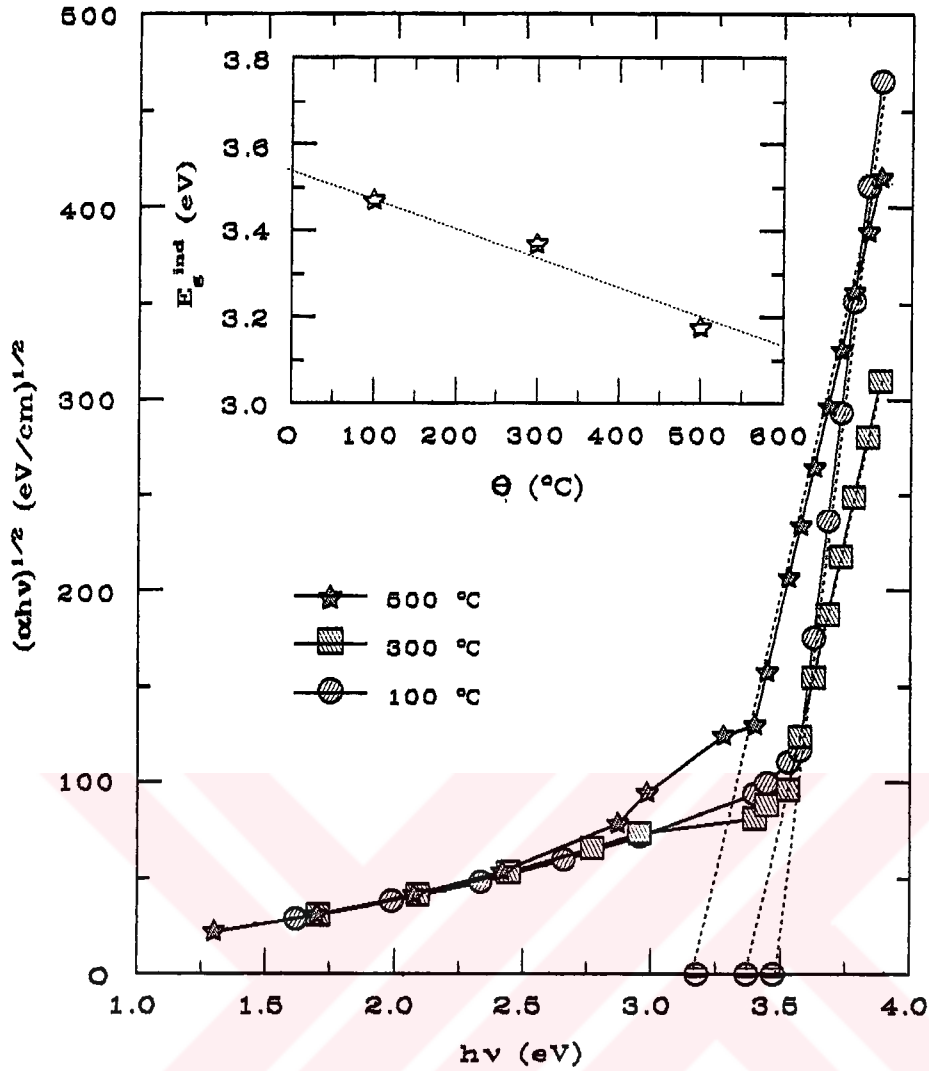
Döndürme kaplama metodunda 2500 devir/dak. döndürme hızında 4 katman olarak hazırlanan ve 3 farklı sıcaklıkta ısıtıl işlem uygulanan CeO₂-TiO₂ ince filmlerin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^{1/r}$ (direkt geçiş için $r = 1/2$, indirekt geçiş için $r = 2$ dir) grafiğinden elde edilen indirekt ve direkt enerji band aralıkları sırasıyla Şekil 6.83 ve 6.84'de verilmektedir. Bu grafiklerden elde edilen 100, 300, 500 °C ısıtıl işlem sıcaklıkları için indirekt enerji band aralığı sırasıyla 3.470 ± 0.028 , 3.368 ± 0.032 , 3.176 ± 0.026 eV ve direkt enerji band aralıkları sırasıyla 3.963 ± 0.018 , 3.842 ± 0.024 , 3.621 ± 0.022 eV olarak belirlenmiştir. İç şekillerdeki grafiklerden



Şekil 6.81. 107 mm/dak. hızında hazırlanan ve 100, 300, 500 °C'da ısıtıl işlem uygulanan filmlerin absorpsiyon katsayısı-foton enerjisi eğrisi.



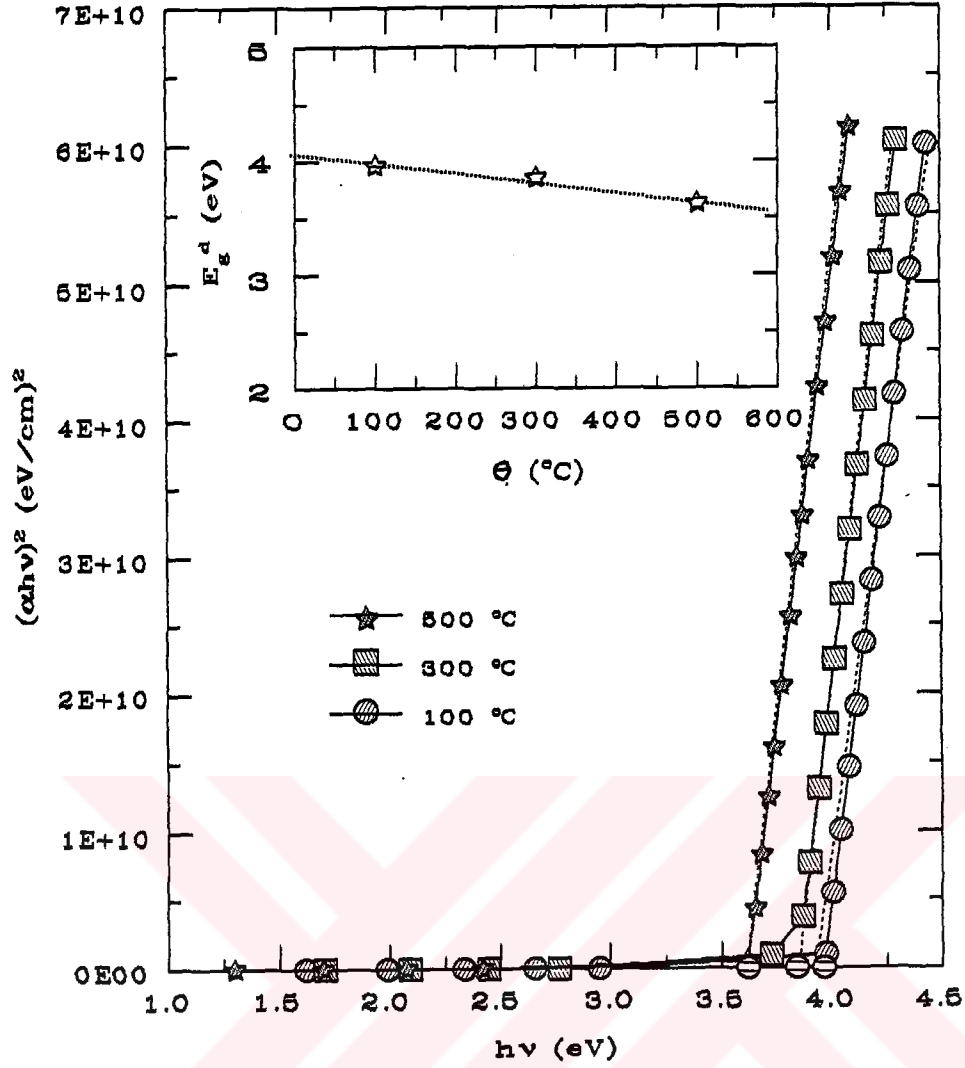
Şekil 6.82. 107 mm/dak. daldırma hızında hazırlanan ve 100, 300, 500 °C'da ısıtıl işlem uygulanan filmlerin söndürme katsayısı-dalga boyu eğrisi.



Şekil 6.83. 2500 devir/dak. döndürme hızında hazırlanan ve 100, 300, 500 °C'da ısıtım uygulanan filmlerin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^{1/2}$ değişimi. İç Şekil: Isıtım sıcaklığı ile indirekt enerji band aralığı değişimi.

ve bu değerlerden de görülebileceği gibi grafiklerden belirlenen E_g^{ind} ve E_g^d değerleri ısıtım sıcaklığının artmasıyla azalmaktadır.

Şekil 6.85 ve 6.86'da daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. daldırma hızında 6 katman olarak hazırlanan ve 100 ile 500 °C 3 farklı sıcaklıkta ısıtım uygulanan ince filmlerin sırasıyla $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ ve $(\alpha h\nu)^{1/2}$ grafikleri gösterilmektedir. Bu grafiklerden elde edilen indirekt enerji band aralığı küçük ısıtım sıcaklıklarından başlayarak sırasıyla 3.325 ± 0.012 , 3.251 ± 0.021 , 3.098 ± 0.018 eV ve direkt enerji band aralığı sırasıyla 3.784 ± 0.015 , 3.689 ± 0.020 , 3.566 ± 0.023 eV olarak belirlenmiştir. İç şekillerden ve bu değerlerden de

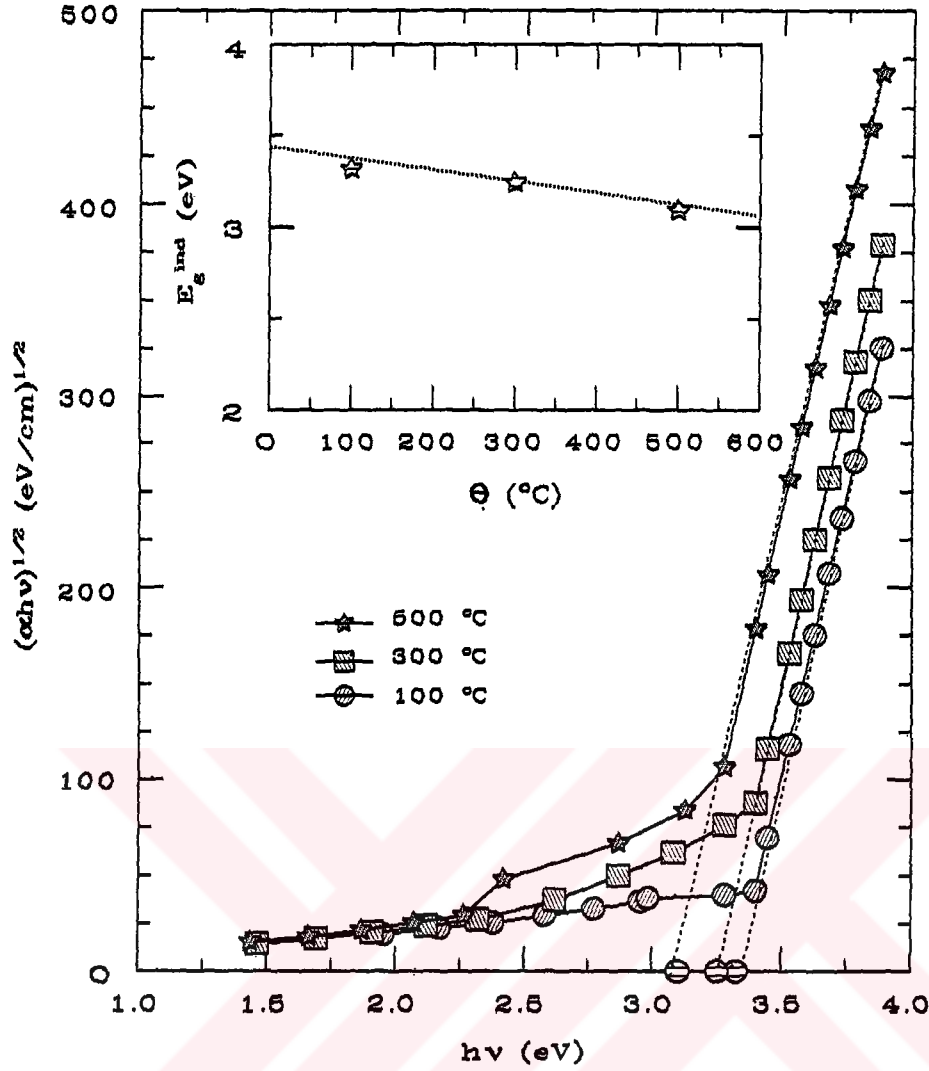


Şekil 6.84. Döndürme kaplama metodunda 2500 devir/dak. hızında hazırlanan ve 100, 300, 500 °C'da ısıtım uygulanan filmlerin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ değişimi. İç Şekil: Isıtım sıcaklığı ile direkt enerji band aralığı değişimi.

görüldüğü gibi grafiklerden belirlenen E_g^{ind} ve E_g^d değerlerinin ısıtım sıcaklıklarının artmasıyla azalmaktadır.

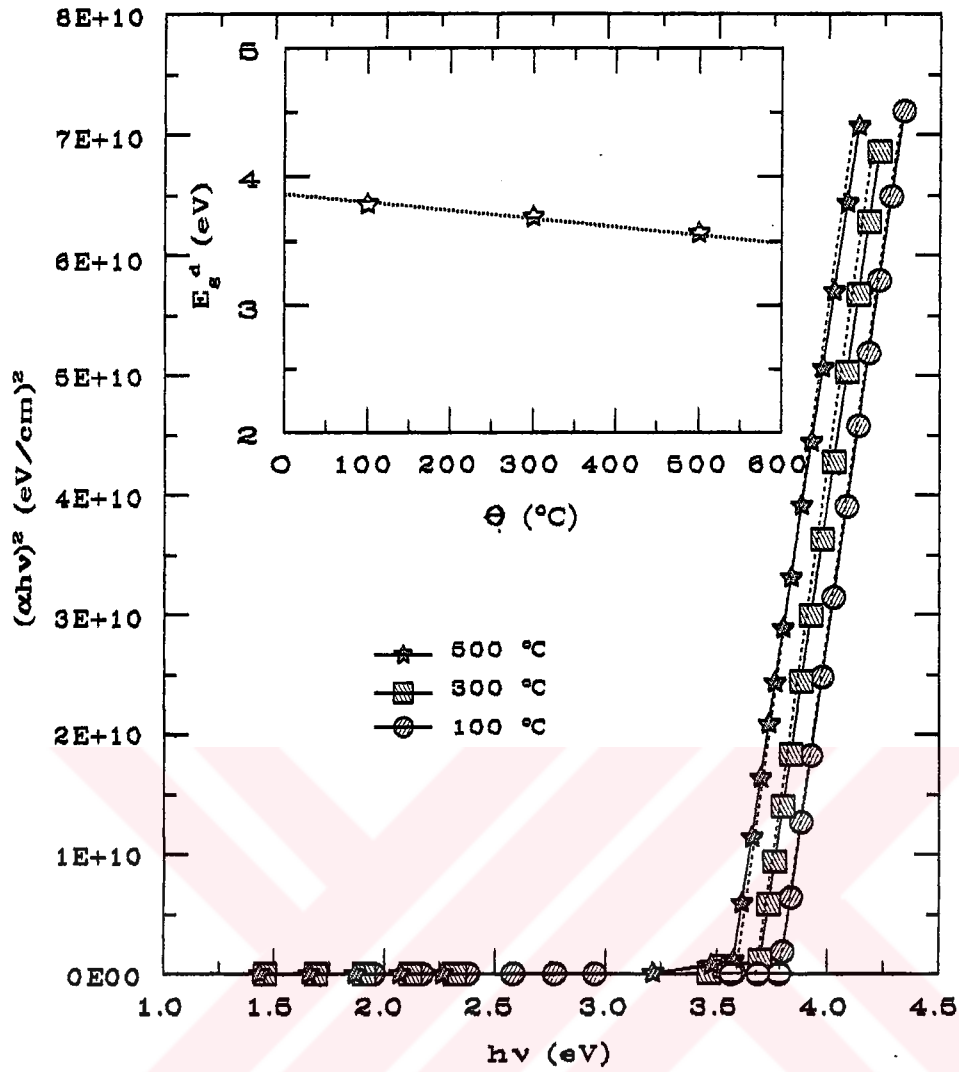
6.8.2.4 Dielektrik Sabitleri

2500 devir/dak. döndürme hızında 4 katman olarak hazırlanan ve 100, 300, 500 °C sıcaklıklarda ısıtım uygulanan ince filmlerin reel ve imajiner dielektrik sabitleri-foton enerjisi eğrileri sırasıyla Şekil 6.87 ve 6.88'de gösterilmektedir. Her iki şekilden de görüldüğü gibi ısıtım sıcaklığının artmasıyla reel ve imajiner dielektrik sabitleri artmaktadır.



Şekil 6.85. 107 mm/dak. daldırma hızında hazırlanan ve 100, 300, 500 °C'da ısıtıl işlem uygulanan filmlerin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^{1/2}$ değişimi. İç Şekil: Isıl işlem sıcaklığı ile indirekt enerji band aralığı değişimi.

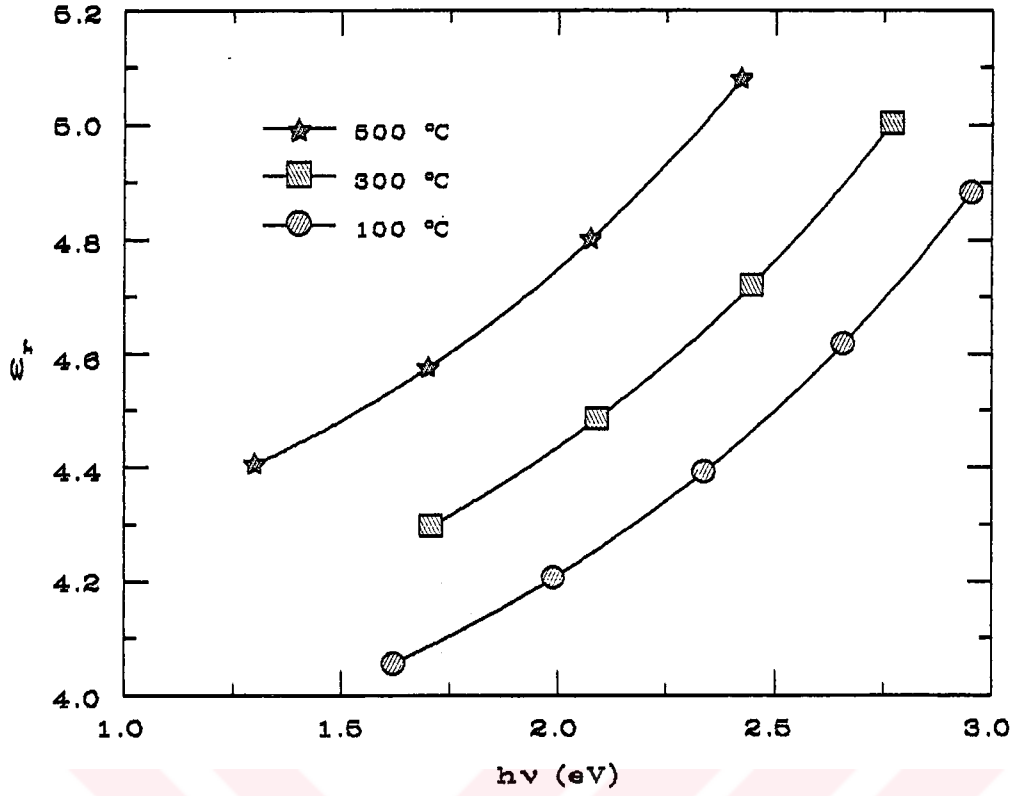
Şekil 6.89 ve 6.90'da daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. daldırma hızında 6 katman olarak hazırlanan ve 100, 300, 500 °C sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanan ince filmlerin sırasıyla reel ve imajiner dielektrik sabitleri-foton enerjisi eğrileri verilmektedir. Bu metotta da döndürme kaplama metodunda olduğu gibi ısıtıl işlem sıcaklığın artmasıyla reel ve imajiner dielektrik sabitlerin arttığı şekillerden görülmektedir.



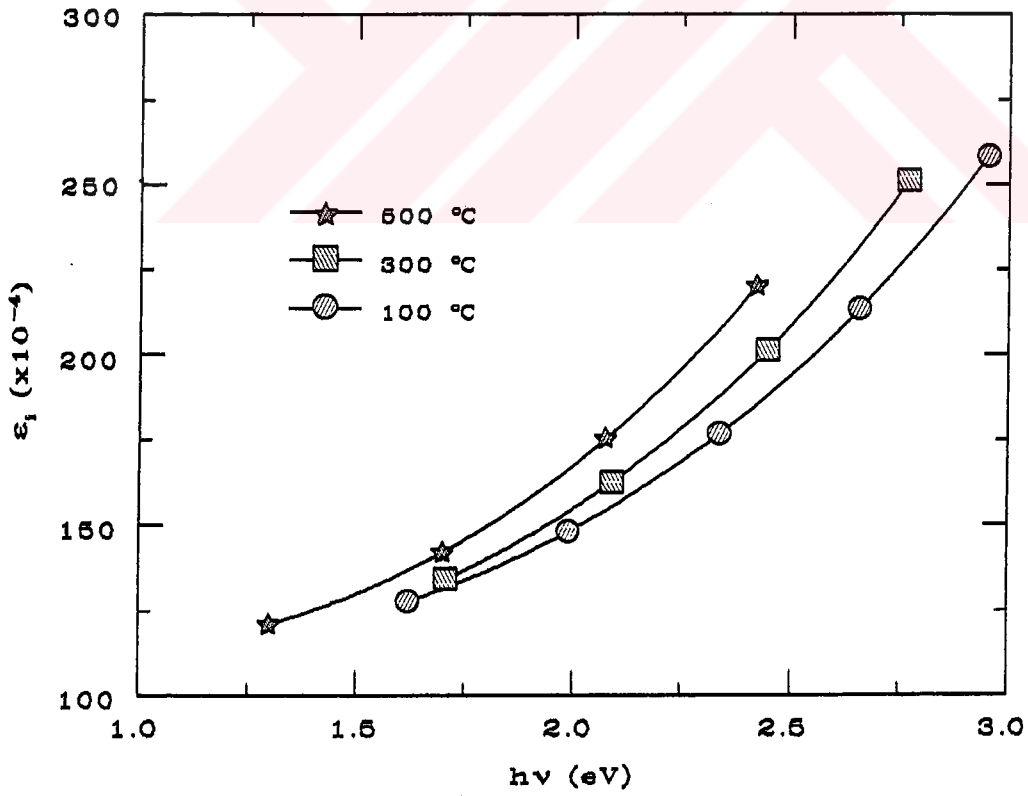
Şekil 6.86. Daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. hızında hazırlanan ve 100, 300, 500 °C'da ısıtım uygulanan filmlerin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ değişimi. İç Şekil: Isıtım sıcaklığı ile direkt enerji band aralığı değişimi.

6.8.2.5 Dispersiyon ve Osilatör Enerjilerin Belirlenmesi

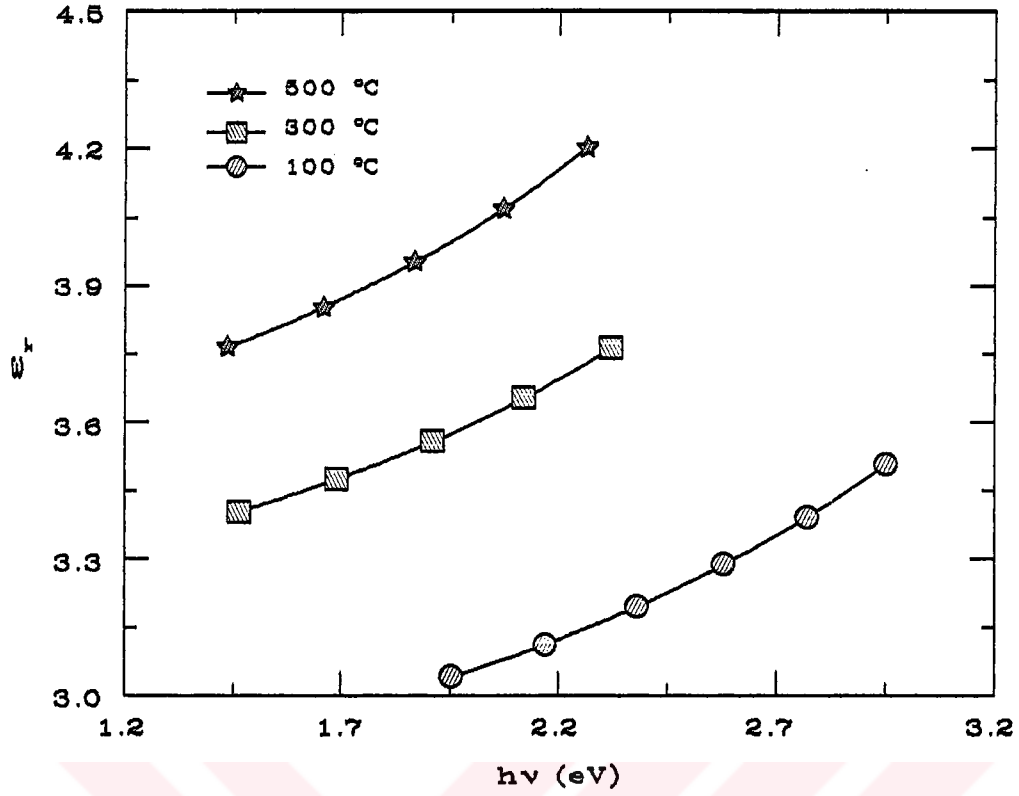
Döndürme hızı 2500 devir/dak. 4 katman olarak hazırlanan ve 100 ile 500 °C 3 farklı sıcaklıkta ısıtım uygulanan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmlerin $(h\nu)^2$ ile $(n^2 - 1)^{-1}$ 'in değişimi Şekil 6.91'de verilmektedir. İç şekilde bu eğrilerden elde edilen E_o ve E_d değerleri gösterilmektedir. İç şekilden görüldüğü gibi ısıtım sıcaklığının artmasıyla E_d artarken E_o azalmaktadır. Küçük ısıtım sıcaklıklarından başlayarak dispersiyon enerji sırasıyla 15.644, 16.236, 17.037 eV, osilatör enerji ise sırasıyla 5.587, 5.456, 5.178 eV olarak belirlendi.



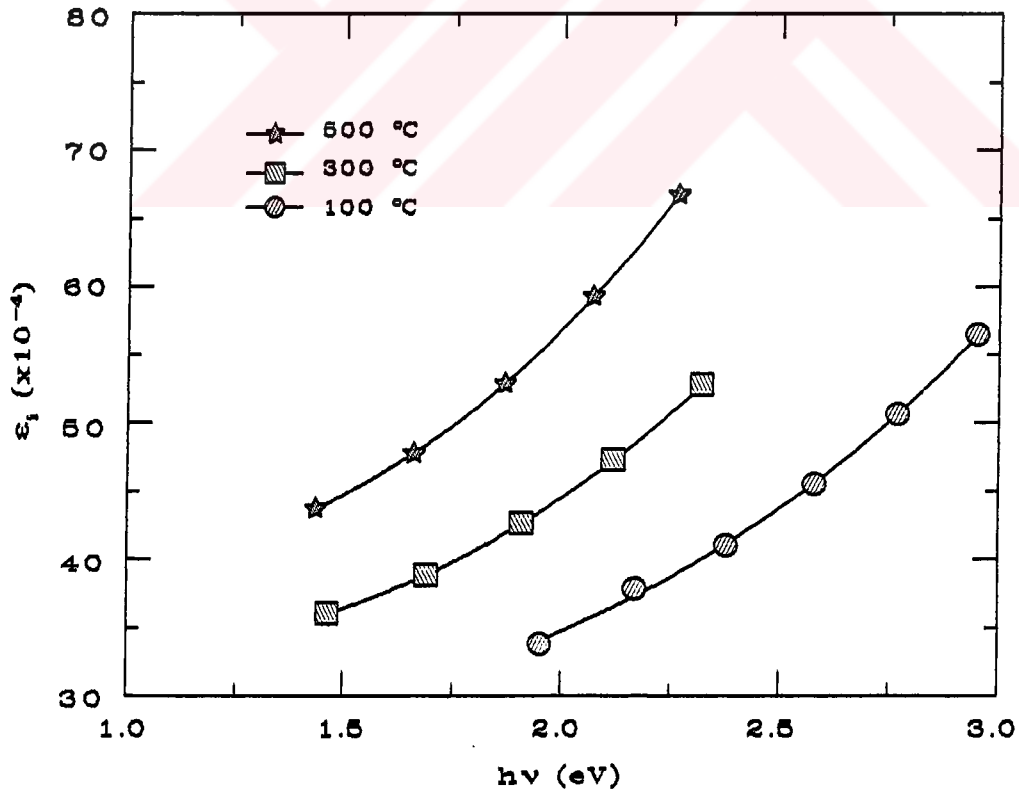
Şekil 6.87. Döndürme kaplama metodunda 2500 devir/dak. hızında hazırlanan ve 100, 300, 500 °C'da ısıtıl işlem uygulanan filmlerin $h\nu$ - ϵ_r eğrisi.



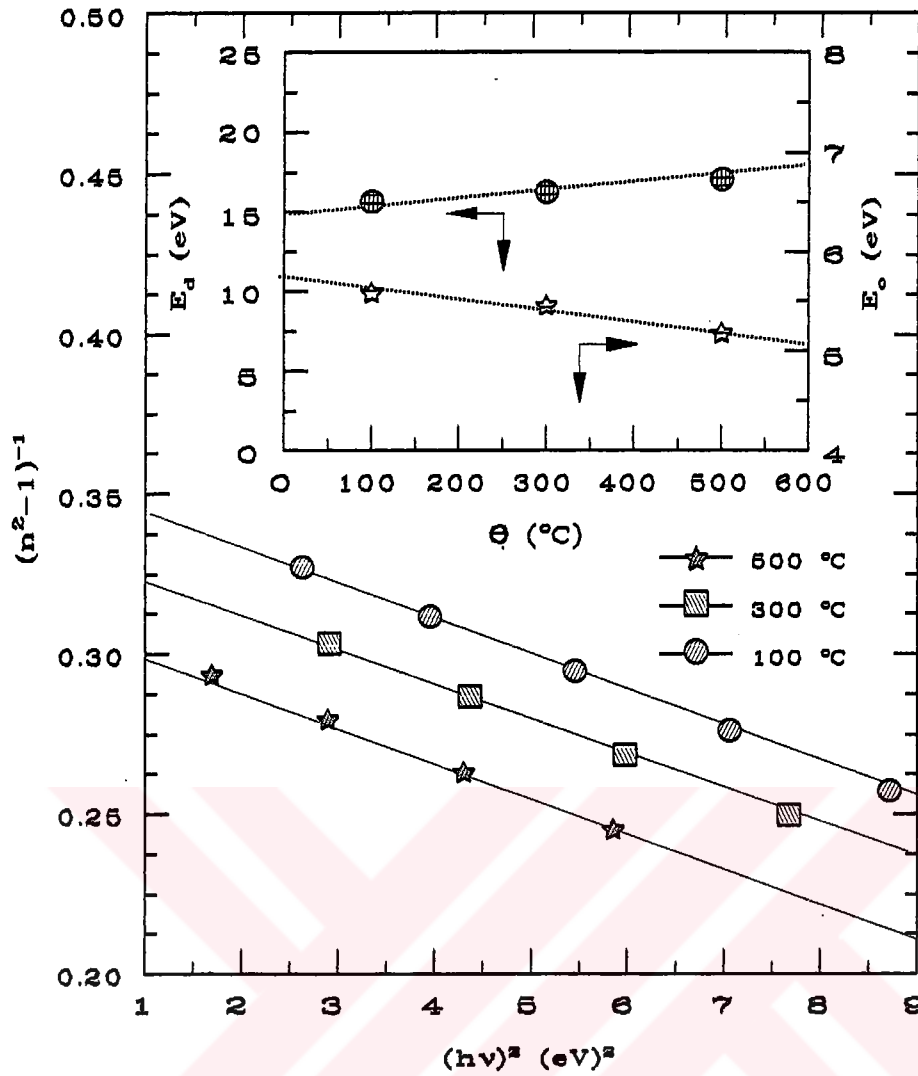
Şekil 6.88. Döndürme kaplama metodunda 2500 devir/dak. hızında hazırlanan ve 100, 300, 500 °C'da ısıtıl işlem uygulanan filmlerin $h\nu$ - ϵ_i eğrisi.



Şekil 6.89. Daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. hızında hazırlanan ve 100, 300, 500 °C'da ısıtıl işlem uygulanan filmlerin $h\nu$ 'ye karşı ϵ_r eğrisi.

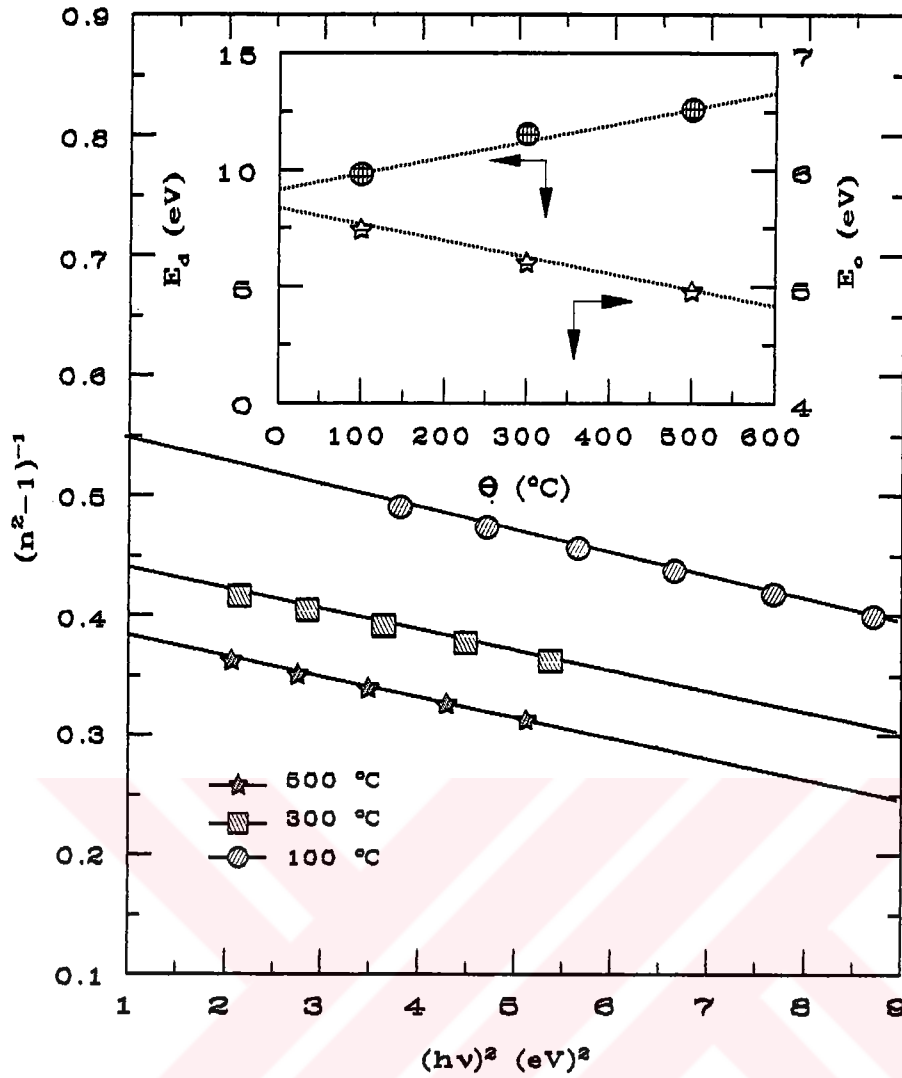


Şekil 6.90. Daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. hızında hazırlanan ve 100, 300, 500 °C'da ısıtıl işlem uygulanan filmlerin $h\nu$ 'ye karşı ϵ_i eğrisi.



Şekil 6.91. Döndürme kaplama metodunda 2500 devir/dak. hızında hazırlanan ve 100, 300, 500 °C'da ısıtılma uygulanan filmlerin $(h\nu)^2$ 'ye karşı $(n^2 - 1)^{-1}$ eğrisi. İç Şekil: Isıl işlem sıcaklığı ile dispersiyon ve osilatör enerji değişimi.

Şekil 6.92'de daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. 6 katman olarak hazırlanan ve 100 ile 500 °C 3 farklı sıcaklıkta ısıtılma uygulanan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmlerin $(h\nu)^2$ ile $(n^2 - 1)^{-1}$ 'in değişimi gösterilmektedir. İç şekilde bu eğrilerden elde edilen E_o ve E_d değerleri gösterilmektedir. Isıl işlem sıcaklığının artmasıyla E_d artarken E_o 'ın azaldığı iç şekilden görülmektedir. Küçük ısıtılma sıcaklıktan başlayarak dispersiyon enerji sırasıyla 9.783, 11.514, 12.562 eV, osilatör enerji ise sırasıyla 5.487, 5.201, 4.957 eV olarak belirlendi. Bu hesaplamalardaki E_o ve E_d değerler üzerindeki yüzde hataları 0.1'den daha küçük olarak hesaplandı.

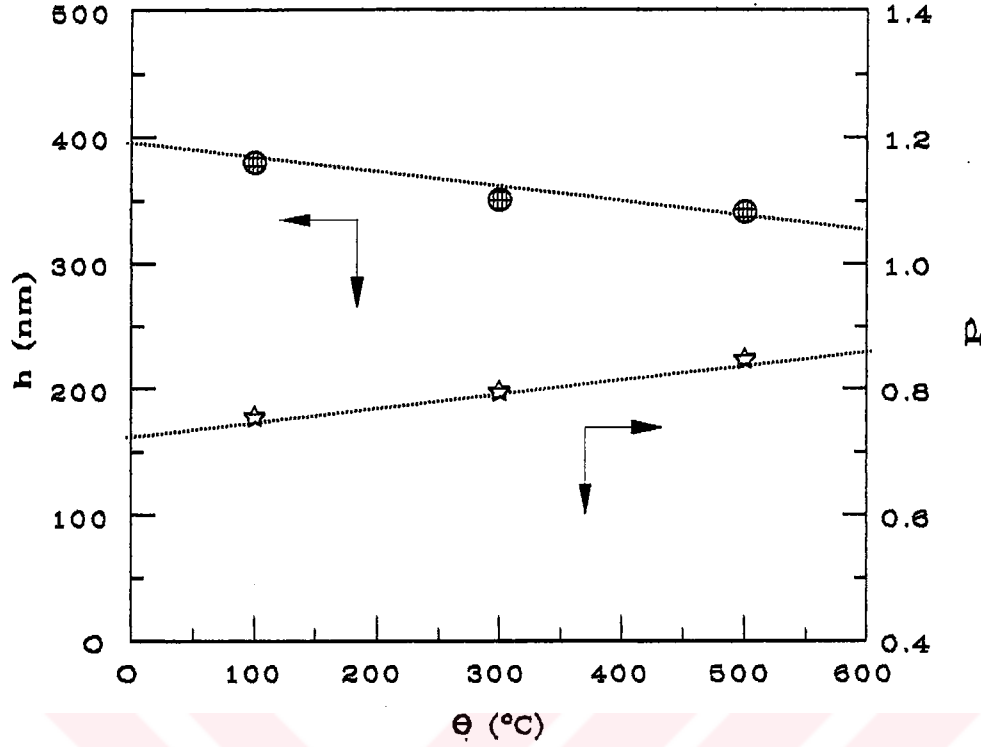


Şekil 6.92. Daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. hızında hazırlanan ve 100, 300, 500 °C'da ısıtılma uygulanan filmlerin $(hv)^2$ 'ye karşı $(n^2 - 1)^{-1}$ eğrisi. İç Şekil: Isıl işlem sıcaklığı ile dispersiyon ve osilatör enerji değişimi.

6.8.3 Yapısal Özellikleri

6.8.3.1 Film Kalınlığı ve Paketleme Yoğunluğu

Şekil 6.93 döndürme hızı 2500 devir/dak. ve 4 katman olarak hazırlanarak ve 100, 300, 500 °C sıcaklıklarda ısıtılma uygulanan CeO_2-TiO_2 filmlerinin kalınlığı ve 550 nm dalga boyundaki paketleme yoğunluğu değişimlerini vermektedir. Şekilden görüldüğü gibi ısıtılma sıcaklığının artmasıyla film kalınlığı azalırken paketleme yoğunluğu artmaktadır. Küçük ısıtılma sıcaklığından başlayarak film kalınlığı sırasıyla 380.0 ± 3.0 , 350.2 ± 2.2 , 341.0 ± 3.0 nm ve paketleme yoğunluğu ise sırasıyla 0.756 ± 0.009 , 0.796 ± 0.032 ve 0.848 ± 0.010 olarak belirlendi.



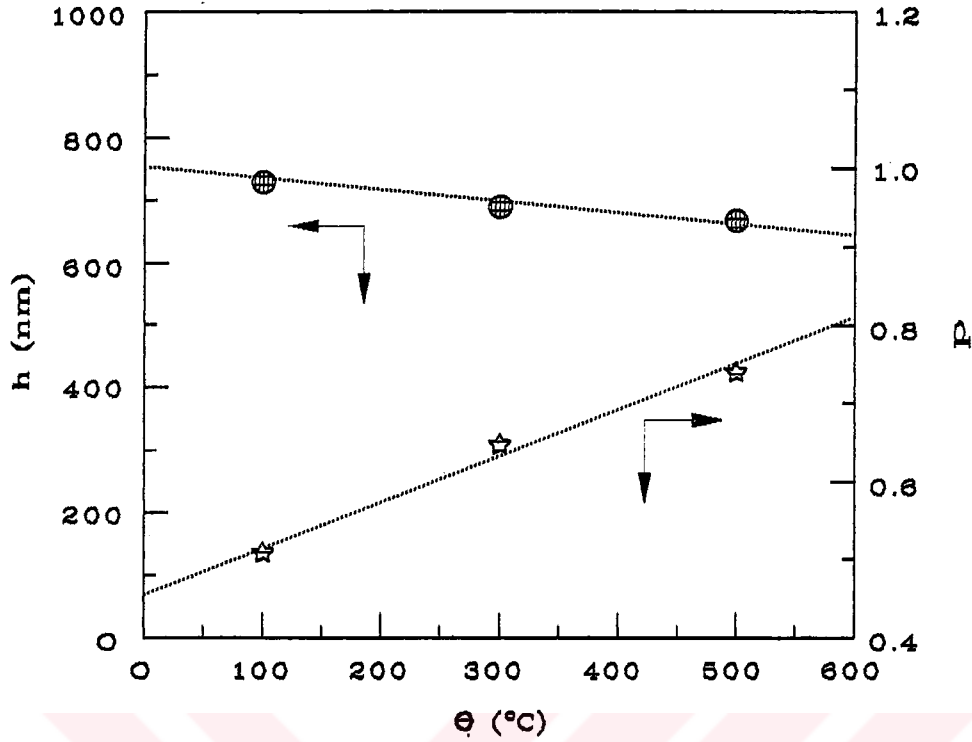
Şekil 6.93. Döndürme kaplama metodunda 2500 devir/dak. döndürme hızında hazırlanan ve 100, 300, 500 °C sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanan filmlerin kalınlığı ve paketleme yoğunluğu ile ısıtıl işlem sıcaklığının değışimi.

Daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. daldırma hızında 6 katman olarak hazırlanan ve 100, 300, 500 °C sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ filmlerinin kalınlığı ve 550 nm dalga boyundaki paketleme yoğunluğu değışimleri Şekil 6.94'de gösterilmektedir. Döndürme kaplama metodunda olduğu gibi ısıtıl işlem sıcaklığının artmasıyla film kalınlığı azalırken paketleme yoğunluğunun arttığını şekilden görülebilir. Küçük ısıtıl işlem sıcaklığından başlayarak film kalınlığı sırasıyla 729.0 ± 4.0 , 689.0 ± 4.0 , 667.7 ± 3.7 nm ve paketleme yoğunluğu ise sırasıyla 0.509 ± 0.004 , 0.647 ± 0.004 ve 0.739 ± 0.019 olarak belirlenmiştir.

6.8.3.2 Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) Analizi

Filmlerin yüzey morfoloji hakkında görüntüsel bilgi alınması için filmlerin taramalı elektron mikroskobu ile SEM fotoğrafları çekilmiştir.

Döndürme kaplama metodunda 2500 devir/dak. 4 katman olarak hazırlanan ve 100 ile 300 °C sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmlerinin SEM



Şekil 6.94. Daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. daldırma hızında hazırlanan ve 100, 300, 500 °C sıcaklıklarda ısıtılma uygulanan filmlerin kalınlığı ve paketleme yoğunluğu ile ısıtılma sıcaklığının değişimi.

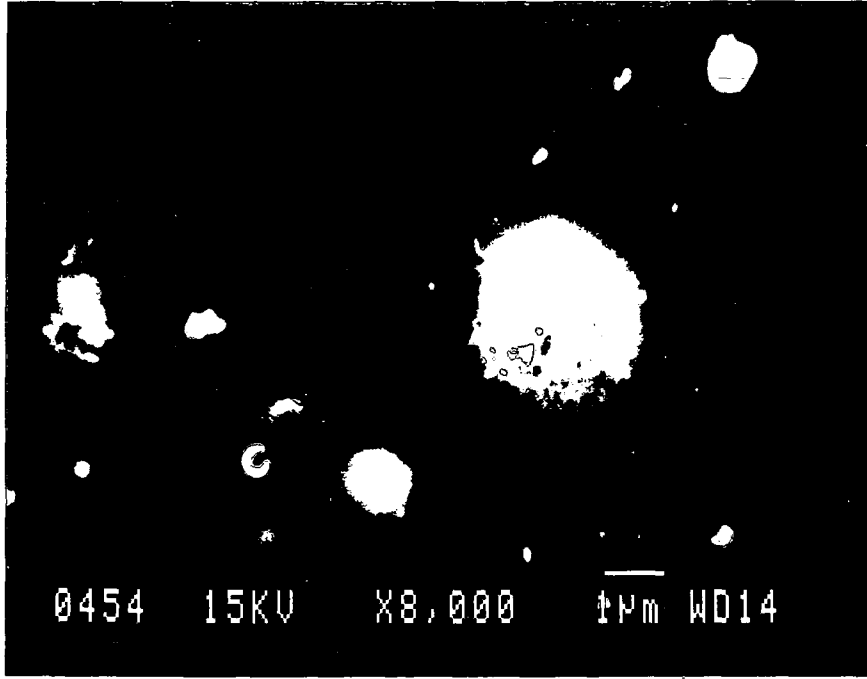
fotografaları Şekil 6.95'de verilmektedir. Isıtılma sıcaklığının artmasıyla filmlerin yüzeyinin daha düzgün hale geldiği söylenebilir. Resimlerdeki kristal yapı CeO_2 kristalleridir.

Daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. daldırma hızında 6 katman olarak hazırlanan ve 100 ile 500 °C sıcaklıklarda ısıtılma uygulanan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ filmlerin SEM fotoğrafları Şekil 6.96'da verilmektedir. Bu metotta da ısıtılma sıcaklığının artmasıyla ince filmin yüzeyindeki gözenekler ortadan kalkarken CeO_2 kristalleşmeleri olduğu şekillerden görülebilir, bu da yüksek ısıtılma sıcaklıklarında optik katsayılarının daha büyük çıkmasının nedenini açıklar.

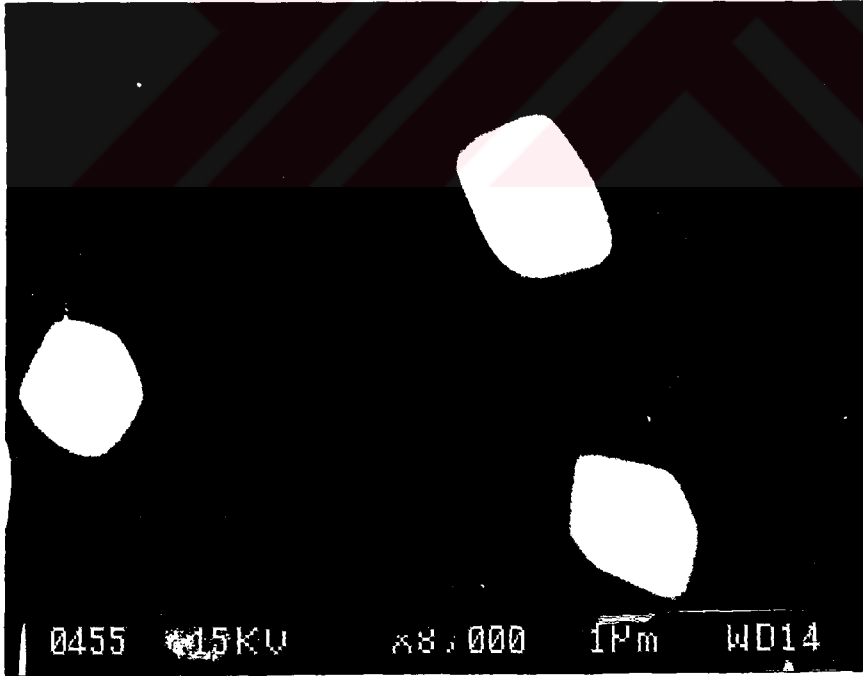
6.9 Ce/Ti Mol Oranlarının Etkisi

6.9.1 Optik Geçirgenlik Ölçümleri

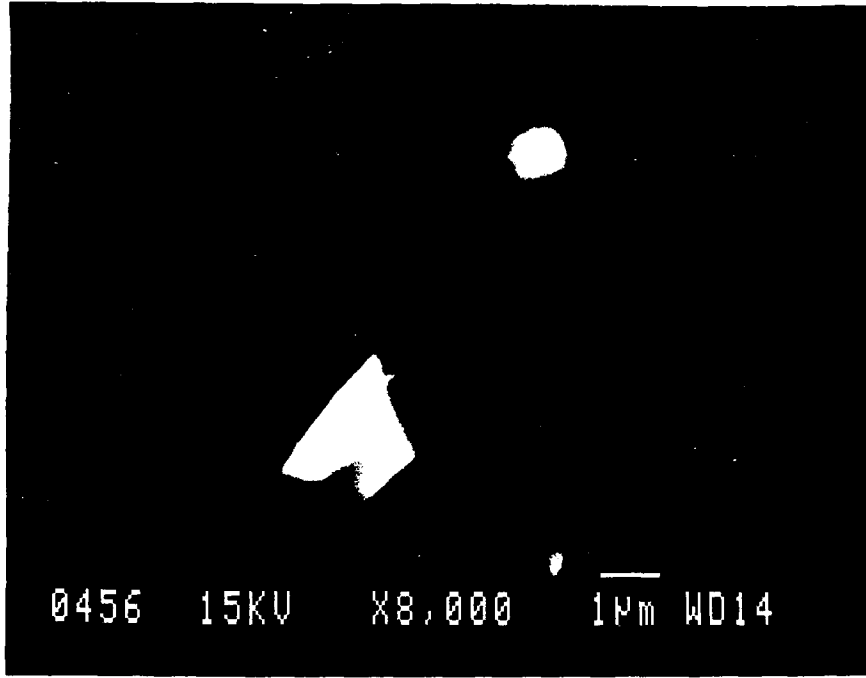
Döndürme kaplama metodunda Ce/Ti mol yüzdesi 50/50, 30/70, 25/75 olan sol'lerden 2500 devir/dak. döndürme hızında 4 katman olarak oluşturulan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$



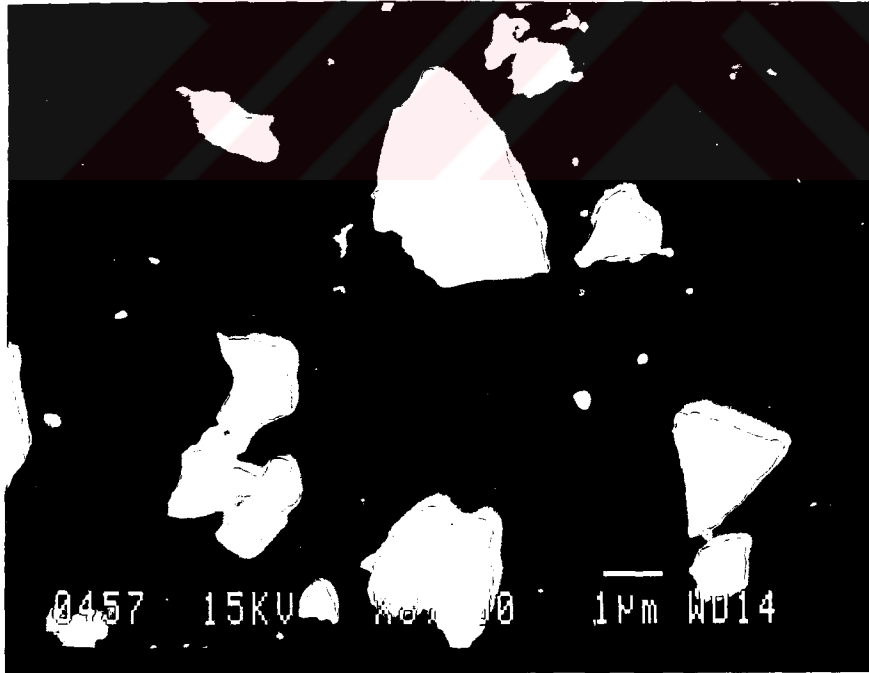
Şekil 6.95,a. Döndürme kaplama metodunda 2500 devir/dak. döndürme hızında hazırlanan ve 100°C sıcaklıkta ısıt işlem uygulanan filmin Taramalı Elektron Mikrografi (SEM).



Şekil 6.95,b. Döndürme kaplama metodunda 2500 devir/dak. döndürme hızında hazırlanan ve 300 °C sıcaklıkta ısıt işlem uygulanan filmin Taramalı Elektron Mikrografi (SEM).



Şekil 6.96,a. Daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. daldırma hızında hazırlanan ve 100 °C sıcaklıkta ısıtıl işlem uygulanan filmin Taramalı Elektron Mikrografi (SEM).



Şekil 6.96,b. Daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. daldırma hızında hazırlanan ve 500 °C sıcaklıkta ısıtıl işlem uygulanan filmin Taramalı Elektron Mikrografi (SEM). filmin taramalı elektron mikrografi (SEM).

ince filmlerin $\%T-\lambda$ eğrisi Şekil 6.97'de görülmektedir. Eğrilerin interferens franjlarının etkisi açık bir şekilde görülürken ekstremum noktalarının yerinin kaymış olması filmlerin farklı kalınlıkta olduğunu ve güçlü absorpsiyon bölgesindeki geçirgenliğin Ce/Ti mol oranına bağlı olarak kaymaları filmlerin farklı yapılarda oluştuğunu göstermektedir.

Daldırma kaplama metodunda ise Ce/Ti mol yüzdesi 45/55, 35/65, 25/75 olan sol'lerden 107 mm/dak. daldırma hızında 6 katman olarak hazırlanan ve CeO_2-TiO_2 ince filmlerin dalga boyuna karşı geçirgenlik eğrisi Şekil 6.98'de gösterilmektedir. Bu metotta da aynı interferens franjların etkisi ve güçlü absorpsiyon bölgesindeki kaymaları şekilden görülebilir.

6.9.2 Optik Özellikleri

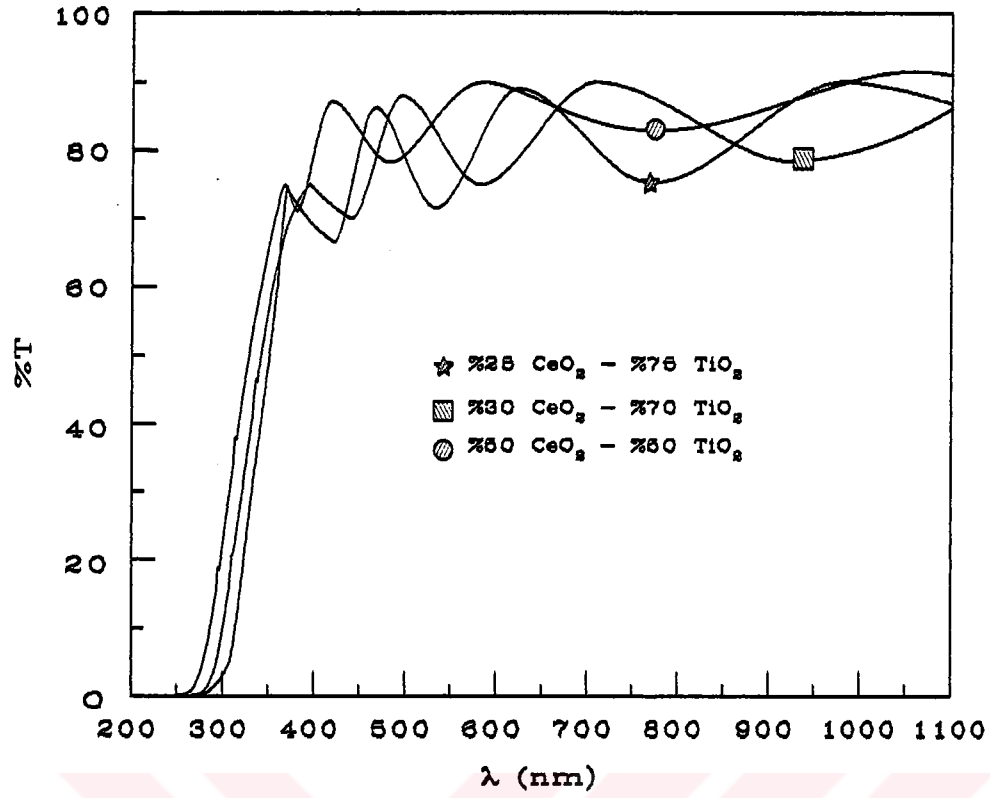
6.9.2.1 Kırma İndisi Değişimi

Ce/Ti mol yüzdesi 50/50, 30/70, 25/75 olan sol'lerden 2500 devir/dak. döndürme hızında 4 katman olarak hazırlanan CeO_2-TiO_2 ince filmlerinin kırma indisi-dalga boyu değişimi Şekil 6.99'da verilmektedir. Ce mol oranının azalmasıyla filmin kırma indisinin arttığı şekilden görülebilir. Büyük Ce mol oranından başlayarak 550 nm dalga boyundaki kırma indisi sırasıyla 1.857 ± 0.047 , 2.022 ± 0.037 ve 2.084 ± 0.028 olarak belirlenmiştir.

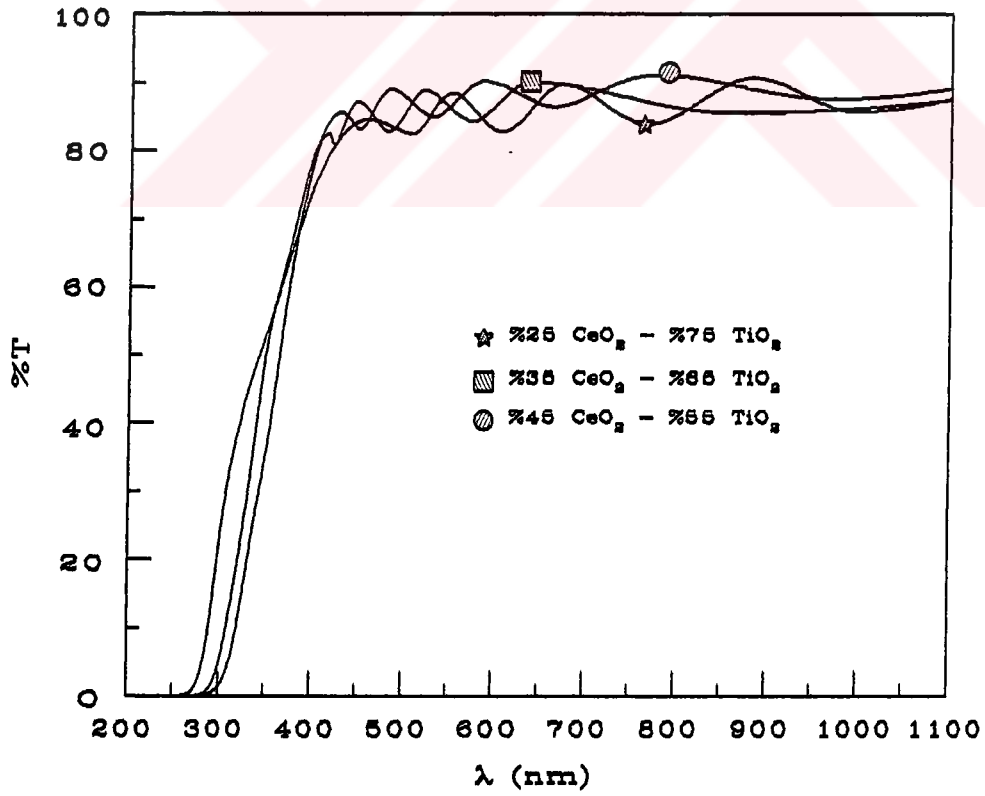
Şekil 6.100'da Ce/Ti mol yüzdesi 45/55, 35/65, 25/75 olan sol'lerden 107 mm/dak. daldırma hızında 6 katman olarak hazırlanan CeO_2-TiO_2 ince filmlerinin Ce mol oranına bağlı dalga boyuna karşı kırma indisi değişimi gösterilmektedir. Bu metotta döndürme kaplama metodunda olduğu gibi Ce mol oranının azalmasıyla filmin kırma indisinin arttığı şekilden görülebilir. Örneğin 550 nm dalga boyundaki büyük Ce mol oranından başlayarak filmin kırma indisi 1.734 ± 0.028 , 1.773 ± 0.038 , ve 1.838 ± 0.028 olarak hesaplanmıştır.

6.9.2.2 Absorpsiyon ve Söndürme Katsayıları

50 ile 25 arasında 3 farklı Ce mol oranındaki sol'den 2500 devir/dak. döndürme hızında 4 katman olarak oluşturulan CeO_2-TiO_2 ince filmlerin Ce mol oranına bağlı absorpsiyon katsayısı - foton enerjisi değişimi Şekil 6.101'de gösterilmektedir. Ce



Şekil 6.97. Değişik Ce/Ti mol oranındaki sol'lerden 2500 devir/dak. döndürme hızında hazırlanan ince filmlerin geçirgenlik grafiği.

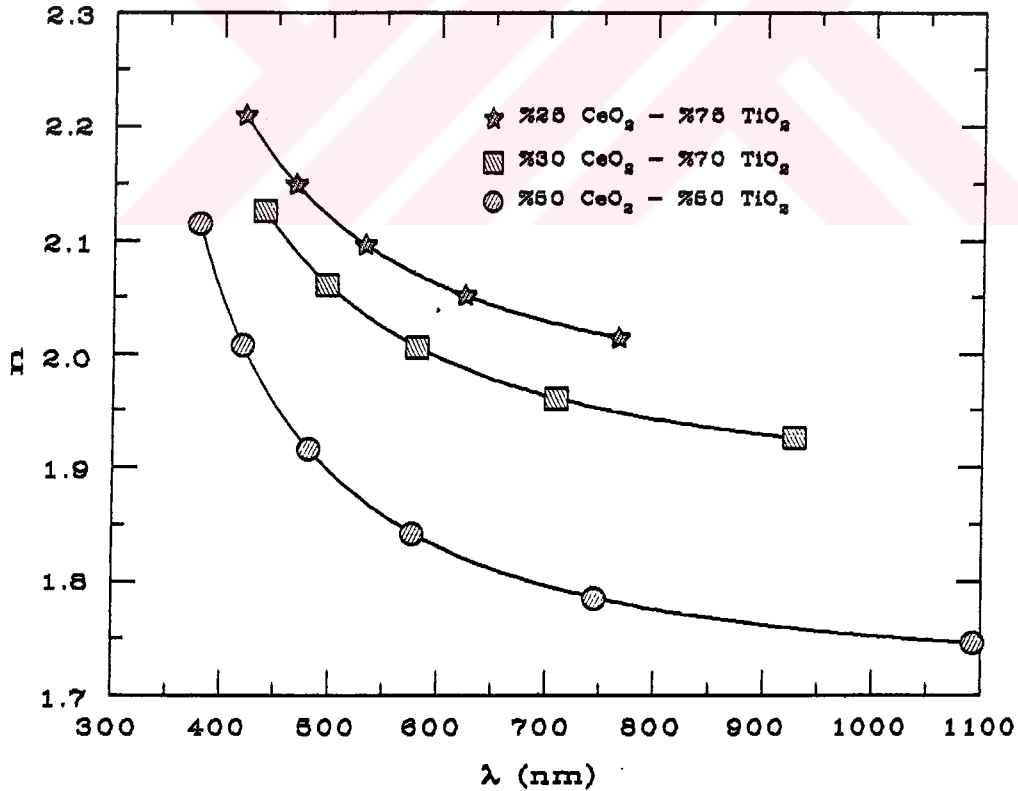


Şekil 6.98. Değişik Ce/Ti mol oranındaki sol'lerden 107 mm/dak. daldırma hızında hazırlanan ince filmlerin geçirgenlik grafiği.

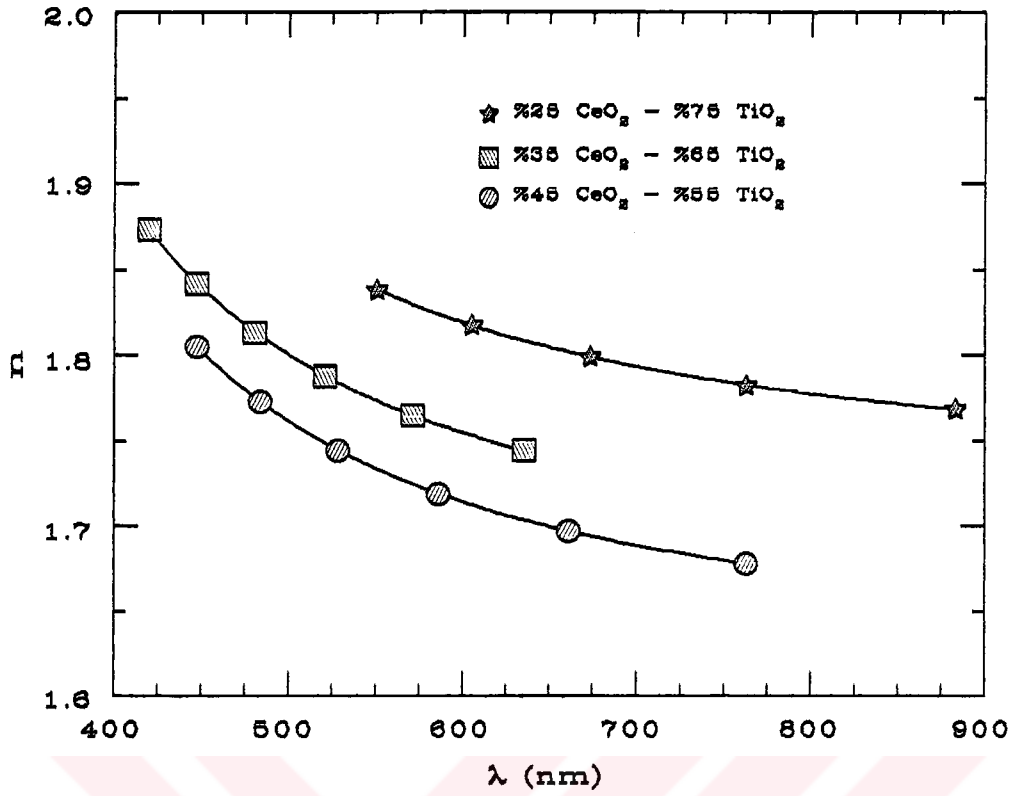
mol oranının azalmasıyla absorpsiyon katsayısının arttığı şekilden görülmektedir. Örneğin 2.254 eV'deki büyük Ce mol oranından başlayarak absorpsiyon katsayısı sırasıyla 713.5 ± 7.9 , 855.6 ± 0.9 , $926.7 \pm 1.2 \text{ cm}^{-1}$ olarak belirlendi.

Aynı koşullarda hazırlanan filmlerin Ce mol oranına bağlı söndürme katsayısı-dalga boyu eğrisi Şekil 6.102'de gösterilmektedir. Ce mol oranının azalmasıyla söndürme katsayısının arttığı şekilden görülebilir. %50, %30, %25 Ce için 550 nm dalga boyundaki söndürme katsayısı sırasıyla 29.805 ± 1.838 , 35.479 ± 1.974 , $38.434 \pm 2.340 (\times 10^{-4})$ olarak belirlendi.

Şekil 6.103'de Ce/Ti mol yüzdesi 45/55, 35/65, 25/75 olan sol'lerden daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. daldırma hızında 6 katman olarak hazırlanan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmlerin foton enerjisi ile absorpsiyon katsayısı değişimi gösterilmektedir. Bu metodda da Ce mol oranının azalmasıyla absorpsiyon katsayısının arttığı şekilden görülebilir. Büyük Ce mol oranından başlayarak 2.254 eV'deki filmlerin absorpsiyon katsayısı sırasıyla 214.73 ± 1.19 , 249.86 ± 1.58 , ve $282.97 \pm 2.11 \text{ cm}^{-1}$ dir.



Şekil 6.99. Değişik Ce/Ti mol oranındaki sol'lerden döndürme kaplama metodunda 2500 devir/dak. döndürme hızında hazırlanan ince filmlerin dalga boyuna karşı kırma indisi değişimi.

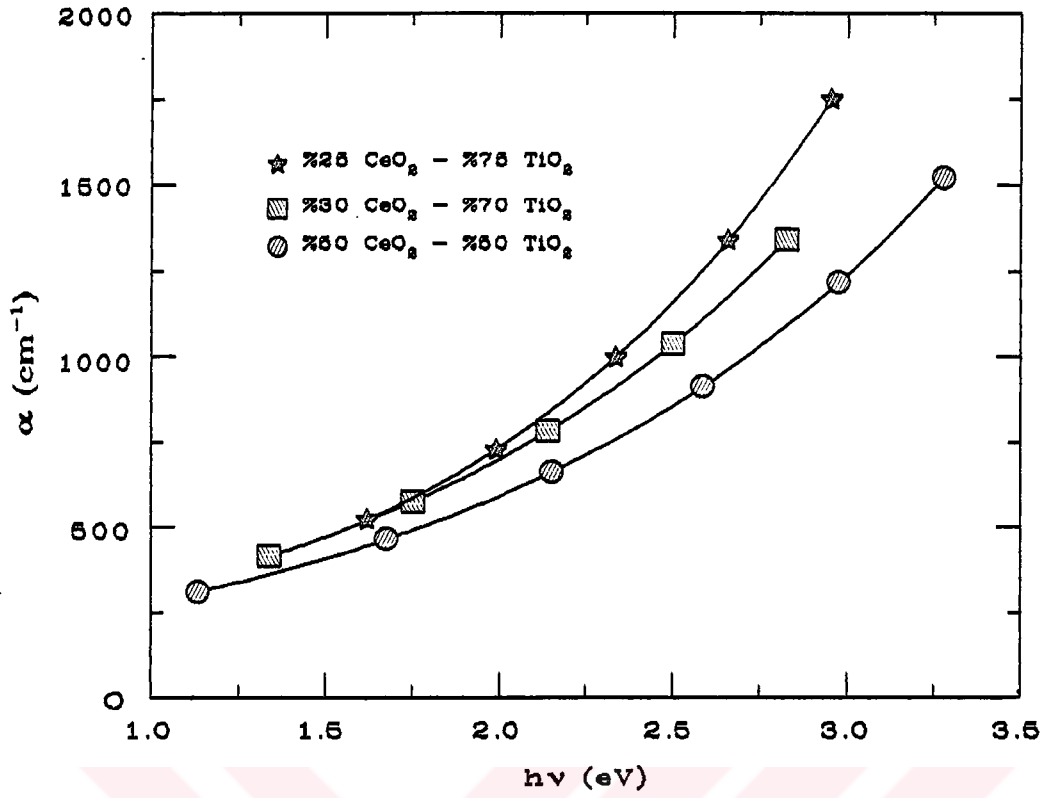


Şekil 6.100. Değişik Ce/Ti mol oranındaki sol'lerden daldırma kaplama metodunda 107 devir/dak. daldırma hızında hazırlanan ince filmlerin dalga boyuna karşı kırma indisi değişimi.

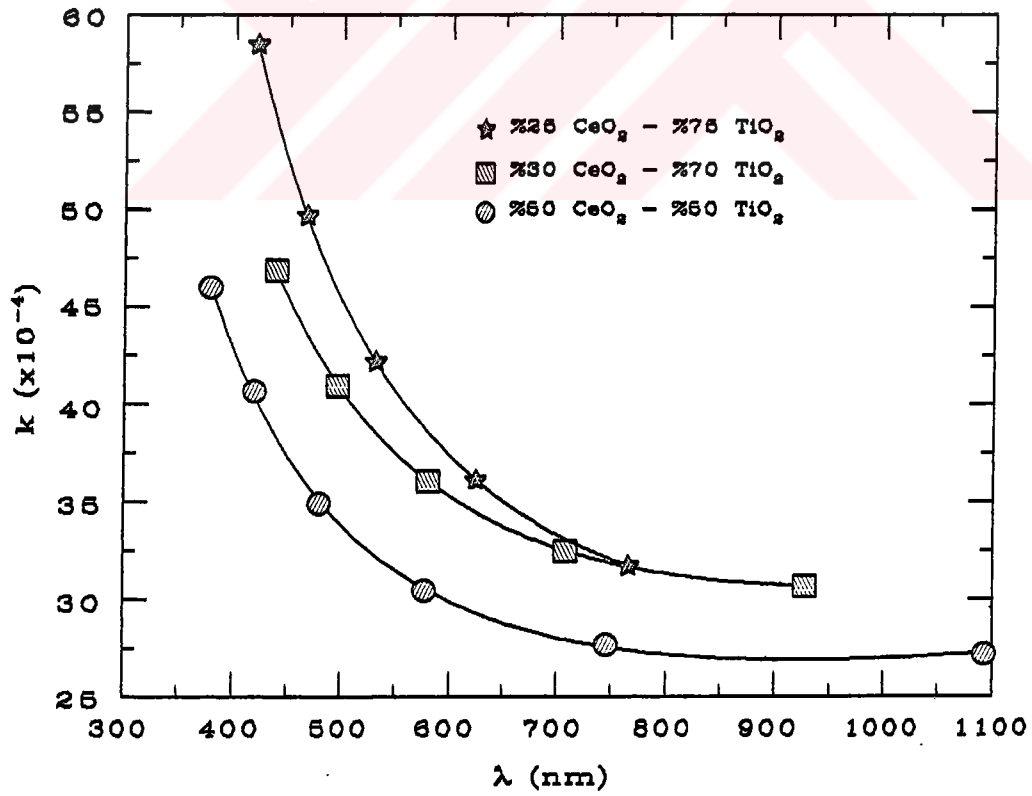
Şekil 6.104'de aynı koşullarda hazırlanan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmlerinin Ce mol oranına bağlı dalga boyu-söndürme katsayısı değişimi gösterilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi Ce mol oranının azalmasıyla söndürme katsayısı artmaktadır. Örneğin 550 nm dalga boyundaki %45, %35, %25 Ce için söndürme katsayısı sırasıyla 8.911 ± 0.495 , 10.935 ± 0.866 , ve 11.727 ± 0.560 ($\times 10^{-4}$) dir.

6.9.2.3 Enerji Band Aralığının Belirlenmesi

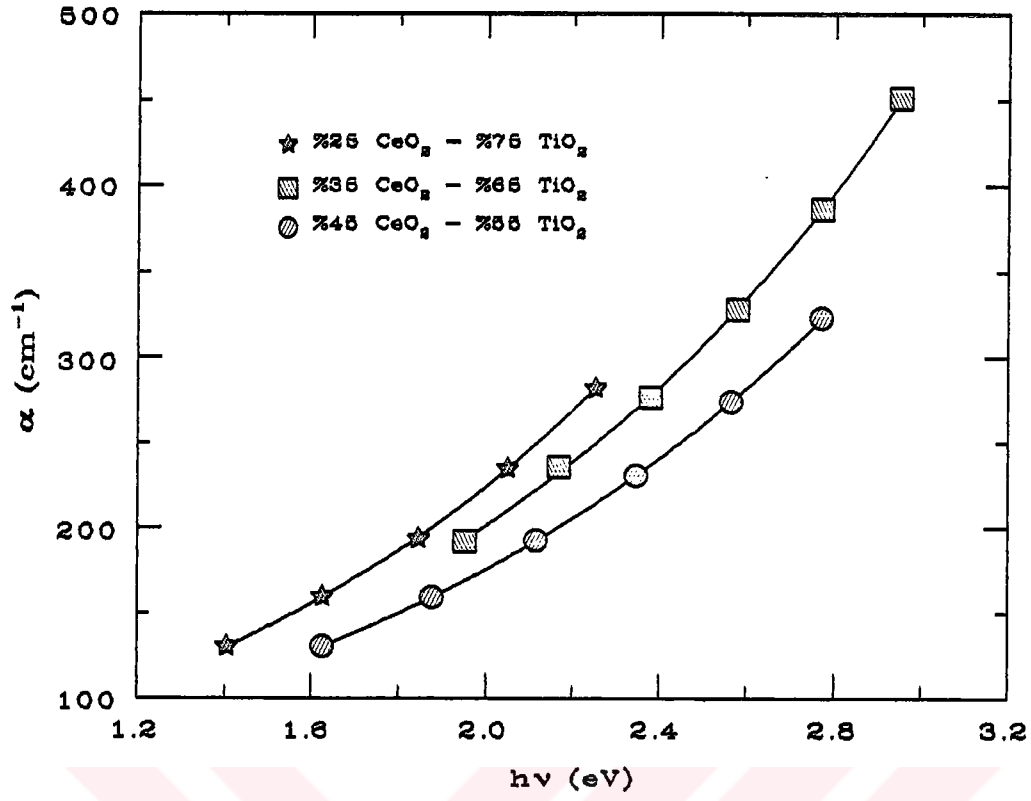
Ce/Ti'in 3 farklı mol yüzdesindeki sol'den 2500 devir/dak. döndürme hızında 4 katman olarak hazırlanan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmlerinin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^{1/r}$ (direkt geçiş için $r = 1/2$, indirekt geçiş için $r = 2$ dir) grafiğinden elde edilen indirekt ve direkt enerji band aralıkları sırasıyla Şekil 6.105 ve 6.106'da gösterilmektedir. Bu grafiklerden elde edilen %50, %30, %25 Ce için indirekt enerji band aralığı sırasıyla 3.145 ± 0.134 , 3.351 ± 0.026 , 3.470 ± 0.028 eV ve direkt enerji band aralıkları sırasıyla 3.554 ± 0.112 , 3.830 ± 0.024 , 3.963 ± 0.018 eV olarak belirlenmiştir. İç şekillerdeki grafiklerden ve bu değerlerden de görülebileceği



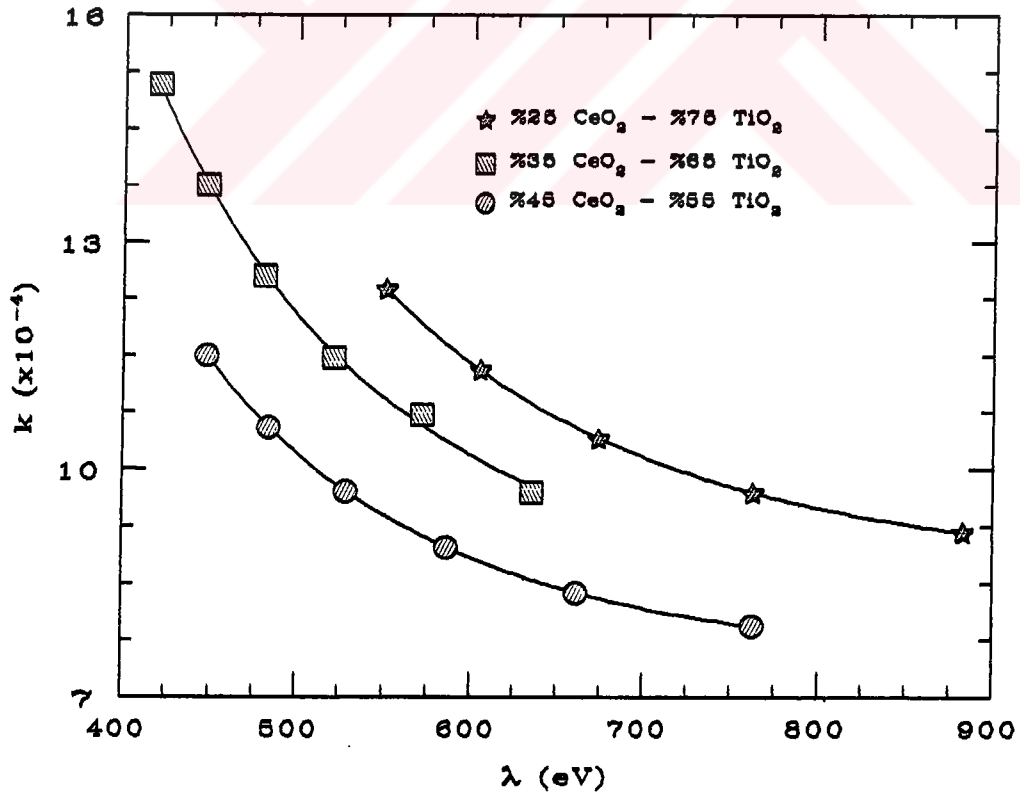
Şekil 6.101. Değişik Ce/Ti mol oranındaki sol'lerden 2500 devir/dak. hızında hazırlanan filmlerin absorpsiyon katsayısı-foton enerjisi eğrisi.



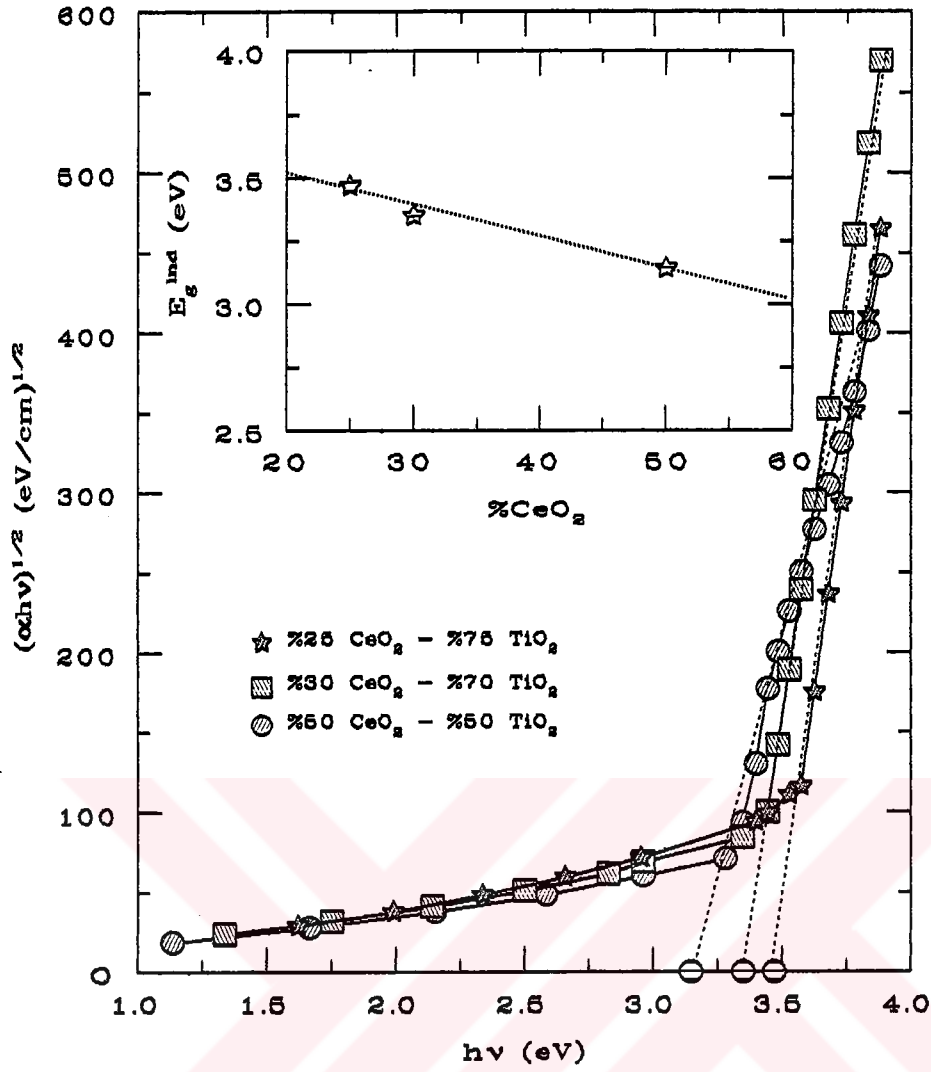
Şekil 6.102. Değişik Ce/Ti mol oranındaki sol'lerden 2500 devir/dak. hızında hazırlanan filmlerin dalga boyuna ile söndürme katsayısı değişimi.



Şekil 6.103. Değişik Ce/Ti mol oranındaki sol'lerden 107 mm/dak. daldırma hızında hazırlanan filmlerin absorpsiyon katsayısı karşı foton enerjisi eğrisi.



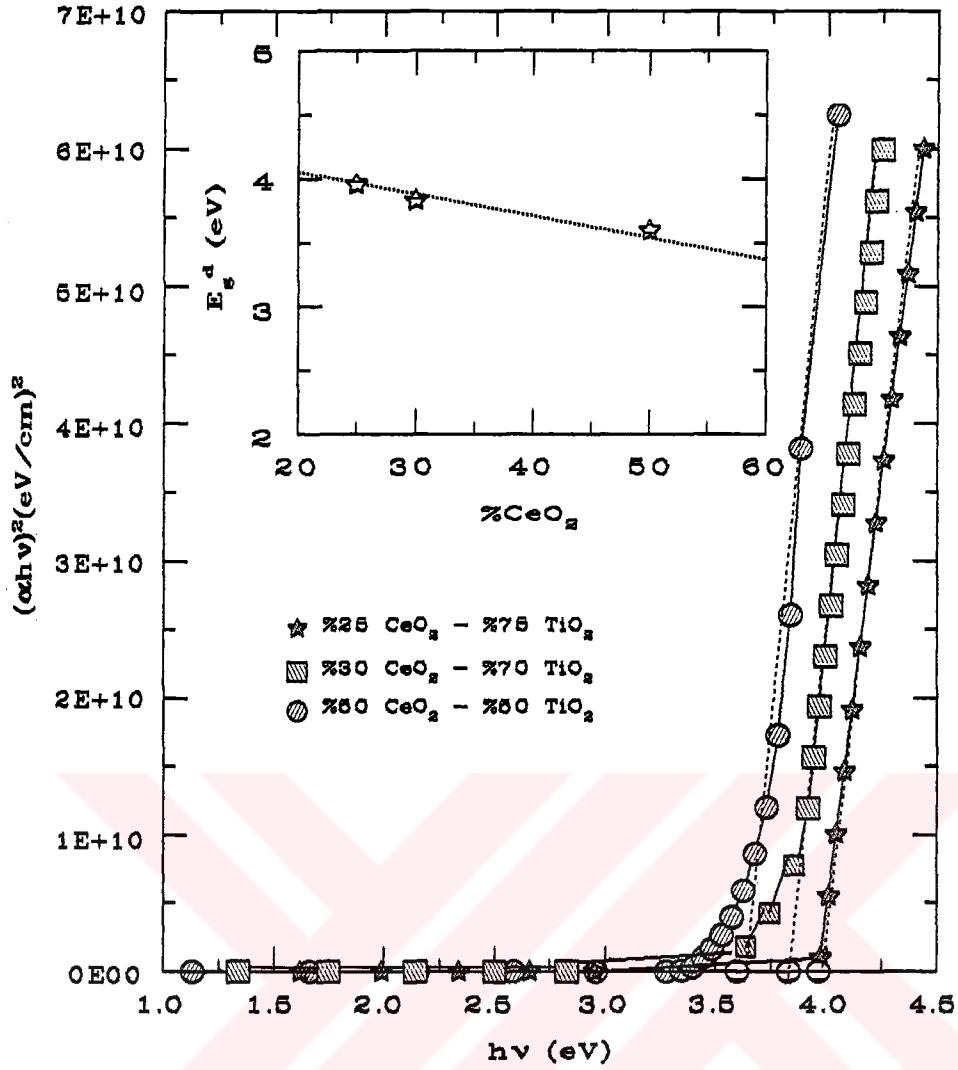
Şekil 6.104. Değişik Ce/Ti mol oranındaki sol'den 107 mm/dak. daldırma hızında hazırlanan filmlerin dalga boyuna karşı söndürme katsayısı değişimi.



Şekil 6.105. Değişik Ce/Ti mol oranındaki sol'den 2500 devir/dak. döndürme hızında hazırlanan ince filmlerin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^{1/2}$ değişimi. İç şekil: CeO₂ mol oranına karşı indirekt enerji band aralığı değişimi.

gibi grafiklerden belirlenen E_g^{ind} ve E_g^d değerleri Ce mol oranının azalmasıyla artmaktadır.

Şekil 6.107 ve 6.108'de Ce/Ti'in 3 farklı mol oranındaki sol'lerden daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. daldırma hızında 6 katman olarak hazırlanan ince filmlerin sırasıyla $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^{1/2}$ ve $(\alpha h\nu)^2$ grafikleri gösterilmektedir. Bu grafiklerden elde edilen indirekt enerji band aralığı %45, %35, %25 Ce için sırasıyla 3.302 ± 0.014 , 3.325 ± 0.012 , 3.467 ± 0.024 eV ve direkt enerji band aralığı sırasıyla 3.744 ± 0.016 , 3.784 ± 0.015 , 3.973 ± 0.021 , eV olarak belirlenmiştir.

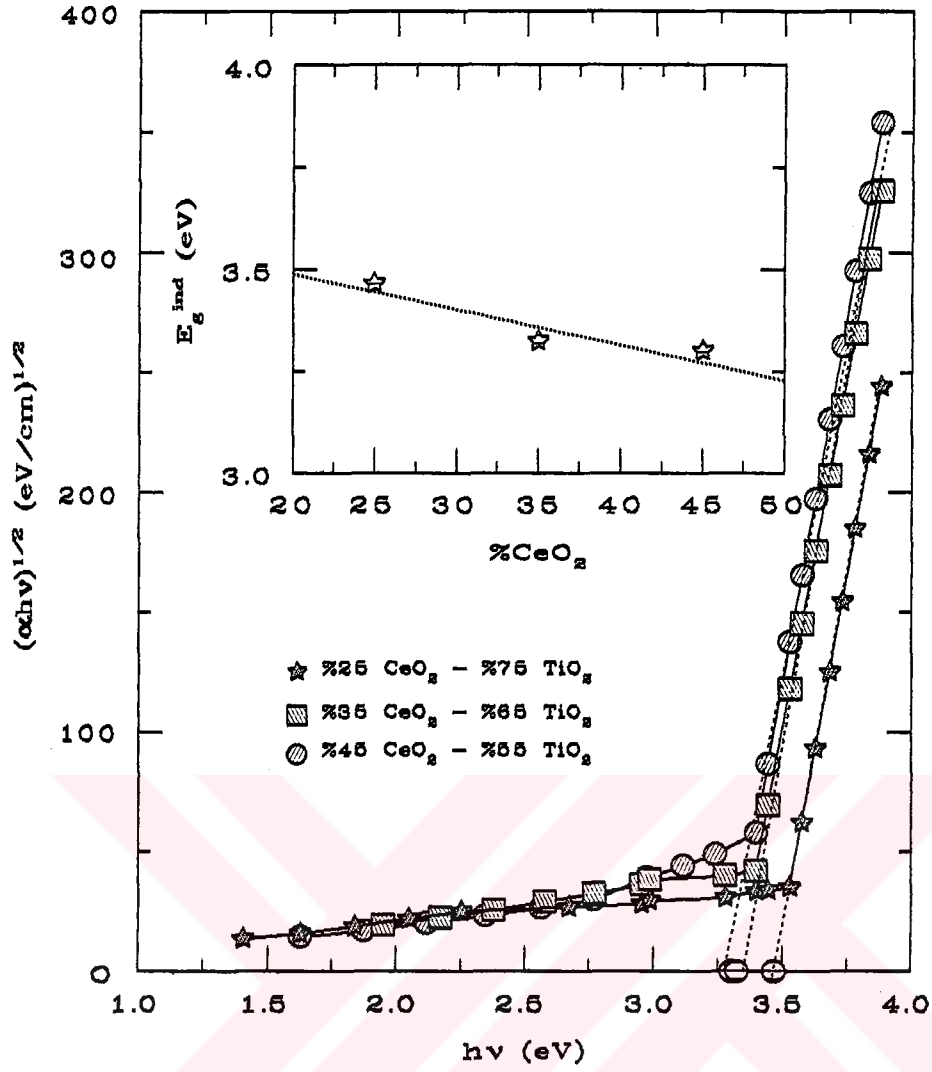


Şekil 6.106. Değişik Ce/Ti mol oranındaki sol'lerden 2500 devir/dak. döndürme hızında hazırlanan ince filmlerin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ değişimi. İç şekil : CeO_2 mol oranına karşı direkt enerji band aralığı değişimi.

İç şekillerden ve bu değerlerden de görüldüğü gibi grafiklerden belirlenen E_g^{ind} ve E_g^d değerlerinin Ce mol oranının azalmasıyla artmaktadır.

6.9.2.4 Dielektrik Sabitleri

Şekil 6.109 ve 6.110'da Ce mol yüzdesi 50, 30, 25 olan sol'lerden 2500 devir/dak. döndürme hızında 4 katman olarak hazırlanan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmlerinin sırasıyla reel ve imajiner dielektrik sabitleri-foton enerjisi eğrileri gösterilmektedir. Ce mol oranının azalmasıyla reel ve imajiner dielektrik sabitlerinin arttığı şekillerden görülebilir.

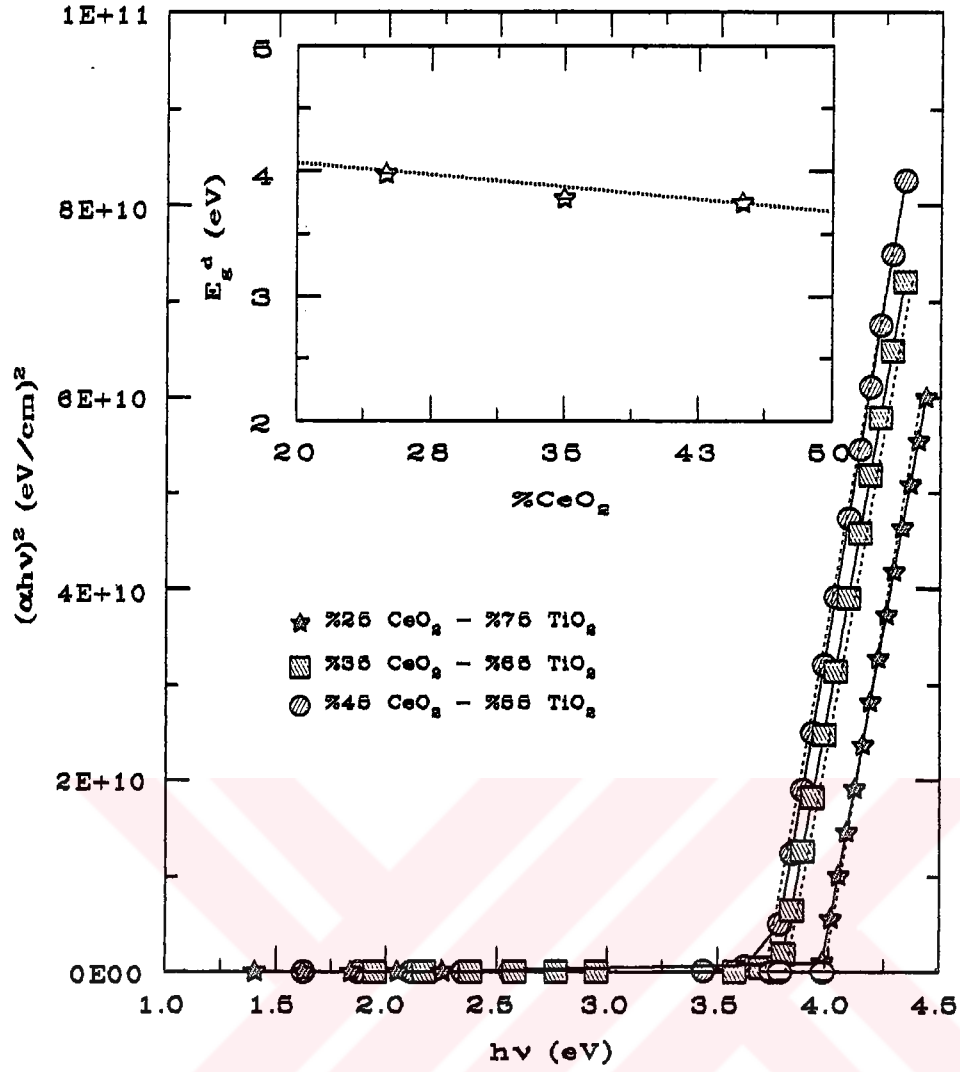


Şekil 6.107. Değişik Ce/Ti mol oranındaki sol'lerden 107 mm/dak. daldırma hızında hazırlanan ince filmlerin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^{1/2}$ değişimi. İç şekil : CeO_2 mol oranına karşı indirekt enerji band aralığı değişimi.

Daldırma kaplama metodunda Ce/Ti'in 3 farklı mol oranındaki sol'den 107 mm/dak. daldırma hızında 6 katman olarak hazırlanan CeO_2 - TiO_2 ince filmlerinin reel ve imajiner dielektrik sabitleri-foton enerjisi eğrileri sırasıyla Şekil 6.111 ve 6.112'de verilmektedir. Döndürme kaplama metodunda olduğu gibi bu metotta da Ce mol oranının azalmasıyla reel ve imajiner dielektrik sabitlerin arttığı her iki şekilden de görülebilir.

6.9.2.5 Dispersiyon ve Osilatör Enerjilerinin Belirlenmesi

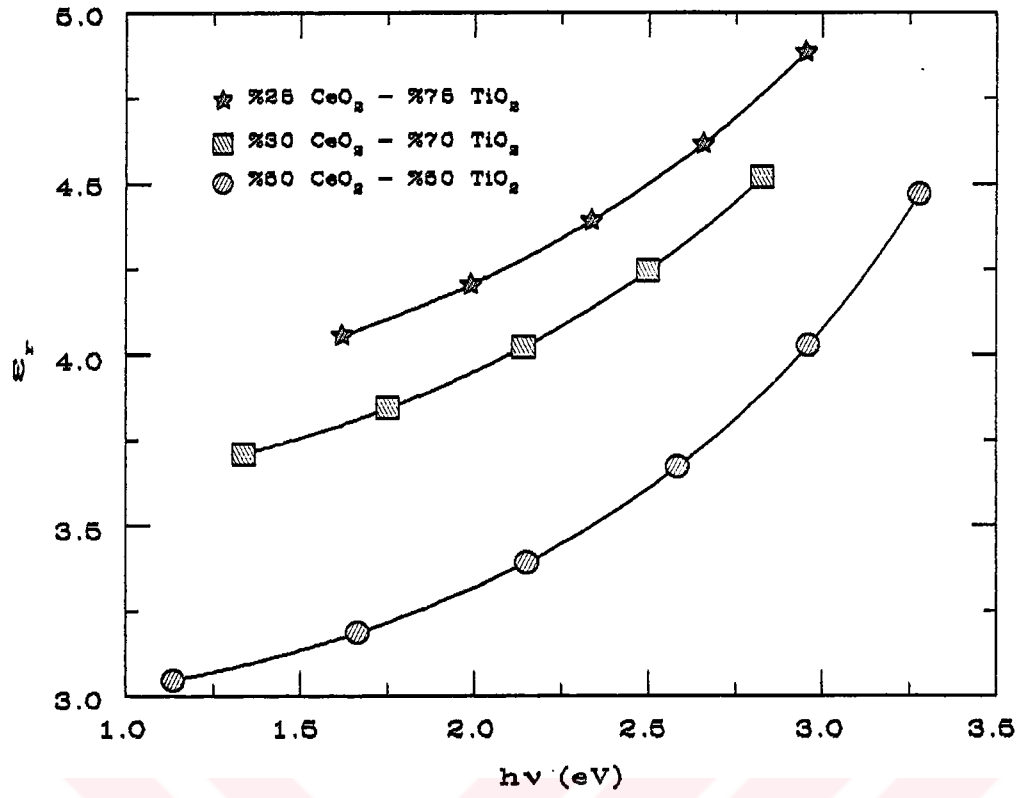
Ce mol yüzdesi 50, 30, 25 olan sol'lerden 2500 devir/dak. döndürme hızı 4 katman olarak hazırlanan CeO_2 - TiO_2 ince filmlerinin $(h\nu)^2$ ile $(n^2 - 1)^{-1}$ 'in değişimi



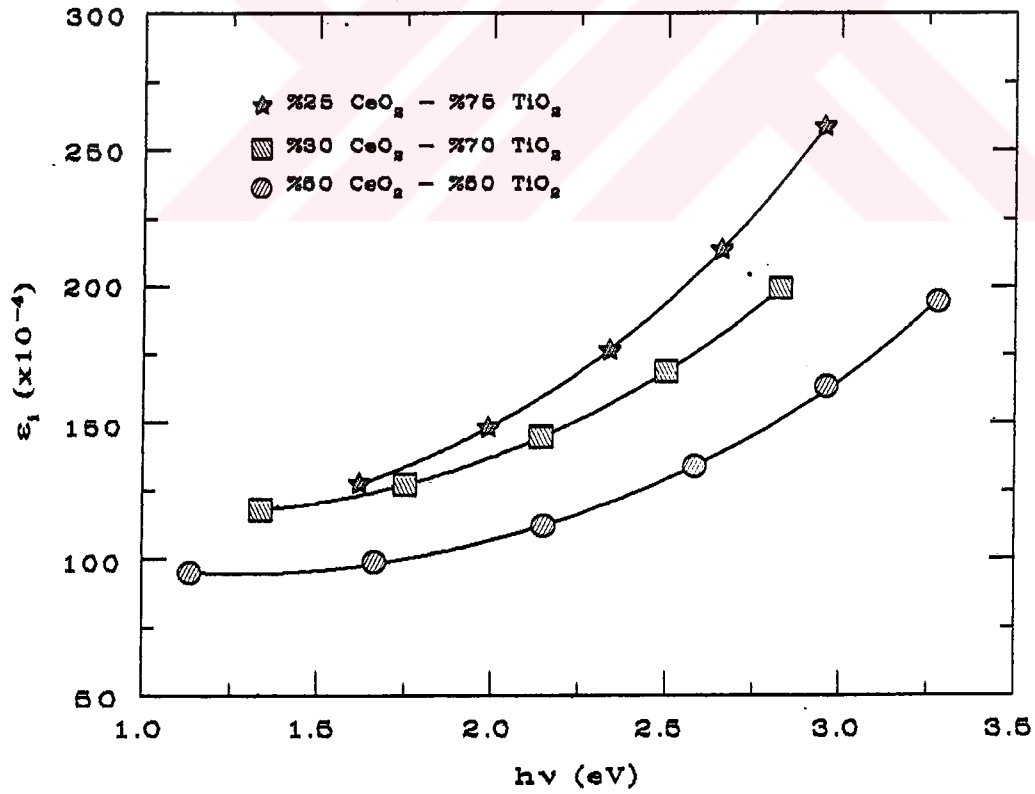
Şekil 6.108. Değişik Ce/Ti mol oranındaki sol'lerden 107 mm/dak. daldırma hızında hazırlanan ince filmlerin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ değişimi. İç şekil : CeO_2 mol oranına karşı direkt enerji band aralığı değişimi.

Şekil 6.113'de gösterilmektedir. Bu eğrilerden E_o ve E_d değerleri hesaplanmış ve iç şekilde verilmiştir. Bu şekilden görüldüğü gibi Ce mol oranının azalmasıyla E_d ve E_o artmaktadır. Büyük Ce mol oranından başlayarak dispersiyon enerji sırasıyla 9.544, 13.628, 15.644 eV, osilatör enerji ise sırasıyla 4.933, 5.361, 5.587 eV dir.

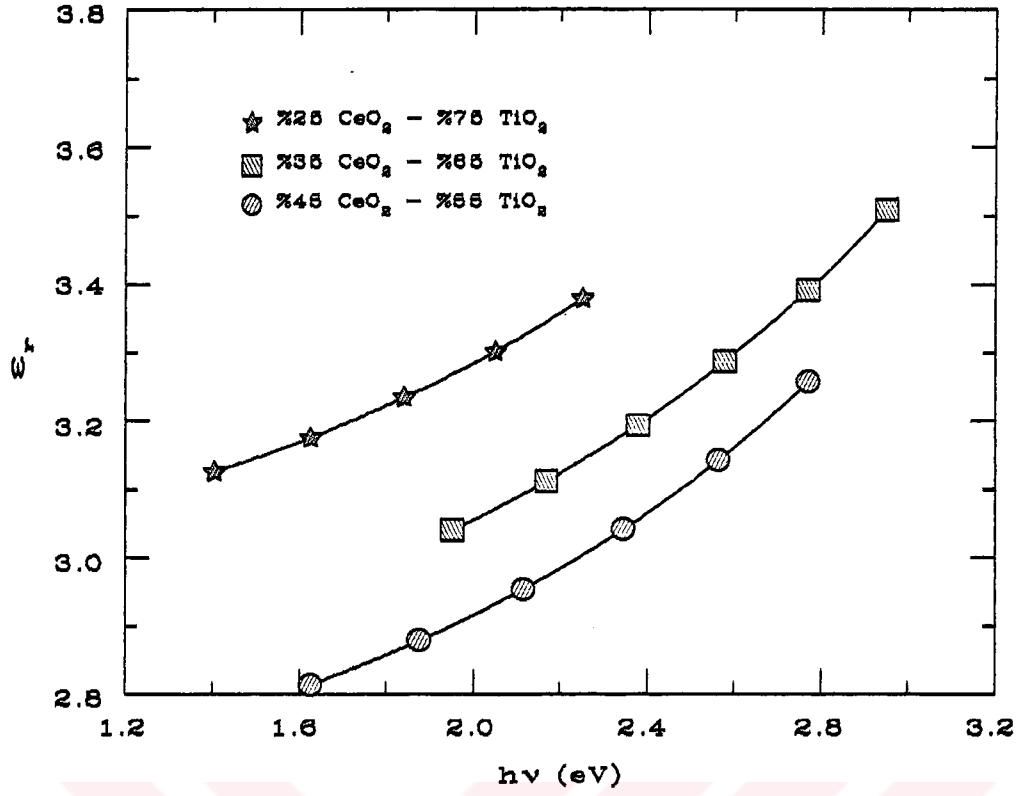
Şekil 6.114'de Ce mol yüzdesi 45, 35, 25 olan sol'lerden 107 mm/dak. daldırma hızında 6 katman olarak hazırlanan CeO_2 - TiO_2 ince filmlerin $(h\nu)^2$ ile $(n^2 - 1)^{-1}$ 'in değişimi gösterilmektedir. İç şekilde Ce mol oranına bağlı E_o ve E_d değişimi verilmektedir. Bu şekilden görüldüğü gibi Ce mol oranının azalmasıyla E_d ve E_o değerleri artmaktadır. Büyük Ce mol oranından başlayarak dispersiyon enerjileri sırasıyla 8.746, 9.783, 11.120 eV, osilatör enerjileri ise sırasıyla 5.317, 5.487, 5.583



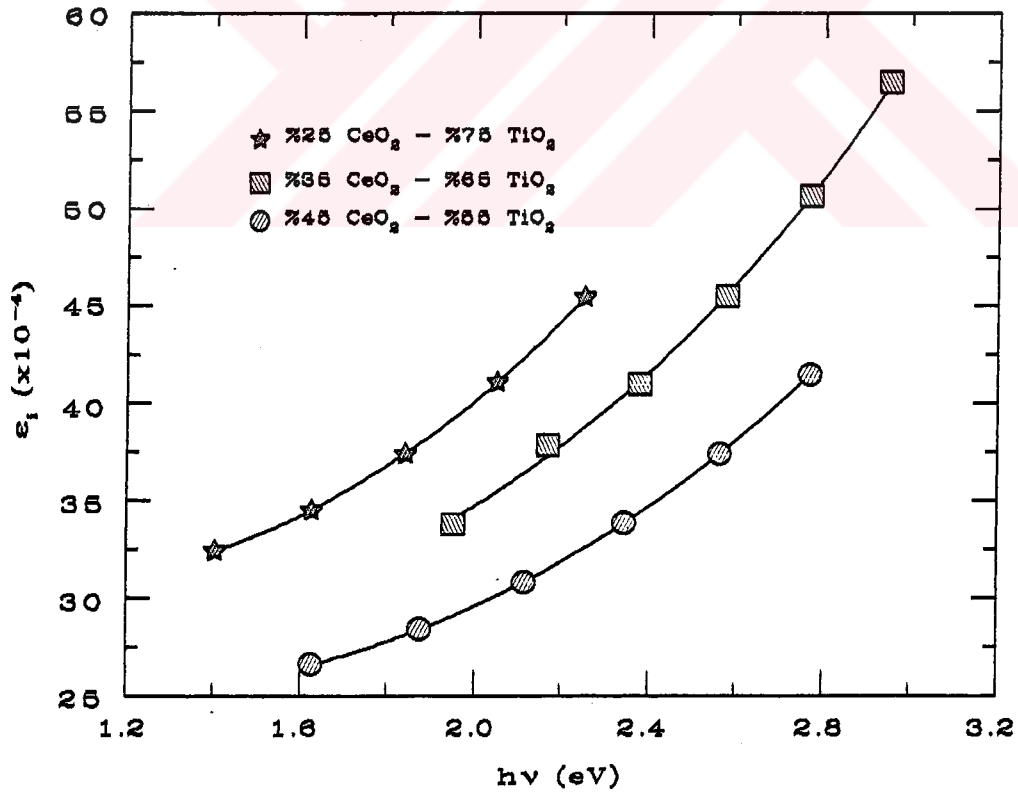
Şekil 6.109. Değişik Ce/Ti mol oranındaki sol'lerden 2500 devir/dak. döndürme hızında hazırlanan ince filmlerin $h\nu$ 'ye karşı ϵ_r değişimi.



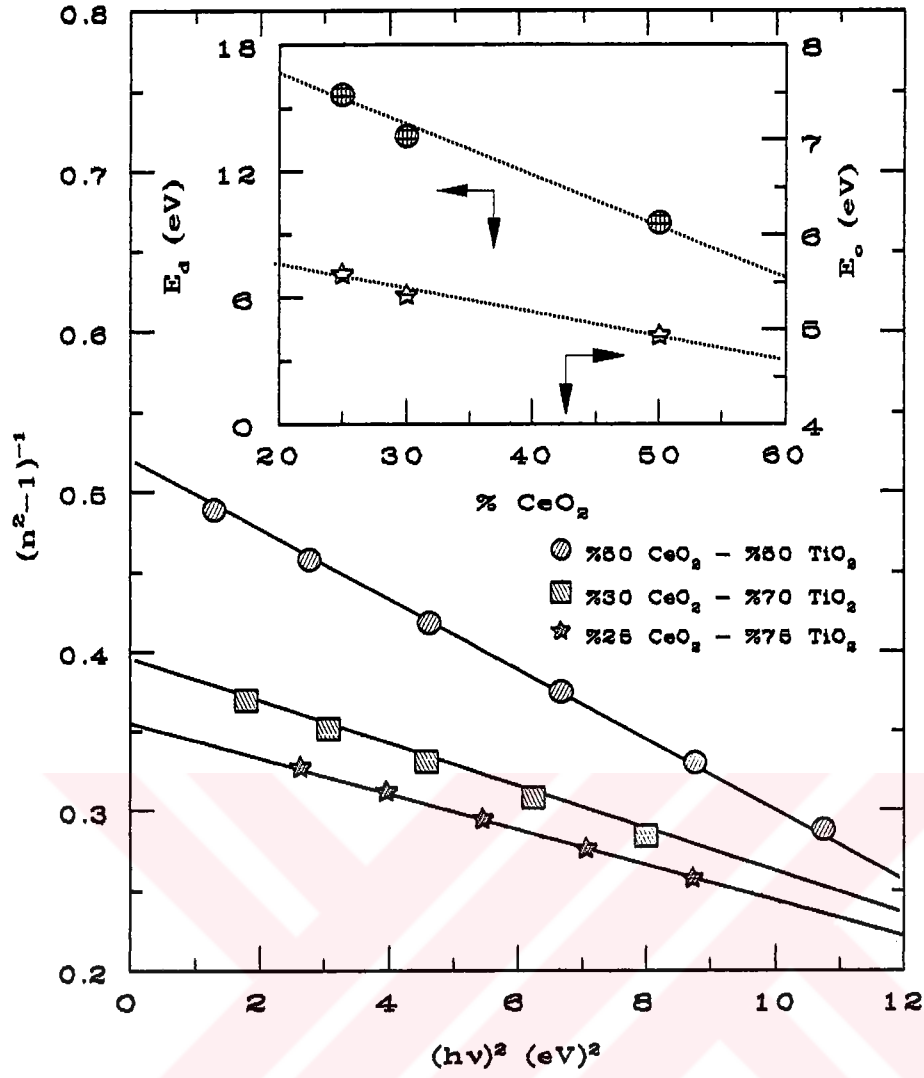
Şekil 6.110. Değişik Ce/Ti mol oranındaki sol'lerden 2500 devir/dak. döndürme hızında hazırlanan ince filmlerin $h\nu$ 'ye karşı ϵ_i değişimi.



Şekil 6.111. Değişik Ce/Ti mol oranındaki sol'lerden 107 mm/dak. daldırma hızında hazırlanan ince filmlerin $h\nu$ 'ye karşı ϵ_r değişimi.



Şekil 6.112. Değişik Ce/Ti mol oranındaki sol'lerden 107 mm/dak. daldırma hızında hazırlanan ince filmlerin $h\nu$ 'ye karşı ϵ_i değişimi.



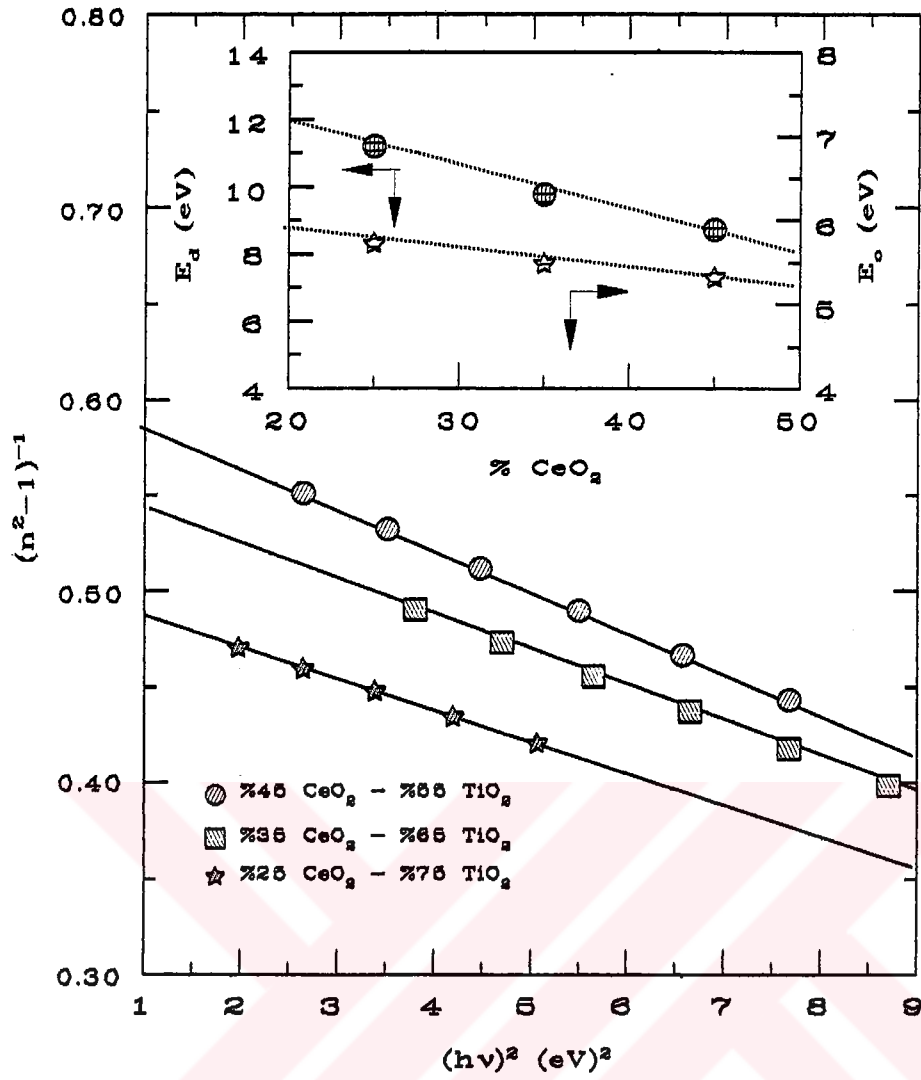
Şekil 6.113. Değişik Ce/Ti mol oranındaki sol'lerden 2500 devir/dak. hızında hazırlanan ince filmlerin $(h\nu)^2$ 'ye karşı $(n^2 - 1)^{-1}$ değişimi. İç şekil: CeO_2 mol oranına karşı dispersiyon ve osilatör enerji değişimi.

eV olarak belirlendi. E_o ve E_d değerler üzerindeki hatalar %0.1'den daha küçük olarak hesaplandı.

6.9.3 Yapısal Özellikleri

6.9.3.1 Film Kalınlığı ve Paketleme Yoğunluğu

Şekil 6.115'de döndürme kaplama metodunda 2500 devir/dak. döndürme hızında 4 katman olarak hazırlanan CeO_2 - TiO_2 filmlerin kalınlığı ve 550 nm dalga boyundaki paketleme yoğunluğunun Ce mol oranı ile değişimleri verilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi Ce mol oranının artmasıyla film kalınlığı ve paketleme yoğunluğu



Şekil 6.114. Değişik Ce/Ti mol oranındaki sol'lerden 107 mm/dak. daldırma hızında hazırlanan ince filmlerin $(hv)^2$ 'ye karşı $(n^2 - 1)^{-1}$ değişimi. İç şekil: CeO₂ mol oranına karşı dispersiyon ve osilatör enerji değişimi.

azalmaktadır. Küçük Ce mol oranından başlayarak film kalınlığı sırasıyla 380.0 ± 3.0 , 361.0 ± 3.1 , 313.1 ± 1.0 nm ve paketleme yoğunluğu ise sırasıyla 0.756 ± 0.009 , 0.711 ± 0.011 ve 0.587 ± 0.039 olarak belirlendi.

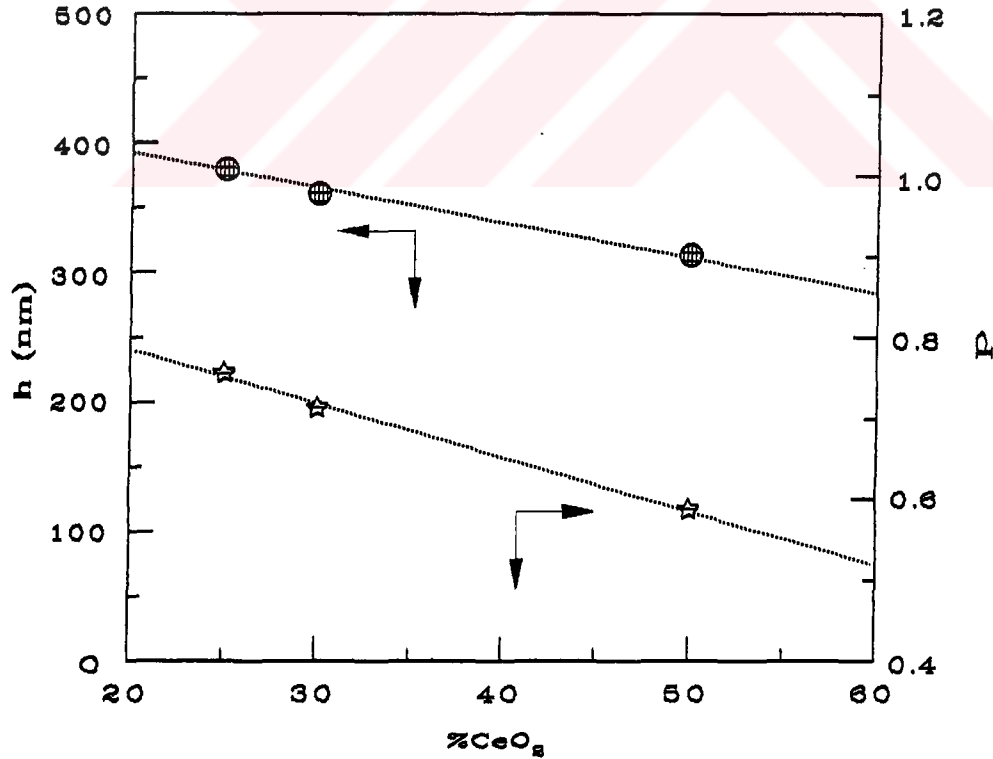
Daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. daldırma hızında 6 katman olarak hazırlanan CeO₂-TiO₂ filmlerin kalınlığı ve 550 nm dalga boyundaki paketleme yoğunluğu ile Ce mol oranının değişimleri Şekil 6.116'da verilmektedir. Ce mol oranının artmasıyla film kalınlığı ve paketleme yoğunluğunun azaldığı şekilden görülebilir. Küçük Ce mol oranından başlayarak film kalınlığı sırasıyla 749.0 ± 4.0 ,

729.0 ± 4.0 , 682.0 ± 4.0 nm ve paketlenme yoğunluğu ise sırasıyla 0.562 ± 0.003 , 0.509 ± 0.004 ve 0.471 ± 0.003 olarak belirlenmiştir.

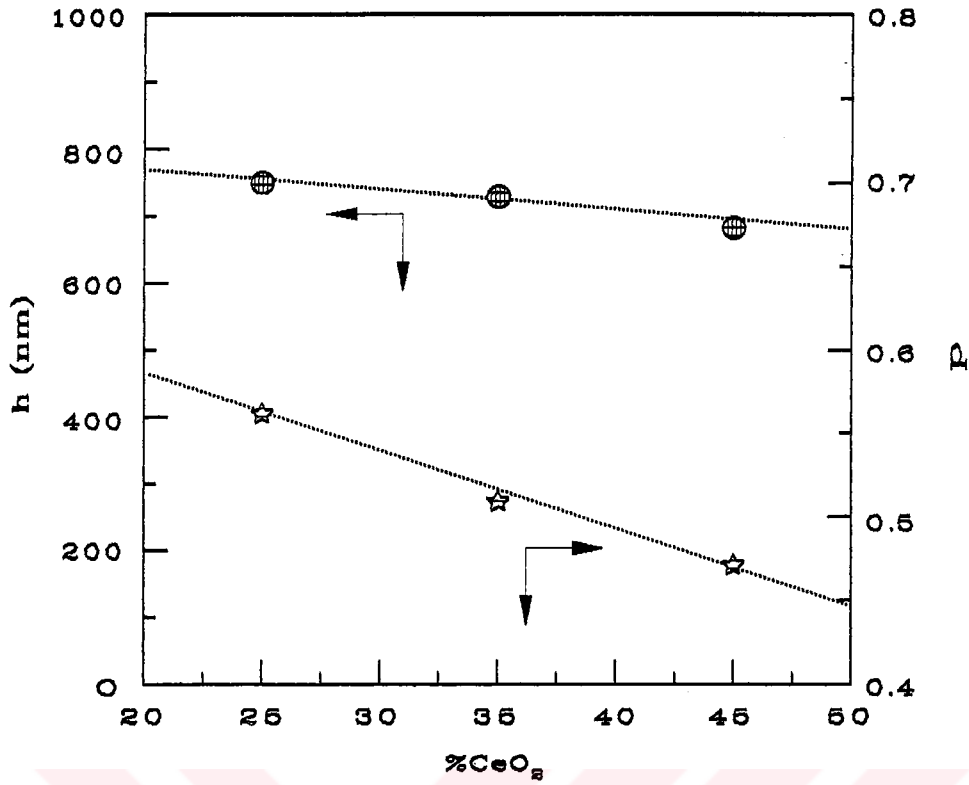
6.9.3.2 Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) Analizi

Döndürme kaplama metodunda 2500 devir/dak. 4 katman olarak iki farklı mol oranında hazırlanan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmlerin SEM fotoğrafları Şekil 6.117'de verilmektedir. İki şekilden görüldüğü gibi Ce mol yüzdesi 30 olan filmde kristal sayısı 25'deki filminden daha fazladır, bu da kristalların CeO_2 'den oluştuğunu göstermektedir.

Şekil 6.118'de daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. daldırma hızında 6 katman olarak hazırlanan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ filmlerin SEM fotoğrafları gösterilmektedir. Ce mol yüzdesi 45 olan filmde kristal sayısı 35'dekinden daha fazla olduğu iki şekilden açık bir şekilden de görülebilir. Dört fotoğraf karşılaştığında Ce mol oranının artmasıyla filmin yüzeyindeki kristal sayısının artması bu kristalların CeO_2 'den oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 6.115. Değişik Ce/Ti mol oranındaki sol'lerden 2500 devir/dak. hızında hazırlanan ince filmlerin kalınlığı ve paketlenme yoğunluğu ile CeO_2 mol oranına karşı değişimi.

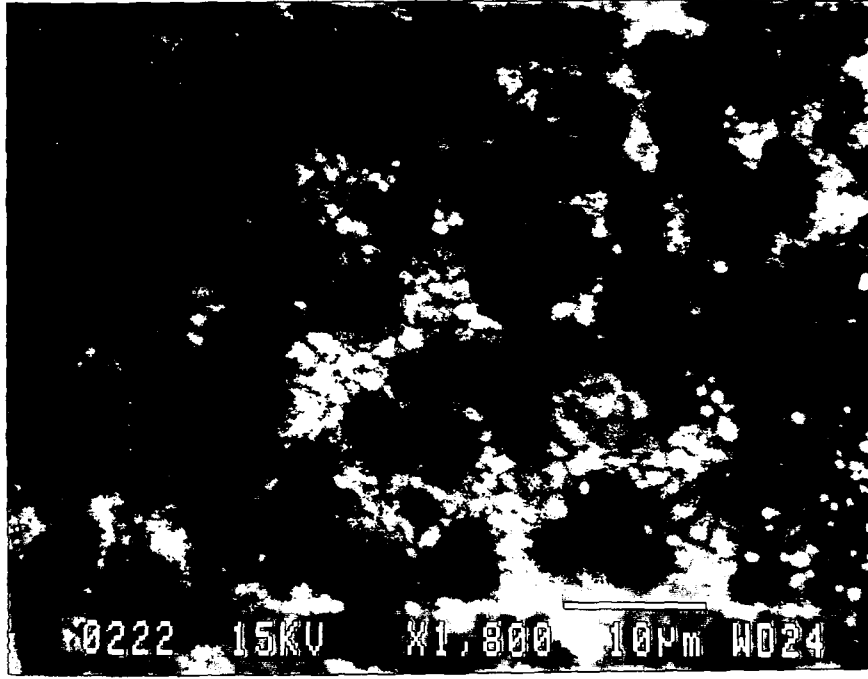


Şekil 6.116. Değişik Ce/Ti mol oranındaki sol'lerden 107 mm/dak. daldırma hızında hazırlanan ince filmlerin kalınlığı ve paketlenme yoğunluğu ile CeO₂ mol oranına karşı değişimi.

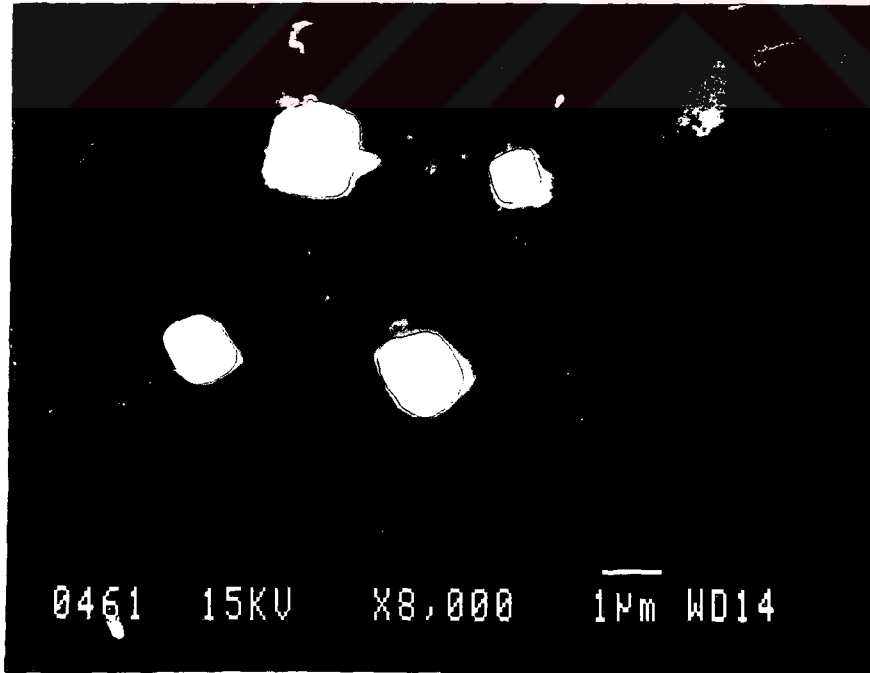
Filmin yapısal özellikleri incelerken SEM analizi ile birlikte filmlerin kantitatif x-ray analizi de yapılmıştır. Şekil 6.119'da sadece cam taşıyıcı (a) ve değişik Ce mol oranında cam taşıyıcı üzerine kaplanmış CeO₂-TiO₂ ince filmlerin (b, c, d) kantitatif x-ray analizi gösterilmektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi katkı maddeler camdan meydana gelmektedir. Bu analizden elde edilen CeO₂ ve TiO₂ oranları Tablo 6.1'de verilmektedir.

6.9.4 Elektrokromik Özellikleri

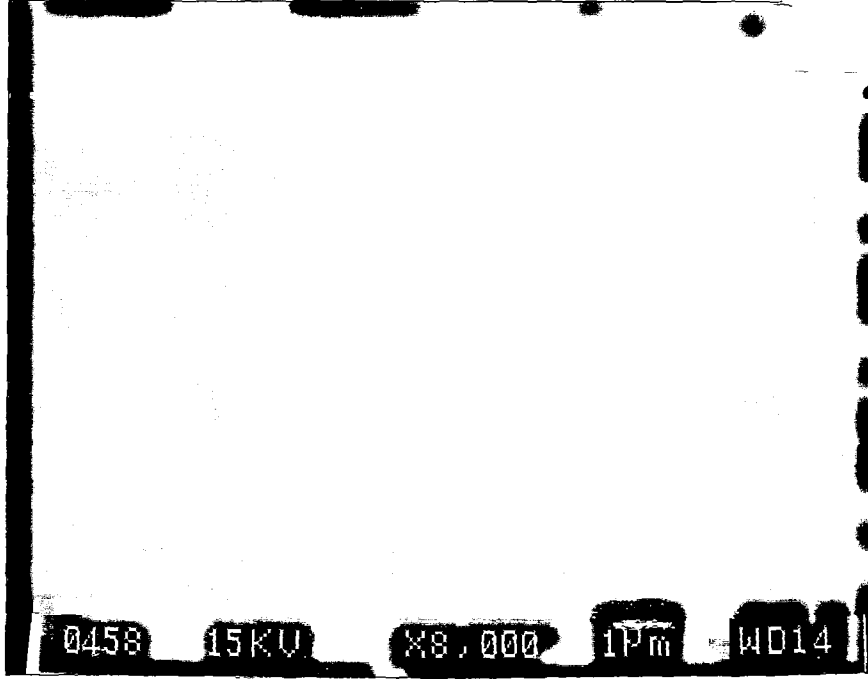
Filmlerin elektrokromik özellikleri incelemek için değişik Ce/Ti mol oranındaki sol'lerden ITO kaplı taşıyıcılar üzerine daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. daldırma hızında 3 katman olarak CeO₂-TiO₂ ince filmler oluşturuldu. Her mol oranında ikişer örnek hazırlanıp iki farklı sıcaklıkta ısıtılma işlemi uygulandı. Bu filmlerin çevrimli voltammetri ölçümleri, potansiyeli üçgen dalgalar şeklinde ve 50 mV/s tarama hızında alındı. Propilen karbonatta (PC) çözülmüş lityum perklorat (LiClO₄) elektrolit olarak kullanıldı. Elektrokromik katman olarak tungsten oksit (WO₃)



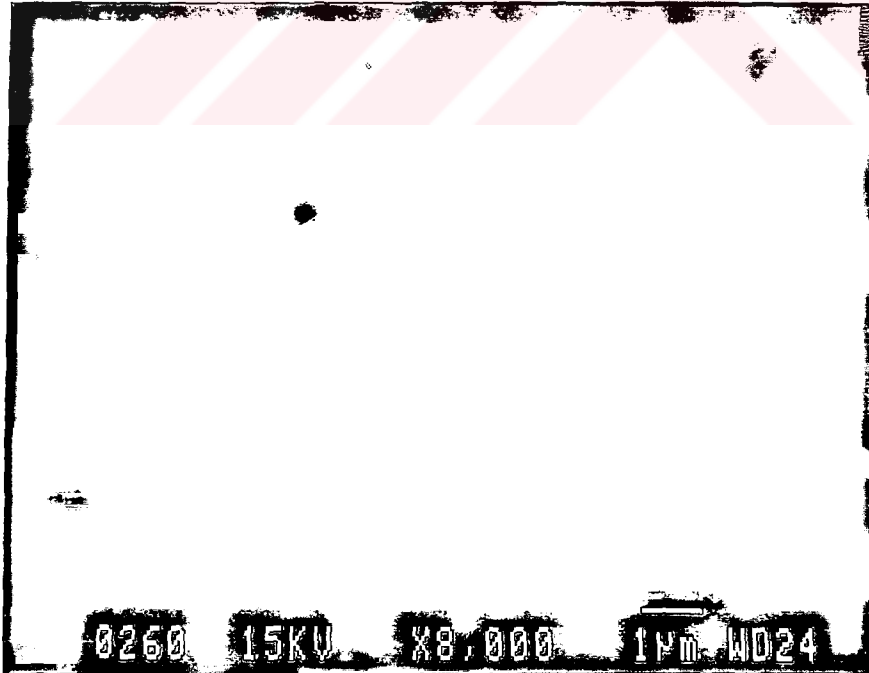
Şekil 6.117,a. CeO₂ mol yüzdesi 30 olan sol'den 2500 devir/dak. döndürme hızında hazırlanan ince filmin Taramalı Elektron Mikrografi (SEM).



Şekil 6.117,b. CeO₂ mol yüzdesi 25 olan sol'den 2500 devir/dak. döndürme hızında hazırlanan ince filmin Taramalı Elektron Mikrografi (SEM).



Şekil 6.118,a. CeO₂ mol yüzdesi 40 olan sol'den 107 mm/dak. daldırma hızında hazırlanan ince filmin Taramalı Elektron Mikrografi (SEM).

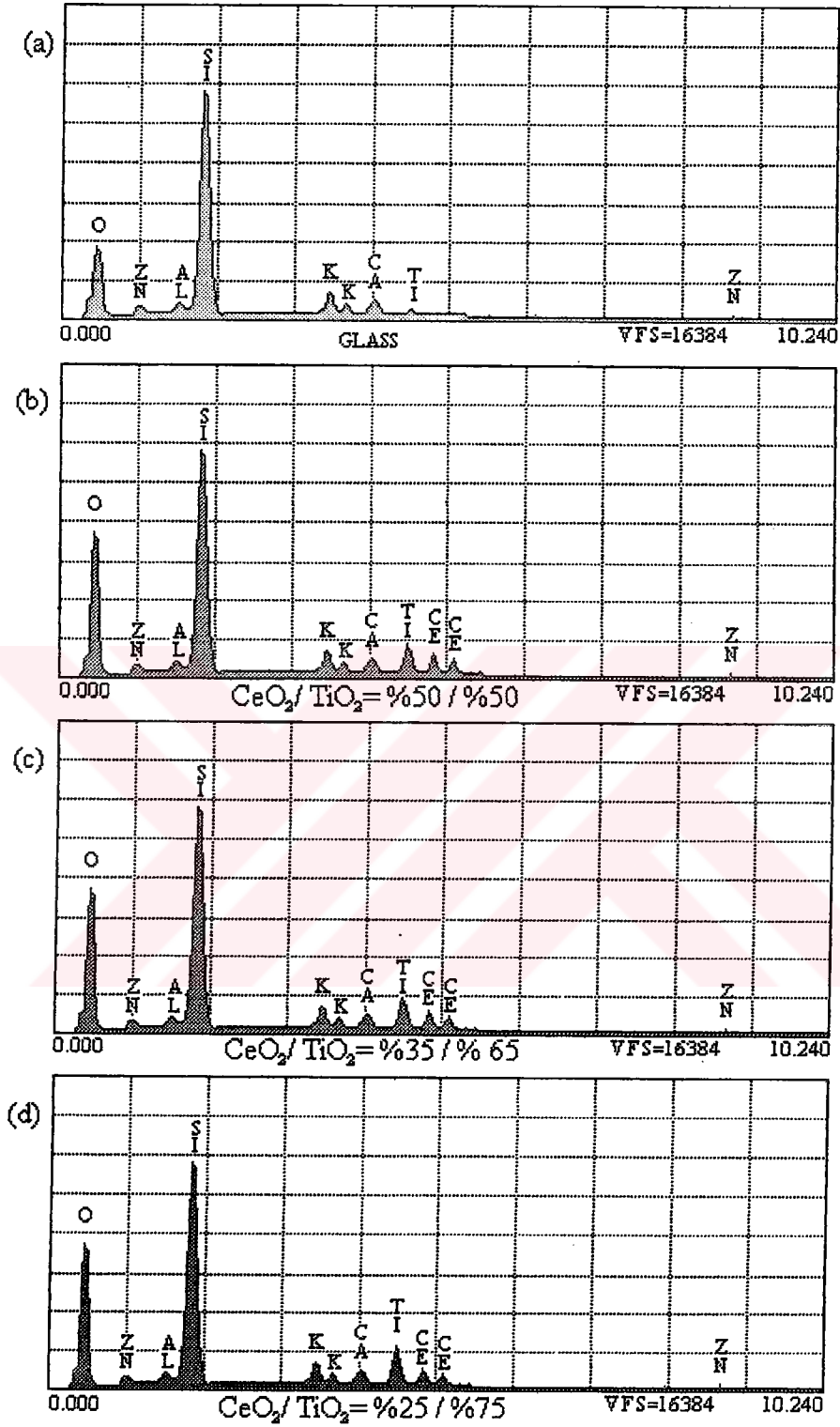


Şekil 6.118,b. CeO₂ mol yüzdesi 35 olan sol'den 107 mm/dak. daldırma hızında hazırlanan ince filmin Taramalı Elektron Mikrografi (SEM).

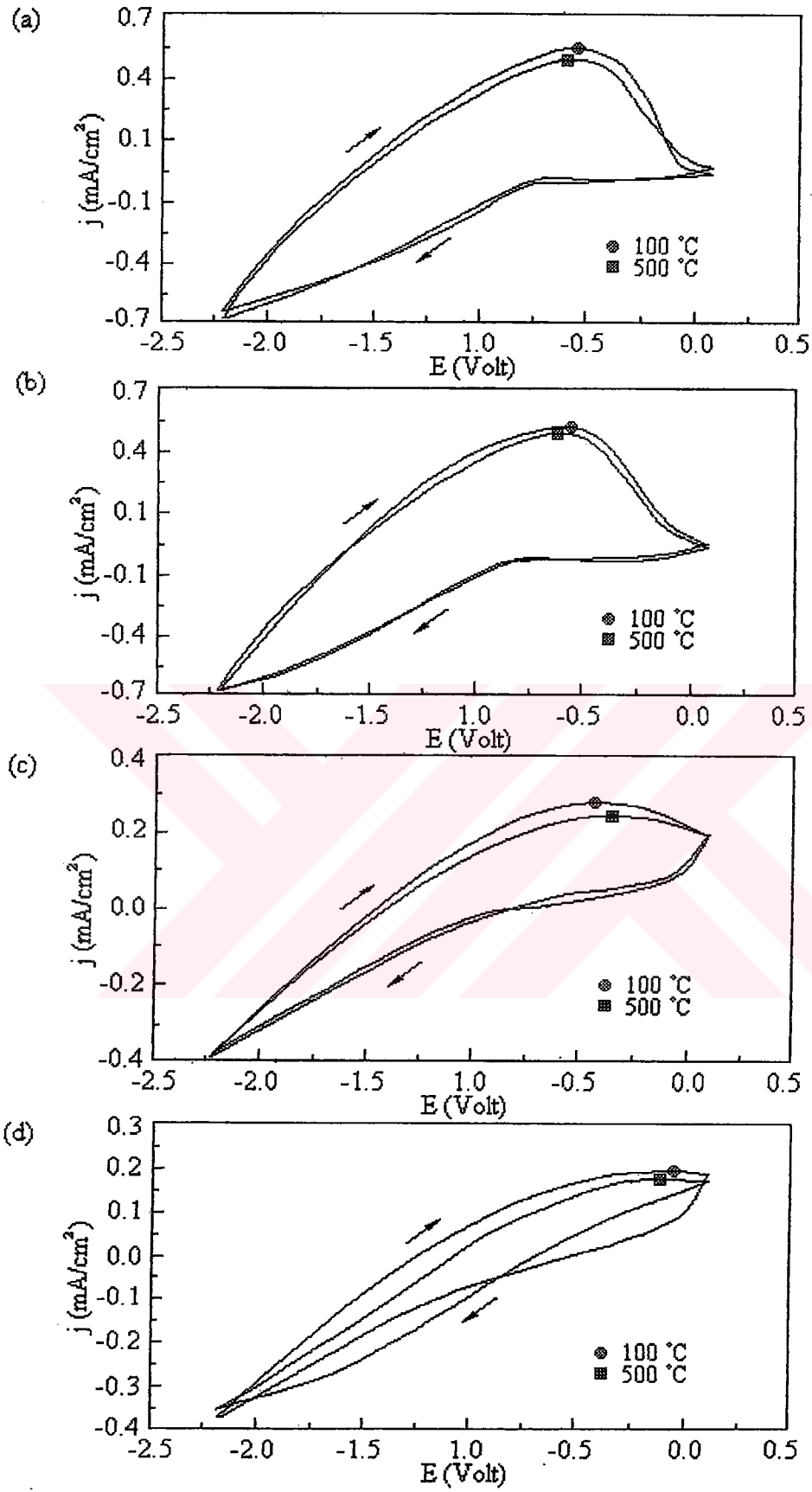
Tablo 6.1. Sol-Gel hazırlamasında öngörülen $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ oranları ile kantitatif x-ray analizinden elde edilen sonuçların karşılaştırması. E: Element, F: Formula, Comp: Compound

Sol-Gel	Kantitatif x-ray analizi					
$\%\text{CeO}_2 / \%\text{TiO}_2$	E	k-ratio	Atom %	Wt %	F	Comp%
50 / 50	Ce-L	0.285	10.37	35.37	CeO_2	49.98
"	Ti-K	0.292	23.06	35.38	TiO_2	50.02
"	O-K	0.083	66.67	29.25	---	
40 / 60	Ce-L	0.274	7.93	32.60	CeO_2	40.05
"	Ti-K	0.346	25.40	35.94	TiO_2	59.95
"	O-K	0.81	66.67	31.46	---	
35 / 65	Ce-L	0.232	6.63	28.46	CeO_2	34.97
"	Ti-K	0.373	26.70	38.99	TiO_2	65.03
"	O-K	0.079	66.67	32.55	---	
25 / 75	Ce-L	0.221	4.72	20.39	CeO_2	25.04
"	Ti-K	0.427	28.61	44.85	TiO_2	74.96
"	O-K	0.077	66.67	34.76	---	

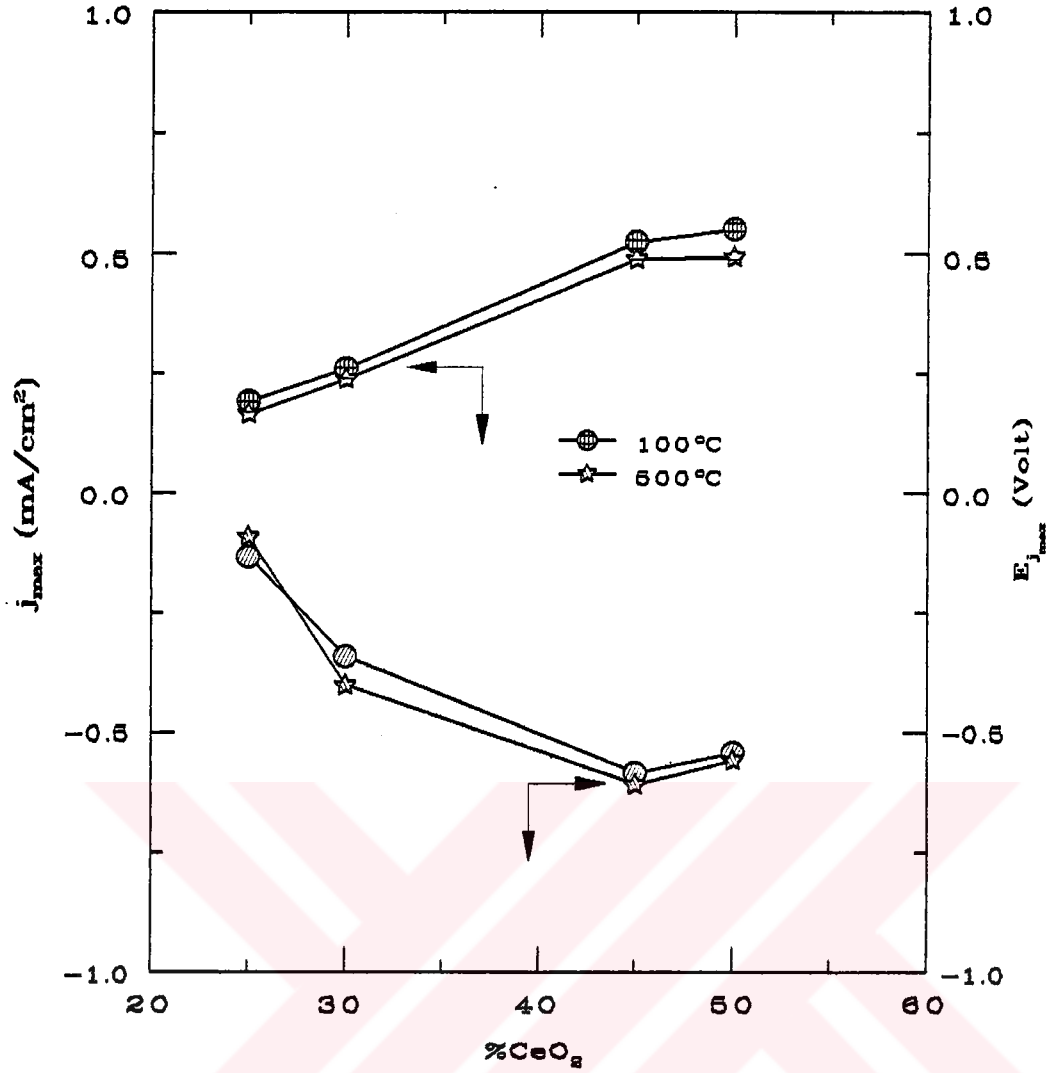
filmler kullanıldı (Tungsten oksit katmanı ITO taşıyıcılar üzerine kaplanmıştır). Şekil 6.120'de Ce/Ti mol yüzdesi 50/50, 45/55, 35/65 ve 25/75 olan sol'lerden daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. daldırma hızında 3 katman olarak hazırlanan ve 100 ile 500 °C sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmlerinin voltammogramları gösterilmektedir. Şekilden bütün örneklerde anodik pikler açık bir şekilde görülmektedir. Ce mol miktarının azalmasıyla bu pikler daha yüksek potansiyellere ve daha düşük akımlara kaymaktadır. Bütün Ce mol miktarları için 500 °C sıcaklıkta ısıtıl işlem uygulanan örneklerin anodik pikleri 100 °C sıcaklıkta ısıtıl işlem uygulanan örneklerdekinden daha düşük bir akımda meydana gelmektedir. Katodik pikler ise büyük Ce mol miktarları için daha belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır.



Şekil 6.119. Değişik Ce/Ti mol oranındaki sol'lerden hazırlanan CeO_2 - TiO_2 ince filmlerinve kaplanmamış cam taşıyıcının kantitatif x-ray analizi. (a) Cam Taşıyıcı, (b) $\text{CeO}_2 / \text{TiO}_2 = \%50 / 50$, (c) $\text{CeO}_2 / \text{TiO}_2 = \%35 / 65$, (d) $\text{CeO}_2 / \text{TiO}_2 = \%25 / \%75$



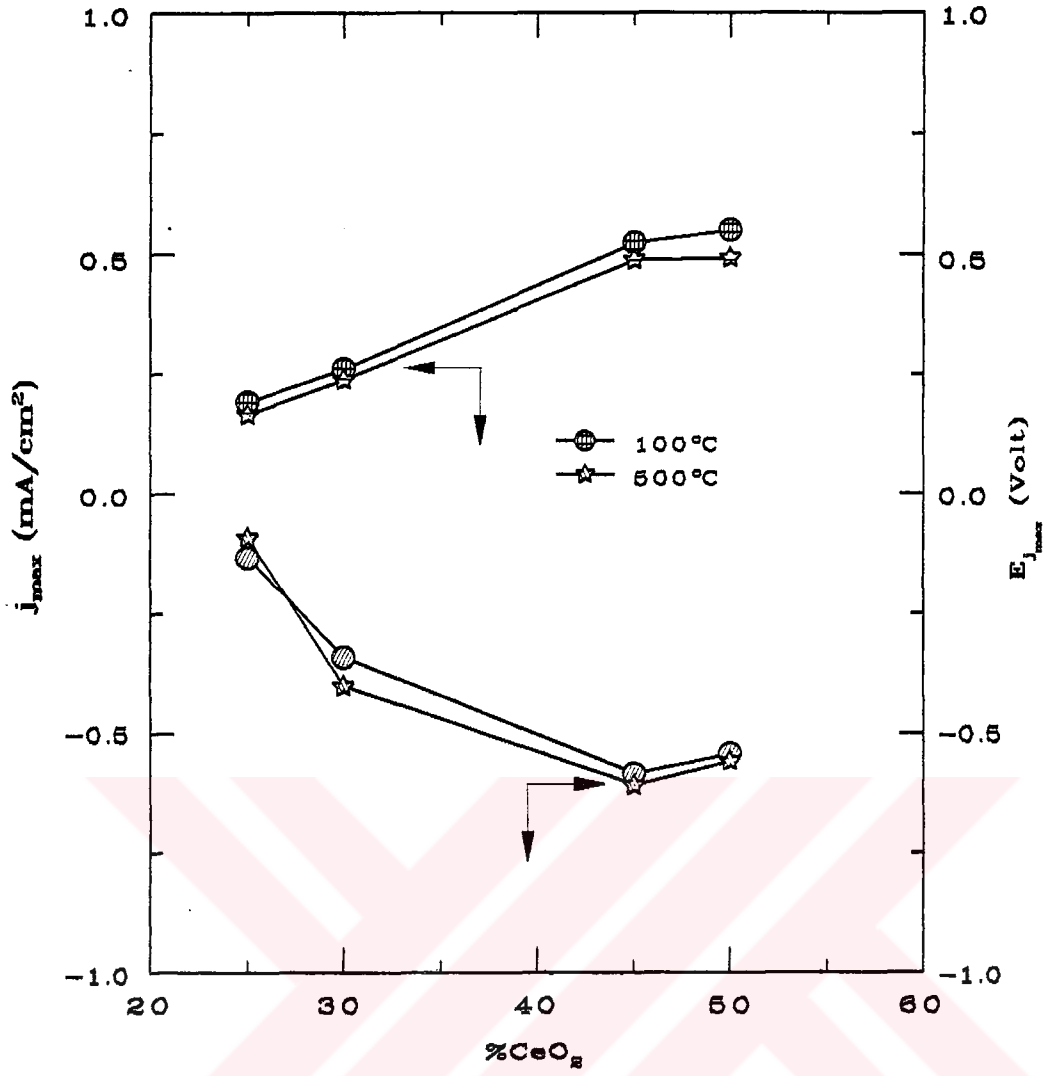
Şekil 6.120. Değişik Ce/Ti mol oranında oluşturulan filmlerin çevrimli voltammetrisi. Ce/Ti mol yüzdesi: (a) 50/50, (b) 45/55, (c) 35/65, (d) 25/75.



Şekil 6.121. Isıl işlem sıcaklığına bağlı CeO₂ mol oranı ile maksimum anodik akım yoğunluğu ve potansiyeldeki değişimi.

Isıl işlem sıcaklığına bağlı Ce mol oranı ile maksimum akım yoğunluğu ve potansiyel değişimi Şekil 6.121'de gösterilmektedir. Büyük Ce mol oranından başlayarak 100 °C sıcaklıktaki örnekler için potansiyel ve maksimum akım yoğunluğu değerleri sırasıyla (-54.2, 555), (-58.3, 525), (-13.3, 261), (-34.2, 192) (mV, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), ve 500 °C sıcaklıktaki örnekler için ise sırasıyla (-55.8, 493), (-60.8, 487), (-9.2, 239) , (-40, 165) (mV, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) dir.

İyon ekleme (insertion) ve iyon çekme (disinsertion) sırasındaki anodik ve katodik yüzey yük yoğunlukları Şekil 6.120'deki grafiklerden hesaplanmıştır. 100 ve 500 °C'da ısıtıl işlem uygulanan değişik Ce/Ti mol oranlarındaki örneklerin anodik ve katodik yük yoğunluğu değişimi Şekil 6.122'de verilmektedir. Şekilden görüldüğü



Şekil 6.122. Isıl işlem sıcaklığına bağlı CeO₂ mol oranı ile (üst) anodik yüzey yük yoğunluğu, (alt) katodik yüzey yük yoğunluğu değişimi.

gibi her iki sıcaklıkta da anodik ve katodik yük yoğunluğunun her örnek için yaklaşık birbirine eşit olup aralarındaki fark hata sınırları içindedir. Böylece iyon ekleme ve iyon çekmenin tersinir olduğu görülmektedir. Anodik ve katodik yük yoğunlukları CeO₂ mol oranlarının artmasıyla artmaktadır. %25, %30, %45, %50 CeO₂ mol oranları için 100 °C'deki anodik yük yoğunlukları sırasıyla 4.503, 8.630, 10.128, 11.205 mC/cm², katodik yük yoğunluğu için ise 4.497, 8.625, 10.125, 11.198 mC/cm² ve 500 °C'deki anodik yük yoğunlukları 2.103, 8.557, 9.586, 10.053 mC/cm², katodik yük yoğunlukları ise 2.108, 8.551, 9.582, 10.047 mC/cm² olarak belirlendi.

6.10 CeO₂-ZrO₂ İnce Filmleri

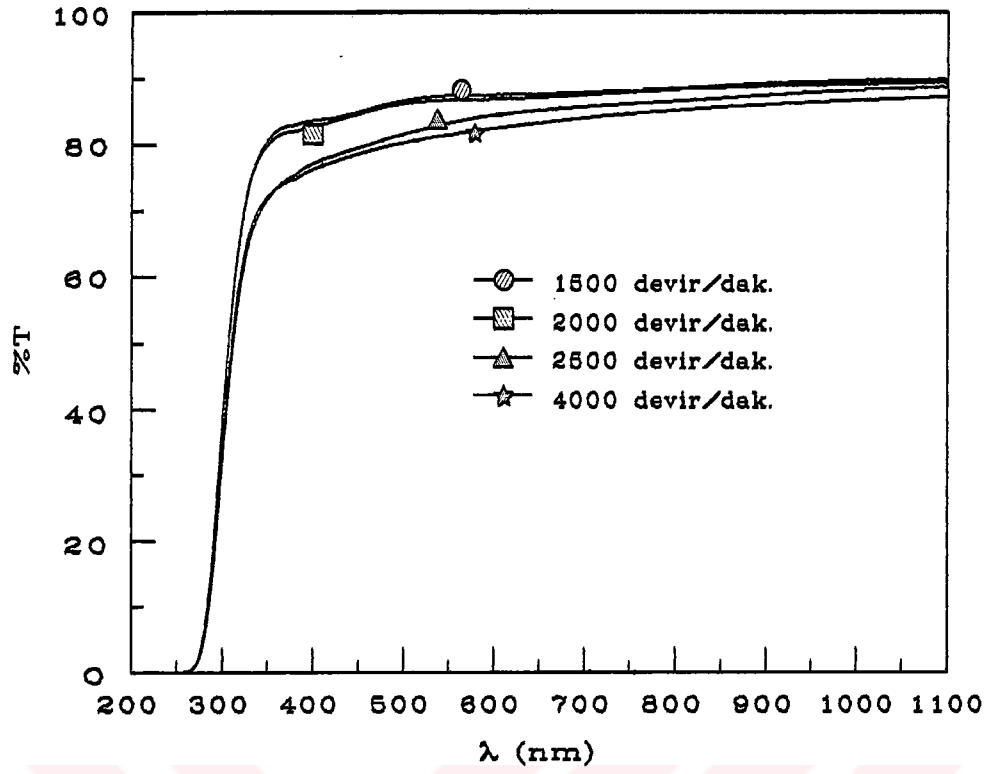
6.10.1 Optik Geçirgenlik Ölçümleri

Ce/Zr mol yüzdesi 50/50 ve pH'i 1.5 olan sol'den döndürme kaplama metodunda 1500 ile 4000 devir/dak. 6 farklı döndürme hızında 4 katman, 2500 devir/dak. döndürme hızında 1, 3, 5, 7 katman, daldırma kaplama metodunda ise 26, 53, 79, 107 mm/dak. daldırma hızlarında 8 katman, 107 mm/dak daldırma hızında 1, 3, 5, 7 katman olarak hazırlanan ve 100 ile 500 °C sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanan CeO₂-ZrO₂ ince filmlerin geçirgenlik ölçümleri alındı, ancak bu ölçümlerde geçirgenliklerin ekstermum vermemesi bizim çalışmamızda kullanılan Swanepoel metodu ile optik özelliklerin hesaplanması mümkün olmadığı için sadece bu örneklerin optik ölçümlerden elde edilen geçirgenlik-dalga boyu eğrileri karşılaştırmalı olarak verilecektir.

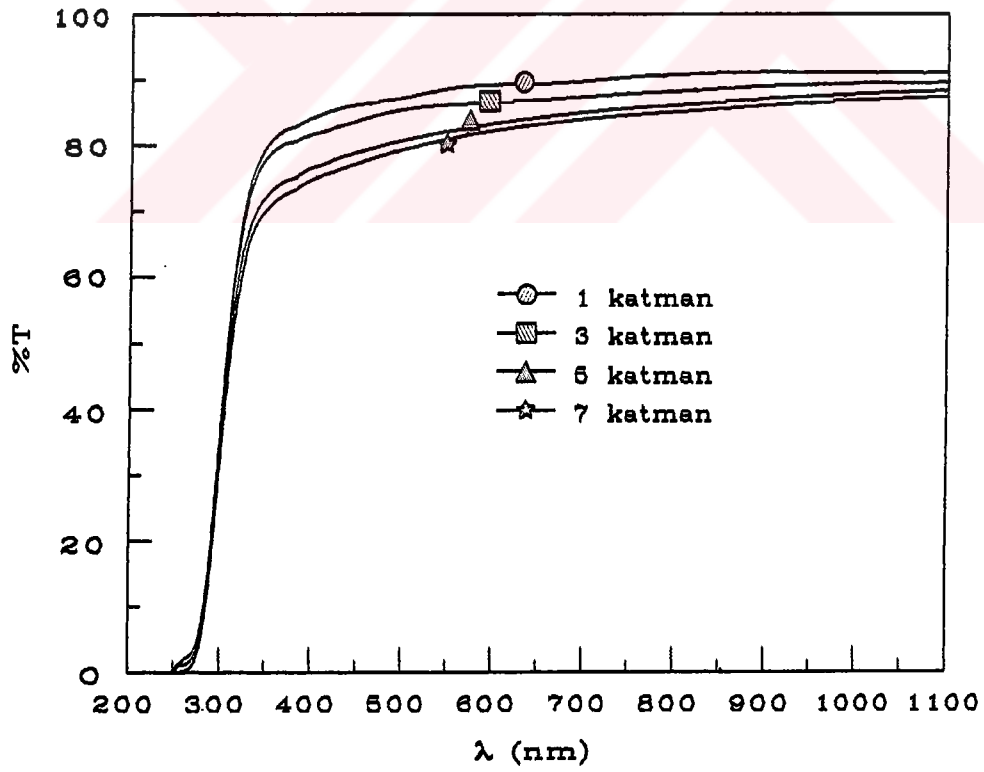
Şekil 6.123'de döndürme kaplama metodunda 1500, 2000, 2500, 4000 devir/dak. döndürme hızlarda 4 katman olarak hazırlanan CeO₂-ZrO₂ ince filmlerin %T-λ eğrisi gösterilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi döndürme hızının artmasıyla geçirgenlik azalmaktadır. Küçük döndürme hızından başlayarak 550 nm dalga boyundaki geçirgenlik sırasıyla %87.40, %86.73, %83.31, %81.52 değerlerini almaktadır.

Şekil 6.124'de aynı metoddan 2500 devir/dak. döndürme hızında 1, 3, 5, 7 katman olarak hazırlanan CeO₂-ZrO₂ ince filmlerin dalga boyuna karşı geçirgenlik eğrileri verilmektedir. Katman sayısının artmasıyla geçirgenliğin azaldığı şekilden görülebilir. Küçük katman sayısından başlayarak 550 nm dalga boyundaki geçirgenlik sırasıyla %88.71, %86.28, %82.22, %81.00 dir.

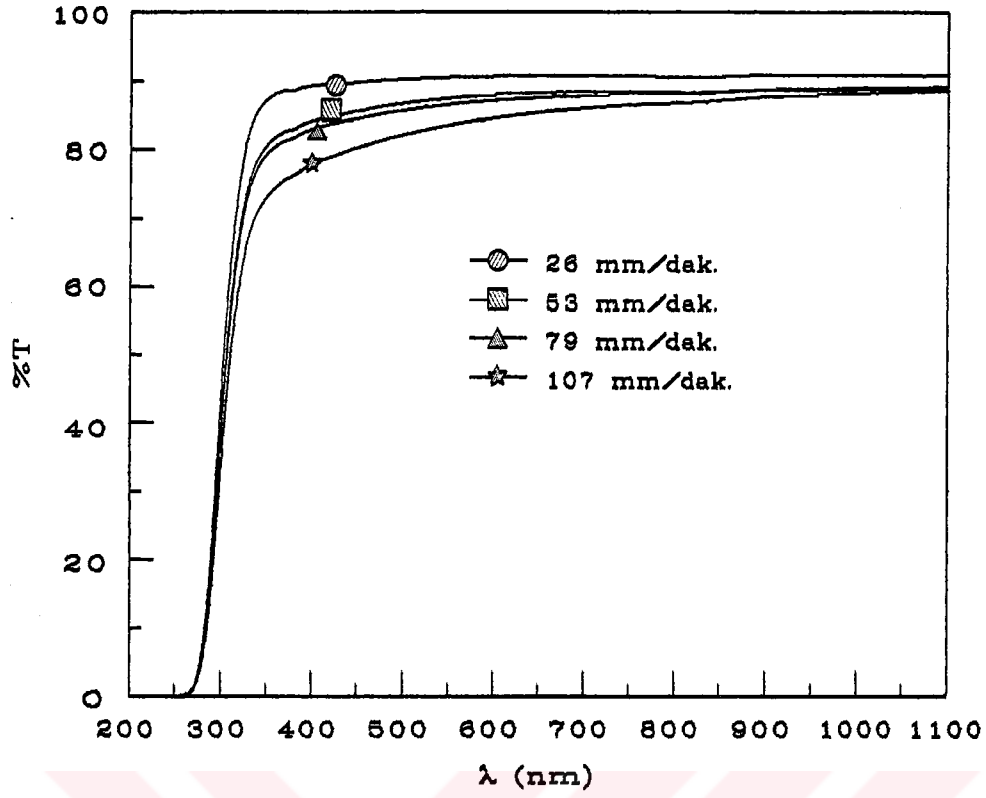
Daldırma kaplama metodunda 26, 53, 79, 107 mm/dak. daldırma hızlarında 8 katman olarak hazırlanan CeO₂-ZrO₂ ince filmlerin dalga boyuna karşı geçirgenlik eğrisi Şekil 6.125'de gösterilmektedir. Daldırma hızının artmasıyla geçirgenliğin azaldığı şekilden görülmektedir. Küçük daldırma hızından başlayarak 550 nm dalga boyundaki geçirgenlik sırasıyla %90.48, %87.49, %86.56, %83.51 dir.



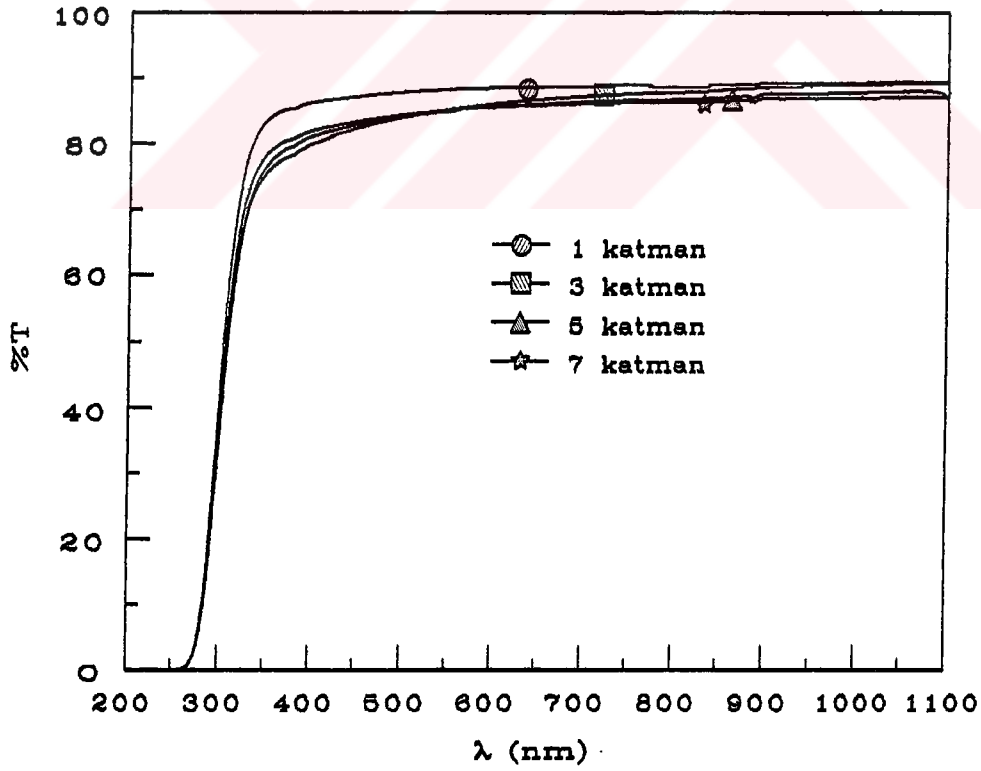
Şekil 6.123. Döndürme kaplama metodunda 1500-4000 devir/dak. hızlarda hazırlanan $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ filmlerin geçirgenlik grafiği.



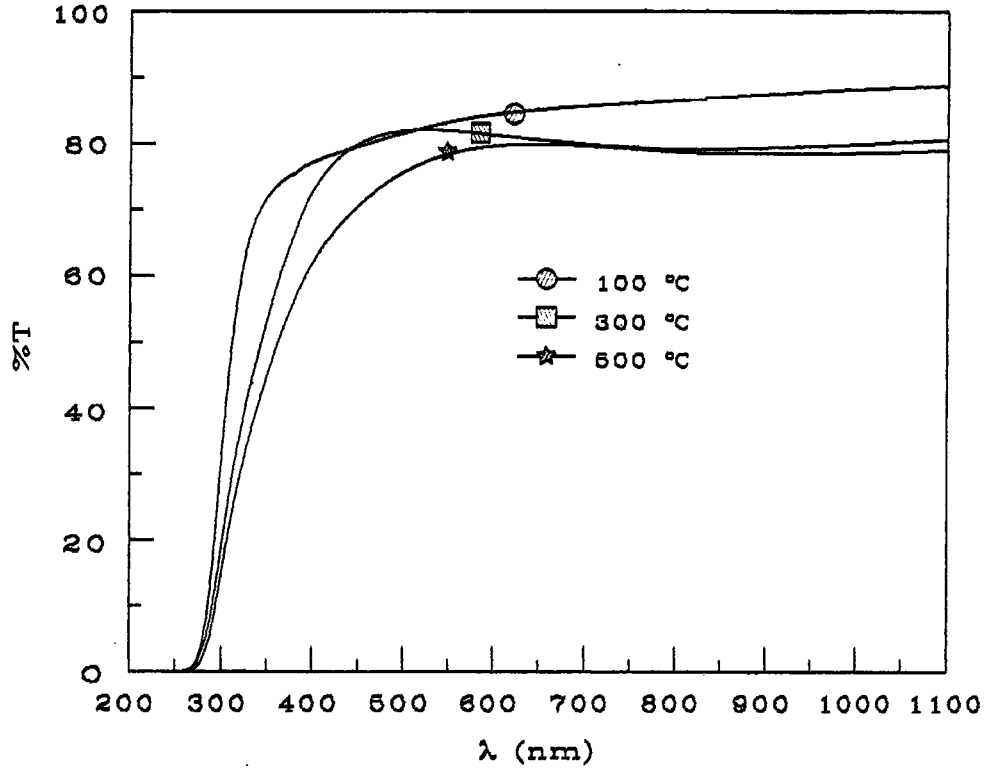
Şekil 6.124. Döndürme kaplama metodunda 2500 devir/dak. hızda 1-7 kat. olarak hazırlanan $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ filmlerin dalga boyuna karşı geçirgenliği.



Şekil 6.125. Daldırma kaplama metodunda 26-107 mm/dak. daldırma hızlarında hazırlanan $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ filmlerin dalga boyuna karşı geçirgenliği.



Şekil 6.126. Daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. hızda 1-7 katman olarak hazırlanan $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ filmlerin geçirgenlik grafiği.



Şekil 6.127. Döndürme kaplama metodunda 2500 devir/dak. döndürme hızında hazırlanan ve değişik sıcaklıklarda ısıtım işlem uygulanan $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ filmlerin UV-Görünür bölgesindeki geçirgenlik grafiği.

Şekil 6.126'da aynı metotta 107 mm/dak. 1, 3, 5, 7 katman olarak hazırlanan $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ince filmlerin %T-λ eğrileri görülmektedir. Katman sayısının artmasıyla geçirgenlik azalmaktadır. Küçük katman sayısından başlayarak 550 nm dalga boyundaki geçirgenlik sırasıyla %88.22, %85.22, %84.96, %84.92 değerleri almaktadır.

Döndürme kaplama metodunda 2500 devir/dak. hızda 4 katman olarak hazırlanan ve 100 ile 500 °C sıcaklıklarda ısıtım işlem uygulanan $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ince filmlerin %T-λ eğrileri Şekil 6.127'de verilmektedir. Isıtım işlem sıcaklığının artmasıyla geçirgenliğin azaldığı şekilden görülebilir. Küçük ısıtım işlem sıcaklığından başlayarak 550 nm dalga boyundaki geçirgenlik sırasıyla %83.31, %81.99, %78.44 değerleri almaktadır.

6.10.2 Yapısal Özellikleri

6.10.2.1 Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) Analizi

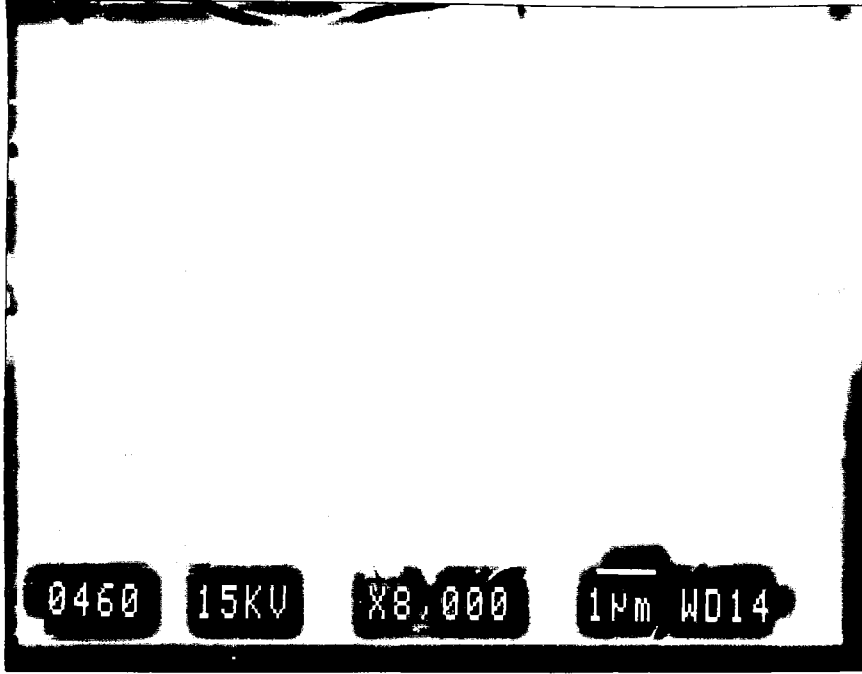
Döndürme kaplama metodunda 2500 devir/dak. döndürme hızında 4 katman olarak hazırlanan ve 100 ile 500 °C sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanan $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ince filmlerinin Taramalı Elektron mikroskopi ile alınan SEM fotoğrafları Şekil 6.128'de verilmektedir. 100° C sıcaklıkta hazırlanan filmlerin yüzeyinde büyük çatlaklar oluştuğu ancak 500 °C'deki filmin yüzeyinde bu çatlakların büyük oranda azaldığı görülmektedir. Bu da bu koşullarda hazırlanan $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ince filmlerinin geçirgenlik eğrilerinde interferens franjlarının ortaya çıkmamasının nedenini açıklamaktadır, yani çatlakların meydana gelmesi sonucu oluşan filmin yüzeyindeki düzensizlikler nedeniyle interferens franjları yok olmaktadır. Ayrıca 500 °C sıcaklıkta küçük CeO_2 kristallerin oluştuğu şekilden görülebilir.

Filmin yapısal özellikleri incelerken SEM analizi ile birlikte filmin kantitatif x-ray analizi de yapılmıştır. Şekil 6.129'da cam taşıyıcı ve cam taşıyıcı üzerine kaplanmış $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ince filmin kantitatif x-ray analizi görülmektedir. Daha önce belirtildiği gibi iki grafik karşılaştırdığında katkı maddelerin camdan meydana geldiği söylenebilir.

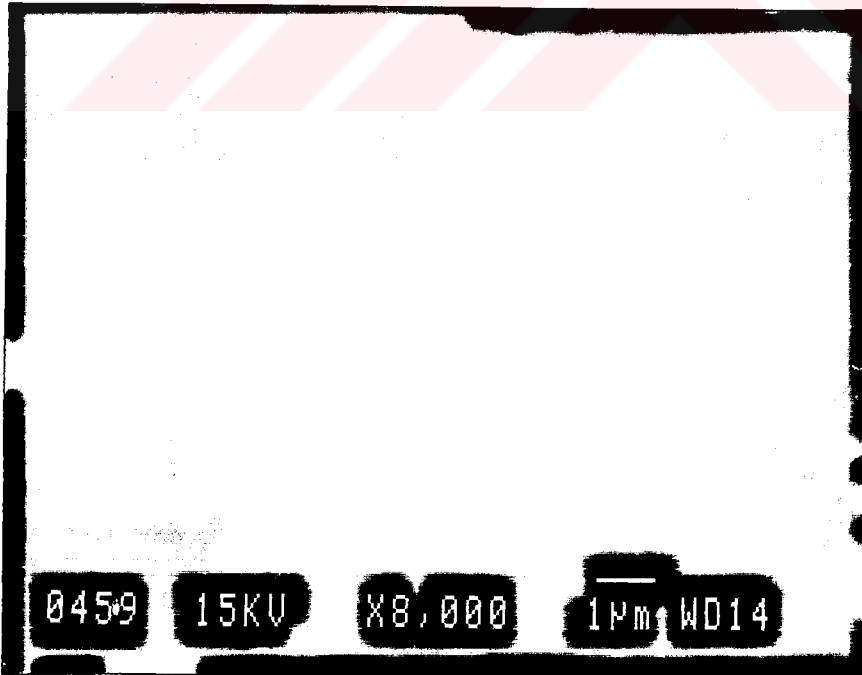
6.10.3 Elektrokromik Özellikleri

Şekil 6.130'da Ce/Zr mol yüzdesi 50/50 ve pH'i 1.5 olan sol'den daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. daldırma hızında 3 katman olarak ITO kaplı taşıyıcılar üzerine kaplanan ve 100 ile 500 °C sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanan $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ince filmlerin voltammogramları gösterilmektedir.

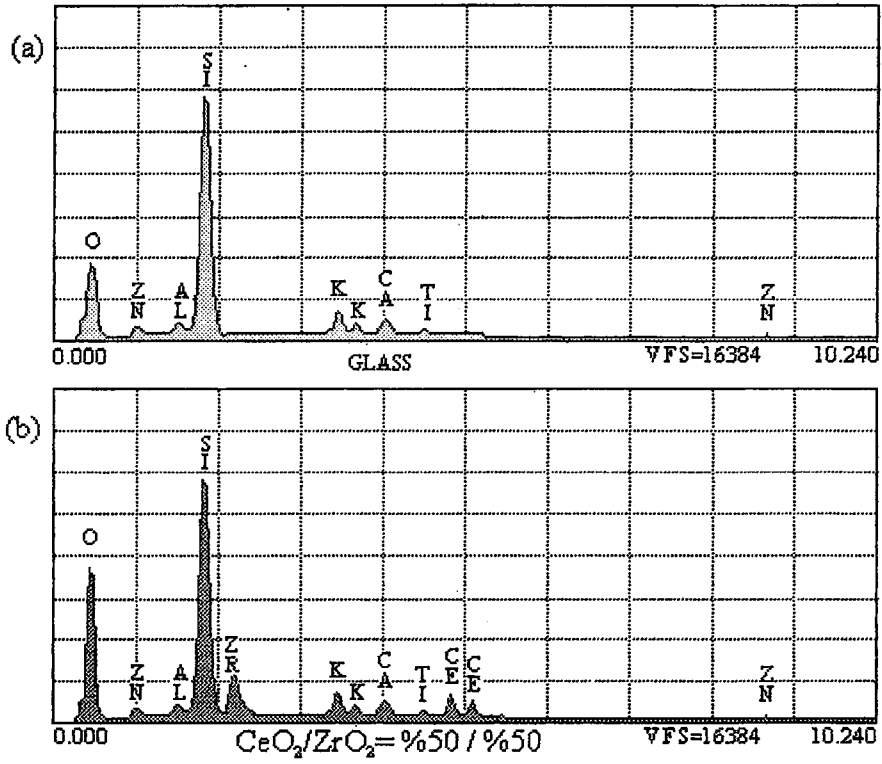
Her iki örnekte de anodik pikler açık bir şekilde görülürken 500 °C'deki örnek için bu pik daha küçük bir akımda meydana gelmektedir. Buna göre 100 ve 500 °C sıcaklıklarda hazırlanan örneklerin potansiyeli ve anodik piki sırasıyla (-45.2, 196), (-37.9, 96) (mV, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) dir, anodik ve katodik yüzey yük yoğunlukları sırasıyla 3.329, 1.984 ve 2.944, 1.942 mC/cm^2 dir.



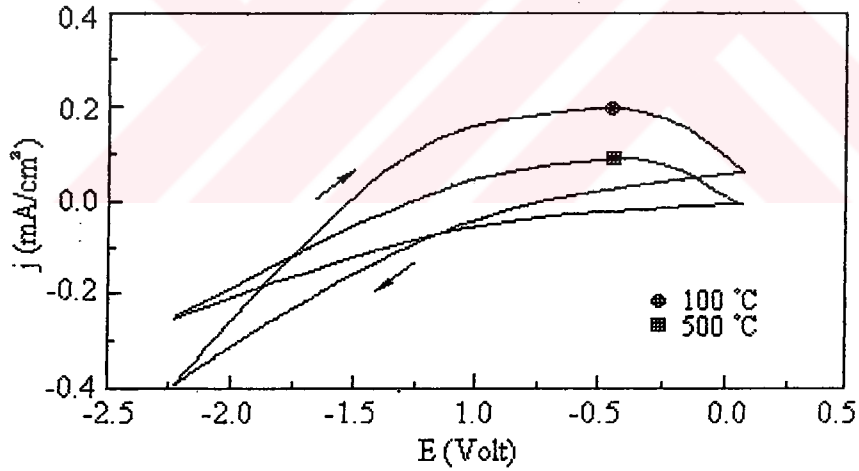
Şekil 6.128,a. 2500 devir/dak. döndürme hızında hazırlanan ve 100 °C ısıtıl işlem uygulanan CeO₂-ZrO₂ filmin Taramalı Elektron Mikrografi (SEM).



Şekil 6.128,b. 2500 devir/dak. döndürme hızında hazırlanan ve 500 °C ısıtıl işlem uygulanan CeO₂-ZrO₂ filmin Taramalı Elektron Mikrografi (SEM).



Şekil 6. 129. (a) Sadece cam taşıyıcı ile (b) cam taşıyıcı üzerine döndürme kaplama metodunda oluşturulan örneklerin kantitatif x-ray analizi.



Şekil 6.130. Daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. daldırma hızında 3 katman olarak hazırlanan ve 100 ile 500 °C sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanan CeO₂-TiO₂ ince filmlerin çevrimli voltammetresi.

7. TARTIŞMA

Çalışmada sol-gel yöntemi kullanılarak döndürme ve daldırma kaplama metodları ile $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmleri oluşturuldu. Filmlerin elektronik yapısının özellikleri x-ışını fotoelectron spektroskopisi (XPS) (Şekil 6.2, 6.3), kimyasal kompozisyon özellikleri Fourier Transform Infrared (FTIR) analizi (Şekil 6.4), optik özellikleri UV-Görünür bölgesindeki geçirgenlik-dalga boyu spektrumu ile yapıldı. Yapısal özellikler için SEM analizi, elektrokromik özellikler için çevrimli voltammetre ölçümleri yapıldı.

Ce/Ti mol yüzdesi 50/50 olan sol'den 2500, 3000, 4000 devir/dak. döndürme hızında 3 katman olarak $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ filmleri oluşturuldu. Bu filmlerin belli periyodlar içinde Uv-Görünür spektrumu alındı. Ölçümlerin ilk haftalarında geçirgenlikte büyük değişiklik görülürken son haftalarında sabit bir konuma geldiği gözlemlendi (Şekil 6.5, 6.6). Bu değişikliklerinin film gözeneklerinde oluşan su ve bazı organiklerin uçması ve gözeneklerin çökmesi sonucu meydana geldiği düşünülmektedir.

pH'i 1.5, 1.75, 2, 2.5 ve Ce/Ti mol yüzdesi 50/50 olan sol'lerden 2500 devir/dak. 3 katman olarak $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmler hazırlandı. Bu filmlerin geçirgenlik ölçümleri alındı. pH'in değişmesiyle filmlerin farklı yapıda oluşması sonucunda optik geçirgenliğin kaydığı gözlemlendi (Şekil 6.16).

Ce/Ti mol yüzdesi 50/50 olan sol'den döndürme kaplama metodunda 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000 devir / dak. döndürme hızlarında 4 katman ve 2500 devir/dak. dönürme hızında 1, 3, 4, 5, 7 katman olarak $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmleri oluşturuldu. Bu filmlerin Uv-Görünür spektrumları alındı (Şekil 6.26, 6.27). Döndürme hızının artmasıyla geçirgenliğin azaldığı görüldü. Döndürme hızının artmasıyla film kalınlığının azalmasına rağmen geçirgenliğin azalmasının nedeni filmlerdeki gözeneklerin azalmasıdır, bu hem SEM fotoğraflarından görüldü hem de literatürlerde verilmiştir [65]. Katman sayısının artmasıyla geçirgenliğin azaldığı ve

ekstremumların sayısının arttığı görüldü. Bu azalma filmlerde kalınlığın artmasından kaynaklanmaktadır.

Aynı sol'den daldırma kaplama metodunda 26, 53, 79, 107 mm/dak. daldırma hızlarında 8 katman olarak filmler hazırlandı. Bu filmlerin %T- λ eğrileri Uv-Görünür spektrofotometresinden alındı (Şekil 6.28). Bu metodda da daldırma hızının artmasıyla film kalınlığının artmasına rağmen geçirgenliğin arttığı görüldü. Bu durum gözeneklerin azalmasından kaynaklanmaktadır.

Daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. daldırma hızında 1, 3, 5, 7, 8 katman olarak kaplanan filmlerin %T- λ spektrumu çıkarıldı (Şekil 6.29). Döndürme kaplama metodunda olduğu gibi bu metodda da katman sayısının artması ile ekstremum sayısının arttığı ve geçirgenliğin de azaldığı görüldü. Bu azalma film kalınlığının artmasından kaynaklanmaktadır.

Döndürme hızını değiştirerek hazırlanan filmler gözlemlendiğinde en düzgün kaplama hızının 2500 devir / dak. olduğu görüldü. Bundan sonra hazırlanan filmler bu hızda 1, 3, ve 5 kat olarak kaplandı ve %T- λ eğrileri çizildi (Şekil 5.4). Bu halde de daldırma yönteminde olduğu gibi katman sayısının artması ile film kalınlığı artmış ve geçirgenlik azalmıştır.

50/50, 45/55, 40/60, 35/65, 30/70, 25/75 Ce/Ti mol oranlarında hazırlanan sol'lerden döndürme ve daldırma kaplama metodlarında filmlerin geçirgenlik ölçümleri alındı, bu filmlere 100 ile 500 °C arasında 3 farklı sıcaklıkta ısıtılma işlemi uygulandı. Çalışmada optik özellikleri hesaplamak için döndürme kaplama metodunda 50/50, 30/70, 25/75 mol oranları daldırma kaplama metodunda ise 45/55, 35/65, 25/75 mol oranları kullanıldı (Şekil 6.75, 6.76, 6.97, 6.98). Geçirgenliğin mol oranları ve ısıtılma sıcaklığı ile değişmesi filmlerin farklı yapılarda oluştuğunu göstermektedir.

Ce/Zr mol oranı 50/50 olan sol'den aynı koşullarda CeO₂-ZrO₂ filmlerin Uv-Görünür geçirgenlik spektrumu alındı. Bu filmler için de döndürme hızının artması daldırma hızının azalması ve her iki metodda da katman sayısının artmasıyla geçirgenliklerin azaldığı gözlemlendi (Şekil 6.126-6.130). Çalışmamızda kullandığımız

metod için gerekli olan geçirgenlik spektrumundaki interferens franjlarının gözükmemesi $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ filmlerin optik özellikleri hesaplanmasını olanağı vermemektedir. İnterferens franjların vermemesi $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ince filmlerinin yüzeyindeki çatlaklardan bu filmlerin düzgün oluşturulmamasından kaynaklanmaktadır. Bu durum SEM fotoğraflarından görülmektedir.

Ce/Ti mol yüzdesi 50/50 olan sol'den 2500, 3000, 4000 devir/dak. hızlarında 3 katman olarak hazırlanan filmlerin $\%T\text{-}\lambda$ eğrileri yardımıyla optik özellikleri çıkarıldı . Optik sabitlerinin yaşlanma zamanının ilk haftalarında büyük değişiklik gösterirken son haftalara doğru sabit bir konuma ulaşması görülmektedir (Şekil 6.7-6.9, 6.12-6.14). Bu optik katsayılarının yaşlanma zamanı ile değişmesi ve belli bir süre sonra sabit konuma gelmesi daha önce söz edilen gözeneklerdeki katkı maddelerinin uçması ve kondansasyonun devam etmesi sonucu ilk haftalarda büyük değişiklik göstermekte ancak belli bir süre sonra bu kondansasyon azaldığından, optik özelliklerin sabit bir konuma ulaşmaktadır. Enerji band aralıkları bu yaşlanma süresince değişmemektedir. Bu sürede film kalınlığı ise küçük bir düşüş göstermektedir (Şekil 6.15).

pH'i 1.5, 1.75, 2, 2.5 ve Ce/Ti mol oranının 50/50 olan sol'lerden 2500 devir/dak. döndürme hızında 3 katman olarak oluşturulan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmlerin $\%T\text{-}\lambda$ eğrileri yardımıyla çıkarılan optik ve yapısal özellikleri (Şekil 6.17-6.25) toplu halde Tablo 7.1,a ve 7.1,b'de verilmiştir. Tablo 7.1'den pH'in artmasıyla film kalınlığının (d) azaldığı ve bunun bir sonucu olarak kırma indisi (n), absorpsiyon (α) ve söndürme (k) katsayısı ve paketleme yoğunluğunun (p) da azaldığı

Tablo 7.1,a. $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ filmlerinin pH'a bağlı olarak optik özellikleri ve paketleme yoğunluğu değişimi ($\lambda = 550 \text{ nm}$).

pH	n	σ_n	α (cm^{-1})	σ_α (cm^{-1})	k ($\times 10^{-4}$)	σ_k ($\times 10^{-4}$)	p	σ_p
1.50	1.911	0.033	668.6	2.6	27.680	1.580	0.633	0.003
1.75	1.876	0.025	593.0	6.0	24.417	1.486	0.604	0.002
2.00	1.846	0.019	553.9	4.9	23.056	1.442	0.577	0.002
2.50	1.824	0.024	448.1	2.9	19.925	1.248	0.557	0.002

Tablo 7.1.b. CeO₂-TiO₂ filmlerinin pH'e bağılı olarak optik özellikleri ve kalınlığının değişimi.

pH	d (nm)	σ_d (nm)	E_g^{ind} (eV)	$\sigma_{E_g^{ind}}$ (eV)	E_g^d (eV)	$\sigma_{E_g^d}$ (eV)	E_d (eV)	E_o (eV)
1.50	261.0	3.0	2.916	0.051	3.305	0.071	10.118	4.726
1.75	254.5	2.6	2.987	0.044	3.392	0.067	9.652	4.821
2.00	235.3	2.8	3.192	0.099	3.580	0.108	9.376	4.929
2.50	228.0	3.0	3.293	0.056	3.688	0.082	9.115	4.976

görülmektedir. pH'in artması (pH < 3 ise) kondansasyon oranının artmasına sebep olmaktadır ve bu da gözeneklerin sayısının artması demektir. Diğer taraftan pH'in azalması asidin artması demektir. Asetik asidin artması egzotermik reaksiyonu sonucunda Ti atomların koordinasyon sayısının artmasını ve sonuçta Ti atomların arasın OR grupların girmesiyle arasındaki uzaklıkların artmasına neden olmaktadır (Ti atomları arasındaki uzaklık 2.89 Å iken bu durumda 3.09 Å olur)[66], bu da film kalınlığını artması şeklinde görülmektedir. Diğer taraftan koordinasyon sayısının artması dispersiyon enerjinin (E_d) artmasını neden olur [61, 62].

Ayrıca bu uzaklığın artması bağ enerjisinin azalması enerji band aralığının azalmasına neden olmaktadır. Osilatör enerji (E_o) de ortalama bir enerji band aralığı gibi davrandığından benzer bir değişme göstermektedir. Bütün bu yorumlar Tablo 7.1'deki sonuçları doğrulamaktadır.

Tablo 7.2.a. CeO₂-TiO₂ filmlerinin döndürme hızına bağılı olarak optik özellikleri ve paketleme yoğunluğu değişimi ($\lambda = 550$ nm).

ω (d./d.)	n	σ_n	α (cm ⁻¹)	σ_α (cm ⁻¹)	k (x10 ⁻⁴)	σ_k (x10 ⁻⁴)	p	σ_p
1500	1.804	0.024	599.8	6.0	25.386	0.898	0.539	0.023
2000	1.843	0.031	647.2	2.9	26.927	1.688	0.575	0.028
2500	1.857	0.047	713.5	7.9	29.805	1.838	0.587	0.039
3000	2.037	0.029	839.2	4.0	34.899	2.016	0.733	0.022
3500	2.099	0.036	992.6	6.6	41.438	2.508	0.779	0.024
4000	2.164	0.021	1174.6	6.5	48.917	2.799	0.823	0.014

Tablo 7.2,b. CeO₂-TiO₂ filmlerinin döndürme hızına bağlı olarak optik özellikleri ve kalınlık değişimi.

ω (d./d.)	d (nm)	σ_d (nm)	E_g^{ind} (eV)	$\sigma_{E_g^{ind}}$ (eV)	E_g^d (eV)	$\sigma_{E_g^d}$ (eV)	E_d (eV)	E_o (eV)
1500	440.4	1.8	3.288	0.096	3.603	0.076	8.799	4.933
2000	363.3	2.1	3.195	0.075	3.577	0.086	9.352	4.932
2500	313.1	2.0	3.145	0.134	3.554	0.122	9.544	4.933
3000	277.3	1.8	3.208	0.058	3.569	0.087	12.287	4.933
3500	250.3	1.7	3.276	0.117	3.608	0.124	13.294	4.933
4000	229.3	1.8	3.239	0.098	3.625	0.132	14.366	4.933

Döndürme kaplama metodunda 1500-4000 devir/dak. döndürme hızında 4 katman olarak hazırlanan CeO₂-TiO₂ ince filmlerinin geçirgenlik eğrilerinden çıkarılan optik ve yapısal özellikleri (Şekil 6.30, 6.35, 6.36, 6.45, 6.46, 6.53, 6.54, 6.61, 6.65, 6.69) toplu halde Tablo 7.2,a ve 7.2,b'de verilmiştir. Döndürme hızının artmasıyla kalınlığın azaldığı buna karşı kırma indisi, absorpsiyon ve söndürme katsayılarının arttığı görülmektedir. Film kalınlığı azaldığı halde bu özelliklerin artması filmdeki gözenek sayısının azalmasından kaynaklanmaktadır. Bu sonuçların doğruluğu paketleme yoğunluğunun artmasıyla da gösterilmiş olup literatürdeki sonuçları ile uyum içinde dir [58].

Tablo 7.3,a ve 7.3,b'de aynı metodda 2500 devir/dak. döndürme hızında 3, 4, 5, 7 katman olarak hazırlanan filmlerin optik ve yapısal özelliklerini (Şekil 6.31, 6.37, 6.38, 6.47, 6.48, 6.55, 6.56, 6.62, 6.66, 6.70) verilmektedir. Katman sayısının artmasıyla film kalınlığının arttığı ve bunun bir sonucu olarak kırma

Tablo 7.3,a. CeO₂-TiO₂ filmlerinin katman sayısına bağlı olarak optik özellikleri ve paketleme yoğunluğu değişimi ($\lambda = 550$ nm).

m	n	σ_n	α (cm ⁻¹)	σ_α (cm ⁻¹)	k (x10 ⁻⁴)	σ_k (x10 ⁻⁴)	p	σ_p
3	1.846	0.019	553.9	4.9	23.056	1.442	0.577	0.017
4	1.857	0.047	713.5	7.9	29.805	1.838	0.587	0.039
5	1.874	0.026	866.8	5.8	36.086	2.130	0.601	0.023
7	1.997	0.032	1347.8	9.0	56.177	3.431	0.703	0.025

Tablo 7.3,b. Döndürme kaplama metoduyla hazırlanan CeO₂-TiO₂ ince filmlerinin katman sayısına bağlı olarak optik özellikleri ile kalınlık değişimi.

m	d (nm)	σ_d (nm)	E_g^{ind} (eV)	$\sigma_{E_g^{ind}}$ (eV)	E_g^d (eV)	$\sigma_{E_g^d}$ (eV)	E_d (eV)	E_o (eV)
3	235.4	1.8	3.096	0.129	3.518	0.125	9.376	4.929
4	313.1	2.0	3.145	0.134	3.554	0.122	9.544	4.933
5	391.2	1.9	3.128	0.072	3.551	0.085	9.795	4.932
7	548.7	2.0	3.156	0.116	3.613	0.137	11.653	4.932

indisi, absorpsiyon ve söndürme katsayısının artması son derece doğal bir sonuçtur. Film kalınlığının artmasıyla yapıdaki birimleri artmaktadır. Bu birimlerin artması da filmin ışığı daha fazla kırmasını absorplamasını ve söndürmesini sebep olur.

Tablo 7.4,a ve 7.4,b daldırma kaplama metodunda 26, 53, 79, 107 mm/dak. daldırma hızlarında 8 katman olarak hazırlanan filmlerin optik ve yapısal özelliklerini (Şekil 6.32, 6.39, 6.40, 6.49, 6.50, 6.59, 6.60, 6.63, 6.67, 6.71)

Tablo 7.4,a. CeO₂-TiO₂ filmlerinin daldırma hızına bağlı olarak optik özellikleri ve paketleme yoğunluğu değişimi ($\lambda = 550$ nm).

U (mm/d)	n	σ_n	α (cm ⁻¹)	σ_α (cm ⁻¹)	k (x10 ⁻⁴)	σ_k (x10 ⁻⁴)	p	σ_p
26	1.802	0.044	452.3	5.5	18.928	1.197	0.537	0.004
53	1.791	0.024	394.9	3.3	16.351	0.959	0.527	0.002
79	1.782	0.035	320.0	1.1	13.277	0.756	0.519	0.003
107	1.776	0.037	269.0	1.1	11.172	0.578	0.513	0.004

Tablo 7.4,b. CeO₂-TiO₂ filmlerinin daldırma hızına bağlı olarak optik özellikleri ve kalınlık değişimi.

U (mm/d)	d (nm)	σ_d (nm)	E_g^{ind} (eV)	$\sigma_{E_g^{ind}}$ (eV)	E_g^d (eV)	$\sigma_{E_g^d}$ (eV)	E_d (eV)	E_o (eV)
26	326.0	2.3	3.194	0.072	3.610	0.128	8.753	4.933
53	525.2	1.4	3.195	0.083	3.630	0.130	8.617	4.932
79	685.0	1.6	3.190	0.094	3.550	0.124	8.487	4.932
107	839.1	1.7	3.189	0.098	3.530	0.132	8.409	4.934

vermektedir. Daldırma hızının azalmasıyla film kalınlığının azaldığı halde kırma indisi, absorpsiyon ve söndürme katsayısının arttığı görülmektedir. Bu artış polimerik çözeltiler için beklenen bir sonuçtur [64]. Kalın filmlerde kuruma ince filmlere göre daha yavaş olduğundan kondansasyon oranının büyük olmasından gözeneklerin artmasına neden olmaktadır. Çünkü yavaş kuruma kondansasyon reaksiyonunun daha uzun bir sürede gerçekleşmesini neden olur. Gözeneklerin artması paketlenme yoğunluğunun azalmasından dolayı kırma indisi, absorpsiyon ve söndürme katsayısının azalmasını neden olurlar.

Aynı metodda 107 mm/dak. daldırma hızında 3, 5, 7, 8 katman olarak hazırlanan filmlerin optik ve yapısal özellikleri (Şekil 6.33, 6.41, 6.42, 6.51, 6.52, 6.61, 6.62, 6.64, 6.68, 6.72) toplu halde Tablo 7.5,a ve 7.5,b'de verilmiştir. Döndürme kaplama metodunda olduğu gibi bu metodda da katman sayısının artmasıyla film kalınlığının artması sonucunda kırma indisi, absorpsiyon ve söndürme katsayısının artması son derece doğal bir sonuçtur.

Tablo 7.5,a. $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ filmlerinin katman sayısına bağlı olarak optik özellikleri ve paketlenme yoğunluğu değişimi ($\lambda = 550 \text{ nm}$).

m	n	σ_n	α (cm^{-1})	σ_α (cm^{-1})	k ($\times 10^{-4}$)	σ_k ($\times 10^{-4}$)	p	σ_p
3	1.670	0.095	105.0	1.3	3.987	0.651	0.408	0.010
5	1.710	0.029	183.3	1.5	7.621	0.419	0.449	0.003
7	1.758	0.041	224.0	1.2	9.295	0.496	0.496	0.004
8	1.776	0.037	269.0	1.1	11.172	0.578	0.513	0.004

Tablo 7.5,b. Daldırma kaplama metodunda hazırlanan filmlerinin katman sayısına bağlı olarak optik özellikleri ve kalınlık değişimi.

m	d (nm)	σ_d (nm)	E_g^{ind} (eV)	$\sigma_{E_g^{\text{ind}}}$ (eV)	E_g^d (eV)	$\sigma_{E_g^d}$ (eV)	E_d (eV)	E_o (eV)
3	311.0	2.0	3.196	0.104	3.622	0.132	6.973	4.931
5	522.0	1.9	3.192	0.095	3.591	0.131	7.512	4.932
7	734.4	1.7	3.191	0.086	3.570	0.126	8.162	4.932
8	839.1	1.7	3.189	0.082	3.553	0.124	8.409	4.934

Her iki döndürme ve daldırma kaplama metodlarında da filmlerin enerji band aralıkları değişmemektedir ve aralardaki fark hata sınırları içindedirler. Osilatör enerjinin enerji band aralığının bir oranı olduğu bu tablolardan açıkça görülebilir, yani döndürme, daldırma hızlarından, her iki metotta da katman sayısından ve metoddan bağımsızdır.

Döndürme hızı ve katman sayısının artması, daldırma hızının azalmasıyla dispersiyon enerjinin artması daha önce yorumları yapıldığı gibi bu etkenlerin değişmesi söndürme katsayısının artmasına neden olduğundan imajiner dielektrik sabitinin artmasına da neden olmaktadır. Dispersiyon enerji de imajiner dielektrik sabitinin bir skalası olduğundan imajiner dielektrik sabitinin artması, dispersiyon enerjinin artmasına neden olmaktadır.

Tablo 7.6,a. Döndürme kaplama metoduyla hazırlanan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmlerin ısı işlem sıcaklığına bağlı olarak optik özellikleri ve paketleme yoğunluğu değişimi ($\lambda = 550 \text{ nm}$).

θ (°C)	n	σ_n	α (cm^{-1})	σ_α (cm^{-1})	k ($\times 10^{-4}$)	σ_k ($\times 10^{-4}$)	p	σ_p
100	2.084	0.028	926.7	1.2	38.434	2.340	0.756	0.009
300	2.142	0.054	953.8	0.7	39.573	2.307	0.796	0.032
500	2.222	0.052	1008.5	1.7	41.922	2.008	0.848	0.010

Tablo 7.6,b. Döndürme kaplama metoduyla hazırlanan $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ filmlerin ısı işlem sıcaklığına bağlı olarak optik özellikleri ve kalınlık değişimi.

θ (°C)	d (nm)	σ_d (nm)	E_g^{ind} (eV)	$\sigma_{E_g^{\text{ind}}}$ (eV)	E_g^d (eV)	$\sigma_{E_g^d}$ (eV)	E_d (eV)	E_o (eV)
100	380.0	3.0	3.470	0.028	3.963	0.018	15.644	5.587
300	350.2	2.2	3.368	0.032	3.842	0.024	16.236	5.456
500	341.0	3.0	3.176	0.026	3.621	0.022	17.037	5.178

Döndürme kaplama metodunda Ce/Ti mol oranı 30/70 olan sol'den döndürme hızı 2500 devir/dak. 4 katman olarak hazırlanan ve 100, 300, 500 °C sıcaklıklarda ısı işlem uygulanan filmlerin optik ve yapısal özellikleri (Şekil 6.77, 6.79, 6.80, 6.83, 6.84, 6.87, 6.88, 6.91, 6.93) toplu halde Tablo 7.6,a ve 7.6,b'de verilmiştir. Isı işlem sıcaklığının artmasıyla film kalınlığı azaldığı halde kırma indisi, absorpsiyon ve söndürme katsayısının arttığı tablodan görülebilir. Bu artışın nedeni ısı işlem

sıcaklığının artmasıyla filmin çökmesi ile birlikte filmdeki gözeneklerin azalması, dolayısıyla paketleme yoğunluğunun artmasıdır. SEM fotoğrafları bunun bir kanıtıdır. Isıl işlem sıcaklığının artmasıyla enerji band aralıklarının azalması filmlerin amorf yapıdan kristalik yapıya yönelmesinden kaynaklanmaktadır. Aynı eğilme beklendiği gibi osilatör enerji için de görülmektedir. Dispersiyon enerji ise ısıl işlem sıcaklığının artmasıyla artmaktadır, bunun nedeni de daha önce belirtildiği gibi imajiner dielektrik sabitinin artmasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 7.7,a ve 7.7,b'de daldırma kaplama metodunda Ce/Ti mol oranı 35/65 olan sol'den 107 mm/dak. daldırma hızında 6 katman olarak hazırlanan ve 100, 300, 500 °C sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanan filmlerin optik ve yapısal özellikleri (Şekil 6.78, 6.81, 6.82, 6.85, 6.86, 6.89, 6.90, 6.92, 6.94) verilmiştir. Döndürme kaplama metoduna benzer sonuçlar bu metoddan da elde edilmiştir. Aynı yorumlar bu örnekler için de geçerlidir.

Ce/Ti mol oranları 50/50, 30/70, 25/75 olan sol'lerden döndürme kaplama metodunda 2500 devir/dak. 3 katman olarak hazırlanan filmlerin optik ve

Tablo 7.7,a. Daldırma kaplama metoduyla hazırlanan CeO₂-TiO₂ ince filmlerinin ısıl işlem sıcaklığına bağlı olarak optik özellikleri ve paketleme yoğunluğu değişimi ($\lambda = 550$ nm).

θ (°C)	n	σ_n	α (cm ⁻¹)	σ_α (cm ⁻¹)	k (x10 ⁻⁴)	σ_k (x10 ⁻⁴)	p	σ_p
100	1.773	0.038	249.9	1.6	10.935	0.866	0.509	0.004
300	1.930	0.052	300.8	1.3	12.492	0.604	0.647	0.004
500	2.048	0.042	370.6	1.3	15.348	0.714	0.739	0.019

Tablo 7.7,b. Daldırma kaplama metoduyla hazırlanan CeO₂-TiO₂ ince filmlerin ısıl işlem sıcaklığına bağlı olarak optik özellikleri ve kalınlık değişimi.

θ (°C)	d (nm)	σ_d (nm)	E_g^{ind} (eV)	$\sigma_{E_g^{ind}}$ (eV)	E_g^d (eV)	$\sigma_{E_g^d}$ (eV)	E_d (eV)	E_o (eV)
100	729.0	4.0	3.325	0.012	3.784	0.015	9.783	5.487
300	689.0	4.1	3.251	0.021	3.689	0.020	11.514	5.201
500	667.7	3.7	3.098	0.018	3.566	0.023	12.562	4.957

yapısal özellikleri (Şekil 6.99, 6.101, 6.102, 6.105, 6.106, 6.109, 6.110, 6.113, 6.115) toplu halde Tablo 7.8,a ve 7.8,b'de verilmiştir. Ce mol oranının azalmasıyla filmin kırma indisi, absorpsiyon ve söndürme

Tablo 7.8,a. Değişik Ce/Ti mol oranında döndürme kaplama metoduyla hazırlanan CeO₂-TiO₂ ince filmlerinin optik özellikleri ve paketleme yoğunluğu değişimi ($\lambda = 550$ nm).

%CeO ₂ %TiO ₂	n	σ_n	α (cm ⁻¹)	σ_α (cm ⁻¹)	k (x10 ⁻⁴)	σ_k (x10 ⁻⁴)	p	σ_p
50 / 50	1.857	0.047	713.5	7.9	29.805	1.838	0.587	0.039
30 / 70	2.022	0.037	855.6	0.9	35.479	1.974	0.711	0.011
25 / 75	2.084	0.028	926.7	1.2	38.434	2.340	0.756	0.009

Tablo 7.8,b. Değişik Ce/Ti mol oranında döndürme kaplama metoduyla hazırlanan CeO₂-TiO₂ filmlerinin optik özellikleri ve kalınlık değişimi.

%CeO ₂ %TiO ₂	d (nm)	σ_d (nm)	E_g^{ind} (eV)	$\sigma_{E_g^{ind}}$ (eV)	E_g^d (eV)	$\sigma_{E_g^d}$ (eV)	E_d (eV)	E_o (eV)
50/50	313.1	1.0	3.145	0.134	3.554	0.112	9.544	4.933
30/70	361.0	3.1	3.351	0.026	3.830	0.024	13.628	5.361
25/75	380.0	3.0	3.470	0.028	3.963	0.018	15.644	5.587

katsayısının arttığı tablodan görülmektedir. Genelde TiO₂ filmlerin optik katsayıların CeO₂ filmlerin optik sabitlerinden daha büyük çıkmaktadır, dolayısıyla TiO₂ mol oranının artması ve CeO₂ 'nin azalması kompozit filmin optik katsayılarının Ce mol oranıyla ters orantılı olmasını gerektirir. Paketleme yoğunluğunun optik katsayılarıyla aynı doğrultuda değişmesi bunun bir başka göstergesidir. Aynı şekilde bu oranların değişmesiyle enerji band aralıklarının artması nedeni cerium'ün bağ enerjisinin titanyum'den daha az olmasından olduğu düşünülmektedir. Osilatör enerjinin de aynı şekilde değişmesi osilatör enerjinin enerji band aralığının bir ölçüsü olmasındandır. Dispersiyon enerjinin artması daha önce bahsedilen imajiner dielektrik sabitinin artması sonucu olarak ele alınabilir.

Ce/Ti mol oranı 45/55, 35/65, 25/75 olan sol'lerden daldırma kaplama metodunda 107 mm/dak. daldırma hızında 6 katman olarak hazırlanan filmlerin optik ve yapısal özellikleri (Şekil 6.100, 6.103, 6.104, 6.107, 6.108, 6.111, 6.112,

Tablo 7.9,a. Değişik Ce/Ti mol oranında daldırma kaplama metoduyla hazırlanan CeO₂-TiO₂ ince filmlerinin optik özellikleri ve paketleme yoğunluğu değişimi ($\lambda = 550$ nm).

%CeO ₂ %TiO ₂	n	σ_n	α (cm ⁻¹)	σ_α (cm ⁻¹)	k (x10 ⁻⁴)	σ_k (x10 ⁻⁴)	p	σ_p
45 / 55	1.734	0.028	214.7	1.2	8.911	0.495	0.471	0.003
35 / 65	1.773	0.038	249.9	1.6	10.935	0.866	0.509	0.004
25 / 75	1.838	0.028	283.0	2.1	11.727	0.560	0.562	0.003

Tablo 7.9,b. Değişik Ce/Ti mol oranında daldırma kaplama metoduyla hazırlanan CeO₂-TiO₂ filmlerinin optik özellikleri ve kalınlık değişimi.

%CeO ₂ %TiO ₂	d (nm)	σ_d (nm)	E_g^{ind} (eV)	$\sigma_{E_g^{ind}}$ (eV)	E_g^d (eV)	$\sigma_{E_g^d}$ (eV)	E_d (eV)	E_o (eV)
45/55	682.0	4.0	3.302	0.014	3.744	0.016	8.746	5.317
35/65	729.0	4.0	3.325	0.012	3.784	0.015	9.783	5.487
25/75	749.0	4.0	3.467	0.024	3.973	0.021	11.120	5.583

6.114, 6.116) toplu halde Tablo 7.9,a ve 7.9,b'de verilmiştir. Döndürme kaplama metodunda olduğu gibi bu metotta da aynı sonuçların çıktığı tablodan görülebilir. Bu metod için de aynı yorumlar geçerlidir

Taramalı elektron mikroskopi (SEM) analizlerinden filmdeki gözeneklerinin döndürme hızı, katman sayısı ve ısıtma sıcaklığının artmasıyla azaldığı görülmektedir. Bununla beraber SEM fotoğrafları CeO₂-TiO₂ ince filmlerinin küçük cerium dioksit kristalleri içeren titanium dioksidin amorf matrislerinden oluştuğu ve CeO₂ mol oranının artmasıyla bu cerium dioksit kristallerinin büyüdüğünü göstermektedir.

Diğer bir kompozisyon analizi daha önce söz edildiği gibi kantitatif x-ray analizi ile yapılmıştır. Bu analizin sonucunda CeO₂-TiO₂ sol'leri hazırlarken öngörülen CeO₂ ve TiO₂'in konsantrasyonları bütün kompozisyonlar için filmlerde homojen olarak oluştuğu görülmektedir.

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar:

1. Yaşlanma süresinde filmin optik özelliklerinin ilk 4 haftada çok hızlı değiştiğini, daha sonra ise bu değişimin yavaşlayarak ≈ 8 hafta sonra sabit bir değere vardığını

belirlenmiştir. Enerji band aralıkları bu sürede değişmemektedir. Bu sürede film kalınlığı küçük bir düşüş göstermektedir.

2. pH'in artmasıyla film kalınlığı, kırma indisi, absorpsiyon ve söndürme katsayısı ve paketlenme yoğunluğu azalmaktadır.

3. Döndürme hızının artmasıyla kalınlık azalmakta buna karşı kırma indisi, absorpsiyon ve söndürme katsayıları artmaktadır.

4. Daldırma hızının azalmasıyla film kalınlığının azaldığı halde kırma indisi, absorpsiyon ve söndürme katsayısı artmaktadır.

5. Katman sayısının artmasıyla, film kalınlığının arttığı sonuç olarak kırma indisi, absorpsiyon ve söndürme katsayısının artmaktadır. Her iki döndürme ve daldırma kaplama metodlarında da filmlerin enerji band aralıkları değişmemektedir ve aralardaki fark hata sınırları içindedir. Yasak band aralığı döndürme, daldırma hızlarından, her iki metotta da katman sayısından ve metoddan bağımsızdır. Döndürme hızı ve katman sayısının artması, daldırma hızının azalmasıyla dispersiyon enerji artmaktadır.

6. Isıl işlem sıcaklığının artmasıyla film kalınlığı azaldığı halde kırma indisi, absorpsiyon ve söndürme katsayısı artmaktadır. Isıl işlem sıcaklığının artmasıyla enerji band aralıkları azalmaktadır. Aynı eğilim osilatör enerji için de görülmektedir. Dispersiyon enerji ısı işlem sıcaklığının artmasıyla artmaktadır.

7. Ce mol oranının azalmasıyla filmin kırma indisi, absorpsiyon ve döndürme katsayısı artmaktadır. Aynı şekilde bu oranların değişmesiyle enerji band aralıkları artmaktadır. Osilatör enerjinin de aynı şekilde değişmesi osilatör enerjinin enerji band aralığının bir göstergesi olmasındandır. Bu durumda dispersiyon enerji ve bağlı olduğu imajiner dielektrik sabiti artmaktadır.

CeO₂-TiO₂ ince filmi optik uygulamalarda 500-1100 nm dalga boyu aralığında $\approx$ %87.5 geçirgen bir film olarak kullanılabilir. $\approx$ 3 eV'dan daha küçük enerjilerde ise absorplayıcıdır. Bu sınır pH'ın 1.5'dan 2.5'a yükselmesi ile indirekt geçişlerde 2.92 eV'dan 3.3 eV'a direkt geçişlerde ise 3.31 eV'dan 3.69 eV'a değiştirebilmektedir.

Aynı şekilde hazırlanan filmlere ısı işlem uygulamakla enerji band aralığını bir miktar değiştirmek mümkündür. Isıl işlem sıcaklığı 100 °C'den 500 °C'e yükseldiğinde yasak band aralığı değeri 0.3 eV kadar azalmaktadır.

Ce/Ti mol oranı değiştiğinde ise yine yasak band aralığı Ce mol miktarı azaldıkça daha büyük enerjilere doğru kaymaktadır.

Bu çalışmada pH, ısııl işlem sıcaklığı ve Ce/Ti mol oranına bağlı olarak enerji band aralığının değiştiği gösterilmiştir. Ayrıca, yaşlanma süresinde filmin optik özelliklerinin ilk 4 haftada çok hızlı değiştiğini, daha sonra ise bu değişimin yavaşlayarak ≈ 9 hafta sonra sabit bir değere vardığı gösterilmiştir.

$\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmi elektrokromik uygulamalarda iyon depolayıcı katman olarak çok uygun bir malzemedir. Elektrokromik uygulamalar için en uygun kompozisyonun CeO_2 mol yüzdesinin % 45 ile % 50 arasında olduğu belirlenmiştir. CeO_2 mol yüzdesinin %50 olduğu durumu için $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısııl işlem uygulanan rnekde yüzey yük yoğunluğu 11.20 mC/cm^2 , $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki örnek için ise 10.05 mC/cm^2 olarak belirlendi. Elektrokromik ölçümlerden her bir örnek için katodik ve anodik yüzey yük yoğunluklarının eşit çıkması araya eklenme ve aradan ıkılme reaksiyonlarının tersinir olduğunu göstermektedir. CeO_2 mol oranının artmasıyla yüzey yük yoğunluğunun artması seçilen bu potansiyel aralığında ($-2.2 - 0.1\text{ V}$) TiO_2 amorf matris alanlarının iyonlarla çok az sayıda doldurulabilir olduğu ve sadece CeO_2 alanlarının elektroaktif olduğunu göstermektedir. CeO_2 alanları en fazla %45 ile %50 arasında dolmaktadır. Diğer taraftan $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ince filmlerinin $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmlere göre daha geçirgen olmasına rağmen yüzey yük yoğunluğunun daha küçük çıkması elektrokromik uygulamalar için $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ filmlerin tercih edilmemesi gerektiğini göstermiştir. Bu yüzden elektrokromik uygulamalar için $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmleri $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ince filmlere göre daha uygundur.

KAYNAKLAR

- [1] **Hagberg, D.S., Eichorst, D.J., and Payene, D.A., 1990.** SPIE Proc., 1328, 466-473.
- [2] **Ghodsi, F.E., Tepehan, F.Z., and Tepehan, G.G., 1997.** Thin Solid Films, 295,11-15.
- [3] **Tepehan, F.Z., Ghodsi, F.E., Ozer, N., and Tepehan, G.G., 1997,** Solar Energy Mat. & Solar Cel., 46, 311-321.
- [4] **Dislich, H., and Hussmann, E., 1981,** Thin Solid Films, 77, 129.
- [5] **Brinker, C.J., and Harrington, M.S., 1981,** Solar Energy Materials, 5,159-172.
- [6] **Fukushima, J., Kodaria, K., and Matshushita, T., 1984,** J. Mat. Sci., 19, 595-598.
- [7] **Jones, S.M., and Fciberg, S. E., 1996,** J. Mat. Sci. Letters, 15, 1172- 1174.
- [8] **Nabavi, M., Doeuff, S., Sanchez, C., 1989,** and Livage, J., Mat. Sci. & Eng., 3, 203-207.
- [9] **Garnich, F., Yu, P.C., and Lampert, C.M., 1990,** Solar Energy Mat. & Solar Cel., 20, 265-275.
- [10] **Lampert, C.M., 1995,** Proc. of Windows Innovations Conf. Toronto, Canada, Aguset 15-19.
- [11] **Maddalena, A.,. Guglielmi, M, Gottardi, V., and Raccanelli, A., 1986,** J. Non-Cryst. Solids, 82, 356-363.
- [12] **Baudly, P.,. Rodriuez, A.C.M, Aegerter, M.A., and Bulhoes, L.O., 1990,** J. Non-Cryst. Solids, 121, 319-322.
- [13] **Makishima, A., Asami, M., and Wada, K., 1988,** J. Non-Cryst. Solids, 100, 321-324.
- [14] **Makishima, A., Asami, M., and Wada, K., 1990,** J. Non-Cryst. Solids, 121, 310-314.

- [15] **Macedo, M.A., Dall'Antonia, L.H., Valla, B., and Aegerter, M.A.,** 1992, J. Non-Cryst. Solids, 147 & 148, 792-798.
- [16] **Lavrencic Stangar, U., Orel, B., Grabec, I., Ogorevc, B., and Kalcher, K.,** 1993, Solar Energy Mat. & Solar Cel., 31, 171-185.
- [17] **Keomany, D., Poinsignon, C., and Deroo, D.,** 1994, Solar Energy Mat. & Solar Cel., 33, 429-441.
- [18] **Keomany, D., Petit, J.P., and Deroo, D.,** 1995, Solar Energy Mat. & Solar Cel., 36, 397-408.
- [19] **Ozer, N., De Souza, S., and Lampert, C.M.,** 1995, SPIE Proc., 2531, 143-151.
- [20] **Manificier, J.C., Gasito, J. and Filarard, J.P.,** 1976, J. Phys., E : Sci. Instrum., 9, 1002-1004.
- [21] **Chambouleyron, I., Martinez, J.M., Moretti, A. C., and Mulato, M.,** 1997, Applied Optics, 36/ 31, 8238-8247.
- [22] **Swanepoel, R.,** 1983, J. Phys. E, Sci. Instrum., 16, 1214-1222.
- [23] **Swanepoel, R.,** 1984, J. Phys. E, Sci. Instrum., 17, 896-903.
- [24] **Swanepoel, R.,** 1985, J. Optical Soc. Am. A., 1339-1343.
- [25] **Nowak, M.,** 1995, Thin Solid Films, 254, 200-210.
- [26] **Scriven, L.E.,** 1988, Better Ceramics Through Chemistry III eds. Brinker, C.J., Clark, D.E., and Ulrich D.R., Mat. Res. Soc., Pittsburgh.
- [27] **Spiers, R.P., Subaraman, C.V. and Wilkinson W.L.,** 1974, Chem. Eng. Sci., 29, 389-396.
- [28] **Landau, L.D., and Levich, B.G.,** 1974, Acta Physiochim, U.R.S.S., 29, 389-396.
- [29] **Dislich, H., and Hussmann, E.,** 1981, Thin Solid Films, 98, 129-134.
- [30] **Hurd, A.J., and Brinker, C.J.,** 1988, J. de Phys., 49, 1017-1025.
- [31] **Hurd, A.J., and Brinker, C.J.,** 1988, Better Ceramics Through Chemistry III eds. Brinker, C.J., Clark, D.E., and Ulrich, D.R. Mat. Res. Soc., Pittsburg,
- [32] **Bronside, D.E., Macosko, C.W., and Scriven, L.E.,** 1987, J. Imaging Tech., 13, 122-129.
- [33] **Higgins, B.,** 1986, Phys. Fluids, 29, 3522-3529.

- [34] **Meyerhofer, D.**, 1978, J. App. Phys., 49, 3993-3997.
- [35] **Arndt, D.P.**, 1984, Thin Film Coating Materials, Applied Optics, 23, 3571-3595.
- [36] **Klein, C.L.**, 1994, Sol-Gel Optics Processing & Application, 23, 154-157.
- [37] **Clark, D.E., Dalzell, W. J., and Folz, D. C.**, 1998, Ceram. Eng. Sci. Proc., 9, 1111-1118.
- [38] **Yeh, P.**, 1988, Optical Waves in Layered Media, Mac. GrowHill Press, New York.
- [39] **Arndt, D.P.**, 1984, Applied Optics, 23 /20, 3571-3595.
- [40] **Bennet, H.E. and Bennet, J. M.**, 1967, Physics of Thin Films, ed. Hass, G., and Thun, R.E., New York.
- [41] **Clark, A.H.**, 1980, Polycrystalline and Amorphous Thin Films Devices, ed. Kazmerski, L. L., New York.
- [42] **Szczyrbowski, J., Schmalzbauer, K. and Hoffmann, H.**, 1985, Thin Solid Films, 130, 57-73.
- [43] **Granqvist, C.G.**, 1995, Handbook of Inorganic Electrochromic Materials.
- [44] **Green, M., Smith, W.C., and Weiner, J.A.**, 1976, Thin Solid Films, 38, 89-100.
- [45] **Reilly, S., Arasteh, D., and Selkowitz, S.**, 1991, Solar Energy Mater., 22, 1-14.
- [46] **Svensson, J.S.E.M., and Granqvist, C.G.**, 1984, Proc. Soc. Photo. Opt. Instrum. Engr., 502, 30-37.
- [47] **Baucke, F.G.K.**, 1987, Solar Energy Mater., 16, 67-77.
- [48] **Braig, A., Meisel, T.**, 1992, Dornier-post, 2, 29-30.
- [49] **Lampert, C.M.**, 1984, Solar Energy Mater., 11, 1-27.
- [50] **Deb, S.K.**, 1969, App. Opt. Suppl., 3, 192-195.
- [51] **Morita, H., Japon.**, 1985, J. Appl. Phys., 24, 723-727.
- [52] **Motohiro, T., Noda, S., Isogai, A., and Kamigatio, O.**, 1990, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 159, 419-424.
- [53] **Rauh, R.D., Rose, T.L., and Benoit, S.N.**, 1986, Appl. Phys. Lett., 48, 362-364.

- [54] **Rothschild, M., and Forte, A.R.**, 1991, Appl. Phys. Lett., 59, 1790-1792.
- [55] **Coyne, G.S.**, 1992, The Laboratory Handbook of Materials, Equipment, And Technique, New Jersey, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs.
- [56] **Tauc, J.**, 1974, Amorphous and Liquid Semiconductors, MacGrow Hills Press, New York.
- [57] **Tauc, J., Griorovic, G., and Yancu, A.**, 1996, Phys. State. Sol., 15, 627-633.
- [58] **Bragg, W. L., and Pippared, A.B.**, 1953, Acta Crystollgr., 6, 865-871.
- [59] **Atanssov, C., Thielsch, R., and Popov, D.**, 1993, Thin Solid Films, 223, 288-292.
- [60] **Darip, R.L.**, 1996, Handbook of Chem. & Phys. 3rd edition, RCR. Press, California.
- [61] **Wemple, S.H. and DiDomenico, M.**, 1971, Phys. Rev., B3, 1338-1345.
- [62] **Wemple, S.H.**, 1973, Phys. Rev., B7, 3767- 3777.
- [63] **Brinker, C.J., and Scherer, G.W.**, 1990, Sol-Gel Science, The Physics and Chem. of Sol-Gel Processing, Academic Press, California.
- [64] **Brinker, C.J., Frye, G.C., Hurd, A.J., Ward, K.J., and Bein, T.**, 1990, Proc. of IVth Int'l. Conferens on Ultrastructure Processing of Glass, Ceramics, and Composites, eds. Uhlmann, D.R. and Ulrich, D.R., New York.
- [65] **Yoldas, B.E.**, 1993, J. of Sol-Gel Science & Technology, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1, 65-75.
- [66] **Livage, J., Sanchez, C., Henry, M., and Doeuff, S.**, 1989, Solid State Ionics, 32/33, 633-638.

ÖZGEÇMİŞ

Farhad Esmaceli Ghodsi, 1963'de İran'ın Lahijan kenteinde doğdu. Lise eğitimini aynı kentin Sadr Maslak Lisesinde gördü. 1987 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümüne girmeyi hak kazandı. 1987-1988'de Türkçe eğitimini İstanbul Üniversitesi, Yabancı Diller Bölümünde gördü. Lisans eğitimini 1988'de başladı. 1992'de Fizik Mühendisliği Bölümünden birinci olarak mezun oldu. 1992-1993'de İngilizce eğitimini İstanbul Teknik Üniversitesi, Yabancı Diller Bölümünde gördü. 1993'de Yüksek Lisans öğrenimini İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Anabilim Dalında başladı. Yüksek Lisans öğrenimini 1995'de bitirdi. Aynı yılda Doktora öğrenimini İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Anabilim Dalında başladı. Halen eğitimini aynı bölümde devam etmektedir.

