

**OPTİK FİLTRE UYGULAMALARI İÇİN KATMANLI VE KATKILI
METAL OKSİT FİMLERİN OLUŞTURULMASI**

DOKTORA TEZİ

Y. Fiz. Müh. Durşen SAYGIN HINCZEWSKI

Anabilim Dalı : FİZİK MÜHENDİSLİĞİ

Programı : FİZİK MÜHENDİSLİĞİ

ARALIK 2008

**OPTİK FİLTRE UYGULAMALARI İÇİN KATMANLI VE KATKILI
METAL OKSİT FİLMLEİN OLUŞTURULMASI**

DOKTORA TEZİ

Y. Fiz. Müh. Durşen SAYGIN HINCZEWSKI

(509002152)

Tezin Enstitüye Verildiğı Tarih : 29 Temmuz 2008

Tezin Savunulduğı Tarih : 5 Aralık 2008

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Fatma Z. TEPEHAN

Diğer Jüri Üyeleri Prof. Dr. Nihat BERKER (K.Ü.)

Prof. Dr. Sevim AKYÜZ (İ.K.Ü.)

Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN (İ.T.Ü.)

Yard. Doç. Dr. H. Özgür ÖZER (İ.T.Ü.)

ARALIK 2008

ÖNSÖZ

Danışmanım Prof. Dr. Fatma Z. TEPEHAN'a beni grubuna kabul ettiği, laboratuvar imkanlarını sürekli arttırmaya çalıştığı ve özellikle de tezde yardım edip ve yönlendirdiği için, Prof. Dr. Galip TEPEHAN'a da tez süresince tecrübeleriyle verdiği destek ve katkısı için teşekkür ederim.

Bu tez, İTÜ Araştırma fonu tarafından maddi olarak desteklenmiştir.

Tezin bazı aşamalarının gerçekleştirilmesinde Esat PEHLİVAN ve Kenan KOÇ rol almışlardır. Laboratuvarla ilgili bir sorun olduğunda, Esat PEHLİVAN, İbrahim TURHAN ve İdris SORAR her zaman yardımcı olmuşlardır.

Şişecam'ın izniyle yapışkanlık testlerini E. Devrim ŞAM, E. ARPAT ve Refika BUDAKOĞLU yapmışlardır. Prof. Dr. A. Sezai SARAÇ ve Prof. Dr. Ahmet GÜL'ün onay vermesiyle Fevzi Ç. CEBECİ ve İbrahim ÖZÇEŞMECİ çalışmadaki FTIR ölçümlerini almışlardır. Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'in izniyle taramalı elektron mikroskobu ölçümlerini Sevgin TÜRKELİ gerçekleştirmiştir.

Özem TARI İLGİN, tez süresince manevi destekteğini hiç esirgememiş ve bana sonsuz güç vermiştir. İdris SORAR da, çalışmalarım sırasında çok büyük katkıda bulunmuş, bilimsel tartışmalarıyla da tezi daha anlamlı kılmıştır.

Prof. Dr. Nihat A. BERKER eşimle tanışmama vesile olmuş, ziyaretçi öğrenci olarak Prof. Dr. Yoel FINK'in grubuna katılmamı sağlamıştır. Prof. Dr. Yoel FINK ve grubu tez konusu haricindeki bir konuda yetişmeme yardımcı olmuşlardır.

Yukarıda belirttiğim kurum ve şahıslara tek tek ve en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Sevgili eşim Michael HINCZEWSKI'ye de ne kadar teşekkür etsem azdır: Yeterlilik sınavıma son bir ay kala beni çeşit çeşit makarna ile beslemiş, yoğun olarak deney yaptığım dönemlerde sürekli tavuk döner yememizden şikayet etmemiştir. Ayrıca, tezdeki teorik fitler için yaptığı büyük yardımlar ve tartışmalara olan değerli katkıları için kendisine teşekkürü borç bilirim.

Anne ve babama, eğitimimi her aşamada destekledikleri ve beni yüreklendirdikleri için teşekkür ederim.

Aralık 2008

Durşen SAYGIN HINCZEWSKI

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLolar LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	x
ÖZET	xii
SUMMARY	xiv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Sol-jel Film Kaplama Yöntemi	5
2.2. Teorik Bilgiler	6
2.2.1. Deneysel yansıtma ve geçirgenlik verisinin filmlerin optik parametrelerine bağıllığı	6
2.2.2. Optik parametrelerinin bulunmasında kullanılan modeller	9
2.2.2.1. Tauc-Lorentz (TL) ve Urbach kuyruklu Tauc-Lorentz (TLU) dielektrik modelleri	9
2.2.2.2. Urbach kuyruklu çok geçişli Tauc-Lorentz dielektrik modeli (DTLU)	10
2.2.2.3. Wemple-DiDomenico modeli	11
2.2.3. Transfer matris yöntemi	11
2.2.4. Yansıtıcı filtreler için indis koşulları	15
3. SiO₂ VE TiO₂ MALZEMELERİNDEN OLUŞTURULAN ÇOK-KATMANLI OPTİK FİLTRELER	17
3.1. Giriş	17
3.2. Deneysel Yöntem	18
3.2.1. Yansıtıcı filtre için sol hazırlanması	18
3.2.2. Yansıtıcı filtreler (ARF) için sol hazırlanması	18
3.2.3. Yansıtıcı filtre için kaplama süreci	18
3.2.4. Yansıtıcı filtreler için kaplama süreci	19
3.2.4.1. ARF-1	19
3.2.4.2. ARF-2	19
3.2.5. Tek-katman hazırlanması	20
3.2.6. Karakterizasyon yöntemleri	20
3.3. Teorik Karakterizasyon	20
3.4. Sonuçlar ve Tartışma	23
3.4.1. Yansıtıcı filtre	23
3.4.2. ARF	26

4. TiO₂ VE ZnO İLE TiO₂ VE ZnO-TiO₂ FİLMLERİNDEN OLUŞTURULMUŞ YANSITMAYICI FİLTRELER	32
4.1. Giriş	32
4.2. Deneysel Yöntem	32
4.2.1. Yansıtmayıcı Filtre 1'lerin hazırlanması (ARF-1)	32
4.2.1.1. Sol hazırlanması	32
4.2.1.2. ARF-1 filtreleri için kaplama süreci	33
4.2.2. Yansıtmayıcı Filtre 2'nin hazırlanması (ARF-2)	33
4.2.2.1. Sol hazırlanması	33
4.2.2.2. ARF-2 filtresi için kaplama süreci	34
4.2.3. Tek-katman film hazırlanması	34
4.2.4. Karakterizasyon yöntemleri	34
4.3. Sonuçlar ve Tartışma	35
5. Ta₂O₅-CeO₂ İNCE FİLMLERİNİN OPTİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ	41
5.1. Giriş	41
5.2. Deneysel Yöntem	42
5.2.1. Sol hazırlanması	42
5.2.2. Film hazırlanması	42
5.2.3. Karakterizasyon yöntemleri	43
5.3. Sonuçlar ve Tartışma	43
6. WO₃-SiO₂ İNCE FİLMLERİNİN OPTİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ	49
6.1. Giriş	49
6.2. Deneysel Yöntem	50
6.2.1. Sol hazırlanması	50
6.2.2. Film hazırlanması	50
6.2.3. Karakterizasyon yöntemleri	50
6.3. Teorik Karakterizasyon	51
6.4. Sonuçlar ve Tartışma	52
7. ALÜMİNA ve SİLİKA KATKILANDIRILMIŞ CeO₂ İNCE FİLMLERİNİN OPTİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ	59
7.1. Giriş	59
7.2. Deneysel Yöntem	60
7.2.1. Sol hazırlanması	60
7.2.2. Film hazırlanması	60
7.2.3. Karakterizasyon yöntemleri	60
7.3. Sonuçlar ve Tartışma	61
8. GENEL SONUÇLAR	70
KAYNAKLAR	74
ÖZGEÇMİŞ	84

KISALTMALAR

TiO₂	: Titanyum dioksit
SiO₂	: Silika
ZnO	: Çinko oksit
Ta₂O₅	: Tantalum pentoksit
CeO₂	: Seryum dioksit
WO₃	: Tungsten oksit
Al₂O₃	: Alümina
TEOS	: Tetraetilortosilikat
TIVBT	: Titanyum (IV) butoksit
DEA	: Dietanolamin
EtOH	: Etil alkol
HCl	: Hidroklorik asit
ARF	: Yansıtımayıcı filtre
XRD	: X-ışınları kırınımı
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
FTIR	: Fourier dönüşümlü infrared spektrometresi
RMS	: Karekök ortalama
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
UV	: Ultraviyole
TL	: Tauc-Lorentz
TLU	: Urbach kuyruklu Tauc-Lorentz
DTLU	: Urbach kuyruklu çok geçişli Tauc-Lorentz

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1	Yansıtıcı filtre sistemi içindeki model parametreleri için en iyi benzetim sonuçları ve karşılaştırma için alt sıradaki tek-katman filmlerin kalınlıkları. 25
Tablo 3.2	ARF sistemleri içindeki model parametreleri için en iyi benzetim sonuçları ve karşılaştırma için alt sıradaki tek-katman filmlerin kalınlıkları. 28
Tablo 4.1	ARF-1a, ARF-1b ve ARF-2'yi oluşturan filmlerin (tek-katmanlar için olan sonuçlarla beraber) kalınlığı, $\lambda = 550$ nm'deki kırma indisi n , ve optik band aralığı. n üzerindeki hata miktarı 0.01'den azdır. 36
Tablo 5.1	Film kalınlıkları d_{film} , $\lambda = 550$ ve 700 nm'deki kırma indisi n_{film} , ve optik band aralığı E_g için elde edilen en iyi benzetim değerleri. $x = 0, 5, 10$, ve 15 olduğu durumda, $\%(100 - x)$ Ta ₂ O ₅ -% x CeO ₂ sol hacim oranlarına tekabül edecek şekilde dört film gösterilmiştir. n_{film} üzerindeki hata miktarı 0.01'den azdır. 43
Tablo 6.1	250°C ve 400°C'de ısıtılma görmüş $\%(100 - x)$ WO ₃ -% x SiO ₂ filmlerinin optik band aralıkları. E 'ye göre aralık değerleri E_g^{indir} ve E_g^{dir} , E_g^{indir} için $\nu = 1/2$, ve E_g^{dir} için $\nu = 2$ ile $(E\alpha(E))^{\nu}$ 'nin çizgisel ekstrapolasyonu ile elde edilmişlerdir. . 52
Tablo 6.2	250°C ve 400°C'de ısıtılma görmüş $\%(100 - x)$ WO ₃ -% x SiO ₂ filmlerinin karakteristiği. Geçirgenlik $T(\lambda = 550 \text{ nm})$ ve RMS yüzey pürüzlülüğü sırasıyla spektrofotometrik ve AFM ölçümlerinden alınırken, film kalınlığı d , yüzey pürüzlülüğü katman kalınlığı $d_{\text{pürüz}}$, ve kırma indisi $n(\lambda = 550 \text{ nm})$ en iyi benzetim sonuçlarından türetilmişlerdir. 52
Tablo 7.1	Taşıyıcı-silika ve alümina katkılandırılmış CeO ₂ film sisteminin $\lambda = 550, 700$ ve 1000 nm'deki (a) geçirgenlik (T) ve (b) yansıtma (R) değerleri. 62
Tablo 7.2	Silika ve alümina katkılandırılmış CeO ₂ filmlerin kalınlıkları d , $\lambda = 550$ nm'deki kırma indisi n , ile sırasıyla direkt ve indirekt optik band aralıkları E_g^{dir} ve E_g^{ind} . E_g^{dir} üzerindeki hata miktarı 0.01'den, E_g^{ind} üzerindeki de 0.02'den azdır. 63
Tablo 7.3	Silika ve alümina katkılandırılmış CeO ₂ filmlerinin değişik kompozisyonları için RMS pürüzlülük değerleri. 65
Tablo 7.4	100Ce-12.5Al-12.5Si için elementlerin atomik % değerleri. . . . 68

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

- Şekil 2.1** : (a) Solda toplam R 'ya katkıda bulunan yansıtma katsayıları ve sağda toplam T 'e katkıda bulunan geçirgenlik katsayıları olmak üzere, film (koyu gri) ve taşıyıcı (açık gri) sisteminden geçen ışın demetinin şematik gösterimi. (b,c,d) Şeklin (a) kısmında kullanılan yansıtma ve geçirgenlik katsayılarının $r_i, t_i, i = 1, \dots, 3$ tanımı. (e) Corning 2947 cam taşıyıcı için dalgaboyunun (λ) fonksiyonu olarak $n_{\text{taş}}(\lambda)$ kırma indis. (f) Taşıyıcı için $\delta_{\text{taş}}(\lambda) = \exp(-\alpha_{\text{taş}}(\lambda)d_{\text{taş}})$ şiddet azalma faktörü. 7
- Şekil 2.2** : Şeklin a) kısmı taşıyıcıyı her iki tarafında olan C ve C' film serileriyle göstermektedir, burada C', C ile aynıdır ama sırası terstir. Kısım b) ve c)'de gösterilen r_1, r_2, t_1, t_2 yansıtma ve geçirgenlik katsayıları cinsinden toplam R 'ya katkıda bulunan demetler için yansıtma katsayıları solda, ve toplam T 'e katkıda bulunan demetler için geçirgenlik katsayıları sağda gösterilmiştir. 8
- Şekil 2.3** : Bir katmanlı film sisteminden ışın demetinin yansıtması, E alanın yönü sayfa düzlemi dışına doğruyken gösterilmiştir. . . . 12
- Şekil 3.1** : Hem s hem de p polarizasyonu (sırasıyla sol ve sağdaki sütunlar) için yansıtıcı filtre sisteminin deneysel yansıtma (R) ve geçirgenliği (T). Sürekli çizgiler benzetim sonuçlarıdır. . . . 24
- Şekil 3.2** : Yansıtıcı filtre sistemindeki bileşen filmlerin kırma indisleri (n) ve söndürme katsayıları (k). 25
- Şekil 3.3** : Hem s hem de p polarizasyonu (sırasıyla sol ve sağdaki sütunlar) için ARF-1 sisteminin deneysel yansıtma (R) ve geçirgenliği (T). Sürekli çizgiler benzetim sonuçlarıdır. 26
- Şekil 3.4** : Hem s hem de p polarizasyonu (sırasıyla sol ve sağdaki sütunlar) için ARF-2 sisteminin deneysel yansıtma (R) ve geçirgenliği (T). Sürekli çizgiler benzetim sonuçlarıdır. 27
- Şekil 3.5** : Yansıtıcı filtre sistemlerindeki bileşen filmlerin kırma indisleri (n) ve söndürme katsayıları (k): a) ARF-1; b) ARF-2. 30
- Şekil 3.6** : ARF-1 ve ARF-2 sistemleri için AFM görüntüleri. 30
- Şekil 4.1** : ARF-1a, ARF-1b ve ARF-2 için: (i) R ve T için en iyi benzetim eğrileri ile deneysel yansıtma ve geçirgenlik değerleri; (ii) filtre içindeki filmlerin kırma indisleri (n); (iii) filtre içindeki filmlerin ve bunlara karşılık gelen tek-katmanların hesaplanan yutma katsayıları (α). 35
- Şekil 4.2** : Filtre sistemlerinde kullanılan TiO_2 bileşenine karşılık gelen tek-katman TiO_2 filminin iki ve üç boyutlu AFM görüntüleri: (a-b) ARF-1'lerdeki; (c-d) ARF-2'deki. 38

Şekil 4.3	: ARF-1a sisteminin ve ZnO bileşenine karşılık gelen tek-katmanın iki ve üç boyuttaki AFM görüntüleri: (a-b) ARF-1a; (c-d) ZnO.	38
Şekil 4.4	: ARF-1b sisteminin ve ZnO bileşenine karşılık gelen tek-katmanın iki ve üç boyuttaki AFM görüntüleri: (a-b) ARF-1b; (c-d) ZnO.	39
Şekil 4.5	: ARF-2 sisteminin ve ZnO–TiO ₂ bileşenine karşılık gelen tek-katmanlarının iki ve üç boyuttaki AFM görüntüleri: (a-b) ARF-2 ; (c-d) ZnO–TiO ₂	39
Şekil 5.1	: Film-taşıyıcı sisteminin Ta ₂ O ₅ –CeO ₂ ince filmlerinin değişik kompozisyonları için yansıtma (R), geçirgenlik (T) için en iyi benzetim eğrileri ile beraber T ve R spektrumu, ve filmlerin kırma indisi (n_{film}) ile yutma katsayıları (α_{film}).	44
Şekil 5.2	: Ta ₂ O ₅ –CeO ₂ ince filmlerinin değişik kompozisyonları için kırma indisi (n_{film}).	45
Şekil 5.3	: Ta ₂ O ₅ –CeO ₂ ince filmlerinin değişik kompozisyonları için ATR-FTIR spektrası	46
Şekil 5.4	: Ta ₂ O ₅ –CeO ₂ ince filmlerinin değişik kompozisyonlar için boyutları $2.50\mu\text{m} \times 2.50\mu\text{m}$ olan alanları tasvir eden iki ve üç boyutlu AFM görüntüleri. Her görüntünün sağındaki çubuk, nm mertebesinde toplam yükseklik aralığını gösteren çubuğun üstündeki sayı ile beraber, yüksekliklerin dağılımını gösteren bir histogramdır. Sıfır yükseklik AFM probu ile ulaşılabilen azami derinliğe karşılık gelmektedir.	48
Şekil 6.1	: Filmlerin kırma indisi $n(\lambda)$ ve yutma katsayısıyla $\alpha(\lambda)$ beraber 250°C’de ısıtılmış $\text{WO}_3\text{--}\%x\text{ SiO}_2$ film-taşıyıcı sistemlerinin geçirgenlik (T) ve yansıtma (R) spektrumu.	54
Şekil 6.2	: Filmlerin kırma indisi $n(\lambda)$ ve yutma katsayısıyla $\alpha(\lambda)$ beraber 400°C’de ısıtılmış $\text{WO}_3\text{--}\%x\text{ SiO}_2$ film-taşıyıcı sistemlerinin geçirgenlik (T) ve yansıtma (R) spektrumu.	55
Şekil 6.3	: (a) 250°C; (b) 400°C’de ısıtılmış $\text{WO}_3\text{--}\%x\text{ SiO}_2$ ince filmleri örnekleri için kırma indisleri $n(\lambda)$, $x = 0, 0.5, 1, \dots, \%5$	56
Şekil 6.4	: 250°C’de ısıtılmış $\text{WO}_3\text{--}\%x\text{ SiO}_2$ filmlerinin değişik kompozisyonları için $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ boyutlarındaki alanlar ile resmedilen AFM görüntüleri.	57
Şekil 6.5	: 400°C’de ısıtılmış $\text{WO}_3\text{--}\%x\text{ SiO}_2$ filmlerinin değişik kompozisyonları için $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ boyutlarındaki alanlar ile resmedilen AFM görüntüleri.	58
Şekil 7.1	: Taşıyıcı-film sisteminin, CeO ₂ ’ye alümina ve silika katkısına bağlı olarak geçirgenlik (T) ve yansıtma (R) spektrumu.	61
Şekil 7.2	: Alümina ve silika katkılı CeO ₂ ince filmlerinin değişik kompozisyonları için (a) kırma indisi (n) ve (b) yutma (α) spektrumu.	63
Şekil 7.3	: 500°C’de ısıtılmış silika ve alümina katkılı CeO ₂ ince filmlerinin değişik kompozisyonları için XRD spektrumu	64

Şekil 7.4	: Silika ve alümina katkılı CeO_2 ince filmlerinin değişik kompozisyonları için iki boyutlu AFM görüntüleri.	66
Şekil 7.5	: Silika ve alümina katkılı CeO_2 ince filmlerinin değişik kompozisyonları için üç boyutlu AFM görüntüleri.	67
Şekil 7.6	: (a-d) Silika ve alümina katkılı CeO_2 ince filmlerinin değişik kompozisyonları için SEM fotoğrafları (e) 100Ce-12.5Al-12.5Si örneği için BSI fotoğrafı.	69

SEMBOL LİSTESİ

n	: Kırma indisi
k	: Söndürme katsayısı
r	: Yansıtma katsayısı
t	: Geçirgenlik katsayısı
R	: Yansıtma
T	: Geçirgenlik
ρ	: Yoğunluk
E_g	: Optik bant aralığı
λ	: Dalgaboyu
d	: Kalınlık
D	: Yoğuşma faktörü
α	: Yutma katsayısı
E	: Foton enerjisi
A	: Lorentz osilatör genliği
E_0	: Rezonans enerjisi
E_d	: Dispersiyon enerjisi
Γ	: Osilatör genişliği
E_t	: Urbach kuyruğunun şeklini kontrol eden bir enerji parametresi
E_u	: Urbach kuyruğunun şeklini kontrol eden bir enerji parametresi
ϵ	: Dielektrik fonksiyonu

OPTİK FİLTRE UYGULAMALARI İÇİN KATMANLI VE KATKILI METAL OKSİT FİLMLERİN OLUŞTURULMASI

ÖZET

Fotonik cihazlar öncelikle kendisini oluşturan malzemelerin optik özellikleri (kırma indisi, yutma katsayısı v.b), yapıları ve yüzey pürüzlülükleri gibi özelliklerinin iyi bilinmesiyle oluşturulabilirler. Bu çalışmada sol-jel yöntemi ile hazırlanmış SiO_2 , TiO_2 , $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$, ZnO , ZnO--TiO_2 , WO_3 , $\text{WO}_3\text{--SiO}_2$, Ta_2O_5 , $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{--CeO}_2$, CeO_2 ile alümina ve silika ile katkılandırılmış CeO_2 gibi değişik metal oksit malzemelerin söz konusu özellikleri belirlenmiş ve bazılarında belirli dalga boyu aralıkları için yansıtıcı ve yansıtıcı sistemler oluşturulmuştur.

İlk olarak SiO_2 ve TiO_2 ince filmlerinden çok-katmanlı optik filtreler oluşturulmuştur. Cam taşıyıcıların her iki yüzünü de simetrik olarak kaplayarak yakın-infrared bölgesi için iki çeşit üç-katmanlı ve yakın-UV bölgesi için de dokuz-katmanlı yansıtıcı filtre tasarlanmış ve gerçekleştirilmiştir. Çalışmada; tek-katmanlı olarak hazırlanan film ile aynı filmde çok-katmanlı filtre olarak hazırlandığında filmlerin optik sabitlerinde farklılıklar olduğu gözlemlenmiştir. Bu filtreler için film kaplama sürecinde sol-jel film yoğunlaşmasını içeren basit bir teorik model de geliştirilmiş ve deneysel veriye benzetim yapılarak kaplamalardaki bireysel katmanların özellikleri çıkarılmıştır.

İkinci çalışmada görünür bölge için TiO_2 ve ZnO--TiO_2 veya ZnO ince filmlerinden oluşan yansıtıcı filtreler tasarlanmıştır. Öncelikle döndürerek kaplama yöntemi ile tek-katman olarak hazırlanan filmlerin belirli bir dalgaboyu bölgesi için gerekli olan indis ve kalınlık değerleri elde edilmiştir. Sonra da bu filmler filtreleri oluşturmak için bir araya getirilmiştir. Oluşturulan filtrelerdeki her bir katmanın optik sabitleri belirlenerek tek-katmanlı filminki ile kıyaslanmıştır. Ayrıca her iki durumdaki filmlerin yüzey yapıları da kıyaslanmıştır.

Üçüncü çalışmada sol-jel döndürerek kaplama yöntemi ile değişik katkı oranlarında (CeO_2 solünün katkısı hacimce %0, %5, %10 ve %15 oranlarındadır.) hazırlanmış $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{--CeO}_2$ filmlerinin 300-1000 nm dalga boyu aralığında geçirgenlik ve yansıtma spektrumları, kalınlıkları, kırma indisleri, yutma katsayıları ve yasak enerji aralıklarının değişimleri incelenmiştir. Çalışmada %5 CeO_2 katkısında kırma indisinin en yüksek değerde olduğu bulunmuştur. Ayrıca filmlerin farklı özellikleri X ışını kırınımı yöntemi, atomik kuvvet mikroskobu ve Fourier dönüşümlü infrared spektrometresi yöntemleri ile incelenmiştir. Bu filmler literatürde ilk defa yapılmıştır.

Bir diğer çalışmada sol-jel döndürerek kaplama yöntemi ile değişik katkı oranlarında (SiO_2 mol katkı oranı %0,5-%5'dir.) hazırlanmış ve 250°C ve 400°C da ısıtım işlemi yapılmış WO_3 ve $\text{WO}_3\text{--SiO}_2$ kompozit filmlerinin optik özellikleri ile yüzey yapısı araştırılmıştır. Geçirgenlik ve yansıtma ölçülen söz konusu filmlerin kırma indisleri ve band aralıklarındaki değişim belirlenmiştir. En büyük

değişimin 250°C'de %2.0-%2.5 SiO₂ katkı miktarı ve 400°C de %4,0-%4,5 SiO₂ katkı miktarında gözlenmiştir. Bu değerlerde filmlerin yüzey yapılarının değişimi de saptanmıştır.

Sonuncu çalışmada CeO₂ solüne değişik oranlarda silika ve alümina katkısı yapılarak sol-jel döndürme yöntemi ile filmler hazırlanmış ve farklı katkı oranları nedeniyle filmlerin optik ve yapısal özelliklerindeki değişimler belirlenmiştir. Artan silika ve alümina katkı oranı ile yüzeyde ada oluşumları gözlenmiştir. Katkı miktarının belirli bir değerin üzerine çıkması ile bu yapıların kaybolduğu belirlenmiştir. Katkı ile yüzey pürüzlülüğünün de saf CeO₂ filmine oranla yaklaşık üç kattan onüç kata kadar arttığı görülmüştür. 500°C'de ısıtma işlemi yapılmış örneklerde katkı miktarının artmasıyla CeO₂'in kristalleşme sıcaklığının değişmediği, katkı malzemelerinin ise amorf kaldığı belirlenmiştir.

PRODUCTION OF LAYERED AND DOPED METAL OXIDE FILMS FOR OPTICAL FILTER APPLICATIONS

SUMMARY

The photonic devices can be produced first of all by knowing the properties of the materials composing itself like the optics (refractive index, absorption coefficient etc.) structure and surface roughness. In this study these properties were determined for sol-gel prepared different metal oxide materials like SiO_2 , TiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, ZnO , ZnO-TiO_2 , WO_3 , $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$, Ta_2O_5 , $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-CeO}_2$, CeO_2 and CeO_2 doped with alumina and silica, and from some of them reflection and antireflection systems were formed for certain wavelength regions.

At first, multi-layer optical filters from SiO_2 and TiO_2 were produced. By coating the films symmetrically on both sides of the glass substrates, two types of three-layer anti-reflective filters for the near-infrared region and a nine-layer reflective filter for the near-UV region were designed and produced. In this study; it has been observed that, if a film is prepared as a single-layer and if the same film is used in a multi-layer filter, there are differences in the optical constants between these films. A simple theoretical method for these filters was developed, which incorporates sol-gel film densification during the coating process and by fitting it to the experimental data the properties of the individual layers in the coatings were extracted.

In the second study, antireflective filters for the visible region were designed composed of TiO_2 and ZnO-TiO_2 or ZnO thin films. Initially the appropriate refractive indice and thickness needed for a desired wavelength region of single-layer films coated through spin coating method were obtained. Later these films were combined to build the filters. Then the optical constants of the individual films in the obtained filter were extracted and compared to the single-layer ones. Also the surface morphology of the films in both cases were compared.

In the third study, the changes in the reflectance and transmittance spectra collected in the spectral range of 300-1000 nm, film thicknesses, refractive indices, absorption coefficients, and optical band gaps of the $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-CeO}_2$ thin films prepared in various composition ratios (The doping of the CeO_2 sol is in volume ratios 0%, 5%, 10% and 15%.) through the sol-gel spin coating were examined. The highest refractive index value was found at 5% CeO_2 -doping. Also different properties of the films were examined by X-ray diffractometry, atomic force microscopy and Fourier transform infrared spectrometry. These films were coated in the literature for the first time.

In another study the optical properties and surface morphology of WO_3 and $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ composite films (The SiO_2 doping mol ratio is %0,5-5.) prepared in various composition ratios through sol-gel spin coating method and heat treated

at 250°C and 400°C were investigated. The evolution of the refractive indices and band gaps of the films whose transmittance and reflectance has been measured was determined. The most noticeable change was observed for 2.0 – 2.5% SiO₂ doping at 250°C films and for 4.0 – 4.5% SiO₂ doping at 400°C films. Also changes in the surface roughness of the films at these doping values was determined.

In the last study, by doping the CeO₂ sol with silica and alumina, films were prepared through the sol-gel coating method and the changes in the optical and structural properties of the films were observed with varying doping ratios. With the increasing silica and alumina doping islands were observed on the surface. Beyond a certain doping value it was determined that these structures had disappeared. It has been seen that with doping the surface roughness increased between three and thirteen times higher than the pure CeO₂ films. It is shown that for the samples heat treated at 500°C the crystallization temperature of CeO₂ did not change with doping, while the silica and alumina components of the films remained amorphous.

1. GİRİŞ

Fotonik, ışık bilmi ve mühendisliği olarak tanımlanmaktadır [1]. Amaca yönelik oluşturulacak fotonik cihaz yapımında malzemelerin optik özelliklerini bilerek malzeme tercihi yapılması gerekir. Örneğin, bir fotonik cihazın gelen ışını yansıtacak şekilde kontrol etmesi isteniyorsa, yüksek ve düşük kırma indisli iki malzeme, kalınlıkları da ayarlanarak periyodik olarak üst üste konulmalıdır [2]. Cihazın ışını yansıtmayacak şekilde kontrol etmesi isteniyorsa [3], yine sistemi oluşturan fotonik malzemelerin kırma indislerini bilmek, yapılacak cihaz için işi hızlandırarak kolaylaştıracaktır.

Fotonik malzeme olarak ince filmlerle çalışmak yaygındır. Kalınlıkları birkaç mikrometreden nanometreye kadar inebilen malzeme katmanlarına ince film denir. İnce filmlerin optikten başka kullanım alanları da vardır. Örneğin elektronikte yalıtkan, yarıiletken ve iletken malzeme olarak devrelerde kullanılabilirler [4]. Algılayıcı olarak uygulamaları [5] mevcuttur. Elektrokromik aygıtlarda elektrokromik [6], iyon iletken [7] ve iyon depolayıcı [8] filmler olarak yararlılıklarını göstermişlerdir. Ayrıca fotokromik [9], gazokromik [10], koruyucu yüzey [11] ve fotokatalitik yüzey [12] gibi alanlarda da işlevsellikleri gösterilmiştir.

İstenilen amaca yönelik filmler elde edebilmek için değiştirilebilecek parametreler vardır. Bunlardan biri filmin üzerine kaplandığı taşıyıcı veya taşıyıcı sıcaklığıdır. Aynı kaplama yöntemiyle aynı malzeme farklı taşıyıcılar üzerine kaplanırsa [13], veya aynı taşıyıcıya kaplanır ama taşıyıcı sıcaklığı farklı ise [14], filmlerin optik, yapısal ve yüzeysel özellikleri farklılık gösterebilir. Tez çalışmasındaki tüm taşıyıcılar optik çalışmalara imkan sağladıkları, çalışılan sıcaklıklarda kararlı oldukları, ucuz olup kolay bulunabildikleri için cam olarak seçilmiştir. Ayrıca, farklı kaplama metotları, aynı malzeme aynı taşıyıcı üzerine kaplanmışsa bile, filmin optik, yapısal ve yüzey özelliklerini değiştirebilir [15], tabi kaplama sırasında ortamdaki nem, sıcaklık, ortam gazı ile kaplama hızı ve süresi de

sonuçları etkileyecektir. Bu durumda, örneğin gaz algılayıcısı yapılacaksa, gözenek imkanı sunacak kaplama yöntemi tercih edilmelidir. Bu çalışmanın tamamı kolay yapılabilir ve maliyeti düşük olduğu için sol-jel döndürerek kaplama yöntemi ile yapılmıştır. Aynı taşıyıcıya aynı malzeme aynı kaplama yöntemi ile kaplanıp, ısı işlem sıcaklığı farklılaştırılırsa [16], veya ısı işlem süresi değiştirilirse [17] filmlerin özellikleri yine birbirinden farklı olabilmektedir. Örneğin bir film kristalleşmişken diğeri hala amorf kalmış olabilir. Tezde değişik ısı işlem sıcaklığı uygulması ile ilgili bir çalışma da mevcuttur. Ayrıca bir malzemenin özelliğini değiştirmek için o malzemeyi katkılandırma yoluna gitmek de çok tercih edilen yollardan biridir. Tez çalışmasının tüm alt çalışmalarında katkılama ile ilgili örnekler bulunmaktadır.

Tez toplam olarak sekiz bölümden meydana gelmektedir.

Bölüm 2’de, sol-jel ve döndürerek kaplama metodu anlatılmış ve tez içersinde kullanılan kaplama sistemlerinin yansıtma ve geçirgenliği, yansıtma ve geçirgenlik katsayıları cinsinden tarif edilmiştir. Ardından film kalınlık ve optik parametrelerin bulunmasında kullanılan teorik modeller ile bu modellerin hepsinde kullanılan dönüşüm matrisi hakkında bilgi verilmiştir. Son olarak da yansıtmayıcı film kaplama koşullarının çıkartılması anlatılmıştır.

Bölüm 3-7’de çalışılan konuya giriş yapılmış ve deneysel yöntemler içinde sol yapımı, filmlerin kaplanması ve karakterizasyon metodları anlatılmıştır. Ardından tartışma ve sonuç kısmı verilmiştir.

Bölüm 3’de, SiO_2 ve TiO_2 filmlerinden yararlanarak yakın-UV bölgesi için bir tane yansıtıcı filtre, yine bu filmler ve $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ filmlerinden yararlanarak yakın-infrared bölgesi için iki tane yansıtmayıcı filtre elde edilmesi anlatılmıştır. SiO_2 , TiO_2 ve $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ filmleri değişik amaçlar için incelenmiş [3, 18] ve bunlar kullanılarak optik filtreler daha önce de üretilmiştir [19–23]. Ancak bu çalışmada verilen merkezi dalga boyları ile kaplama yöntemi ve şartlarıyla bu çalışma bir ilk olmuştur [24]. Ayrıca bu çalışmada, filtre içerisindeki bir filmin kalınlığının ve kırma indisinin ne olacağına dair bilgi verilmektedir. Bunun getirdiği avantaj, burada verilen malzemeler ve kaplama koşulları ile başka bir merkezi dalga boyunda optik filtre yapmak istenildiğinde, gerçekten o dalga boyu

için bir filtre oluşturabilme imkanı vermesidir. Yoksa, tek-katman kalınlığı ve kırma indisini kullanarak başlanan bir çok-katmanlı sistemde, çok-katmandaki filmler tek-katman filmlerine göre daha uzun ısıl işlem gördüklerinden kalınlıkları daha düşük çıkacaktır. Bu da elde edilen merkezi dalgaboyunun beklenenden daha küçük olmasına yol açacaktır.

Bölüm 4’de, görünür bölgenin bazı kısımları için yansıtmayıcı filtrelerin, ZnO ve TiO₂, ile ZnO–TiO₂ ve TiO₂ filmleri kullanılarak elde edilmesi anlatılmıştır. ZnO, TiO₂ ve ZnO–TiO₂ ince filmleriyle ilgili daha önceden yapılmış çalışmalar bulmak mümkündür [25–27]. ZnO ve TiO₂ kullanılarak üretilmiş yansıtmayıcı filtre mevcutken [28], TiO₂ ve ZnO–TiO₂ filmleri kullanılarak yapıłana rastlanmamıştır. Bu çalışmada kullanılan kaplama yöntemi, şartları ve merkezi dalgaboylarıyla bunlardan optik filtre üretimi literatüre bu çalışma ile girecektir. ZnO ve ZnO–TiO₂ filmlerinin tek-katmanken kırma indislerinin düşük, hatta filtre içerisinde TiO₂ üstüne kaplıyken daha da düşük olduğu bulunmuştur, böylece bunların optik filtre içerisinde düşük kırma indisli malzeme olarak görev yapabilecekleri gösterilmiştir. Ayrıca bu filmlerin gözenekli yapıya sahip olması, gaz algılayıcısı olarak da görev yapabilecekleri görüşüne yol açmıştır.

Bölüm 5’de, Ta₂O₅ ve Ta₂O₅–CeO₂ ince filmleri hakkında bilgi verilmiştir. Ta₂O₅ filmleri yaygın olarak alışılmışken [29], Ta₂O₅–CeO₂ filmleri, ilk defa bu çalışma ile literatürde yer almışlardır [30]. Çalışılan katkılar arasında %5 CeO₂ katkısına sahip filmde en yüksek kırma indisini bulunması bunun optik filtrelerde yüksek indisli katman olarak veya mikroelettronikteki kondansatörlerde yüksek dielektrikli malzeme olarak kullanılabileceği fikrini doğurmuştur.

Bölüm 6’da, WO₃ ve WO₃–SiO₂ filmlerinin optik, yapısal ve yüzey pürüzlülükleri hakkında bilgi verilmiştir. Literatürde WO₃ ve WO₃–SiO₂ filmleri daha önce elektrokromik işlevsellikleri için çalışılmış olmalarına rağmen [31, 32], filmlerin tezde çalışılan katkı aralığı ve miktarları için optik, yapısal ve yüzey pürüzlülüğü bilgileri bu çalışma ile literatüre girmiştir [33].

Bölüm 7’de, CeO₂ solüne silika ve alümina katkısı yapılışı ve bunların filmlerinin yapısal, yüzey ve optik karakterizasyonu yapılmıştır. Bu kompozit filmler, henüz hiç incelenmemiştir, bu çalışma ile ilk defa literatüre gireceklerdir. CeO₂

filmlerinin gaz algılayıcısı olarak çalıştıkları başka kaynaklarda gösterilmiştir [34]. Silika ve alümina katkılı CeO_2 filmlerinin saf CeO_2 filmlerine göre yüzey alanları daha geniş ve pürüzlü olduğundan gaz algılayıcılığı için alternatif bir aday olabilecekleri düşünülmüştür.

Bölüm 8’de, yapılan çalışmalarla ilgili sonuçlar bölümlerden derlenerek toplu halde verilmiştir.

Bunu, tezde kullanılan kaynaklar takip etmiş ve son olarak da yazarın özgeçmişi sunulmuştur.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Sol-jel Film Kaplama Yöntemi

Sol-jel, film kaplama tekniklerinden biridir, fiziksel ve kimyasal buharlaştırma yöntemleriyle kıyaslandığında, sol-jel kaplama yöntemi ucuzdur ve endüstri üretim boyutlarına ve seri üretime kolayca uyarlanabilir. Normal atmosfer şartlarında çalışılıp elde edilen kaplamalarda yüksek homojenlik elde edilebilir. Yöntem sıcaklıkla veya kimyasal bileşenleri ve bunların molar oranlarıyla kontrol edilebilir. Gözenekli yapılar oluşmasına olanak verir. Ayrıca taşıyıcının geometrisi önemli değildir. Bazı dezavantajları arasında ise filmde karbon kalıntılarının olması ve solün yaşlanabiliyor olması sayılabilir. Sol-jel yöntemi, TiO_2 [24], SiO_2 [24], ZnO [25], Ta_2O_5 [35], Nb_2O_5 [36], WO_3 [37], CeO_2 [38] gibi saf veya TiO_2 - SiO_2 [24], Nb_2O_5 - TiO_2 [39], CeO_2 - TiO_2 [40], CeO_2 - TiO_2 - ZrO_2 [41], V_2O_5 - TiO_2 [42], V_2O_5 - ZrO_2 [42] ve Ta_2O_5 - SiO_2 [43] gibi kompozit film üretilmesinde kullanılabilir.

Sol-jelle kaplamalar döndürme, akıtma, püskürtme veya daldırma gibi teknikleri içerir. Döndürerek kaplama tekniğinde, düz taşıyıcının kaplanacak kısmı yere paralel olacak şekilde cihaza yerleştirilir. Taşıyıcının merkezine sol damlatılır. Solün fazlalıkları kaplama sırasında taşıyıcıdan dışarı savrulur, dış ortamı korumak için dış ortamla kaplama mekanı arasına bir bariyer yerleştirilir. Taşıyıcı döndürülmeye başlanır. Merkezkaç kuvvetinden dolayı sol taşıyıcı üzerinde merkezden başlayarak dışarı doğru yayılır. Kaplama sırasında ve hemen sonrasında çözücü buharlaşmaya devam eder. Elde edilen film ıslak bir filmidir, havada veya ısı ile kurutulur. Bu haliyle veya kurutulmuş haliyle mekanik olarak dayanıksız olduğu için genelde yüksek ısı ileme tabii tutulur. Daha kalın bir film elde etmek için ya kaplama hızı düşürülür ya da sol konsantrasyonu arttırılır [44], veya filmin kat sayısı arttırılır, veyahut da çok düşük/kısa ısı ileme uygulanır.

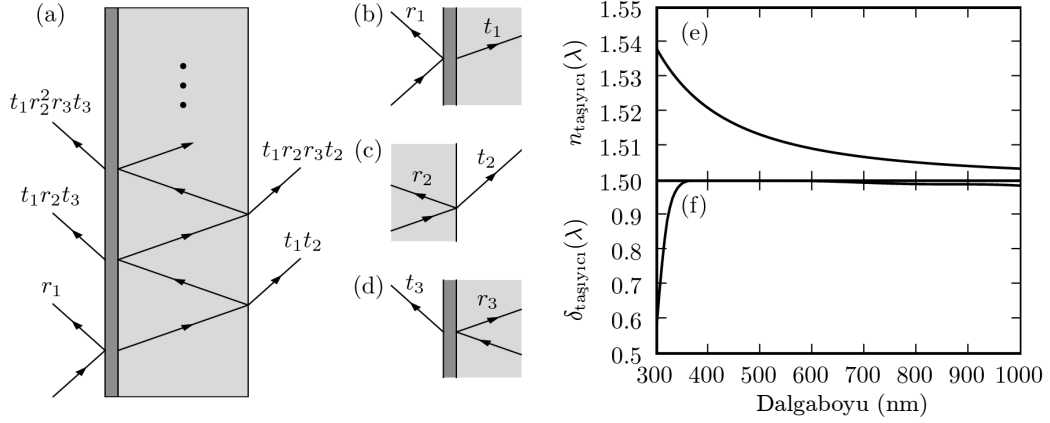
Döndürerek kaplama tekniği seçmenin bazı getirileri vardır [44]. Örneğin, vakumda buharlaştırma veya sıçratarak kaplama cihazlarına kıyasla çok daha ucuzdurlar, piyasada daha rahat bulunabilirler. Sol kaybı az olur, örneğin daldırarak kaplamada bir kat film için mililitrelerce sol gerekirken döndürerek kaplamada 0.250 ml bile yeterlidir. Çok hızlı bir yöntemdir ve çok-katmanlı sistemler oluşturmaya uygundur. Bu getirilerinin yanı sıra, maalesef olumsuz olabilecek yanları da vardır [44]. Ancak düz numuneler kaplamak için kullanılabilir, oysa daldırarak kaplama yönteminde farklı geometrideki taşıyıcılar dahi kaplanabilir. Ayrıca, çözücü çok hızlı buharlaşırsa film homojen olmayabilir, geç buharlaşan çözücü de malzemeyi çözmebilir.

2.2 Teorik Bilgiler

Filmlerin kalınlıklarının ve optik parametrelerinin belirlenebilmesi için tezdeki çalışmalarda şu yöntem takip edilmiştir: İlk önce oluşturulan sistemin deneysel yansıtma ve geçirgenlik değerinin dalga boyuna bağlı değişimlerinden filmlerin optik parametrelerinin (kırma indisi ve yutma katsayısı) değişimi belirlenmiştir. Sonra, sistem içindeki filmler için uygun bir teorik model seçilip, modelin serbest parametreleri değiştirilerek deneysel yansıtma ve geçirgenlik değerleri için en iyi benzetim eğrileri elde edilmiştir (benzetimler Levenberg-Marquardt algoritması ile yapılmıştır). Her modelde de, geçirgenlik ve yansıtma katsayılarının belirlenebilmesi için transfer matrisi yöntemi kullanılmıştır. Aşağıda, bu konularla ilgili açıklayıcı bilgiler verilmektedir.

2.2.1 Deneysel yansıtma ve geçirgenlik verisinin filmlerin optik parametrelerine bağlılığı

Fimin kırma indisi $n_{\text{film}}(\lambda)$ ve yutma katsayısı $\alpha_{\text{film}}(\lambda)$ fonksiyonlarını film-taşıyıcı sisteminin yansıtma ve geçirgenlik değerinin spektrumundan çıkarabilmek için basit bir yöntem tarif edilecektir [30]. Şekil 2.1(a) bir ışın demetinin sistemden geçişini şematik olarak göstermektedir. Tezdeki filmlerin kalınlığı, $d_{\text{film}} \sim 10^2$ nm, gelen ışının dalga boyunun büyüklüğü ile aynı mertebede olduğu için, ışın filminden geçerken çoklu yansıyan ve geçen demetler neredeyse eşvrelidir. Buna karşı, tezin tümünde kullanılan taşıyıcının (Corning 2947)



Şekil 2.1: (a) Solda toplam R 'ya katkıda bulunan yansımalar ve sağda toplam T 'e katkıda bulunan geçirgenlik katsayıları olmak üzere, film (koyu gri) ve taşıyıcı (açık gri) sisteminden geçen ışın demetinin şematik gösterimi. (b,c,d) Şeklin (a) kısmında kullanılan yansımalar ve geçirgenlik katsayılarının $r_i, t_i, i = 1, \dots, 3$ tanımları. (e) Corning 2947 cam taşıyıcı için dalgaboyunun (λ) fonksiyonu olarak $n_{\text{taş}}(\lambda)$ kırma indisi. (f) Taşıyıcı için $\delta_{\text{taş}}(\lambda) = \exp(-\alpha_{\text{taş}}(\lambda)d_{\text{taş}})$ şiddet azalma faktörü.

kalınlığı $d_{\text{taş}} \sim 10^6$ nm'dir, taşıyıcıdan bir veya birden fazla geçen demetlere eşvrelili değil şeklinde davranılır.

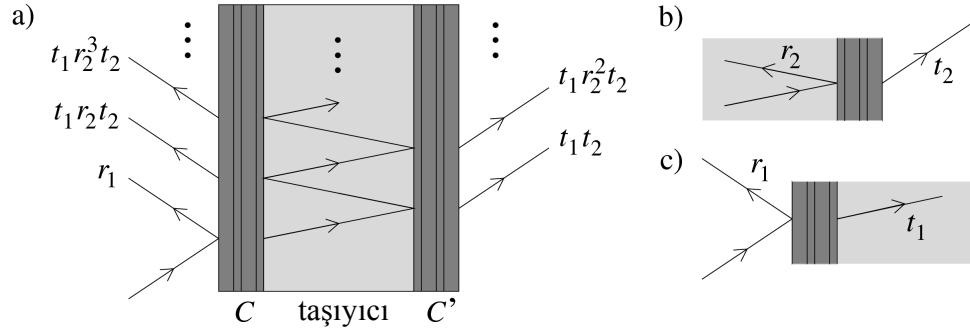
Üç takım yansımalar ve geçirgenlik katsayısı tanımlanmış olup, bunlar Şekil 2.1(b)-(d)'de gösterilmiştir: r_1, t_1 , ortamdaki ışın demetinin filmde ilerleyen demeti; r_2, t_2 , taşıyıcının içinde taşıyıcının kaplanmamış yüzeyine çarpan demeti; ve r_3, t_3 , taşıyıcıdan dış ortama doğru filmde ilerleyen demeti tanımlamaktadır. Bütün bu katsayılar kolayca standart transfer matrisi metodu [45] ile saptanabilir, ve filmin kalınlığı d_{film} , kırma indisi $n_{\text{film}}(\lambda)$, yutma katsayısı $\alpha_{\text{film}}(\lambda)$, ile taşıyıcının kırma indisi $n_{\text{taş}}(\lambda)$ 'nin fonksiyonu olarak ifade edilebilir. Taşıyıcıdan çoklu geçiş yapan demetlerin yansımalar ve geçirgenlik katsayıları Şekil 2.1(a)'da gösterildiği gibi yalnızca r_i ve t_i 'nin ürünleridir. Ek olarak, ışının şiddetinin taşıyıcının bir tarafından diğer tarafına her geçişinde, $\alpha_{\text{taş}}(\lambda)$ taşıyıcının yutma katsayısı olmak üzere, $\delta_{\text{taş}}(\lambda) = \exp(-\alpha_{\text{taş}}(\lambda)d_{\text{taş}})$ çarpımı kadar azaldığı dikkate alınmıştır. $\alpha_{\text{taş}}(\lambda)$ 'daki nispeten az artma bile, mesela yakın-UV bölgesinde ($\lambda \lesssim 350$ nm), $d_{\text{taş}} \sim 10^6$ nm olduğu için önemli şiddet kaybıyla sonuçlanacaktır. Bunların hepsini göz önüne alarak, film-taşıyıcı sisteminin toplam yansıtma (R) ve geçirgenlik (T) değerleri, demet dizisinin katsayılarını eşvrelili değil biçiminde

toplayarak bulunur:

$$R = |r_1|^2 + \sum_{n=0}^{\infty} \delta_{\text{taş}}^{2(n+1)} |t_1 r_2^{n+1} r_3^n t_3|^2 = |r_1|^2 + \frac{\delta_{\text{taş}}^2 |t_1 r_2 t_3|^2}{1 - \delta_{\text{taş}}^2 |r_2 r_3|^2} \quad (2.1)$$

$$T = \sum_{n=0}^{\infty} \delta_{\text{taş}}^{2n+1} |t_1 r_2^n r_3^n t_2|^2 = \frac{\delta_{\text{taş}} |t_1 t_2|^2}{1 - \delta_{\text{taş}}^2 |r_2 r_3|^2} \quad (2.2)$$

$n_{\text{taş}}(\lambda)$ ve $\delta_{\text{taş}}(\lambda)$ 'yı belirlemek için, kaplanmamış taşıyıcının yansıma ve geçirgenlik spektrumu çıplak taşıyıcı için uygun olarak modifiye edilmiş Eşitlik (2.1) ve (2.2)'nin versiyonuna benzetim yapılmıştır. Bu, her ölçülmüş λ dalgaboyu için bir $n_{\text{taş}}(\lambda)$ ve $\delta_{\text{taş}}(\lambda)$ değeri verir. Sonuçlar Şekil 2.1(e) ve (f)'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2: Şeklin a) kısmı taşıyıcıyı her iki tarafında olan C ve C' film serileriyle göstermektedir, burada C' , C ile aynıdır ama sırası terstir. Kısım b) ve c)'de gösterilen r_1 , r_2 , t_1 , t_2 yansıtma ve geçirgenlik katsayıları cinsinden toplam R 'ya katkıda bulunan demetler için yansıtma katsayıları solda, ve toplam T 'e katkıda bulunan demetler için geçirgenlik katsayıları sağda gösterilmiştir.

Şimdiye kadar anlatılanlarda, taşıyıcının bir yüzünün kaplı olduğu varsayılmıştır. Tezde yapılan bazı çalışmalarda taşıyıcının iki yüzünün de simetrik olarak kaplandığı durumlar vardır, bunu temsil eden bir durum Şekil 2.2'de verilmiştir. Şekil 2.2'de C , çok-katmanlı sistemi temsil etmektedir. Simetrik kaplama ifadesine basit bir örnek olarak $B/A/\text{taşyıcı}/A/B$ durumu ile verilebilir, burada A ve B farklı filmleri temsil etmektedirler. Bu durumda sistemin yansıtma ve geçirgenlik ifadesi Eşitlik (2.1) ve (2.2)'ye benzeyecektir, ama simetriden dolayı r_3 , r_2 'ye ve t_3 de t_2 'ye eşit olacaktır [24].

2.2.2 Optik parametrelerinin bulunmasında kullanılan modeller

2.2.2.1 Tauc-Lorentz (TL) ve Urbach kuyruklu Tauc-Lorentz (TLU) dielektrik modelleri

Deneyssel yansıtma ve geçirgenlik verisinin filmlerin optik parametrelerine bağımlılığını belirledikten sonraki adım, teorik tanımın son ögesi olarak $n_{\text{film}}(\lambda)$ ve $\alpha_{\text{film}}(\lambda)$ için fiziksel bir model seçmektir. Bu amaç için, dielektrik fonksiyonunun Tauc-Lorentz formu (TL) kullanılabilir [46]. Bu form, değişik yarıiletken ve yalıtkanlarda [47] başarıyla uygulanmıştır. Bunların arasında TiO_2 , Ta_2O_5 ince filmleri ve başka optik kaplama malzemeleri [48] de vardır. Bu modelde, hem optik band aralığı yakınında hem de daha büyük enerjilerde malzemenin optik cevabını yakalamaya çalışmak için, Tauc-Lorentz dielektrik fonksiyonunun sanal kısmı bir Tauc kanunu fonksiyonu ve bir Lorentz osilatörünün ürünü olarak alınmıştır. Ek olarak, dielektrik fonksiyonunun reel ve sanal kısımları bir Kramers-Kronig dönüşümü ile doğru olarak ilişkilendirilmiştir. Sonuçta model, band kenarının üstü ve altındaki alanlar dahil geniş bir spektral alan üzerinde deneyssel sonuçları yeniden oluşturabilir. Aşağıda verilen, Tauc-Lorentz modelinin modifiye edilmiş halidir (TLU), alt aralık bölgesinde Urbach kuyruğu yutmasını da gözönüne almaktadır. [49]. Foton enerjisinin E fonksiyonu olarak dielektrik fonksiyonunun sanal kısmı $\epsilon_2(E)$

$$\epsilon_2(E) = \begin{cases} \frac{E_1}{E} \exp\left(\frac{E-E_t}{E_u}\right) & E \leq E_t \\ \frac{AE_0\Gamma(E-E_g)^2}{E[(E^2-E_0^2)^2+\Gamma^2E^2]} & E > E_t \end{cases} \quad (2.3)$$

şeklinde verilir. Burada enerji boyutunda altı tane benzetim parametresi vardır, bunlar şöyle tanımlanmışlardır: E_t Urbach kuyruğu ve bantdan banda geçiş bölgelerinin arasındaki sınırı belirtmektedir; E_g optik band aralığıdır; $\epsilon_2(E)$ formu $E \leq E_t$ için yutma katsayısına ($\alpha_{\text{film}}(E) \propto \exp(E/E_u)$) yol açtığı için E_u Urbach kuyruğunun genişliğini kontrol etmektedir; A , E_0 , ve Γ sırasıyla Lorentz osilatör genliği, rezonans enerjisi, ve osilatör genişliğidir. E_1 parametresi serbest değildir ama $E = E_t$ 'de ϵ_2 sürekli olacak şekilde seçilir. Genelde $E_t \geq E_g$ 'dir ve orijinal Tauc-Lorentz modeli (TL) $E_u = 0$, $E_t = E_g$ limitinde elde edilir.

Dielektrik fonksiyonun reel kısmı $\epsilon_1(E)$ Kramer-Kronig integrali ile hesaplanır:

$$\epsilon_1(E) = \epsilon_{1\infty} + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty d\xi \frac{\xi \epsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E^2} \quad (2.4)$$

burada integral değişkeni ξ tüm enerji alanı üzerindendir, $\mathcal{P}$ integralin Cauchy baş değerini belirtir, ve $\epsilon_{1\infty}$ bir ekstra benzetim parametresidir. Film kalınlığıyla (d_{film}) beraber bu, toplam parametre sayısını sekize çıkarmaktadır. Bununla birlikte, iki kısıtlama [49] getirilerek, örneğin $\epsilon_{1\infty} = 1$ yaparak, ve $\epsilon_2(E)$ 'nin $E = E_t$ 'deki eğiminin sürekli olması istenerek bu altıya düşürülebilir (Bazı durumlarda, en iyi benzetim eğrileri daha iyi sonuçlar verebileceği için bu iki kısıtlama uygulanmayabilir), böylece model daha basit bir hale dönüştürülmüş olacaktır. Sonuncusu $E_t = E_g + 2E_u$ sabit tutularak yaklaşık olarak sağlanabilir.

ϵ_1 ve ϵ_2 cinsinden kırma indisi n_{film} ve yutma katsayısı α_{film}

$$n_{\text{film}} = \left[\frac{(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} + \epsilon_1}{2} \right]^{1/2} \quad (2.5)$$

$$\alpha_{\text{film}} = \frac{2E}{\hbar c} \left[\frac{(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} - \epsilon_1}{2} \right]^{1/2}$$

olarak verilir. Eşitlik (2.1) ve (2.2)'deki r_i ve t_i 'nin n_{film} ve α_{film} 'ye bağımlılığından, bu optik fonksiyonlar direkt olarak film-taşıyıcı sisteminin yansıtması ve geçirgenliğini hesap etmekte kullanılabilir.

2.2.2.2 Urbach kuyruklu çok geçişli Tauc-Lorentz dielektrik modeli (DTLU)

Bazı durumlarda, birden fazla geçiş söz konusu olabildiğinden daha karışık bir modele ihtiyaç duyulabilir: bu geçişlerden bir tanesi bir Tauc-Lorentz (TL) salıncısı [46] ile modellenenirken, diğer geçiş de alt aralık yutması Urbach kuyruğunu dahil eden Tauc-Lorentz osilatörünün [49] (TLU) değiştirilmiş haliyle tarif edilebilir. İki TL salıncısı geçmişte çok geçişli malzemeleri tarif etmek için birleştirilmiştir [50, 51]. Urbach kuyruklu çok geçişli TL modeli (DTLU) [33] bundan da farklıdır, TL ve TLU modellerini birleştirmektedir.

DTLU dielektrik fonksiyonunun $\epsilon_2(E)$ sanal kısmı foton enerjisinin, E , bir fonksiyonu olarak, TL ile TLU katkılarının bir toplamı biçiminde

$$\epsilon_2(E) = \epsilon_{2\text{TL}}(E) + \epsilon_{2\text{TLU}}(E) \quad (2.6)$$

yazılabilir. TL'in [46] formu

$$\varepsilon_{2\text{TL}}(E) = \begin{cases} \frac{A_1 E_{01} \Gamma_1 (E - E_{g1})^2}{E [(E^2 - E_{01}^2)^2 + \Gamma_1^2 E^2]} & E > E_{g1} \\ 0 & E \leq E_{g1} \end{cases} \quad (2.7)$$

şekildedir. TLU terimi benzer bir şekle sahiptir, ama düşük enerji durumu için Urbach kuyruğu eklenmiştir [49] ve Bölüm 2.2.2.1'de de verildiği gibi

$$\varepsilon_{2\text{TLU}}(E) = \begin{cases} \frac{A_2 E_{02} \Gamma_2 (E - E_{g2})^2}{E [(E^2 - E_{02}^2)^2 + \Gamma_2^2 E^2]} & E > E_t \\ \frac{E_c}{E} \exp\left(\frac{E - E_t}{E_u}\right) & E \leq E_t \end{cases} \quad (2.8)$$

formundadır. Eşitlik (2.7) ve (2.8)'deki değişkenlerin tanımı ve gerekli kısıtlama koşulları Bölüm 2.2.2.1'de verilmiştir. Buradan TL için serbest parametre sayısı dört olarak bulunur: E_{g1} , A_1 , E_{01} ve Γ_1 . TLU terimi için beş tane serbest parametre bırakılmıştır: E_{g2} , A_2 , E_{02} , Γ_2 , ve E_u .

DTLU dielektrik fonksiyonunun gerçek kısmı $\varepsilon_1(E)$ Bölüm 2.2.2.1'de verilen Kramers-Kronig integrali ile hesaplanır ve bundan sonra da aynı bölümdeki işlemler takip edilir.

2.2.2.3 Wemple-DiDomenico modeli

Wemple-DiDomenico modeli, TL, TLU ve DTLU modellerinin aksine dielektrik fonksiyonunun reel kısmını sanal kısmına bağlamaz. Dolayısıyla kırma indisi ve söndürme katsayısı da direkt ilişkili değildir. Bu model, kırma indisini şöyle tanımlamaktadır:

$$n^2(\omega) = 1 + \frac{E_d E_0}{E_0^2 - (\hbar\omega)^2} \quad (2.9)$$

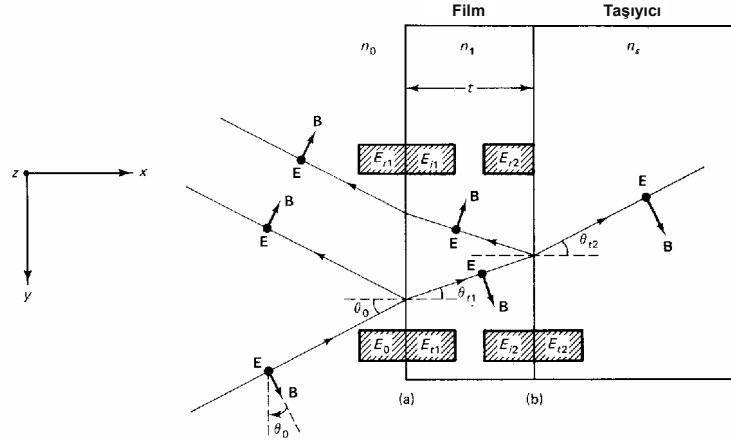
burada E_0 ve E_d sırasıyla salıncı enerjisi ve salıncı dayanıklılığını tarif eden parametrelerdir. Bu formun iyi bir yaklaşımla TiO_2 ve SiO_2 dahil geniş çeşitlilikteki malzemelere benzetim yaptığı bulunmuştur [52].

2.2.3 Transfer matris yöntemi

İşlemlerde basitlik sağlama için filmin kırma indisinin reel kısmı, yani filmde yutmanın olmadığı durum anlatılmıştır (Tezdeki çalışmalarda kırma indisinin

sanal kısmı da alınmıştır.). Filmde yutma olduğu durumda aşağıdaki açıklamalar geçerlidir ama filmin kırma indisi reel ve sanal kısımların toplamı olarak yazılmalıdır. Sanal kısımdaki söndürme katsayısı (k) ile yutma (α) arasındaki ilişki $\alpha = 4\pi k/\lambda$ olarak tanımlanmaktadır.

Transfer matrisinin işlevi, geliş düzlemine dik doğrultuda E elektrik alanına sahip gelen ışın demetinin gösterildiği Şekil 2.3 gözönüne alınarak kaynak [45]'dan aktarılacaktır. Burada incelenen, s-polarizasyon durumudur, geliş düzlemine dik doğrultuda B magnetik alanı olursa p-polarizasyon durumu olacaktır. Burada ayrıca dikkat edilmesi gereken, taşıyıcının sonsuz kalınlıkta alındığı bundan dolayı taşıyıcının kaplanmamış yüzeyinden geri yansımanın olmadığıdır (Tez çalışmasında taşıyıcı sonlu kalınlıkta alınmıştır.).



Şekil 2.3: Bir katmanlı film sisteminden ışın demetinin yansıması, E alanının yönü sayfa düzlemi dışına doğruyken gösterilmiştir [45].

Işın n_0 kırma indisli dış ortam ile n_1 indisli filmi ayıran (a) içyüzey düzleminde yansımaya uğrar. Film manyetik değildir yani $\mu = \mu_0$ 'dır. Film ile kırma indisi n_s olan taşıyıcıyı ayıran (b) içyüzeyinde demetin geçen kısmı iç yansıma ve geçirgenliğe uğrar. Her demette E sayfa yüzeyinden dışarı doğrultudadır. B magnetik alanının yönü $S = \epsilon_0 c^2 E \times B$ poynting vektörüne bağlı olarak gösterilmiştir. İçyüzeylerdeki çoklu demetler gözönüne alınmıştır: E_{r1} : (a) içyüzeyindeki filmde çıkan çoklu yansıma demetlerinin toplamını E_{i2} : (b) içyüzeyindeki taşıyıcıya yönelen çoklu demetlerin toplamını göstermektedir. Yapılan varsayımlar filmin homojen, izotropik, kalınlığının ışının dalgaboyu mertebesinde olduğu ve gelen ışın demetinin genişliği sonuç yansıma ve geçirgenliğe katkıda bulunacak çok yansımaya dayalı yanal yerdeğiştirmeye

kıyasla büyük olduğudur. Bunlara dayanarak sistem içerisindeki E ve B alanları için (a) ve (b) noktalarındaki sınır şartları

$$\begin{aligned} E_a &= E_0 + E_{r1} = E_{t1} + E_{i1} \\ E_b &= E_{i2} + E_{r2} = E_{t2} \end{aligned} \quad (2.10)$$

ve

$$\begin{aligned} B_a &= B_0 \cos \theta_0 - B_{r1} \cos \theta_0 = B_{t1} \cos \theta_{t1} - B_{i1} \cos \theta_{t1} \\ B_b &= B_{i2} \cos \theta_{t1} - B_{r2} \cos \theta_{t1} = B_{t2} \cos \theta_{t2} \end{aligned} \quad (2.11)$$

şekilde yazılabilir.

$$B = \frac{E}{v} = \left(\frac{n}{c} \right) E = n \sqrt{\epsilon_0 \mu_0} E \quad (2.12)$$

ifadesi kullanılarak ve

$$\gamma_0 = n_0 \sqrt{\epsilon_0 \mu_0} \cos \theta_0, \quad \gamma_1 = n_1 \sqrt{\epsilon_0 \mu_0} \cos \theta_{t1}, \quad \gamma_s = n_s \sqrt{\epsilon_0 \mu_0} \cos \theta_{t2} \quad (2.13)$$

tanımlamaları yapılarak (a) ve (b) içyüzeylerindeki B alanları

$$\begin{aligned} B_a &= \gamma_0(E_0 - E_{r1}) = \gamma_1(E_{t1} - E_{i1}) \\ B_b &= \gamma_1(E_{i2} - E_{r2}) = \gamma_s E_{t2} \end{aligned} \quad (2.14)$$

olarak yazılabilir. Oluşan faz farkı

$$\delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda_0} n_1 d_1 \cos \theta_{t1} \quad (2.15)$$

şeklinde verilir. Burada λ_0 gelen ışının vakum dalgaboyu, n_1 filmin kırma indisi, d_1 filmin fiziksel kalınlığı ve θ_{t1} ışının filmdeki açısıdır. Bu açı,

$$n_0 \sin \theta_0 = n_1 \sin \theta_{t1} \quad (2.16)$$

şeklinde ifade edilen Snell yasasına uyar.

$$E_{i2} = E_{t1}e^{-i\delta}, \quad E_{i1} = E_{r2}e^{-i\delta} \quad (2.17)$$

Eşitlikleri (b) sınırındaki Eşitlik (2.10)'deki E ve Eşitlik (2.14)'deki B alanları için kullanılırsa,

$$\begin{pmatrix} E_a \\ B_a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \delta & \frac{i \sin \delta}{\gamma_1} \\ i \gamma_1 \sin \delta & \cos \delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_b \\ B_b \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

ifadesine ulaşılır. Bu matris

$$M = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

olarak gösterilebilir ve adına transfer matrisi denir. Eğer N tane kaplanmış film varsa, o zaman taşıyıcı üzerindeki sınır olan N 'inci ((b) iç yüzeyi gibi) sınırdaki E ve B alanları cinsinden $(N-1)$ 'inci ((a) iç yüzeyi gibi) sınırdaki E ve B alanları yazılabilir, yani Eşitlik (2.18) hala geçerlidir. N katmanlı bir kaplamada (a) yüzeyindeki E ve B alanları N 'inci sınırdaki E ve B alanları cinsinden

$$\begin{pmatrix} E_a \\ B_a \end{pmatrix} = M_1 M_2 M_3 \cdots M_N \begin{pmatrix} E_N \\ B_N \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

olarak yazabilir. Bu sistemin tüm transfer matrisi M_T

$$M_T = M_1 M_2 M_3 \cdots M_N \quad (2.21)$$

şeklinde tanımlanır.

$$\begin{aligned} E_a &= E_0 + E_{r1} \\ E_b &= E_{t2} \\ B_a &= \gamma_0(E_0 - E_{r1}) \\ B_b &= \gamma_s E_{t2} \end{aligned} \quad (2.22)$$

ve

$$r \equiv \frac{E_{r1}}{E_0}, \quad t \equiv \frac{E_{t2}}{E_0} \quad (2.23)$$

eşitliklerinden yararlanarak geçirgenlik ve yansıtma katsayılarını veren

$$\begin{aligned} t &= \frac{2\gamma_0}{\gamma_0 m_{11} + \gamma_0 \gamma_s m_{12} + m_{21} + \gamma_s m_{22}} \\ r &= \frac{\gamma_0 m_{11} + \gamma_0 \gamma_s m_{12} - m_{21} - \gamma_s m_{22}}{\gamma_0 m_{11} + \gamma_0 \gamma_s m_{12} + m_{21} + \gamma_s m_{22}} \end{aligned} \quad (2.24)$$

sonuç ifadelerine ulaşılır. Buradan çok-katmanlı sistemlerin transfer matrisi ile tanımlaması yapılarak yansıtma ve geçirgenlik özellikleri belirlenebilir.

2.2.4 Yansıtmayıcı filtreler için indis koşulları

Bölüm 2.2.3'deki Şekil 2.3'de taşıyıcının bir yüzüne bir film değil üç farklı filmin kaplandığı sistem (üç-katmanlı) gözönüne alınacaktır [45, 53] (Tez çalışmasında, filtrelerin iki yüzü de simetrik olarak kaplıdır). İkinci ve üçüncü filmlerin kırma indisleri sırasıyla n_2 ve n_3 olarak adlandırılmıştır. Filmlerin ve taşıyıcının özellikleri sözkonusu bölümde anlatılanlarla aynı alınacak, ama konunun daha iyi anlaşılabilmesi için bazı varsayımlar yapılacaktır. Bunlardan bir tanesi ışığın ortamdan taşıyıcının en üstündeki filme geliş açısının dik olması durumudur (Tez çalışmasında, kullanılan ışığın geliş açısı 30° olarak alınmıştır). Bu varsayımla, tüm θ açıları sıfır olduğundan Eşitlik (2.13)

$$\begin{aligned} \gamma_0 &= n_0 \sqrt{\epsilon_0 \mu_0}, \quad \gamma_1 = n_1 \sqrt{\epsilon_0 \mu_0}, \quad \gamma_2 = n_2 \sqrt{\epsilon_0 \mu_0}, \\ \gamma_3 &= n_3 \sqrt{\epsilon_0 \mu_0}, \quad \gamma_s = n_s \sqrt{\epsilon_0 \mu_0} \end{aligned} \quad (2.25)$$

ve Eşitlik (2.15)

$$\delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda_0} n_1 d_1, \quad \delta_2 = \frac{2\pi}{\lambda_0} n_2 d_2, \quad \delta_3 = \frac{2\pi}{\lambda_0} n_3 d_3, \quad (2.26)$$

şeklinde yeniden yazılabilir. İkinci varsayım ise, tüm filmlerin kalınlıklarının $d = \lambda/4 = \lambda_0/4n$ olarak alınmasıdır (Tez çalışmasında, filmlerin kalınlıkları $d = \lambda_0/4n$ 'dan farklıdır.). Bunun getirdiği basitlik ise Eşitlik (2.26) ile tanımlanan filmlerin faz farklarını $\delta = \pi/2$ yapmasıdır. Bu kabullerle filmlerin Eşitlik (2.19) ile tanımlanan transfer matrisleri

$$M_1 = \begin{pmatrix} 0 & \frac{i}{\gamma_1} \\ i\gamma_1 & 0 \end{pmatrix}, \quad M_2 = \begin{pmatrix} 0 & \frac{i}{\gamma_2} \\ i\gamma_2 & 0 \end{pmatrix}, \quad M_3 = \begin{pmatrix} 0 & \frac{i}{\gamma_3} \\ i\gamma_3 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.27)$$

şeklinde yazılabilir. Eşitlik (2.21)'e benzer şekilde sistemin transfer matrisi M_T

$$M_T = M_1 M_2 M_3 \quad (2.28)$$

olarak oluşturulur ve matris elemanları

$$m_{11} = 0, \quad m_{12} = -\frac{i\gamma_2}{\gamma_1\gamma_3}, \quad m_{21} = -\frac{i\gamma_1\gamma_3}{\gamma_2}, \quad m_{22} = 0 \quad (2.29)$$

şeklinde elde edilir. Bu matris elemanları Eşitlik (2.24) içerisine koyulduğunda

$$r = \frac{-\frac{i\gamma_0\gamma_s\gamma_2}{\gamma_1\gamma_3} + \frac{i\gamma_1\gamma_3}{\gamma_2}}{-\frac{i\gamma_0\gamma_s\gamma_2}{\gamma_1\gamma_3} - \frac{i\gamma_1\gamma_3}{\gamma_2}} \quad (2.30)$$

r yansıtma katsayısı ifadesi bulunur. Yansıtmanın (R)

$$R = rr^* \quad (2.31)$$

tanımından

$$R = \left[\frac{\frac{n_0 n_s n_2}{n_1 n_3} - \frac{n_1 n_3}{n_2}}{\frac{n_0 n_s n_2}{n_1 n_3} + \frac{n_1 n_3}{n_2}} \right]^2 \quad (2.32)$$

eşitliği elde edilir (Bu, taşıyıcı sonsuz kalınlıkta iken geçerlidir, tez çalışmasında taşıyıcı sonlu kalınlıkta olduğu için Eşitlik (2.1)'daki ek terimler de mevcuttur.).

Buradan yansıtmanın minimum olma koşulu

$$\frac{n_1 n_3}{n_2} = \sqrt{n_0 n_s} \quad (2.33)$$

olarak bulunur. Benzer işlemlerle, aynı özelliklere sahip ama iki-katmanlı film sistemi için koşul $n_2/n_1 = \sqrt{n_s/n_0}$ ve tek-katmanlı için $n_1 = \sqrt{n_0 n_s}$ olarak bulunacaktır.

3. SiO₂ VE TiO₂ MALZEMELERİNDEN OLUŞTURULAN ÇOK-KATMANLI OPTİK FİLTRELER

3.1 Giriş

Girişim filtreleri optik sistemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Filtreler, sadece tek dalga boyu ışını geçirebildikleri gibi, belirli bir dalga boyu aralığını geçirebilirler veya yansıtabilirler. Bunlar, araba veya bina camları, gözlükler ve lenslerde kullanılabilirler. Yansıtıcı [2, 3, 19–22, 47, 54–58] ve yansıtımayıcı [3, 23, 26, 59–63] özelliği olan sol-jel yöntemi ile hazırlanmış çok sayıda filtre rapor edilmiştir. Söz konusu sistemler, seçilen taşıyıcıya, sole, merkezi dalga boyuna, film sayısına, optik kalınlığa, kaplama tekniğine, ve ısı işlem ayrıntılarına göre birbirinden farklılık göstermektedirler. Değişik dalga boyu aralıkları için yansıtmayı veya geçirgenliği kontrol edebilen çok-katmanlı optik sistemler sol-jel veya vakum teknikleri kullanılarak yapılabilir. Vakum tekniklerinin avantajı daha sıkı ve kararlı filtreler oluşturabilmeleridir. Ama bu filtrelerin, maliyetleri yüksek, büyüklükleri sınırlıdır ve seri üretime uygun değildirler. Bundan dolayı sanayiye kolayca uygulanamazlar. Oysa sol-jel yönteminde bu tür dezavantajlar yoktur, yani üretimi ucuzdur, büyük boyutlarda ve seri olarak üretilebilirler. Bu yüzden bu çalışmada sol-jel yöntemi tercih edilmiştir.

Tezde sunulan ilk çalışmada, TiO₂ ve SiO₂ esaslı 9-katmanlı yakın-UV yansıtıcı ve iki çeşit 3-katmanlı yakın-infrared yansıtımayıcı filtre iki taraflı olarak sol-jel döndürerek kaplama yöntemi ile elde edilmiştir [24]. Yansıtıcı filtre dönüşümlü olarak yüksek-indis TiO₂ ve düşük-indis SiO₂ filmlerinden oluşturulmuştur. Yansıtımayıcı filtre içinse orta-indisli TiO₂–SiO₂ karışımı filmi de kullanılmıştır. TiO₂ ve SiO₂ kırma indisleri farkları büyük olduğundan seçilmişlerdir.

Çalışmada, fırınlama sırasında filmlerdeki kalınlık azalması ve yoğunlaşma da gözönüne alınmış ve sistem en az sayıda değişken ile tanımlanmıştır. Kalınlık,

kırma indisi ve söndürme katsayıları sistemi oluşturan malzemelerin hem tek-katmanları için hem de filtre içindeki filmleri için hesaplanmıştır.

3.2 DeneySEL Yöntem

3.2.1 Yansıtıcı filtre için sol hazırlanması

SiO₂ solü hazırlamak için başlangıç malzemesi olarak Tetraetilortosilikat (Si(OC₂H₅)₄, TEOS) kullanılmıştır. TEOS çözücü olarak izopropanolle (C₃H₈O), hidroliz için saf su (H₂O) ve katalizör olarak da hidroklorik asitle (HCl) 70°C'de 80 dakika karıştırılmıştır. Bileşenlerin molar oranları şöyledir TEOS : C₃H₈O : H₂O : HCl = 1 : 32 : 32 : 0.24. TiO₂ solü Titanyum (IV) butoksit (Ti[O(CH₂)₃CH₃]₄, TIVBT) kullanılarak iki basamakta hazırlanmıştır. Birinci basamakta, TIVBT, etanol (EtOH) ve asetik asit (CH₃COOH) oda sıcaklığında 30 dk TIVBT : EtOH : CH₃COOH = 1 : 113.45 : 1.4 molar oranlarında karıştırılmışlardır. Sonra sole molar oranları TIVBT : EtOH : CH₃COOH = 1 : 189.1 : 1.4 olacak şekilde etanol eklenmiştir. Bundan sonra, sol oda sıcaklığında 1 saat daha karıştırılmıştır. Elde edilen her iki sol de homojen ve geçirgen olmuştur.

3.2.2 Yansıtıcı filtreler (ARF) için sol hazırlanması

SiO₂ solü Bölüm 3.2.1'de yansıtıcı filtre için tarif edilen şekilde hazırlanmış olup bu defa kullanılan kimyasalların molar oranları TEOS : C₃H₈O : H₂O : HCl = 1 : 16 : 16 : 0.12 şeklinde seçilmiştir. Sistemde kullanılan TiO₂ solü de yansıtıcı kaplamalarda kullanılanın tamamen aynısıdır. Ayrıca bu iki sol kullanılarak, sol hacim oranlarındaki %80 TiO₂ - %20 SiO₂ karışım solü oda sıcaklığında 30 dk karıştırılarak elde edilmiştir.

3.2.3 Yansıtıcı filtre için kaplama süreci

Tüm sistemlerde taşıyıcı olarak 2.5 × 2.5 × 0.1 cm boyutlarındaki mikroskop camları (Corning 2947) kullanılmıştır. Taşıyıcılar cam arındırıcısı ile yıkandıktan ve ön yıkama basamağı olarak suyla durulandıktan sonra, 15 dakikalığına etanol içinde ultrasonik banyoda (Bandelin, Sonorex RK100, 35 kHz) temizlenmiş, daha sonra sıcak-hava akımında kurutulmuşlardır. Tezdeki diğer çalışmalarda

cam temizliği için yine aynı ultrasonik banyo kullanılmıştır. Yansıtıcı filtredeki her TiO_2 alt katmanı camın iki tarafına da 2000 devir/dk hızında döndürerek kaplanmıştır. Her alt katman 100°C 'de fırında (Carbolite, CWF 1100) ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Tezin kapsadığı tüm çalışmalarda aynı fırın kullanılmıştır. TiO_2 filmini elde edebilmek için bu kaplama ve ısıtılma işlemi süreci arka arkaya üç kez tekrar edilmiştir. SiO_2 filmleri ise 3500 devir/dk hızda çift taraflı olarak bir kez kaplanarak ve 100°C 'de 5 dk kurutma ile elde edilmiştir. Sonuçta sistemde taşıyıcının her bir tarafındaki filmler (içeriden dışarı doğru): $(HL)^4H$ şeklindedir, burada H , TiO_2 ve L , SiO_2 filmlerini, 4 ise film sayısını temsil etmektedir.

3.2.4 Yansıtıcı filtreler için kaplama süreci

3.2.4.1 ARF-1

Camların boyutları ve temizleme işlemi Bölüm 3.2.3'de anlatıldığı gibidir. ARF-1 olarak adlandırılan 3-katmanlı filtrede ilk film sol hacminde %80 TiO_2 - %20 SiO_2 'den oluşmuş olup bu film 2000 devir/dk hızda ve üç alt katmandan hazırlanmıştır. İkinci film olarak TiO_2 film kullanılmıştır ve yansıtıcı filtredeki TiO_2 filmi için olan kaplama işlemi üç kez yerine beş kez tekrar edilerek elde edilmiştir. Üçüncü film, SiO_2 ise 4000 devir/dk hızda kaplanmıştır. Filmleri oluşturan bütün alt katmanlar kaplamadan sonra 5 dakikalığına 100°C 'de ısıtılmıştır. Sonuçta taşıyıcının her bir tarafındaki elde edilen ardışık filmler (içeriden dışarı doğru) TiO_2 - SiO_2 karışımı, TiO_2 ve SiO_2 şeklindedir.

3.2.4.2 ARF-2

İkinci çeşit ARF için ARF-1'deki, aynı sol hazırlanışı, aynı kaplama yöntemi ve film ardışıklığı kullanılmış ama alt katman TiO_2 beş yerine on kez tekrarlanmıştır. Kısacası daha kalın bir film oluşturulmuştur. Her alt katman 5 dakikalığına 100°C 'de ısıtılmıştır, ek olarak da yığın-ısıtılma yöntemi [23] kullanılmıştır: tamamlanmış sistem 450°C 'de 15 dakikalığına ısıtılma işlemi görmüş ve örneğe sonra 230° 'de 8 dakika ısıtılma işlemi uygulanmıştır.

3.2.5 Tek-katman hazırlanması

Yansıtıcı ve AR filtreler için bahsedilen her bir film tek başına bir taşıyıcı üzerine ayrıca kaplanmış, taşıyıcı/ TiO_2 , taşıyıcı/ SiO_2 ve taşıyıcı/ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ oluşturulmuş ve bunlara tek-katman denilmiştir. Hazırlama yöntemi çok-katmanlı sistemdekine karşılık gelen filmle tamamen aynıdır. Yansıtıcı filtre ve ARF-1’de kullanılan tek-katmanların alt katmanları kaplamadan sonra 100°C ’de 5 dk ısıtma işlemi görmüşlerdir. ARF-2’de kullanılanlar, bu ısıtma işlemin ardından yukarıda tarif edilen yığın-ısıtma yöntemine tabi tutulmuşlardır.

3.2.6 Karakterizasyon yöntemleri

Hem tek hem de çok-katmanlı hazırlanmış filmlerin geçirgenlik ve yansıtma şiddetlerinin tayin edilmesinde 30° geliş açısı altında 300-1000 nm dalga boyu aralığı altında geçirgenlik ve yansıtma değerlerini gösteren NKD System spektrofotometresi (NKD 7000, Aquila, UK) kullanılmıştır. Tezdeki diğer çalışmalarda da yine aynı marka spektrofotometre kullanılmıştır. Filtre üzerindeki filmlerin yapışkanlığı çapraz kesim ve bant testleriyle tayin edilmişlerdir. Bu testte film üzerinde çapraz kesimler yapılır ve sonra kesilen yüzeye bant yapıştırılıp çıkartılır. Kesimlerin birleştiği noktaların düzgün kalıp kalmadığına bakılır. Yüzey pürüzlülüğü, bundan sonraki çalışmalarda da aynı markanın kullanıldığı bir atomik kuvvet mikroskobu (AFM, SPM-9500J3, Shimadzu) ile belirlenmiştir.

3.3 Teorik Karakterizasyon

Teorik karakterizasyonun amacı, filtre sistemleri içindeki her bir filmin kalınlık, kırma indisi $n(\omega)$, ve söndürme katsayısının $k(\omega)$ bulunma şeklini anlatmaktır. Bunun için ilk önce sistemlerin geçirgenlik ve yansıtmasının geçirgenlik ve yansıtma katsayılarına nasıl bağlı olacağı belirlenmelidir. Bu durumda optik sabitler Bölüm 2.2.2.1’de tarif edilen simetrik kaplı sistemlerin T ve R tanımıyla uyumlu olacaktır ve taşıyıcının yutma özelliği de aynı bölümde tarif edildiği gibi ele alınacaktır: hem yansıtıcı hem de yansıtmayıcı filtre sistemleri her iki tarafı da

kaplı, her iki yanda da içten dışa doğru aynı düzene sahip filmleri olan cam taşıyıcı ihtiva etmektedir. T ve R 'ye bağlı geçirgenlik ve yansıtma katsayılarının kırma indisine ve söndürme katsayısına bağlı olduğu unutulmamalıdır. Eğer kırma indisi ve söndürme katsayısı için bir model seçilir, buradan verilen sonuçlar kalınlıkla beraber tanımlanmış t ve r içinde yerine konulur ve deneysel T ve R yeniden yaratılabilirse, bulunan kırma indisi ve söndürme katsayılarının doğru olduğu söylenebilir. Bunun için, çok-katman kaplamalarındaki filmlerin kırma indisleri ve söndürme katsayıları için özel formlar seçilmelidir.

Tek-katman ve filtredeki filmlerin kırma indisi için Bölüm 2.2.2.3'de verilen, Wemple-DiDomenico modeli kullanılmıştır [52]. Tek-katmanların kırma indisleri ayrıca NKD sistemi içindeki PRO-Optix Versiyon 4.3 paket programı ile de elde edilmiştir.

Söndürme katsayısı $k(\omega)$ 'nın bulunabilmesi için, bu çalışmada kullanılan malzemelerin yutmasının verinin toplandığı 300 – 1000 nm dalgaboyu aralığının çok büyük bir kısmında neredeyse sıfır olduğuna dikkat edilmelidir. Sadece yakın-UV bölgesinde belirgin bir yutma beklenmektedir bu da esasen 3.2 eV [64] civarında optik band aralığı olan TiO_2 'i içeren filmlerden kaynaklanmaktadır. $k(\omega)$ 'nı bulabilmek için, her filmin optik yutmanın başlangıcının şu tipik ilişki ile tarif edildiği varsayılmıştır

$$\alpha(\omega)\hbar\omega = B(\hbar\omega - E_g)^\eta \quad (3.1)$$

Burada yutma katsayısı $\alpha(\omega) = 4\pi k(\omega)/\lambda$ 'dır, E_g optik band aralığı enerjisi, B bir sabittir ve η optik geçiş türüne bağlı [65] bir sayıdır. Bu çalışmada kullanılan malzemeler için indirekt geçiş beklenmektedir ve $\eta = 2$ [64] alınmıştır. O zaman Eşitlik (3.1), $k(\omega)$ için

$$k(\omega) = \frac{cB}{2\hbar\omega^2}(\hbar\omega - E_g)^2\theta(\hbar\omega - E_g) \quad (3.2)$$

E_g ve B ile iki paramatrelili basit bir model verecektir. Burada θ , $\hbar\omega < E_g$ olduğunda k 'yı sıfır yapan birim basamak fonksiyonudur. $n(\omega)$ parametreleri durumunda, her film için E_g ve B değerleri tek-katman sonuçlarına dayandırılacaktır.

Burada, dikkat edilmesi gereken bir konu daha vardır: Çok-katmanlı kaplamalar gözönüne alındığında, fabrikasyon tekniğinin doğası nedeniyle önce kaplanan

alttaki filmler sonradan kaplanan üstteki filmlere göre daha çok ısı işlem görecektir. Daha uzun süreli ısı işleme maruz kalmak sol-jel ince filmin kalınlığını dramatik olarak azaltabilmektedir, bunun nedeni sol-jel sentezinden gelen rezidülerin filmde uzaklaşırken jel ağının yoğunlaşması ve gözeneklerin azalması [66] olarak açıklanmaktadır. Böylece yığının altına yakın bir film genelde üste doğru olan aynı tip filmde daha ince olmaktadır [21]. Bu yoğunlaşmadan dolayı bu çalışmadaki çok-katmanlı sistemlerdeki kırma indisi ve söndürme katsayılarının tek-katman örneklerinden (bunlar sadece bir kez ısı işleme maruz kalmışlardır) hesaplanana göre biraz daha fazla olması beklenmektedir. Kırma indisinin ρ yoğunluğu ile ölçeklenmesi yaklaşık olarak Lorentz-Lorenz kanunu [67] ile açıklanabilmektedir,

$$\frac{\tilde{n}^2(\omega) - 1}{\tilde{n}^2(\omega) + 2} = \tilde{Q}(\omega)\rho \quad (3.3)$$

burada kompleks indis $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$, ve $\tilde{Q}(\omega)$ malzemenin kompozisyonuna bağlı herhangi bir fonksiyondur. Herhangi bir ρ_0 yoğunluğu n ve k için biliniyorsa (mesela, tek-katman sonuçlarından) herhangi başka bir ρ yoğunluğu için n ve k 'yı belirlemek üzere Eşitlik (3.3) kullanılabilir. n ve k 'nın tek-katman sonuçlarından, çok-katman kaplama işlemi sırasında filmin yoğunlaşması nedeniyle olan sapmayı tarif edebilmek için, her filmle ilişkili olarak bir $D = \rho/\rho_0 \geq 1$ parametresi tanıtılacaktır.

Özet olarak, bu çalışmadaki çok-katmanlı sistemlerin R ve T 'sini hesaplamak için bir yöntem tarif edilmiştir ve bunun için tek-katmanları tarif eden belirli giriş parametreleri kullanılmıştır. Mesela yansıtıcı filtrede, birbirini takip eden SiO_2 ve TiO_2 yığınları mevcuttur. Serbest parametreler tek-katmanların d_{SiO_2} ve d_{TiO_2} kalınlıkları ile D_{SiO_2} ve D_{TiO_2} yoğunlaşma faktörleridir. Diğer parametreler tek-katman sonuçlarından sabitlenmiş olarak varsayılmıştır. Dört serbest parametre değiştirilerek, deneysel çok-katmanın R ve T verisine benzetim yapılmıştır. Yığındaki bireysel filmlerin kalınlık ve dispersiyon eğrilerini elde edebilmek için s ve p polarizasyonu verisi aynı anda benzetim yapılmıştır.

Küçük sayıdaki serbest parametrelere, sisteme basit ve fiziksel kısıtlamalar getirilerek ulaşılmıştır. Bunun için tek-katman deneysel verisi ve n ile k 'nın Lorentz-Lorenz kanununa göre ölçeklendiği varsayılmıştır. Bir alternatif de yoğunlaşma faktörlerinden kurtulup, her film için E_0 , E_d , B ve E_g 'nin serbest

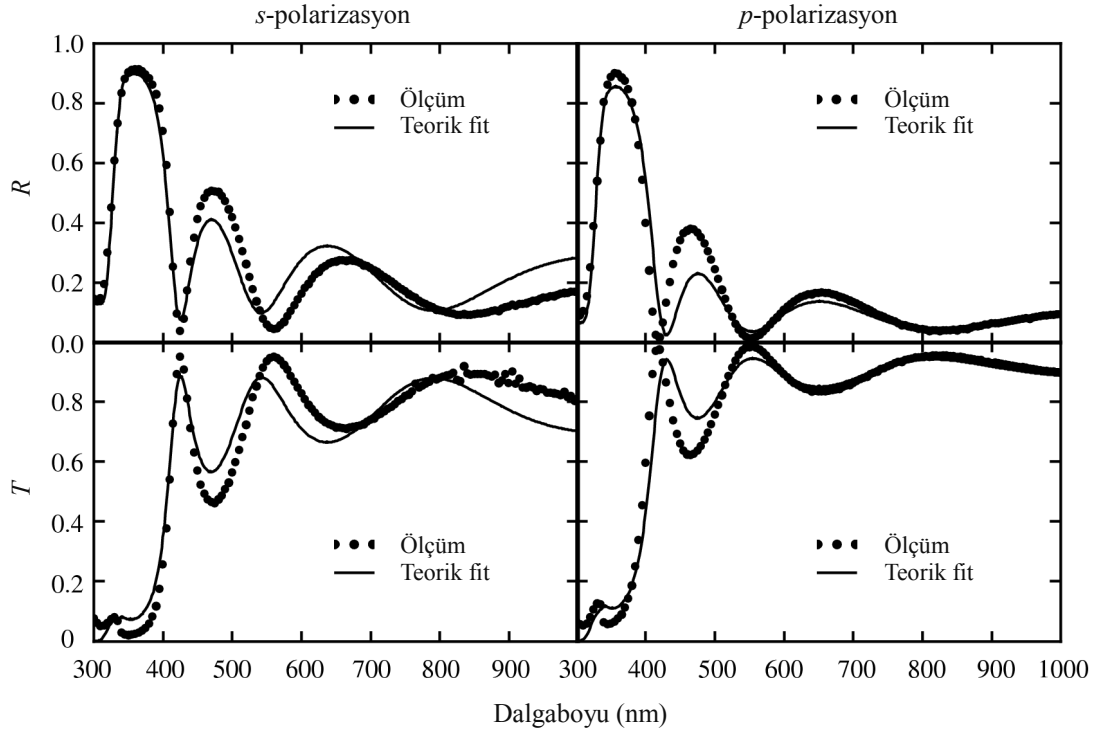
parametre olarak bırakılmasıdır. Çok-katman yığını gibi karmaşık sistemler için, çok sayıdaki serbest parametre genelde benzetim algoritmasını gerçek olmayan yerel minimada bırakmaktadır, R ve T benzetim yakın olmakla birlikte n , k , veya kalınlık için fiziksel olmayan sonuçlar verilebilmektedir. Bu durumda kısıtlamalar ve az sayıda serbest parametre ile benzetim yapmak daha güvenilir olabilmektedir.

Tarif edilen yöntemdeki hataların ana kaynağı yığın içindeki filmlerin kalınlıklarının birbirinden farklılığı olacaktır. Hazırlamadaki küçük değişikliklerden olduğu kadar yukarıda belirtilen yoğunlaşma etkenlerinden dolayı alta yakın bir TiO_2 filminin kalınlığı yukarıya yakın olmasıyla, hatta taşıyıcının öbür tarafındaki ona karşılık gelen TiO_2 filmininkiyle tamamen aynı olmayacaktır. Çalışmada, aynı malzemenin filmlerinin aynı kalınlığa sahip olduğu varsayılmıştır; yoksa idare edilemeyecek kadar serbest parametre oluşacaktır. Bu nedenle teorik benzetim d_{TiO_2} , yığındaki bir TiO_2 filminin ortalama kalınlığı olarak görülmelidir; benzer şekilde D_{SiO_2} de etkin olarak bir ortalama yoğunlaşma faktörüdür. Bu basitleştirmeyle bile yöntemin, çok-katmanlı yığın sisteminin ana optik parametrelerini yakalayabildiğine Bölüm 3.4'deki sonuçlara bakarak inanılmaktadır.

3.4 Sonuçlar ve Tartışma

3.4.1 Yansıtıcı filtre

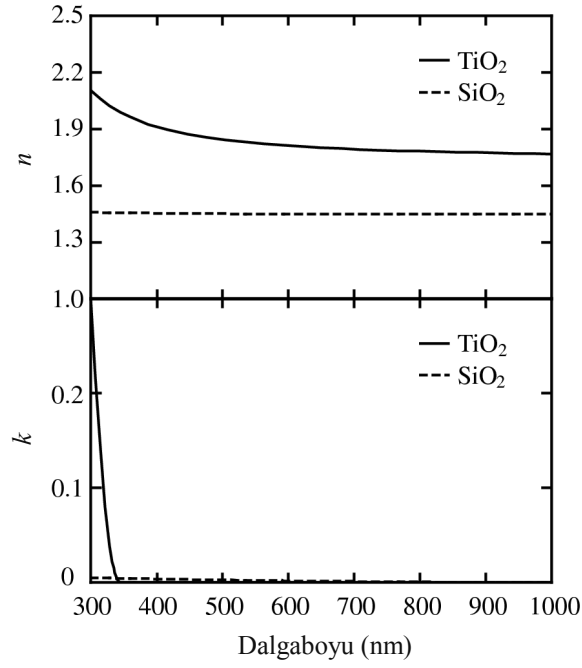
Öncelikle sistemin davranışının kabaca anlaşılabilmesi için filtredeki kalınlık parametreleri bunlara karşılık gelen tek-katman örneklerinininkiyle eşit tutulmuş ve yoğunlaşma faktörlerinin hepsi 1'e eşit alınmıştır. Yansıtıcı filtre için elde edilen sonuçlar en yüksek yansıtmanın, sistemin ayar koşulunun [55] sağlandığı yaklaşık bir λ dalgaboyunda meydana geldiğine işaret etmiştir: yığındaki temel birimin optik kalınlıklarının toplamı, TiO_2 ve SiO_2 filmleri, $k = 1$ iken $k\lambda/2$ 'ye eşittir. Tek-katman örneklerinin kalınlık değerleri verilerek $\lambda \approx 500$ nm için en yüksek yansıtmayı verecek birleşmeyi bulana kadar sol hazırlama parametreleri değiştirilmiştir. Çoklu kaplama işlemi sırasındaki kalınlık azalması hesaba katıldığında sonuçta elde edilen sistemdeki gerçek yansıtma daha küçük



Şekil 3.1: Hem s hem de p polarizasyonu (sırasıyla sol ve sağdaki sütunlar) için yansıtıcı filtre sisteminin deneysel yansıtma (R) ve geçirgenliği (T). Sürekli çizgiler benzetim sonuçlarıdır.

dalgalıboylarına kaymalıdır. Tamamlanmış çok-katman sistemi için yansıtma ve geçirgenlik sonuçları hem s hem de p polarizasyonu için Şekil 3.1’de görülmektedir. 350 – 370 nm (s -polarizasyonu için) dalgalıboyu aralığında %90’ının üzerinde bir yansıtma ile yeni yansıtma azami değeri ≈ 365 nm’dedir. Bu nedenle sistem yakın-UV yansıtma filtresi olarak davranmaktadır.

Teorik olarak bulunan R ile T için bulunan sonuç eğriler de Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Deneysel veri ile teorik benzetim eğrileri arasındaki farklılıklar büyük olasılıkla yöntemdeki basitleştirmelerden kaynaklanmaktadır; Gerçek yığında, on tane TiO_2 ve sekiz tane SiO_2 filmlerinden herbiri küçük bir miktar farklı kalınlığa sahip olabilirken, yöntem her çeşit filmin kalınlığını tarif etmek için sadece iki tane parametre kullanmaktadır: d_{TiO_2} ve d_{SiO_2} . Benzer şekilde, her film için yoğunlaşma faktörü D filmin yığındaki konumuna göre değişmekte olup, yöntem yine sadece iki tane D faktörü tanımaktadır: bir tanesi TiO_2 diğeri ise SiO_2 filmleri için olmalıdır. Açıkcası yöntem aynı çeşit film daha az tekrar edildiği zaman daha iyi bir yaklaşıklık vermelidir. Gerçekte de AR filtre sistemi için, bir sonraki bölümde görüleceği üzere, teorik eğriler deneysel sonuçlara daha yakın



Şekil 3.2: Yansıtıcı filtre sistemindeki bileşen filmlerin kırma indisleri (n) ve söndürme katsayıları (k).

benzetim olmaktadır. Tüm basitleştirmelere rağmen, yansıtıcı filtrenin niteliksel optik özellikleri, özellikle yansıtmanın azami değerinin konumu ve yüksekliği iyi bir şekilde yeniden yaratılabilmektedir.

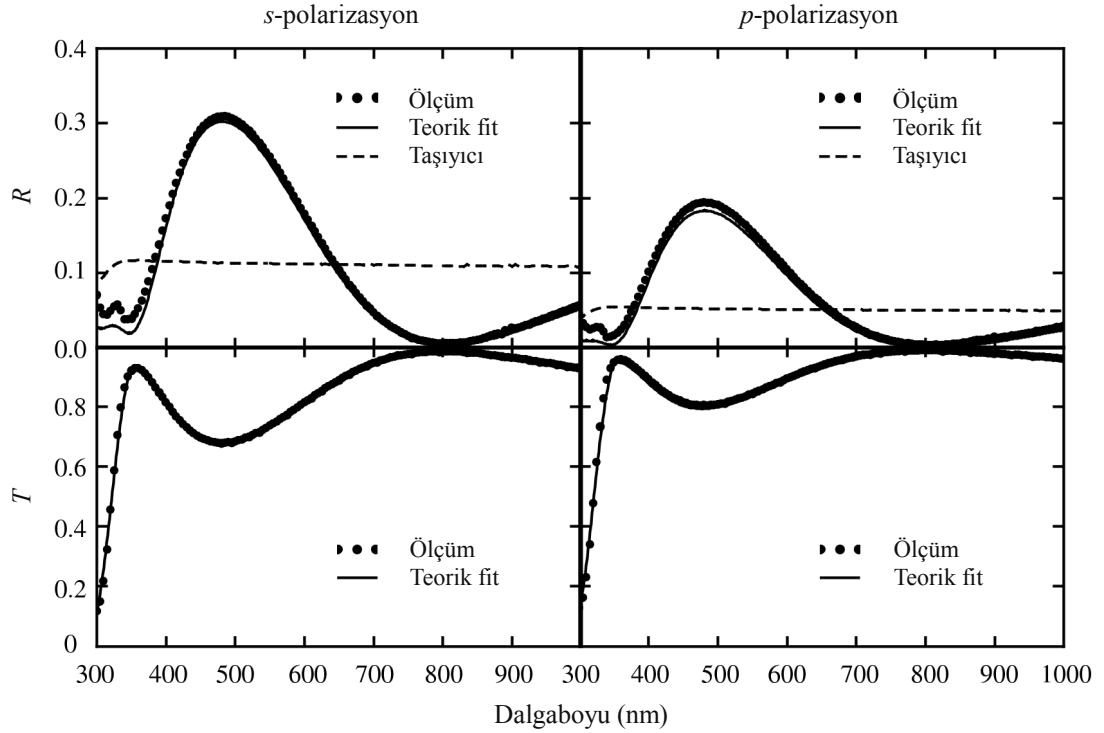
Şekil 3.2, filtre içindeki filmlerin kırma indislerinin ve söndürme katsayılarının teorik benzetim eğrilerini göstermektedir. n ve k için olan sonuçlar TiO_2 ve SiO_2 filmleri için bilinen değerleriyle uyumludur. Hesaplanmış parametreler Tablo 3.1’de listelenmiştir. Karşılaştırmak için, tek-katman verisinden bulunan kalınlıklar da gösterilmiştir. Beklendiği gibi, yığındaki filmlerin kalınlıkları farkedilir bir şekilde daha küçüktür. Bu da yansıtma eğrisinin dalgaboyundaki kaymayı açıklamaktadır.

Bu sistem için çoklu ısıtılma işlemde kullanılan 100°C , görece olarak düşük sıcaklık olmasına rağmen, sistemin dayanıklılığı ters yönde etkilenmiş olarak görünmemektedir: çapraz kesim ve testi mükemmel sonuç vermiştir (5B [68]).

Tablo 3.1: Yansıtıcı filtre sistemi içindeki model parametreleri için en iyi benzetim sonuçları ve karşılaştırma için alt sıradaki tek-katman filmlerin kalınlıkları.

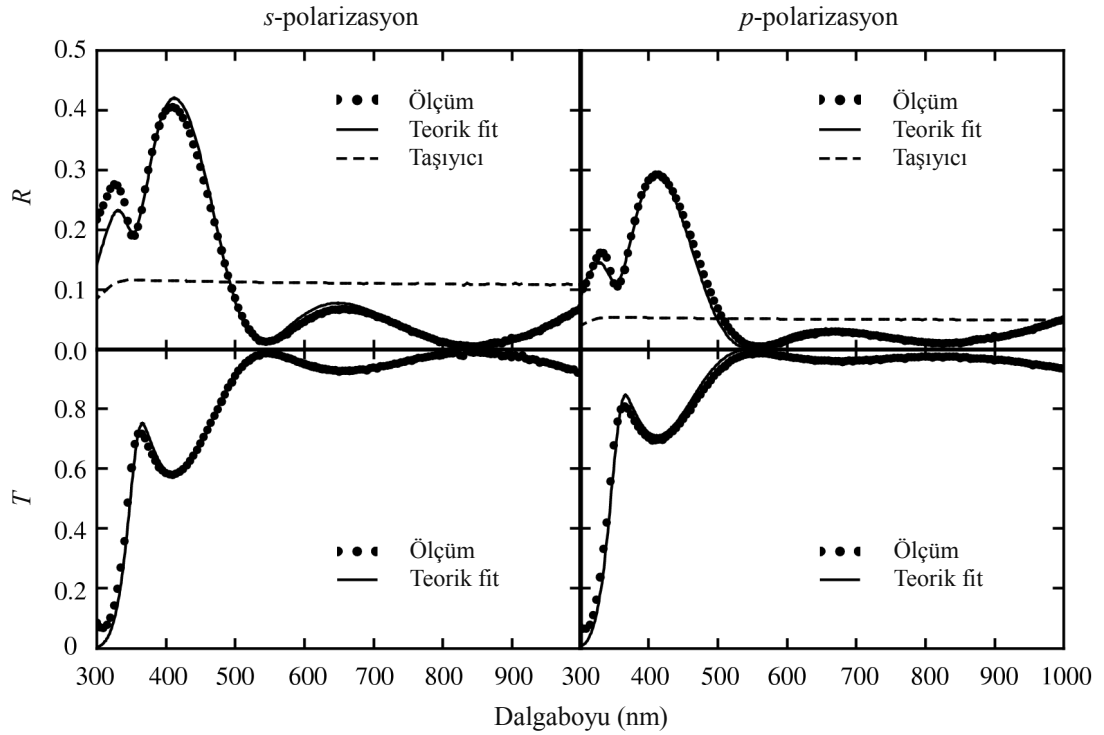
parametreler	TiO_2	SiO_2
yoğuşma faktörü D	1.04 ± 0.01	1.00
kalınlık (yığındaki)	$57.7 \pm 1.2 \text{ nm}$	$49.3 \pm 2.2 \text{ nm}$
kalınlık (tek-katman)	$66.3 \pm 0.4 \text{ nm}$	$86.7 \pm 0.7 \text{ nm}$

3.4.2 ARF



Şekil 3.3: Hem s hem de p polarizasyonu (sırasıyla sol ve sağdaki sütunlar) için ARF-1 sisteminin deneysel yansıtma (R) ve geçirgenliği (T). Sürekli çizgiler benzetim sonuçlarıdır.

Şekil 3.3 ve 3.4 iki ARF sistemi için deneysel yansıtma ve geçirgenlik sonuçlarıyla beraber teorik benzetim eğrilerini göstermektedir. İki sistemin tasarımı bileşen filmlerin göreceli kalınlıklarıyla farklılaşmaktadır (ARF-1 beş TiO_2 alt katmanı kullanırken ARF-2 on tane kullanmaktadır). Ek olarak da, ARF-2 sistemi kaplama işlemi tamamlandıktan sonra 450°C 'de fırınlanmıştır. Yansıtıcı filtre sisteminde olduğu gibi, sol parametrelerinin seçiminin motivasyonu tek-katman örneklerinin kalınlık sonuçlarını kullanan teorik öngörüyle yapılmıştır. ARF-1 sistemi için model, üç filmin toplam optik kalınlığının $\lambda/2$ ($k = 1$) olduğu durumda bir ARF minimumuna işaret etmiştir. Tek-katman kalınlıkları baz alınarak minimumu $\lambda = 1050$ nm konumuna getirmek için malzeme parametreleri seçildiğinde, Şekil 3.3'de görüldüğü gibi, elde edilen çok-katmanlı sistemin minimumunun 805 nm yakınına kaydığı bulunmuştur. Buna karşılık, ARF-2 sistemi geniş W-şekilli bir AR bölgesine sahiptir, W'nin kısa-dalgaboyu vadisi optik kalınlıklar toplamının λ ($k = 2$) olduğu dalgaboyunda merkezlenmiştir.



Şekil 3.4: Hem s hem de p polarizasyonu (sırasıyla sol ve sağdaki sütunlar) için ARF-2 sisteminin deneysel yansıtma (R) ve geçirgenliği (T). Sürekli çizgiler benzetim sonuçlarıdır.

Tek-katman sonuçları kullanılıp, bu vadiyi 595 nm'ye konuşlandırmak için sol parametreleri ayarlandığında, minimum yansıtmanın elde edilen sistemde 545 nm yakınında olduğu bulunmuştur. Öngörölmüş ve gözlenmiş spektrum arasındaki kayma ARF-2 için belirgin bir şekilde ARF-1 sisteminden daha azdır. Bu olgu, elde edilen sisteme yapılan ısı işlemin sıcaklığının öneminin tartışıldığı aşağıdaki kısımda açıklanacaktır.

ARF-1 için, AR bölgesi $\lambda = 805$ nm etrafında merkezlenmiştir. 770 – 845 nm dalgalırları arasında yansıtma %1'den azken, 745 – 885 nm bölgesinde %2'den azdır (s -polarizasyonu için). Karşılaştırma için, cam taşıyıcı $\approx$ %11 yansıtmaya sahiptir. ARF-2 sistemi sırasıyla 545 nm ve 845 nm'de iki yerel AR minimaya sahiptir. 545 nm'de yansıtma sadece %1.3'dir, 535 – 560 nm gibi dar bir alanda %2'nin altında kalmaktadır (s -polarizasyonu için). Diğer minimum 785 – 910 nm arasında %2'nin ve 815 – 865 nm aralığında %1'in altında yansıtma ile daha derin ve geniştir. İki sistem de NIR AR filtreleri olarak işlev görebilme yeteneğine sahiptir.

Tablo 3.2: ARF sistemleri içindeki model parametreleri için en iyi benzetim sonuçları ve karşılaştırma için alt sıradaki tek-katman filmlerin kalınlıkları.

Parametreler	TiO ₂ -SiO ₂	TiO ₂	SiO ₂
ARF-1			
yoğuşma faktörü D	1.30 ± 0.06	1.04 ± 0.01	1.004 ± 0.008
kalınlık (yığındaki)	25.7 ± 3.0 nm	55.5 ± 3.2 nm	168.5 ± 2.1 nm
kalınlık (tek-katman)	65.9 ± 1.2 nm	106.8 ± 0.2 nm	182.4 ± 1.2 nm
ARF-2			
yoğuşma faktörü D	1.17 ± 0.06	1.001 ± 0.002	1.00
kalınlık (yığındaki)	32.1 ± 3.9 nm	137.4 ± 2.1 nm	131.9 ± 0.7 nm
kalınlık (tek-katman)	44.7 ± 1.8 nm	143.4 ± 0.3 nm	147.7 ± 1.0 nm

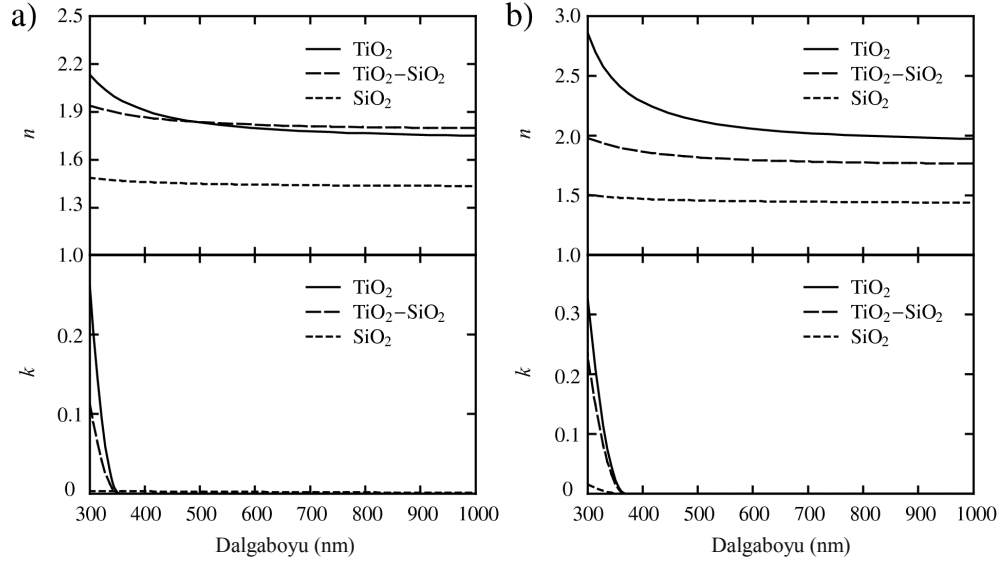
Yukarıda belirtilmiş olan öngörölmüş ve gözlemlenmiş spektrum arasındaki kaymadan, tek-katman örnekleri ile yapılan tahminlerin ARF-2 sistemi için daha iyi sonuç verdiği görölmektedir. Bu durum model parametreleri için Tablo 3.2’de listelenen en iyi benzetim sonuçlarında da görölmektedir. ARF-2’deki filmler için olan yoğuşma faktörleri bunlara ARF-1’de karşılık gelen filmlerinkinden daha küçüktür. (D faktörünün göreceli yoğuşmayı ölçtüğü unutulmamalıdır: tek-katmanla kıyaslandığında, çok-katmanlı yığının bir parçası olarak hazırlanan aynı filmin ne kadar daha yoğun olduğudur.) ARF-1 ve ARF-2’deki bu farklılıkları açıklayabilmek için, bu filmlerden bir tanesi, örneğin yığındaki orta katman olan TiO₂ daha yakından incelenecektir.

Öncelikle, ARF-1’deki TiO₂ filmi ele alınacaktır. İlişkili tek-katman örneği taşıyıcı üzerine 5 tane TiO₂ alt katmanı kaplayarak hazırlanmıştır, ve her alt katman fırında 100°C’de 5 dk tutulmuştur. Çok-katmanlı yığın oluşturulduğunda, TiO₂ filmi tamamen aynı yolla hazırlanmıştır, ama yapım işlemi bittğinde fırında daha uzun süre harcamıştır (Çünkü üstüne bir SiO₂ filmi eklenmiş ve ısıtma işlemi tabi tutulmuştur). Yoğuşma faktörü D , TiO₂’in kırma indisine bu ek fırın süresinin ne tür bir etki yaptığının ölçüsüdür. Göreceli olarak düşük 100°C sıcaklığında, yoğuşmanın yavaş işlemesi beklenmektedir: TiO₂ filmini kaplama sırasındaki ısıtma işlemi sol-jel sentezinin tüm artıklarını tamamen uzaklaştırmış olmayacaktır ve üst katmanlar kaplarken ek fırın süresi TiO₂ filmi için yoğuşma işlemi devam ettirecektir. Böylece bitmiş yığındaki TiO₂ filmi tek-katman örneğinkinden daha yoğun olacaktır: D faktörü 1.04 ± 0.01 olarak elde edilmiştir.

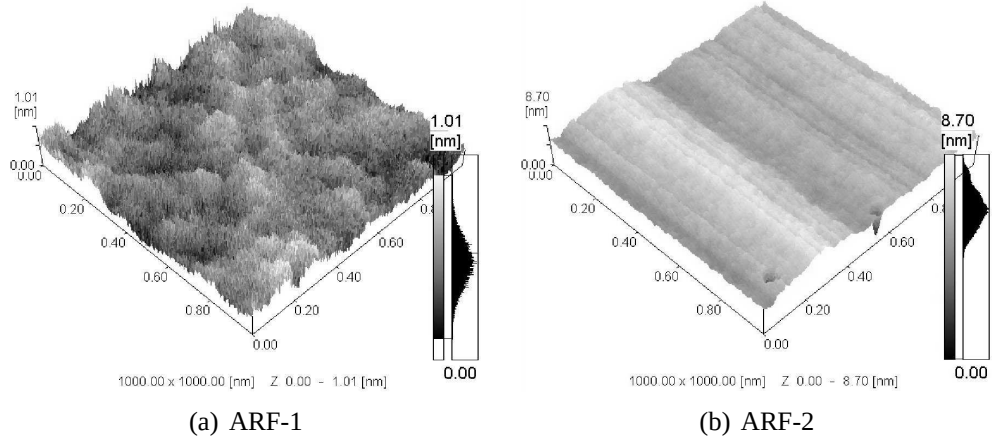
Bu, ARF-2 içindeki TiO_2 filmiyle karşılaştırılmalıdır. Tek-katman örneğinin hazırlanması her alt katmandan sonra aynı 100°C ısıtım işlemi içermektedir, ama en sonunda 450°C 'de 15 dk'yı takip eden 230°C 'de 8 dk ısıtım işlemi tabi tutulmuştur. Benzer şekilde çok-katmanlı yığını oluşturduktan sonra, bitmiş yığın alınıp, 450°C 'de 15 dk'yı takip eden 230°C 'de 8 dk ısıtım işlemi tabi tutulmuştur. 450°C sıcaklıklarda TiO_2 'in kristalleşmeye başlaması beklenmektedir. Sol-jel sentezinin artıkları hızlı bir şekilde buharlaşacak veya yanacaktır ve film sonunda kararlı bir kalınlığa ulaşacaktır. Filmin daha önceden 100°C 'de daha uzun süreye tabi tutulmuş olup olmaması fazla bir fark yaratmamalıdır: sonraki 450°C 'deki ısıtım işlemi, hem tek-katman örneğindeki TiO_2 hem de yığındaki TiO_2 kristalleşmiş film için en son kararlı yoğunluğa ulaşmalıdır. Gerçekte de D faktörü 1.001 ± 0.002 olarak elde edilmektedir, bu da ARF-1'deki TiO_2 için olan D 'den daha azdır.

Genelde yüksek sıcaklıklardaki hızlı yoğunlaşmadan dolayı, ARF-2'deki filmlerin D faktörlerinin onlara ARF-1'de karşılık gelenlerinininkinden daha küçük olması beklenmektedir, Tablo 3.2'de de görülen tam olarak budur. Ek olarak şu görülmektedir: alttaki filmler üstteki filmlere göre fırında daha uzun süre geçirmişlerdir (bunlara karşılık gelen tek-katman örnekleriyle kıyaslandıklarında), bu nedenle alttaki filmdeki yoğunlaşma faktörü en yüksektir ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ karışımı) ve yukarı çıktıkça azalmaktadır. Yığının üstündeki filmin (SiO_2) D faktörü, ona karşılık gelen tek-katman örneğiyle tamamen aynı ısıtım işlemi tabi tutulduğundan yaklaşık olarak 1 olmalıdır.

A. Díaz-Parralejo ve diğerleri [69] tarafından yapılan bir çalışma yukarıdaki gözlemleri desteklemektedir. Yazarlar $\text{ZrO}_2\text{-}3\%$ mol Y_2O_3 sol-jel ince filmlerinin yoğunlaşmasına değişik sıcaklıklarda ısıtım işlemleri kullanarak bakmışlardır. Sonuçlarının arasında, düşük sıcaklık yönteminde ($100\text{-}200^\circ\text{C}$) ısıtım işleminin toplam süresi film kalınlığı üzerinde belirgin bir etki yapmaktadır (yoğunlaşma yavaş olmaktadır, böylece filmin kalınlığı daha uzun fırınlama süresince azalmaya devam etmektedir); ortalama durumda ise ($300\text{-}500^\circ\text{C}$), kristalleşme başladığında, film kalınlığı ortalama bir sabit değere ulaştığından, ısıtım süresini uzatmanın etkisi yoktur.



Şekil 3.5: Yansıtmayıcı filtre sistemlerindeki bileşen filmlerin kırma indisleri (n) ve söndürme katsayıları (k): a) ARF-1; b) ARF-2.



Şekil 3.6: ARF-1 ve ARF-2 sistemleri için AFM görüntüleri.

Şekil 3.5’de iki çeşit ARF için kırma indisleri ve söndürme katsayıları gösterilmektedir. ARF-1 sistemi için, yığının altındaki karışım olan $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ filminin yoğunlaşması o kadar çok olmuştur ki belirli bir dalgaboyu bölgesinde saf TiO_2 katmanının kırma indisininin üstüne çıkmıştır. Alttaki iki film etkin olarak tek bir yüksek-indis filmi haline gelmiştir. Böylece iki sistem (aynı film ardışıklığına sahiptirler) arasındaki optik özelliklerin bazı farklılıkları açıklanabilmektedir.

Yansıtma filtresi durumunda, 100°C ’deki ısıtılma sıcaklığında yeterince dayanıklı filmler üretilmiş görünmektedir: çapraz kesim ve bant testi (5B [68]) mükemmel dayanıklılık sonucu vermiştir. Bu sonuçlar hem ARF-1 hem de ARF-2

kaplamaları için de geçerlidir. ARF-1 ve ARF-2 sistemleri için Şekil 3.6'dan AFM sonuçlarından görüldüğü gibi ince filmler çok düz yüzeylere sahiptirler ve ortalama birkaç nanometre pürüzlülük göstermektedirler.

4. TiO₂ VE ZnO İLE TiO₂ VE ZnO–TiO₂ FİLMLEERİNDEN OLUŞTURULMUŞ YANSITMAYICI FİLTRELER

4.1 Giriş

Yansıtmayıcı filtrelerin, güneş pillerinin verimini arttırmaktan optik kaplamalara kadar değişik teknolojik uygulama alanları vardır [43, 58, 70]. Bu çalışmada, görünür bölgenin bir kısmı için, üç tane iki katlı yansıtmayıcı filtre sol-jel-kaplı TiO₂, ZnO, ve ZnO–TiO₂ ince filmlerin kombinasyonları kullanılarak hazırlanmıştır. Filtrelerde TiO₂ yüksek kırma indisli malzeme olarak işlev görmüştür. TiO₂ filmlerinin görünür bölgede geçirgen olma, zehirsiz, oldukça kararlı, ve kolay katkılandırılabilir olma gibi avantajları vardır. Daha düşük kırma indisi için, gözenekli ZnO ve bir ZnO–TiO₂ kompoziti kullanılmıştır. TiO₂ gibi ZnO, biraz daha ucuz, zehirsiz ve görünür bölgede yüksek geçirgenlikli bir metal oksittir. Özel olarak sol-jelden türetilmiş gözenekli ZnO gaz algılayıcısı [25] olarak kullanılabilirliğinden ve etkin fotokatalitik aktivitesinden [12] dolayı artan bir ilginin odağındadır. Bu çalışmada, bu filmlerin sol-jel yöntemiyle yansıtmayıcı uygulamaları için de potansiyeli olduğu gösterilmiştir. Filtre içerisindeki filmlerin kalınlıkları, kırma indisleri ve optik band aralıkları tayin edilmiştir. Bunun yanında, filtrelerin yüzey pürüzlülükleri de incelenmiştir.

4.2 Deneysel Yöntem

4.2.1 Yansıtmayıcı Filtre 1'lerin hazırlanması (ARF-1)

4.2.1.1 Sol hazırlanması

7.5 ml etil alkol (EtOH) [%99.9, Merck], 0.6 ml titanyum (IV) butoksit (Ti[O(CH₂)₃ CH₃]₄, TIVBT) [%97, Aldrich] ve 0.09 ml asetik asit (CH₃COOH) [%99.9, Merck] ile oda sıcaklığında yarım saat karıştırılmıştır. Bu sole 5 ml EtOH eklenip berrak TiO₂ kaplama solü elde edebilmek için bir saat daha

karıştırılmıştır. ZnO solü için, ilk önce 10 ml 2-propanol (C_3H_8O) [%99+, Aldrich], 0.9 g Çinko asetat dihidrat ($(CH_3CO_2)_2Zn.2H_2O$)[%98, Aldrich] ve 0.192 ml dietanolamin ($(HOCH_2CH_2)_2NH$, DEA) [%99, Aldrich] 60°C'de 10 dk karıştırılmışlardır. Isıtıcı kapatıldıktan sonra sole saf su eklenmiştir ve 10 dk daha karıştırılmaya bırakılmıştır. ARF-2'de ve tek-katman filmlerinde de taşıyıcı olarak kullanılan Corning 2947 camları deterjanla temizlenip, suyla durulanmışlar ve son temizlikleri ultrasonik banyoda yapılmıştır.

4.2.1.2 ARF-1 filtreleri için kaplama süreci

ARF-1'ler, ZnO/TiO₂/taşıyıcı/TiO₂/ZnO olarak dizayn edilmişlerdir. İlk önce taşıyıcının her iki tarafına 1500 devir/dk hızında TiO₂ alt katmanı kaplanmıştır. Bu kaplama ve bu çalışmadaki tüm kaplamalar için döndürme süresi 10 s tutulmuştur. Katman 1 dk'lığına 250°C'de ön-ısıtma işlemi tutulmuştur. Kaplama ve ön-ısıtma işlemi mekanizması altı kere tekrar edilmiş ve TiO₂ filmi elde edilmiştir. TiO₂ filminin üstüne simetrik olarak 2000 devir/dk döndürme hızında ZnO alt katmanı kaplanmış ve bu işlem dört kez tekrar edilmiştir. ZnO filminin eldesi için her katman yine ön-ısıtma işlemi tutulmuştur. Filtreye 450°C'de 15 dk'lığına son ısıtma işlemi uygulanmıştır. Bu filtre ARF-1a olarak adlandırılmıştır. ARF-1b de aynı şartlarda üretilmiş olup tek fark filtre içindeki ZnO alt katmanının 2000 devir/dk yerine 2500 devir/dk'da kaplanmış olmasıdır.

4.2.2 Yansıtıcı Filtre 2'nin hazırlanması (ARF-2)

4.2.2.1 Sol hazırlanması

TiO₂ ve ZnO sollarının ayrı ayrı hazırlanması için, ARF-1 için tarif edilen yol izlenmiştir. Ancak TiO₂ solünde TIVBT 0.4 ml ve ZnO solünde DEA de 0.383 ml olarak alınmıştır. Bu sollar kullanılarak, hacim oranındaki kompozit %20 TiO₂-%80 ZnO solü elde edilmiş ve bundan oluşturulan film ARF-2 içinde kullanılmıştır.

4.2.2.2 ARF-2 filtresi için kaplama süreci

ARF-2'yi oluşturmak için, $\text{ZnO-TiO}_2/\text{TiO}_2/\text{taşıyıcı}/\text{TiO}_2/\text{ZnO-TiO}_2$ tasarımı oluşturulmuştur. Filtreyi oluşturmak için kalınlık ve indis koşulu 1200 dev/dk'da dört alt katman olarak kaplanan TiO_2 ve 1500 devir/dk'da beş alt katman olarak kaplanan ZnO-TiO_2 ile sağlanmıştır. Alt katmanlar 100°C 'de 5 dk'lığına ön-ısıtma işlemine tutulmuşlardır. Sonunda filtre, 450°C 'de 15 dk ve bunu takiben 250°C 'de 8 dk son ısıtma işlemini görmüştür.

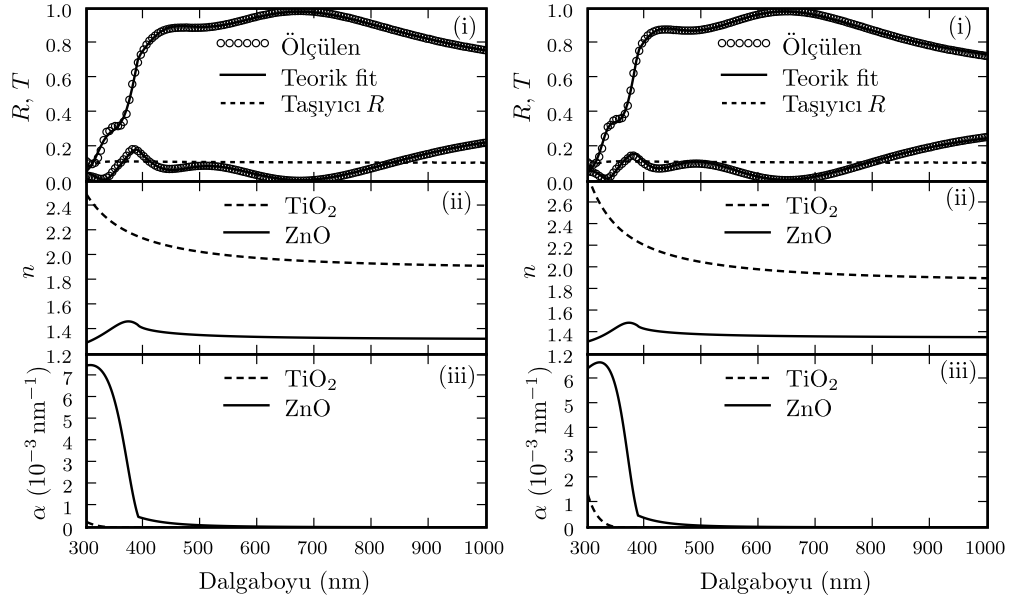
4.2.3 Tek-katman film hazırlanması

Üç tane çok-katmanlı filtreye ek olarak, ZnO , TiO_2 , ve ZnO-TiO_2 filmlerinin tek-katmanları da kıyaslama için hazırlanmıştır. Yani, taşıyıcı/ ZnO , taşıyıcı/ TiO_2 ve taşıyıcı/ ZnO-TiO_2 sistemleri oluşturulmuştur: taşıyıcının sadece bir yüzü ilgili filmle kaplanmıştır. Tek-katman film için olan kaplama solü ve kaplama hızı ile süresi filtredekine eşdeğerdir.

4.2.4 Karakterizasyon yöntemleri

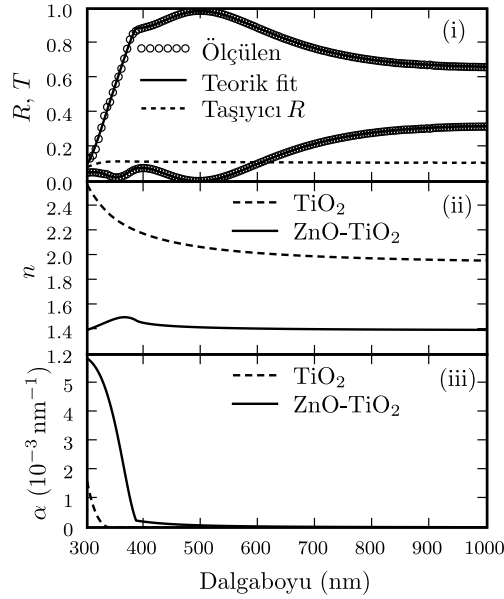
Film-taşıyıcı sisteminin geçirgenlik ve yansıtması s-polarizasyonda NKD System spektrofotometresi tarafından 300-1000 nm dalga boyu bölgesi için 30° geliş açısıyla elde edilmiştir. Filtrelerin ve tek-katmanların yüzey pürüzlülükleri değme modunda çalışan bir atomik kuvvet mikroskobu ile karakterize edilmiştir. Teorik analizden elde edilen film kalınlık değerleri bir profilometre (Veeco Dektak 150) ile kontrol edilmiştir. Filtreler üzerinde çapraz kesim ve bant testi filmlerin taşıyıcıya yapışmaları konusunda bilgi edinebilmek için yapılmıştır. Optik parametrelerin ve kalınlıkların bulunmasıyla ilgili TiO_2 filmleri için Bölüm 2.2.2.1'de anlatılan TL, ZnO ve ZnO-TiO_2 filmleri için yine aynı bölümde anlatılan TLU dielektrik fonksiyonu modeli kullanılmıştır. Her durumda Bölüm 2.2.1'de verilen taşıyıcının yutma etkisi dahil edilmiştir.

4.3 Sonuçlar ve Tartışma



(a) ARF-1a

(b) ARF-1b



(c) ARF-2

Şekil 4.1: ARF-1a, ARF-1b ve ARF-2 için: (i) R ve T için en iyi benzetim eğrileri ile deneysel yansıtma ve geçirgenlik değerleri; (ii) filtre içindeki filmlerin kırma indisleri (n); (iii) filtre içindeki filmlerin ve bunlara karşılık gelen tek-katmanların hesaplanan yutma katsayıları (α).

Şekil 4.1, ARF-1a, ARF-1b ve ARF-2 için ölçülmüş yansıtma R ve geçirgenliği T en iyi benzetim eğrileriyle, ve filtre içindeki filmler için bulunan $n(\lambda)$ ile $\alpha(\lambda)$ birlikte göstermektedir. ARF-1a, ARF-1b ve ARF-2'le ilgili kalınlık, band

Tablo 4.1: ARF-1a, ARF-1b ve ARF-2’yi oluşturan filmlerin (tek-katmanlar için olan sonuçlarla beraber) kalınlığı, $\lambda = 550$ nm’deki kırma indisi n , ve optik band aralığı. n üzerindeki hata miktarı 0.01’den azdır.

Film	Kalınlık (nm)	n (550 nm)	Band aralığı (eV)
ARF-1a			
TiO ₂ (filtrede)	156.7 ± 0.6	2.00	3.54 ± 0.06
TiO ₂ (tek-katman)	167.9 ± 0.2	2.04	3.37 ± 0.01
ZnO (filtrede)	89.5 ± 0.3	1.35	3.27 ± 0.01
ZnO (tek-katman)	120.4 ± 1.2	1.46	3.26 ± 0.01
ARF-1b			
TiO ₂ (filtrede)	147.0 ± 0.4	2.02	3.53 ± 0.09
TiO ₂ (tek-katman)	167.9 ± 0.2	2.04	3.37 ± 0.01
ZnO (filtrede)	80.8 ± 0.2	1.38	3.29 ± 0.01
ZnO (tek-katman)	111.2 ± 0.8	1.40	3.25 ± 0.01
ARF-2			
TiO ₂ (filtrede)	98.4 ± 0.6	2.04	3.67 ± 0.06
TiO ₂ (tek-katman)	91.7 ± 0.1	2.02	3.39 ± 0.01
ZnO-TiO ₂ (filtrede)	71.0 ± 0.2	1.41	3.36 ± 0.02
ZnO-TiO ₂ (tek-katman)	100.1 ± 0.7	1.55	3.32 ± 0.01

aralıkları ve $\lambda = 550$ nm’deki indis değerleri filtre içindeki filmler ve kıyaslama için filtrede karşı geldikleri tek-katman filmler için Tablo 4.1’de verilmiştir.

Şekil 4.1’de verilen filtrelerin yansıtmayıcı karakteristiği şöyle özetlenebilir: ARF-1a, $\lambda = 674$ nm’de %0.437 ile minimum yansıtma sahiptir. R , 645-700 nm için %1’den ve 600-755 nm için %4’den azdır. ARF-1b incelendiğinde, R ’ın minimumu %0.808’le $\lambda = 650$ nm’de meydana gelmektedir. R , 635-665 nm için %1’den, ve 585-720 nm için %4’den azdır. ARF-1b’deki ZnO filminin ARF-1a’ya göre daha hızlı kaplanması bu filtrenin merkezi minimumunun daha kısa dalgaboylarına kaymasına sebep olmuştur, bu da olağan bir durumdur. ARF-2 için, R ’ın minimumu %0.324’le $\lambda = 495$ nm’de meydana gelmektedir. R , 475-515 nm için %1’den, ve 445-550 nm için %4’den azdır.

Tablo 4.1’e bakıldığında, üç filtre için de, TiO₂ filmlerinin özellikleri tek-katman ve filtre durumları şöyledir: kalınlık farkları birbirlerine göre %12 kadar değişmişlerdir, ve kırma indisleri yaklaşık aynı kalmıştır. $n(550 \text{ nm}) \approx 2$ bulunmuştur, bu da literatürdeki sol-jelle türetilmiş 450-500°C’de ısıtılma işlem görmüş TiO₂ filmleri için $n(550 \text{ nm}) \approx 1.95 - 2.10$ [3, 24, 26, 71] olan değerle uyumludur.

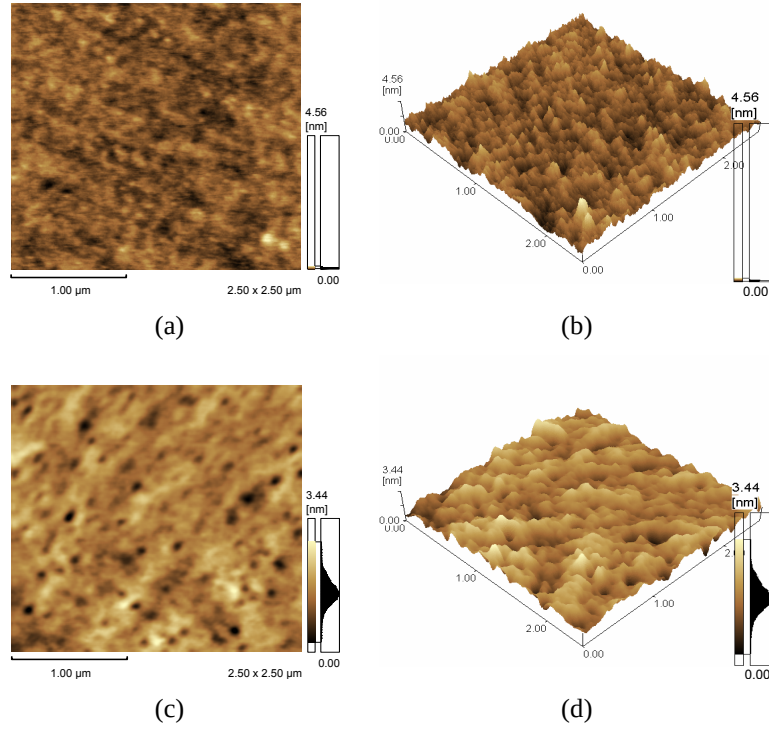
Tek-katman ve filtredeki TiO_2 sonuçları arasındaki en belirgin fark optik band aralığındadır : ARF-1a durumu için tek-katman değeri 3.37 eV filtrede 3.54 eV'e kaymıştır, ARF-1b durumu içinse tek-katman değeri 3.37 eV filtrede 3.53 eV'e kaymıştır; benzer şekilde ARF-2 durumu için kayma 3.39'dan 3.66 eV'e olmuştur. Bu değerler, TiO_2 filmlerinin indirekt band aralığının 3.3-3.64 eV [72–74] arasında bulunduğu daha önceki çalışmalardakilerle kıyaslanabilir durumdadır.

Yine Tablo 4.1'den görüldüğü gibi, TiO_2 filmlerine karşı ZnO ve ZnO-TiO_2 filmlerinin kalınlıkları ve kırma indisleri tek-katman ve filtre durumlarına göre değişirken optik band aralığı birbirine çok yakın çıkmaktadır. Hem saf ZnO hem de ZnO-TiO_2 kompozitinin kalınlıkları tek-katmandan filtreye doğru neredeyse 30 nm azalırken, 550 nm'deki kırma indisi ZnO için ARF-1a'da 1.46'dan 1.35'e, ARF-1b'de 1.40'dan 1.38'e ve ZnO-TiO_2 için 1.55'den 1.41'e değişmektedir.

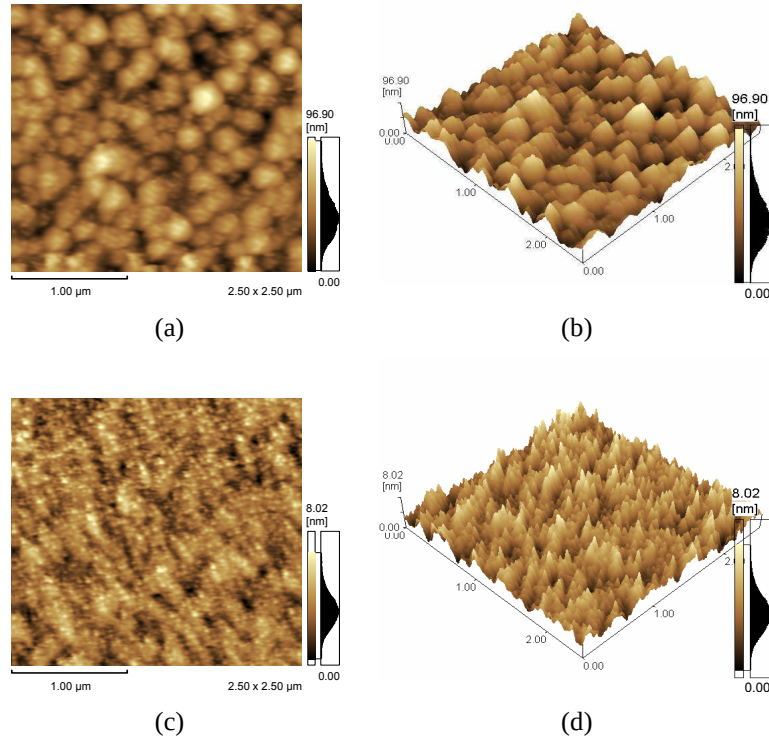
Daha yüksek kırma indisli bir malzeme olan TiO_2 ile ZnO 'i katkılandırmak beklendiği gibi ZnO filminin kırma indisini arttırmıştır. Bununla birlikte kırma indisi her durum için kompakt ZnO 'in (≈ 2 , $\lambda = 550$ nm [27, 75]) literatürdeki değerinden biraz daha düşük çıkmaktadır, bu da filmlerin yüksek derecede gözenekli olduğuna işaret etmektedir. Sol-jelle yapılmış bazı ZnO filmleri için gözenekli yapılar daha önceden gözlemlenmiştir [12, 25, 76], örneğin kaynak [76]'de kırma indisi $\lambda = 550$ nm'de ≈ 1.55 gibi düşük bir sayı bulunmuştur. Tezdeki bu çalışmada da gözenekliliğin filtredeki filmler için arttığı görülmektedir, ayrıca tek-katmanlarınkine göre n 'de 0.1-0.15'lik bir azalma meydana gelmektedir.

Bütün ZnO ve ZnO-TiO_2 filmleri için direkt band aralığı 3.3 eV civarında bulunmuştur, bu da daha önceki ince film çalışmalarıyla [77, 78] uyum içerisindedir.

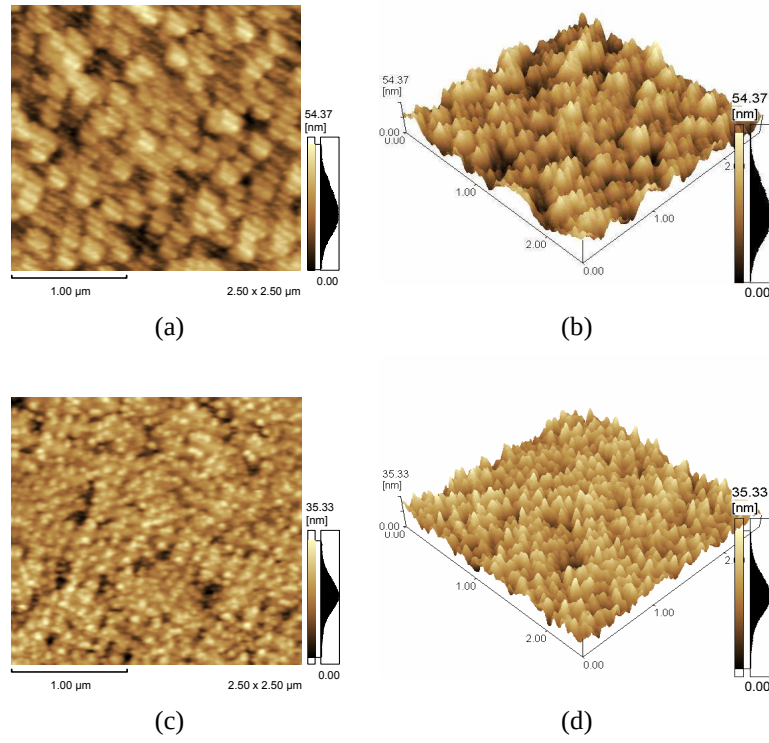
Filtre sistemlerinde kullanılan TiO_2 bileşenine karşılık gelen tek-katman TiO_2 filminin iki ve üç boyutlu AFM görüntüleri Şekil 4.2'de verilmiştir. Şekil 4.3'de ise ARF-1a sisteminin ve ZnO bileşenine karşılık gelen tek-katmanın iki ve üç boyuttaki AFM görüntüleri sunulmuş, Şekil 4.4'de ise aynısı ARF-1b için verilmiştir. Bu görüntülerin analizinden ARF-1a için, tek-katman TiO_2 ve ZnO filmlerinin çok küçük karekök ortalama (RMS) pürüzlülük değerlerine sahip oldukları bulunmuştur : sırasıyla 0.5 ve 1.2 nm. Filtre içinde kaplandığı zaman,



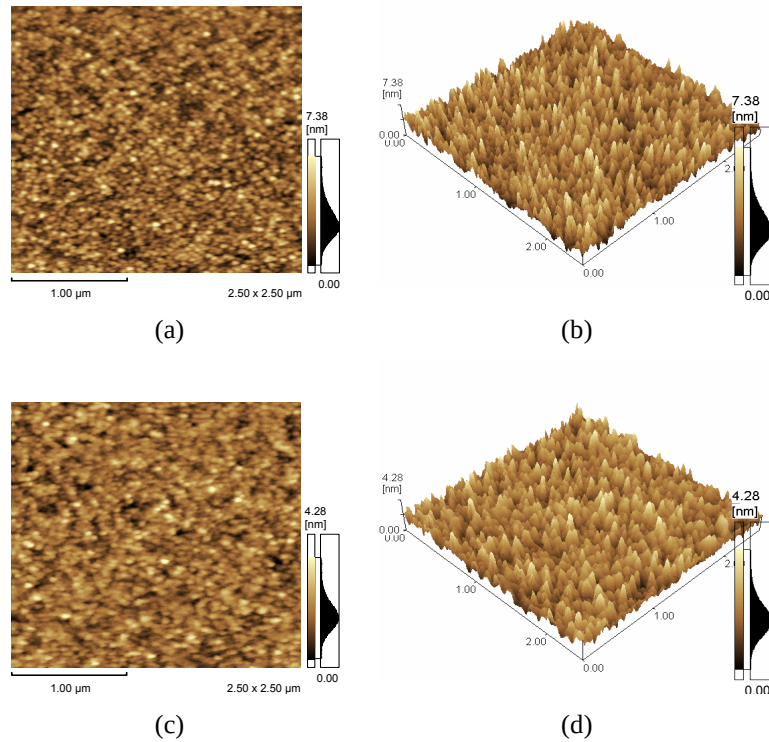
Şekil 4.2: Filtre sistemlerinde kullanılan TiO_2 bileşenine karşılık gelen tek-katman TiO_2 filminin iki ve üç boyutlu AFM görüntüleri: (a-b) ARF-1’lerdeki; (c-d) ARF-2’deki.



Şekil 4.3: ARF-1a sisteminin ve ZnO bileşenine karşılık gelen tek-katmanın iki ve üç boyuttaki AFM görüntüleri: (a-b) ARF-1a; (c-d) ZnO .



Şekil 4.4: ARF-1b sisteminin ve ZnO bileşenine karşılık gelen tek-katmanın iki ve üç boyuttaki AFM görüntüleri: (a-b) ARF-1b; (c-d) ZnO.



Şekil 4.5: ARF-2 sisteminin ve ZnO–TiO₂ bileşenine karşılık gelen tek-katmanlarının iki ve üç boyuttaki AFM görüntüleri: (a-b) ARF-2 ; (c-d) ZnO–TiO₂.

ZnO filminin RMS'si 14.6 nm'ye yükselmiş ve Şekil 4.3'den de görüldüğü gibi daha büyük granular yapılar göstermiştir. ARF-1b içinse tek-katman TiO_2 ve ZnO filmleri için RMS değerleri sırasıyla 0.5 ve 5.2 nm'dir. ZnO filmi filtre içerisinde yer aldığı anda pürüzlülük değeri 9.2 nm'ye yükselmiştir, yani ZnO filmleri, cama göre TiO_2 üstüne daha pürüzlü bir şekilde kaplanmaktadır.

Şekil 4.5'de ARF-2 sisteminin ve ZnO- TiO_2 bileşenine karşılık gelen tek-katmanın iki ve üç boyuttaki AFM görüntüleri verilmiştir. ARF-2 için, RMS değerleri hepsinde düşüktür: 0.4 ve 0.6 nm tek-katman TiO_2 ve ZnO- TiO_2 için, ve 1.1 nm filtredeki kompozit film için bulunan değerlerdir. TiO_2 katkılandırılması, filtrede daha pürüzsüz bir yüzeye yol açmaktadır. Hem tek-katman filmler hem de filtrelerde çatlak gözlemlenmemiştir ve çapraz kesim ve bant testi filtrelerin taşıyıcıya mükemmel (5B, ASTM D3359-02) şekilde yapıştıklarını göstermiştir.

5. Ta₂O₅-CeO₂ İNCE FİLMLERİNİN OPTİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ

5.1 Giriş

Ta₂O₅ filmleri kimyasal ve termal kararlılıklarından, yüksek dielektrik katsayıları ve kırma indisleri nedeniyle çok incelenmişlerdir. Uygulama alanları elektrokromik cihazlarda iyon iletkenliğini [7, 79], optik dalga klavuzlarını [80, 81] ve koruyucu kaplamaları içerir [11]. Mikroelektronik nanoboyuta ilerledikçe, SiO₂ 1-2 nm kalınlığındayken direkt tünelleme akımlarından dolayı pratik limitine ulaşacaktır. Ta₂O₅ gibi yüksek-permitiviteye sahip malzemelerin aşırı-yüksek-yoğunluklu dinamik rastgele-erişimli bellek gibi gelecek-nesil cihazları için SiO₂'in yerini alması olasıdır [82, 83].

Ta₂O₅-TiO₂, Ta₂O₅-Al₂O₃ ve Ta₂O₅-ZrO₂ gibi polikristal seramiklerin belirli bileşenleri için [84-86] saf Ta₂O₅'ye kıyasla dielektrik sabitlerinde kayda değer artış olduğu bilinmektedir. Bu durum mikroelektronikte kullanım amacıyla katkılandırılmış Ta₂O₅ ince filmlerin araştırılmasına yol açmıştır. Gan ve diğerleri magnetron sızratma yöntemi ile kaplanmış Ta₂O₅-TiO₂ filmlerinin kompozisyon değişiminin dielektrik katsayısının değişimine olan etkisini incelemişlerdir [87]. Cevro Ta₂O₅-SiO₂ ince filmlerini sızratma yöntemi ile kaplamış ve optik parametrelerini filmlerin kompozisyonunun fonksiyonu olarak belirlemiştir [88]. A. Cappellani ve diğerleri sol-jel yöntemiyle üretilmiş Ta₂O₅ ve Ta₂O₅-TiO₂ dielektrik ince filmlerini karakterize etmiştir [89]. N. Kaliwoh ve diğerleri eximer lambası yardımcı CVD [90] ve ışın-yardımlı sol-jel yöntemi [91] ile kullanarak Ta₂O₅-TiO₂ filmlerinin büyümesini incelemiştir. Bu çalışma sol-jel döndürerek kaplama yöntemiyle üretilmiş Ta₂O₅-CeO₂ ince filmlerinin hacimce %5, %10 ve %15 CeO₂ bileşenlerinin optik ve yapısal özelliklerini rapor etmektedir [30]. Bu

malzemelerle çalışılmasının nedeni yüksek kırma indisine sahip olan Ta₂O₅'nin CeO₂ katkısı ile kırma indisinin kontrolünü sağlamaktır.

5.2 DeneySEL Yöntem

5.2.1 Sol hazırlanması

Ta₂O₅ kaplama solünün hazırlanması başka yerlerde de tarif edilmiştir [35, 53]. 35 ml etil alkol (EtOH) [%99.8, Riedel-deHaën], 1.5 ml tantalum etoksit (Ta(OC₂H₅)₅) [%99.9, Aldrich] ve 0.5 ml asetik asit (CH₃COOH) [%99.9, Merck] 30 dk karıştırılmıştır. Aynı bir yerde asetik asit (0.5 ml) ve saf su (15 ml) karıştırılmış sonra bunun 0.75 ml'si, içinde 7.5 ml'lik EtOH bulunan üçüncü bir kaba aktarılmıştır. Bu son karışımın 2.5 ml'si tantalum etoksitin bulunduğu kaba ilave edilmiş ve 18 saat karışmaya bırakılmıştır. Seryum oksit solü seryum amonyum nitrat (Ce(NH₄)₂(NO₃)₆) [%99.99+, Aldrich], EtOH, nitrik asit (HNO₃) [%65, Carlo] ve dietanolamin (DEA, (HOCH₂CH₂)₂NH) [%99, Aldrich] kullanılarak hazırlanmıştır. DEA (0.4 ml), Et-OH (20 ml) ve nitrik asit (0.02 ml) magnetik karıştırıcı ile ilk önce 15 dakika karıştırılmışlardır. Daha sonra, seryum amonyum nitrat (1.8 g) buna eklenmiştir. Kompleks sol 1.5 saat karıştırılmış, ve sonra 11 gün beklemeye bırakılmıştır, bu süre içinde solün rengi kırmızıdan açık sarıya dönüşmüştür. CeO₂ ve taze yapılmış Ta₂O₅ solleri hacim oranları %(100 – x) Ta₂O₅–%x CeO₂ (x = 0, 5, 10) olacak şekilde oda sıcaklığında 10 dakika karıştırılmışlardır.

5.2.2 Film hazırlanması

Bu kısımda da mikroskop camları (Corning 2947) taşıyıcı olarak kullanılmışlardır. Camlar önceki bölümlerde anlatıldığı şekilde temizlenmiştir. Filmler 2000 devir/dk ile 10 saniye döndürerek kaplanmışlar ve 250°C'de 1 dakika mikroilemci-kontrollü fırında ön-ısıtılma işlemi tabi tutulmuşlardır. Kaplama ve ısıtma işlemi beş kez tekrar edilmiştir. Filmler son olarak 550°C'de 1 saat ısıtılma işlemi tabi tutulmuştur. İşlem sırasında 250°C'den başlayarak ısıtma hızı 3°C/dk olarak programlanmıştır.

5.2.3 Karakterizasyon yöntemleri

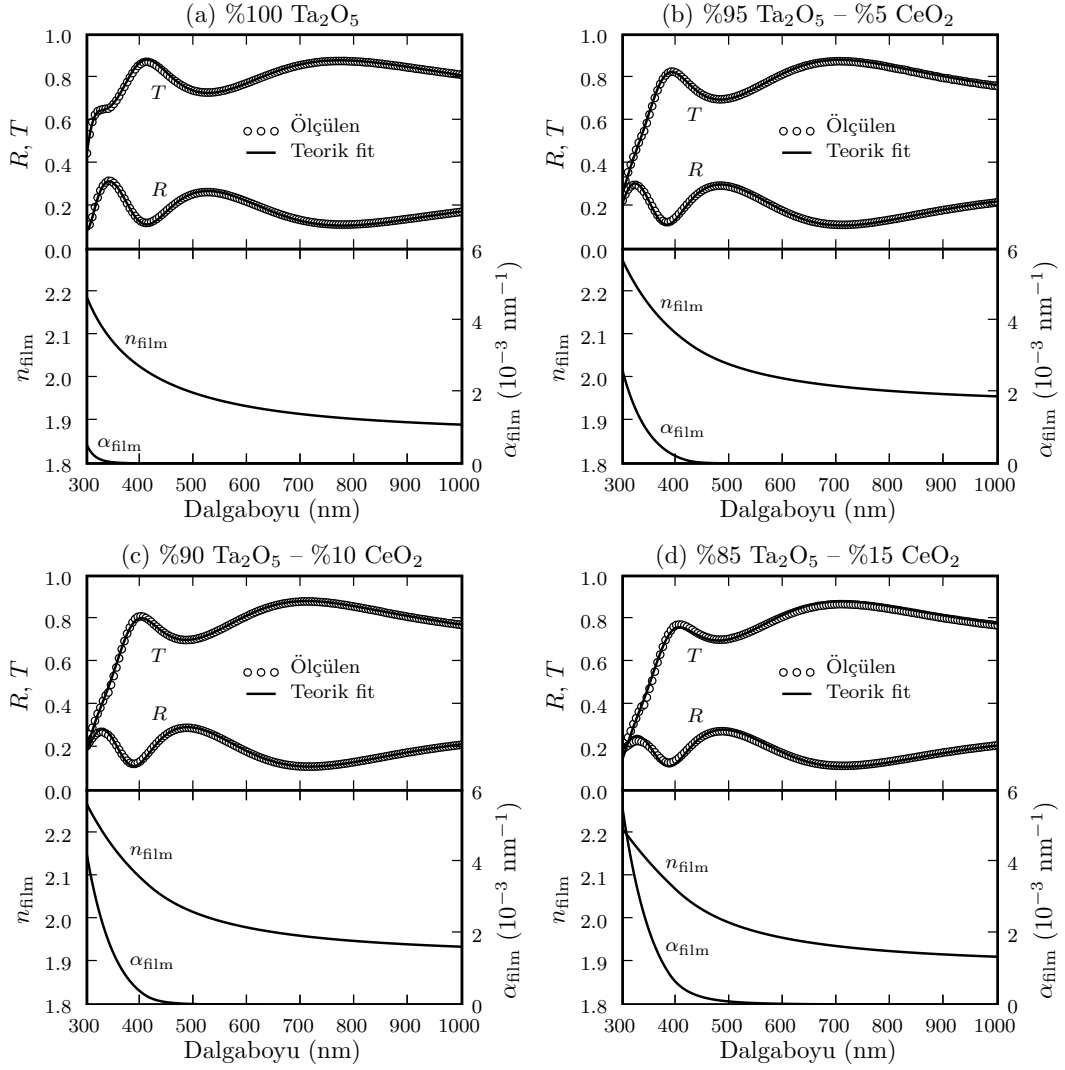
Film-taşıyıcı sisteminin geçirgenlik ve yansıtması NKD System spektrofotometresi kullanılarak 300-1000 nm dalga boyları arasında geliş açısının 30° olduğu s-polarizasyonu için elde edilmiştir. Filmin optik özelliklerine ulaşabilmek için Bölüm 2.2.1’de verilen taşıyıcının etkisi gözönüne alınmış, Bölüm 2.2.2.1’de tarif edilen TLU dielektrik fonksiyonu kullanılmıştır. Bunun için taşıyıcı/film sistemi gözönüne alınmıştır. Böylelikle film kalınlıkları, kırma indisleri, yutma katsayıları, ve optik band aralıkları elde edilmiştir. X-ışını kırınım ölçümleri (XRD, MMA, GBC Scientific Equipment) 35 kV ve 28 mA’de $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu kullanarak bir difraktometre ile yapılmıştır. Tarama 20° ’den 60° (2θ)’ye kadar yapılmıştır. İnce film geometrisi kullanılmış olup θ giriş açısı 1° olarak seçilmiştir. Tezin bundan sonraki çalışmalarında da aynı marka XRD kullanılmıştır. Bir Fourier dönüşüm yansıma spektrometresi (FTIR, Spectrum One, ATR ekli, Perkin Elmer) $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ arasında filmlerin geçirgenlik spektrumlarını ortaya çıkarmak için kullanılmıştır. Filmlerin yüzey pürüzlülükleri temas durumunda çalışan bir atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak tanımlanmıştır.

5.3 Sonuçlar ve Tartışma

Tablo 5.1, benzetimden bulunan hata aralıklarıyla beraber film kalınlığı d_{film} , optik band aralığı E_g , ve $\lambda = 550$ ve 700 nm ’deki kırma indisi n_{film} değerlerini vermektedir. Şekil 5.1’de R ve T için en iyi benzetim eğrileri, bunlara karşılık gelen n_{film} ve α_{film} değerleri deneysel R ve T verisi ile beraber gösterilmiştir.

Tablo 5.1: Film kalınlıkları d_{film} , $\lambda = 550$ ve 700 nm ’deki kırma indisi n_{film} , ve optik band aralığı E_g için elde edilen en iyi benzetim değerleri. $x = 0, 5, 10$, ve 15 olduğu durumda, $\%(100 - x) \text{ Ta}_2\text{O}_5 - \%x \text{ CeO}_2$ sol hacim oranlarına tekabül edecek şekilde dört film gösterilmiştir. n_{film} üzerindeki hata miktarı 0.01 ’den azdır.

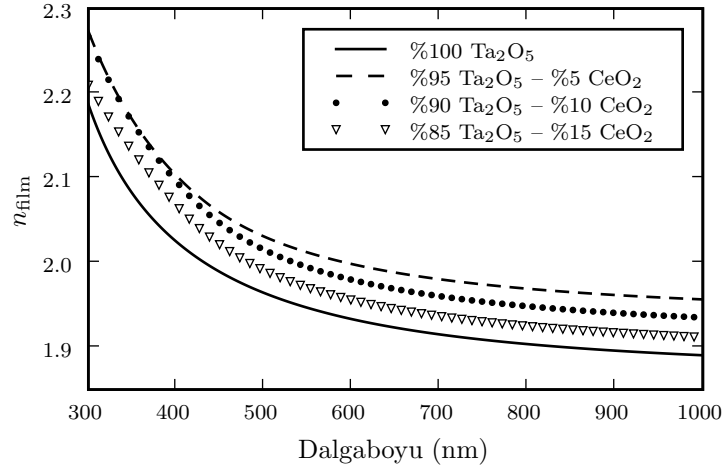
Film	d_{film} (nm)	n_{film} (550 nm)	n_{film} (700 nm)	E_g (eV)
$x = 0$	210.8 ± 0.2	1.95	1.92	3.85 ± 0.06
$x = 5$	185.3 ± 0.2	2.01	1.98	2.65 ± 0.02
$x = 10$	188.8 ± 0.2	1.99	1.96	2.62 ± 0.01
$x = 15$	190.7 ± 0.4	1.97	1.94	2.55 ± 0.03



Şekil 5.1: Film-taşıyıcı sisteminin Ta_2O_5 - CeO_2 ince filmlerinin değişik kompozisyonları için yansıtma (R), geçirgenlik (T) için en iyi benzetim eğrileri ile beraber T ve R spektrumu, ve filmlerin kırma indisi (n_{film}) ile yutma katsayıları (α_{film}).

Çok aşık bir şekilde TLU modeli her katkı seviyesi için sistemin mükemmel bir tanımını vermektedir.

Şekil 5.1 verilen spektral bölge için artan CeO_2 içeriğiyle R ve T eğrileri içindeki extrema sayılarının aynı kaldığını göstermektedir, bu da film kalınlıklarının aynı mertebede olduğuna işaret etmektedir; bu, Tablo 5.1'deki kalınlık sonuçlarıyla desteklenmektedir. Görünür bölge için, saf Ta_2O_5 için geçirgenlik değerleri %88-73 ve 5,10 ve %15 CeO_2 -katkılı filmler içinse %88-70'dir. %100 Ta_2O_5 filmi için en yüksek geçirgenlik (%88) 780 nm'de gözlenmiştir; 5, 10 ve %15 CeO_2 -katkılı filmlerin hepsi de 705 nm'de sırasıyla %88, %88 ve %87 değerli birer maksimuma sahiptirler. Saf Ta_2O_5 için ikinci en yüksek geçirgenliğe (%87) 410



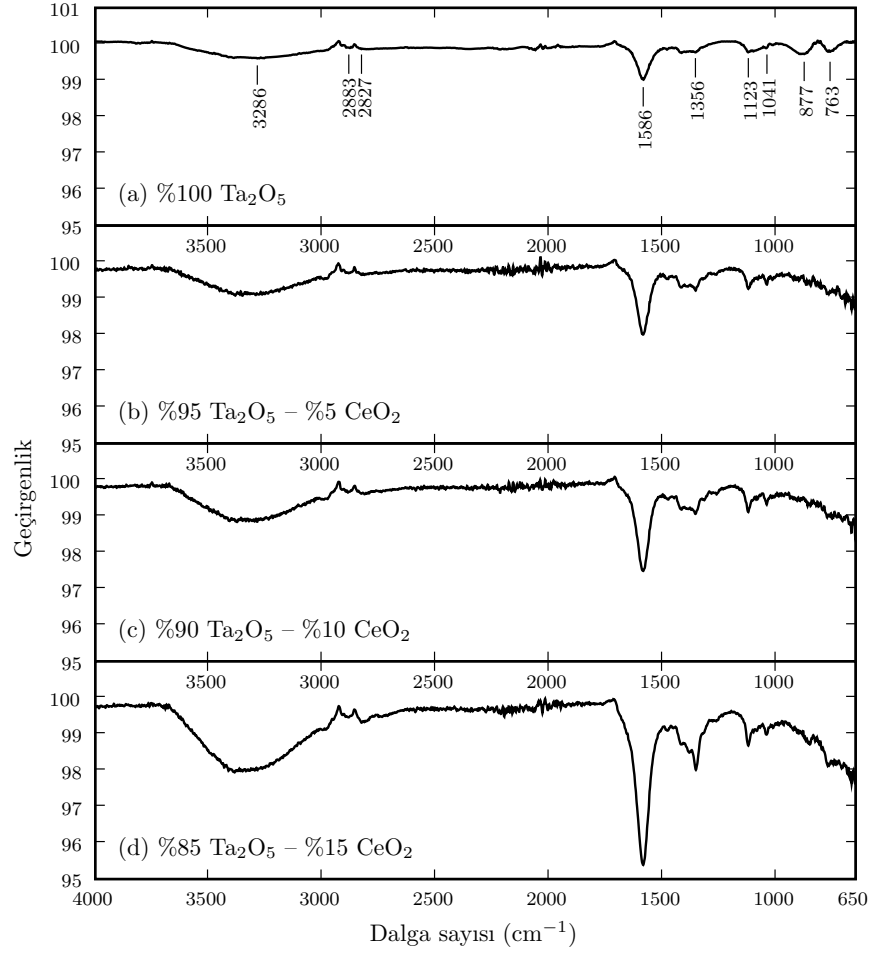
Şekil 5.2: Ta₂O₅-CeO₂ ince filmlerinin değişik kompozisyonları için kırma indisi (n_{film}).

nm’de ulaşılmaktadır; 5, 10 ve %15 CeO₂-katkılı filmlerin 390 nm, 400 nm, 405 nm’de olmak üzere sırasıyla %83, %81 ve %77 yerel maksimumları vardır.

Tablo 5.1 ve Şekil 5.2’den anlaşılacağı üzere, Ta₂O₅, %5 CeO₂ ile katkılılandırıldığında, kırma indisinde ani bir artış olmaktadır. %10 katkıda indis düşmüştür (kısa dalgalıboylarında düşüş az olmasına rağmen), %15’de yine düşmüştür. Yakın-UV bölgesindeki yutma katsayısı CeO₂ katkısı ile dramatik olarak artmaktadır ve yutma kenarı saf Ta₂O₅ filmine göre daha uzun dalgalıboylarına kaymaktadır. Bu optik band aralığına da yansımıştır, saf örnekte 3.85 ± 0.06 eV (daha önceden sol-jel yöntemiyle elde edilmiş 3.75 eV sonucuyla kıyaslanabilir [35]) iken %5 katkıda 2.65 ± 0.02 eV’e belirgin bir düşüş göstermektedir. Band aralığı %10 katkıda esasen değişmemektedir (hata sınırları içinde) ama %15 katkıda 2.5 ± 0.03 eV’e düşmektedir.

XRD ölçümleri 550°C’de ısıtıl işlem görmüş Ta₂O₅-CeO₂ filmlerinin hepsinin amorf olduğunu göstermiştir. CeO₂’in 400°C’de veya üstünde kristalleşme sıcaklığına sahip olmasına rağmen [38], Ta₂O₅’nin 600°C’de kristalleşmeye başlaması ve 700°C’e üzerinde mükemmel kristallenmesinden dolayı [92], görünüme göre Ta₂O₅ CeO₂’in kristalleşme sıcaklığını daha yüksek bir değere kaydırmıştır.

Değişik kompozisyona sahip Ta₂O₅-CeO₂ ince filmlerinin kimyasal değişimleri ATR-FTIR spektrası Şekil 5.3’de verilmiştir. Şekil 5.3(a)’da, Ta-O-Ta gerilme titreşim modları 650-800 cm⁻¹ aralığında görülebilirken, 800-1000 cm⁻¹ yutma bandı altoksitler TaO ve TaO₂’in varlığına işaret etmektedir [57]. 1041 ve



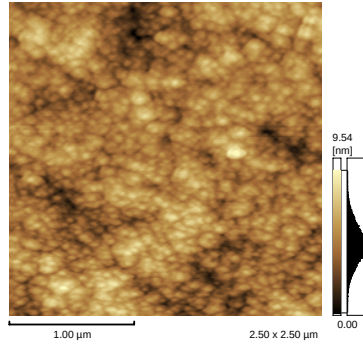
Şekil 5.3: Ta₂O₅-CeO₂ ince filmlerinin değişik kompozisyonları için ATR-FTIR spektrası

1123 cm⁻¹'de yer alan küçük bandlar sırasıyla C-C ve C-O bükülme modlarına karşılık gelmektedir. 1356 cm⁻¹ etrafındaki band C-H biçim değiştirmesini göstermektedir, bu da 2827 ve 2883 cm⁻¹ 'de bulunan C-H bağlarının gerilme titreşim modları tarafından desteklenmektedir.

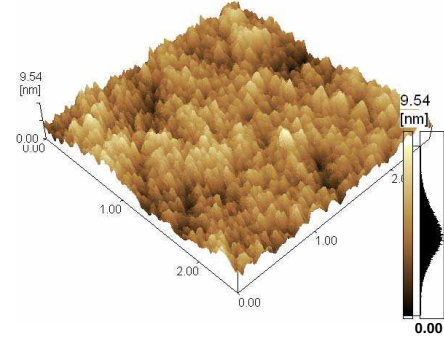
Benzer şekilde, C-H'nin titreşim bükülme modları 1498-1702 cm⁻¹ [3, 57] band aralığında yer alan keskin yutma piki 1586 cm⁻¹'de görülebilir. 3286 cm⁻¹ etrafındaki geniş band H₂O bileşeni ve O-H gruplarının gerilme titreşimleri ile ilgilidir. Şekil 5.3(a)-(d) kıyaslandığında, Ta-O-Ta ve TaO, TaO₂ altoksit yutma pik ve bandları artan CeO₂ konsantrasyonu ile daha belirsiz olurken diğer yutma piklerinin genlikleri artmaktadır.

Ta₂O₅-CeO₂ filmlerinin AFM görüntüleri Şekil 5.4'de verilmiştir. Yüzey şekline ortalama yarıçapı katkı ile artan adalar hakimdir: Saftan %15 katkılı örneğe doğru çaplar 79 ± 4, 97 ± 5, 107 ± 6, ve 153 ± 8 nm şeklinde değişmektedir.

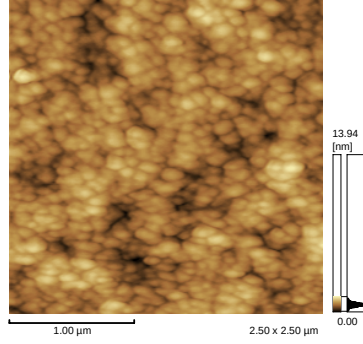
AFM görüntülerinin azami yükseklik aralıkları 9-17 nm arasında değişmektedir, bu da filmlerin toplam kalınlığına (≈ 200 nm) göre kıyaslandığında adalar arasındaki en dik vadilerin bile sığ kaldığını göstermektedir. Bu nedenle adalar, en azından AFM probunun çözünürlüğü içerisinde, birbiriyle bitişiktir. Örneklerin RMS pürüzlülük değerleri sırasıyla saf, 5, 10, ve %15 CeO₂-katkılı filmler için 1.3, 1.8, 1.9, ve 2.5 nm'dir. Bu nispeten küçük pürüzlülük değerleri, daha büyük katkılarda pürüzlülükte önemsiz bir artış ile, adaların üst yüzeylerinin neredeyse eş düzlemli olduğunu göstermektedir. Hiçbir katkı seviyesinde filmlerde çatlak gözlemlenmemiştir.



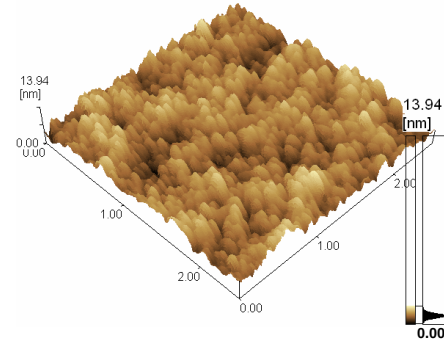
(a) %100 Ta₂O₅



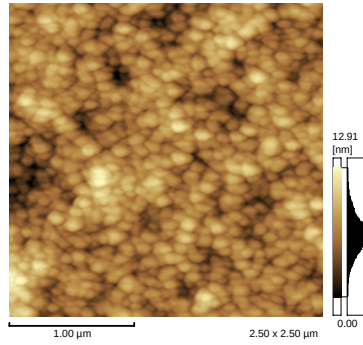
(b) %100 Ta₂O₅



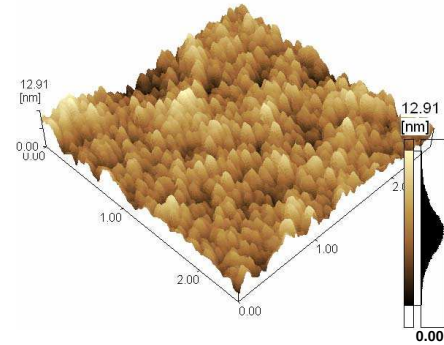
(c) %95 Ta₂O₅-%5 CeO₂



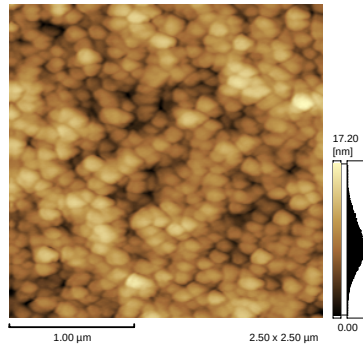
(d) %95 Ta₂O₅-%5 CeO₂



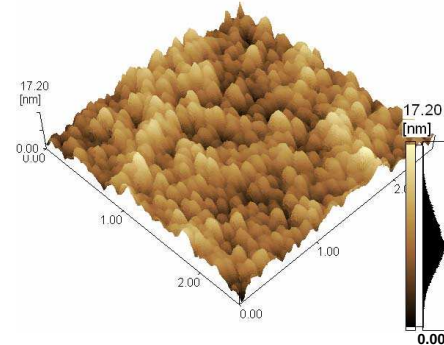
(e) %90 Ta₂O₅-%10 CeO₂



(f) %90 Ta₂O₅-%10 CeO₂



(g) %85 Ta₂O₅-%15 CeO₂



(h) %85 Ta₂O₅-%15 CeO₂

Şekil 5.4: Ta₂O₅-CeO₂ ince filmlerinin değişik kompozisyonlar için boyutları $2.50\mu\text{m} \times 2.50\mu\text{m}$ olan alanları tasvir eden iki ve üç boyutlu AFM görüntüleri. Her görüntünün sağındaki çubuk, nm mertebesinde toplam yükseklik aralığını gösteren çubuğun üstündeki sayı ile beraber, yüksekliklerin dağılımını gösteren bir histogramdır. Sıfır yükseklik AFM probu ile ulaşılabilen azami derinliğe karşılık gelmektedir.

6. WO₃–SiO₂ İNCE FİMLERİNİN OPTİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ

6.1 Giriş

Tungsten oksit filmlerinin geniş değişik potansiyel kullanım alanları vardır, bunlar arasında elektrokromik [6, 93–96], fotokromik [6, 9], gazokromik [6, 10], ve gaz algılama uygulamaları [5] sayılabilir.

WO₃ içeren bileşik malzemeler saf filmlere göre gelişmiş davranış için fırsat sunarlar. Elektrokromizm bağlamında, araştırma renklenme verimliliğini arttırma, dayanıklılığını geliştirme, ve daha hızlı reaksiyon kinetiği elde etme yönünde odaklanmıştır. Özel olarak WO₃–SiO₂ filmleri durumunda, elektrokromik renklenme kabiliyeti belirli bir SiO₂ [97] katkısına kadar devam etmekte, ve bunlar yüksek renklenme yoğunlukları ve hızlı cevaplama süresi [32] gösterebilmektedir. WO₃–SiO₂ bileşikleri başka alanlarda da umut verici sonuçlara sahiptir. Saf WO₃'e kıyasla, filmler NO₂'a karşı daha yüksek algılama göstererek bunları çevresel azot bulucu uygulamalar için iyi bir aday yapmaktadır [98] ve bunların gazokromik akıllı camlarda daha hızlı renklenme oranı vardır [99]. Belirli bir konsantrasyonda (%15 mol SiO₂) bu filmler, UV veya görünür aydınlatma olmadan süperhidrofilik yüzeyler gösteriyor olarak bilinmektedirler [100]. WO₃–SiO₂ malzemeleri katalizör olarak da incelenmişlerdir [101–104].

Bu çalışma, SiO₂ katkısı ile WO₃–SiO₂ ince filmlerinin optik özellikleri ve yüzey pürüzlülükleri değişimini detaylı olarak inceleyerek önceki çalışmalardaki boşluğu doldurmaktadır [33]. Filmler %5 mol SiO₂ katkısına kadar sol-jel döndürerek kaplama yöntemiyle hazırlanmış ve iki farklı ısı işleme tabi tutulmuşlardır.

6.2 Deneysel Yöntem

6.2.1 Sol hazırlanması

Corning 2947 taşıyıcıları ilk önce suyla durulanmış sonra da cam arındırıcısı ile yıkanmışlardır. Çesme suyuyla temizlenip, etanol dolu bir behere konumuşlardır ve 15 dakika boyunca ultrasonik banyoda bekletilmişlerdir. 5 g tungsten hegzaklorit (Aldrich, %99.9+, WCl_6) 50 ml etanolla (Merck, %99.9, C_2H_5OH) tungsten oksit solü, oluşturmak için karıştırılmıştır. 0.669 ml tetraetilortosilikat (Sigma-Aldrich, %99.999, $Si(OC_2H_5)_4$) 5.3 ml etanol, 1.69 ml saf su ve 0.24 ml hidroklorik asit (Merck, %37, HCl), SiO_2 solü oluşturmak için yarım saat karıştırılmıştır. İki sol de hava ortamında ve oda sıcaklığında hazırlanmışlardır. Sonuç sollar $x = 0, 0.5, 1, \dots, 5$ değerlerini alırken $\%(100-x)$ WO_3 – $\%x$ SiO_2 mol oranlarında 10 dakikalığına karıştırılarak elde edilmişlerdir.

6.2.2 Film hazırlanması

Soller daha sonra 10 s boyunca 2000 devir/dk ile döndürerek kaplayıcı ile taşıyıcılar üzerine hemen kaplanmışlardır. Bütün filmler yarım saatliğine $100^\circ C$ 'de çalışan bir fırında ön-ısıtma işlemine tabi tutulmuşlardır. İki farklı sinterleme sıcaklığı için örnekler hazırlanmıştır, $250^\circ C$ ve $400^\circ C$, her iki durumda da $3^\circ C/dk$ hızla $100^\circ C$ 'den başlayarak sıcaklık artması, son sıcaklıkta 1 saat bekletilme, ve sonra soğuması için fırında bırakılma işlemi uygulanmıştır.

6.2.3 Karakterizasyon yöntemleri

Film-taşıyıcı sisteminin yansıtma ve geçirgenliği 300-1000 nm spektral aralığında geliş açısının 30° olduğu ve s-polarizasyon durumunda bir spektrofotometre ile ölçülmüştür. Yüzey yapısı değme modundaki bir atomik kuvvet mikroskobu ile araştırılmıştır. Kristal yapısı analizleri CuK_α radyasyonlu bir X-ışını difraktometresi ile yapılmıştır. Adım büyüklüğü $0.05^\circ (2\theta)/s$ olarak 10° 'den $60^\circ (2\theta)$ 'ye olan tarama için seçilmiştir. Yukardaki tüm ölçümler kaplamadan sonraki birkaç gün içinde gerçekleştirilmiştir.

6.3 Teorik Karakterizasyon

Taşıyıcının kalınlığı $d_{\text{taş}}$, kırma indisi $n_{\text{taş}}(\lambda)$ ve yutma katsayısı $\alpha_{\text{taş}}(\lambda)$ ile karakterize edilmiştir. Taşıyıcının yutma etkisi Bölüm 2.2.1'deki gibi ele alınmıştır. Film, benzer değişkenlerle d , $n(\lambda)$ ve $\alpha(\lambda)$ ile tarif edilmiştir. Filmin yüzey pürüzlülüğünü dahil edebilmek için kalınlığı $d_{\text{pürüz}}$ olan %50 malzeme %50 boşluktan [105] oluşan bir üst katman gözönüne alınmıştır. Taşıyıcının bir yüzü kaplanarak taşıyıcı/film/pürüz olacak şekilde üç-katlı bir sistem kullanılmıştır.

Optik parametreler $n(\lambda)$ ve $\alpha(\lambda)$ 'yi bulabilmek için, amorf WO_3 ve $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ bileşke filmlerindeki optik yutmanın üç anahtar durumuna izin veren DTLU dielektrik modeli seçilmiştir: düşük enerjilerde ($\lesssim 3$ eV) üstel Urbach kuyruğu mevcuttur; yakın-UV bölgesinde ($\sim 2.9 - 3.6$ eV) yutma kenarı Tauc kanunu [65] şekline sahiptir; birazcık daha yüksek enerjilerde ise ($\sim 3.7 - 4.1$ eV), yutma davranışı değişmekte ve direkt geçiş gibi davranmaktadır. Bunların üçü saf amorf WO_3 [106] için gözlemlenmiştir, ve aşağıda görüleceği gibi, bu durumlar bu çalışmada incelen SiO_2 katkı aralığı bonyunca var olmaya devam etmektedir.

Yüzey pürüzlülüğü katmanının da varlığının kabul edilmesi, onun için de bir dielektrik fonksiyonu tanımlanmasını gerektirecektir. Üst katmanın optik karakteristiği Bruggeman etkin ortam yaklaşımıyla [107] filmin dielektrik fonksiyonuna ilişkilendirilmiştir. Yüzey pürüzlülük katmanının kompleks dielektrik fonksiyonu $\epsilon_{\text{pürüz}}(E)$ filmin kompleks dielektrik fonksiyonu $\epsilon(E) = \epsilon_1(E) + i\epsilon_2(E)$ ile şu şekilde ilişkilidir

$$\frac{1}{2} \left(\frac{1 - \epsilon_{\text{pürüz}}}{1 + 2\epsilon_{\text{pürüz}}} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\epsilon - \epsilon_{\text{pürüz}}}{\epsilon + 2\epsilon_{\text{pürüz}}} \right) = 0, \quad (6.1)$$

ve %50 boşluk, %50 malzeme ile Bruggeman etkin ortam yaklaşıklığı [107] ile üretilmiştir. Böylece üst katman kalınlığı $d_{\text{pürüz}}$ ve film kalınlığı d ile, DTLU modelindeki toplam serbest parametre sayısı onbire çıkmaktadır.

Band aralıkları için hemen başlangıç yutmasının üstünde olan enerjiler için $\alpha(E)$ 'nin davranışına bakılmıştır. Yutma kenarının ($\sim 2.9 - 3.6$ eV) en yakın civarında, bir sürü amorf malzeme için bilindik bir özellik olan ve Tauc aralığı E_g^{indir} [65] olarak adlandırılan $(E\alpha(E))^{1/2} \propto E - E_g^{\text{indir}}$ bulunur. Birazcık daha yüksek enerjilerde ($\sim 3.7 - 4.1$ eV), ikinci bir daha büyük E_g^{dir} band aralığını

tanımlayan ölçeklenmiş $(E\alpha(E))^2 \propto E - E_g^{\text{indir}}$ daha iyi bir benzetimdir. E_g^{indir} ve E_g^{dir} için sonuçlar Tablo 6.1’de gösterilmiştir.

6.4 Sonuçlar ve Tartışma

Tablo 6.1: 250°C ve 400°C’de ısıtıl işlem görmüş $\%(100 - x)$ WO₃-% x SiO₂ filmlerinin optik band aralıkları. E ’ye göre aralık değerleri E_g^{indir} ve E_g^{dir} , E_g^{indir} için $\nu = 1/2$, ve E_g^{dir} için $\nu = 2$ ile $(E\alpha(E))^\nu$ ’nun çizgisel ekstrapolasyonu ile elde edilmişlerdir.

Sıcaklık (°C)	% x	E_g^{indir} (eV)	E_g^{dir} (eV)
250	0.0	3.06 ± 0.01	3.75 ± 0.02
	2.0	3.10 ± 0.01	3.78 ± 0.02
	2.5	3.17 ± 0.01	3.81 ± 0.01
	4.0	3.17 ± 0.01	3.81 ± 0.02
	4.5	2.93 ± 0.02	3.72 ± 0.02
400	0.0	3.08 ± 0.02	3.90 ± 0.04
	2.0	3.32 ± 0.01	3.94 ± 0.02
	2.5	3.54 ± 0.02	4.04 ± 0.01
	4.0	3.47 ± 0.01	4.03 ± 0.01
	4.5	3.59 ± 0.08	4.06 ± 0.01

Tablo 6.2: 250°C ve 400°C’de ısıtıl işlem görmüş $\%(100 - x)$ WO₃-% x SiO₂ filmlerinin karakteristiği. Geçirgenlik $T(\lambda = 550 \text{ nm})$ ve RMS yüzey pürüzlülüğü sırasıyla spektrofotometrik ve AFM ölçümlerinden alınırken, film kalınlığı d , yüzey pürüzlülüğü katman kalınlığı $d_{\text{pürüz}}$, ve kırma indisi $n(\lambda = 550 \text{ nm})$ en iyi benzetim sonuçlarından türetilmişlerdir.

Sıcaklık (°C)	% x	d (nm)	$d_{\text{pürüz}}$ (nm)	T (550 nm)	n (550 nm)	RMS (nm)
250	0.0	46 ± 2	13 ± 2	0.725	1.96 ± 0.02	14.7
	2.0	42 ± 1	20 ± 1	0.732	1.97 ± 0.03	11.1
	2.5	58 ± 2	0 ± 2	0.732	1.92 ± 0.01	10.7
	4.0	55 ± 2	0 ± 4	0.730	1.94 ± 0.01	9.7
	4.5	43 ± 1	20 ± 1	0.732	1.92 ± 0.03	19.2
400	0.0	38 ± 6	21 ± 5	0.748	1.94 ± 0.08	11.4
	2.0	60 ± 4	10 ± 5	0.755	1.86 ± 0.01	9.2
	2.5	61 ± 3	6 ± 6	0.811	1.73 ± 0.02	2.4
	4.0	58 ± 4	0 ± 9	0.815	1.74 ± 0.01	2.0
	4.5	58 ± 2	9 ± 3	0.815	1.73 ± 0.04	0.3

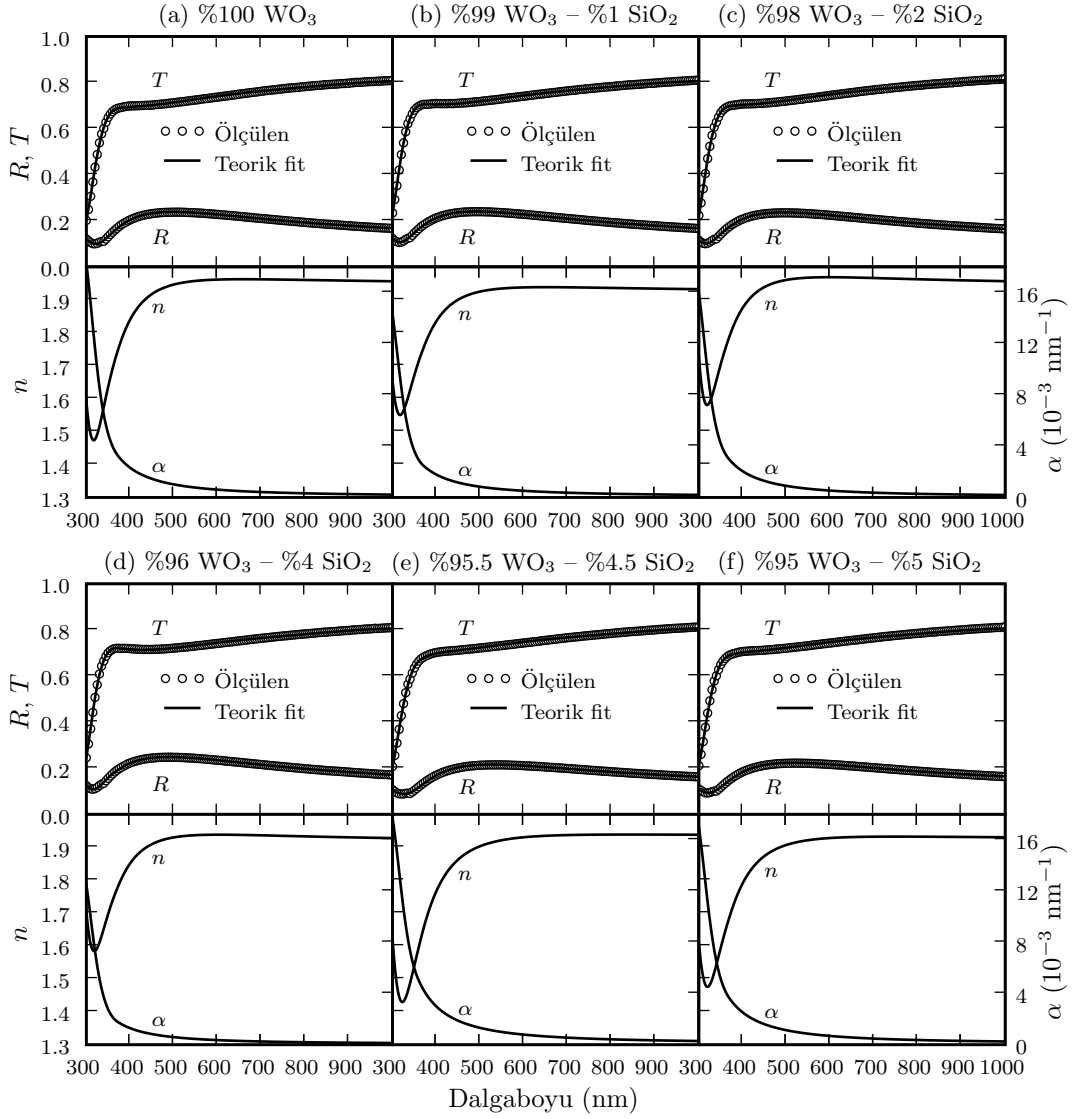
Tartışmaya saf WO₃ filmlerinin özellikleriyle başlanacaktır. XRD sonuçları hem 250°C hem de 400°C’de ısıtıl işlem görmüş filmlerin amorf olduğunu göstermektedir, bu da daha önce sol-jel [108] ve birleşmiş kimyasal buhar

kaplama sol-jel [109] metodlarıyla yapılan 400°C’de ısıtıl işlem görmüş WO₃ filmlerindeki amorf yapı gözlemleriyle uyushmaktadır. Tablo 6.2’de gösterilen optik parametreler de daha önceki WO₃ çalışmalarıyla kıyaslanabilir niteliktedir. Kırma indisleri $n(\lambda = 550 \text{ nm}) = 1.96 \pm 0.02$ (250°C), 1.94 ± 0.08 (400°C) literatürle uyumludur, 100 – 500°C sıcaklıkları arasında ısıtıl işlem görmüş sol-jelle türetilmiş filmler için 1.84 – 1.96 aralığında değerler görölmüşdür [7, 110, 111]. indirekt ve direkt band aralık enerjileri $E_g^{\text{indir}} = 3.06 \pm 0.01 \text{ eV}$ (250°C), $3.08 \pm 0.02 \text{ eV}$ (400°C), $E_g^{\text{dir}} = 3.75 \pm 0.02 \text{ eV}$ (250°C), $3.90 \pm 0.04 \text{ eV}$ (400°C) olarak bulunmuştur. Değişik sıçratma ile kaplama yöntemleri kullanılarak hazırlanan amorf WO₃ filmlerinde indirekt için 3.0 – 3.4 eV, ve direkt band aralığı için 3.8 – 4.1 eV gibi benzer aralıklar gözlemlenmiştir [106].

Toplam kalınlık ($d + d_{\text{pürüz}}$) $\sim 60 \text{ nm}$ ’dir, AFM sonuçlarından hesaplanan ve Tablo 6.2’de listelenen RMS yüzey pürüzlülüğü, 250°C’deki film için 14.7 nm ve 400°C’deki için 11.4 nm’dir. Fit edilmiş yüzey pürüzlülük katmaları $d_{\text{pürüz}} = 13 \pm 2 \text{ nm}$ (250°C) ve $21 \pm 5 \text{ nm}$ (400°C) ile yakalaşık aynı büyüklük aralığındadır.

SiO₂-katkılı örneklerde, filmlerin amorf olmaya devam ettiğı ve toplam kalınlıkların katkı veya sıcaklığa belirgin olarak bağılı olmadan 50 – 70 nm aralığına düştüğü bulunmuştur. Buna karşılık, aşağıda anlatıldığı gibi özellikle 400°C’deki filmlerde, filmlerin optik özellikleri ve yüzey pürüzlülükleri katkı ile kayda değer önemli değişiklikler göstermektedir. Şekil 6.1 (250°C) ve Şekil 6.2 (400°C)’de seçilmiş katkılarda film-taşıyıcı sistemlerinin geçirgenlik ve yansıtma spektrumu gösterilmiştir. Şekiller bu ölçülen değerlerle beraber, en iyi benzetim T ve R eğrilerini, ve yalnızca film için olan kırma indisi $n(\lambda)$ ve yutma katsayısı $\alpha(\lambda)$ fonksiyonlarını gösterirken, Şekil 6.3 her ısıtıl işlem sıcaklığındaki bütün katkılar için filmlerin kırma indislerini üstüste getirerek göstermektedir. Değişik katkılar için $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ AFM görüntüleri Şekil 6.4 (250°C) ve Şekil 6.5 (400°C)’de verilmiştir.

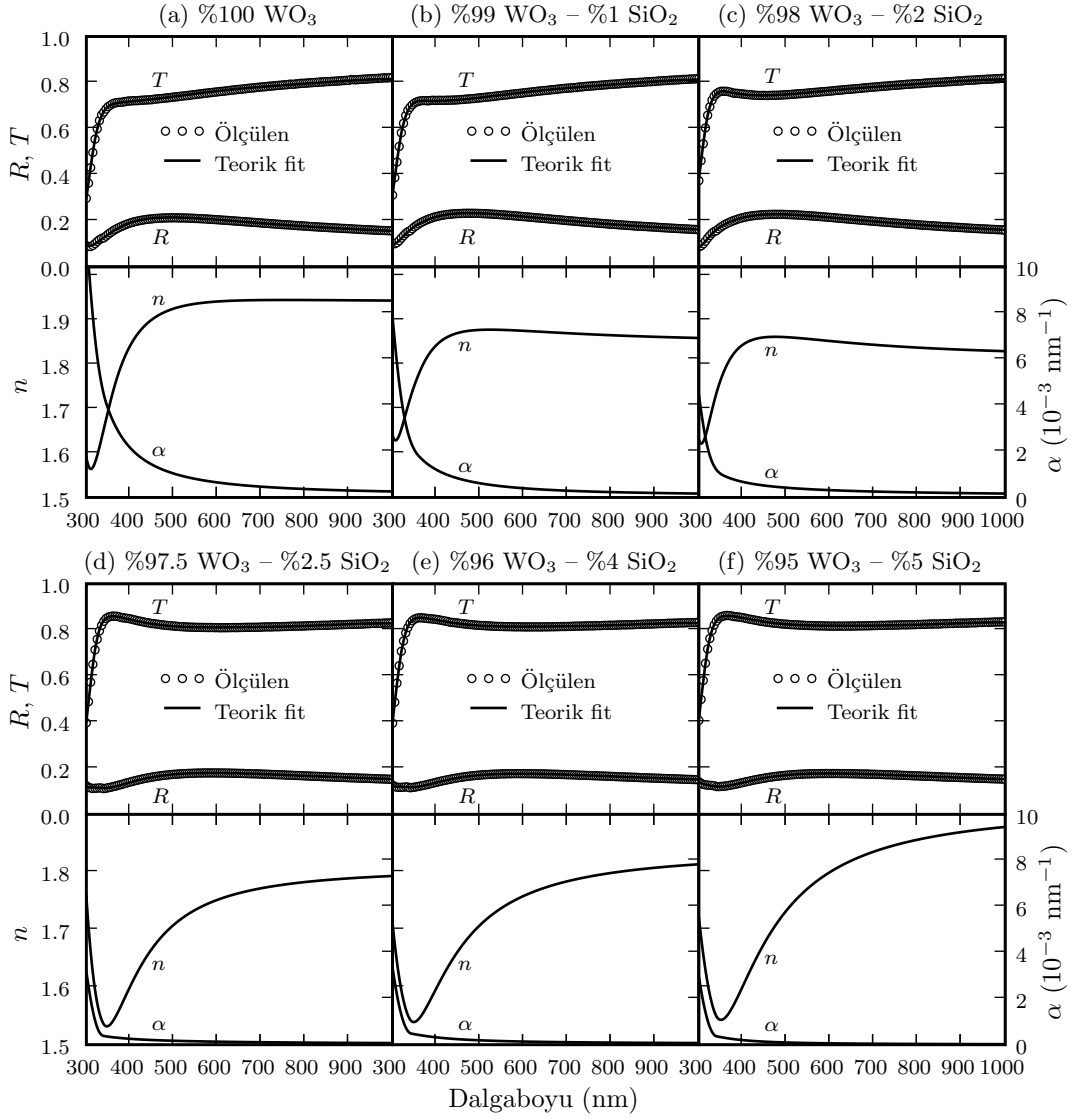
250°C’deki filmler için, %4.0 ve %4.5 katkıları arasında optik ve yüzey parametrelerinde azıcık bir kayma vardır. İndirekt band aralığı, %1.0 – 4.0 katkıları için 3.10 – 3.17 eV aralığında değişmektedir, %4.5 – 5.0 için 2.93 – 3.00 eV’e düşmektedir. Saf durum için %4.0’de düzgün olarak 14.7 nm’den 9.7 nm’ye inen RMS pürüzlülüğü, eğilimini değiştirmekte ve %4.5’de 19.2 nm’ye



Şekil 6.1: Filmlerin kırma indisi $n(\lambda)$ ve yutma katsayısıyla $\alpha(\lambda)$ beraber 250°C 'de ısıtıl işlem görmüş $\%(100 - x)$ WO_3 - $\%x$ SiO_2 film-taşıyıcı sistemlerinin geçirgenlik (T) ve yansıtma (R) spektrumu.

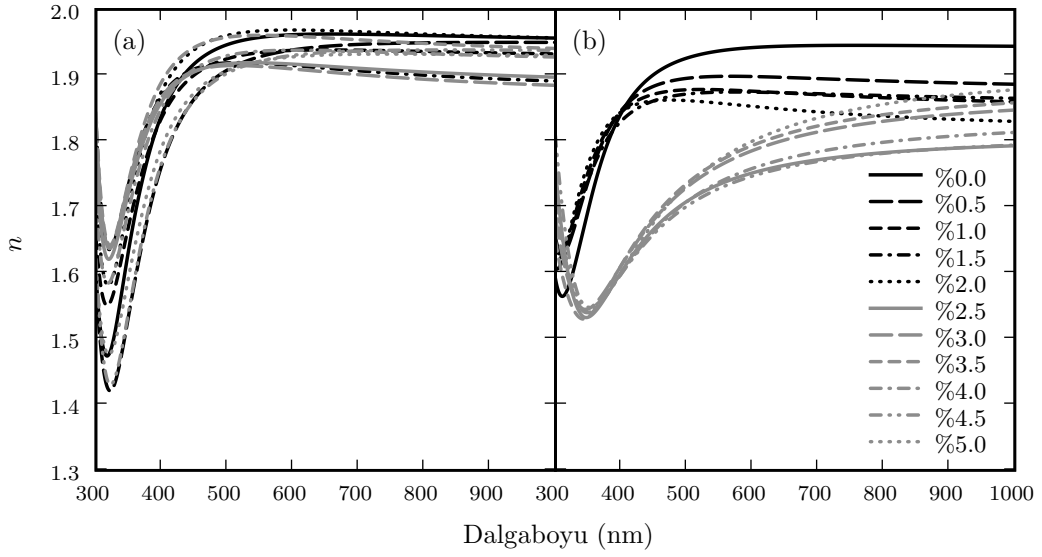
atlamaktadır. Öbür taraftan, direkt band aralığı $3.72 - 3.82$ eV bölgesinde kalarak geçirgenlik $T(\lambda = 550 \text{ nm}) \sim 0.725 - 0.732$ ve kırma indisiyle beraber $n(\lambda = 550 \text{ nm}) \sim 1.91 - 1.97$ katkıdan aşağı yukarı bağımsız kalmaktadır. Şekil 6.1'de uzun dalgalı boylarında $\alpha(\lambda)$ 'ya üstel katkı olarak geldiği açıkça görülen Urbach kuyruğu yutması da, tüm katkılarda neredeyse sabittir.

400°C 'deki filmlerdeki katkı ile değişim daha çarpıcıdır. Doğrudan Şekil 6.3(b)'deki n eğrileri içinde görünen iki ayrı bölge vardır: biri $\%0.0 - 2.0$ katkısı, diğeri $\%2.5 - 5.0$ için. Hem $n(550 \text{ nm})$ hem de $T(550 \text{ nm})$ bu iki bölge arasında açıkça değişmektedir. Önceki kaymalar küçük katkılar için $1.86 - 1.94$ aralığından $1.73 - 1.77$ büyük katkılara azalırken sonrakiler $0.744 - 0.749$ 'dan $0.811 - 0.821$ 'e



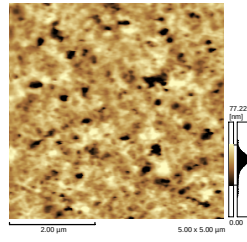
Şekil 6.2: Filmlerin kırma indisi $n(\lambda)$ ve yutma katsayısıyla $\alpha(\lambda)$ beraber 400°C 'de ısıtılmış işlem görmüş $\%(100 - x)$ WO_3 - $\%x$ SiO_2 film-taşıyıcı sistemlerinin geçirgenlik (T) ve yansıtma (R) spektrumu.

artmaktadır. İki bölgedeki band aralığı enerji aralıkları da benzer şekilde farklıdır. $\%2.0$ katkıya kadar bunlar $E_g^{\text{indir}} \sim 3.08 - 3.32$ eV, $E_g^{\text{dir}} \sim 3.90 - 3.99$ eV'dir ve $\%2.5$ ve üstündeki katkılar için $E_g^{\text{indir}} \sim 3.47 - 3.62$ eV, $E_g^{\text{dir}} \sim 4.03 - 4.06$ eV'e artmaktadır. Band aralığı enerjilerindeki bu değişimle beraber, Şekil 6.2'de gösterilen $\alpha(\lambda)$ 'deki Urbach kuyruğu büyük katkılarda ensizleşmektedir. Yüzey yapısı bakımından, RMS pürüzlülüğü $\%0.0 - 2.0$ için $\sim 9.2 - 11.4$ nm'den $\lesssim 2.4$ nm'ye $\%2.5 - 5.0$ için düşmektedir. Yüzeylerin bu belirgin düzleşmesi doğrudan Şekil 6.5'deki AFM görüntülerinden gözlemlenebilmektedir. Yüzey pürüzlülük katmanından dolayı T ve R 'deki düzeltmeler genel olarak çok küçük olduğundan, ölçülen veriden $d_{\text{pürüz}}$ için güvenilir değerler çıkartmak zor olabilmektedir. Bazı

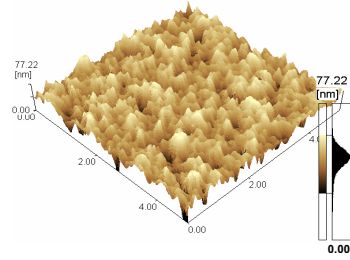


Şekil 6.3: (a) 250°C; (b) 400°C’da ısıt işlem görmüş $\%(100 - x) \text{WO}_3$ - $\%x \text{SiO}_2$ ince filmleri örnekleri için kırma indisleri $n(\lambda)$, $x = 0, 0.5, 1, \dots, \%5$.

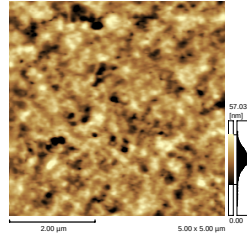
örneklerde benzetim $d_{\text{pürüz}} = 0$ veya daha büyük belirsizliklere götürmüştür. Bu kısıtlamalara rağmen, 400°C durumundaki $d_{\text{pürüz}}$ ’in genel gidişatı RMS pürüzlülüğünü takip etmiştir: %0.0 – 2.0 için daha büyük ve %2.5 – 5.0 için daha küçük $d_{\text{pürüz}}$ değerleri elde edilmiştir.



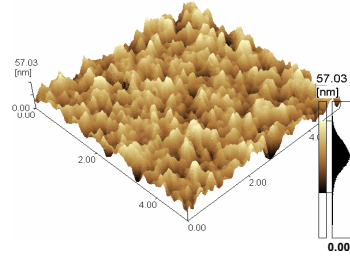
(a) $x = \%0.0$



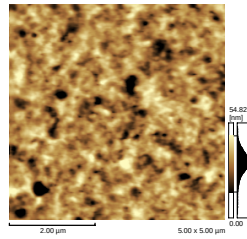
(b) $x = \%0.0$



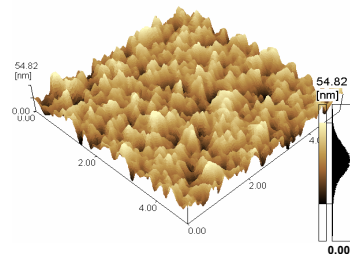
(c) $x = \%2.0$



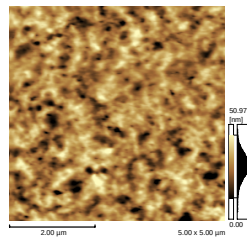
(d) $x = \%2.0$



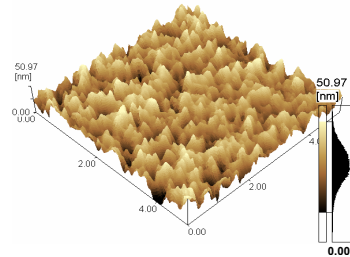
(e) $x = \%2.5$



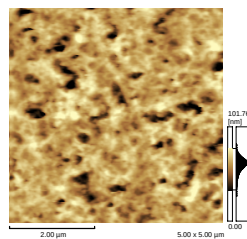
(f) $x = \%2.5$



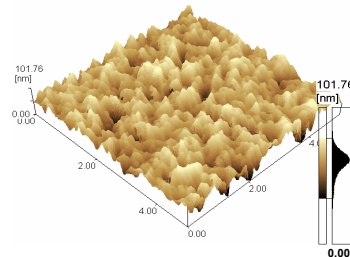
(g) $x = \%4.0$



(h) $x = \%4.0$

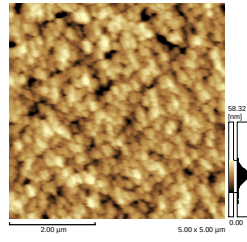


(i) $x = \%4.5$

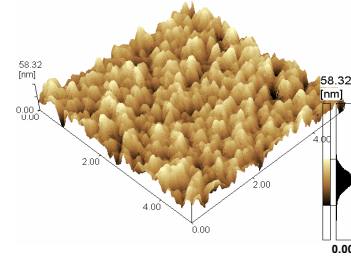


(j) $x = \%4.5$

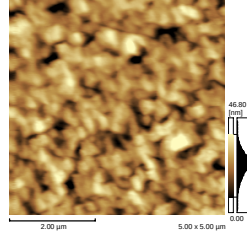
Şekil 6.4: 250°C’de ısıtılmış $\%(100 - x)$ WO₃- $\%x$ SiO₂ filmlerinin değişik kompozisyonları için $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ boyutlarındaki alanlar ile resmedilen AFM görüntüleri.



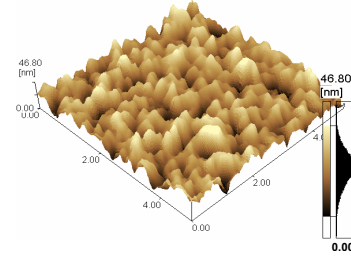
(a) $x = \%0.0$



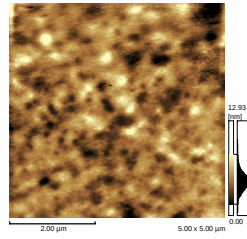
(b) $x = \%0.0$



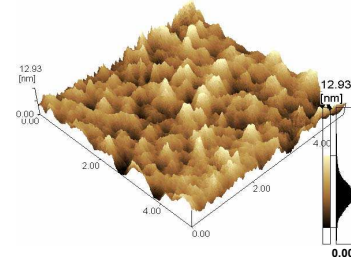
(c) $x = \%2.0$



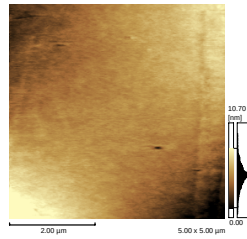
(d) $x = \%2.0$



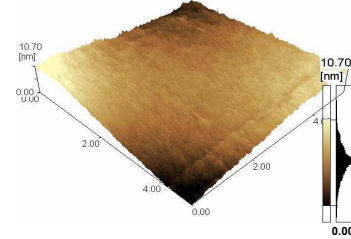
(e) $x = \%2.5$



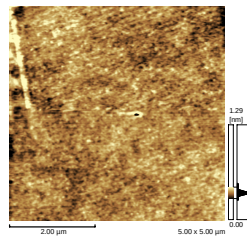
(f) $x = \%2.5$



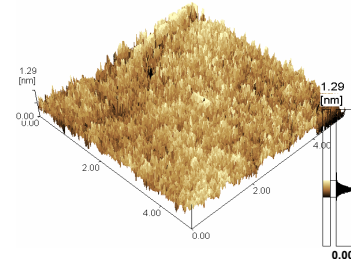
(g) $x = \%4.0$



(h) $x = \%4.0$



(i) $x = \%4.5$



(j) $x = \%4.5$

Şekil 6.5: 400°C'de ısıtılmış işlem görmüş $\%(100 - x) \text{WO}_3 - \%x \text{SiO}_2$ filmlerinin değişik kompozisyonları için $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ boyutlarındaki alanlar ile resmedilen AFM görüntüleri.

7. ALÜMİNA ve SİLİKA KATKILANDIRILMIŞ CeO_2 İNCE FİLMLERİNİN OPTİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ

7.1 Giriş

CeO_2 ince filmleri elektrokromik cihazlarda iyon-depolayıcı olarak kullanılabilir. İyon depolayıcıları geçirgen olmalıdır ve iyon girişi çıkışı durumunda da öyle kalmalıdır. Elektrokimyasal reaksiyonları da hızlı olmalıdır. CeO_2 filmlerinin reaksiyonun kinetiğinin yavaş olması nedeniyle araştırma, iyon-depolama için daha umut verici olan CeO_2 kompozit filmlere kaymıştır. Bu kompozitlerden biri CeO_2 - SiO_2 ince filmleridir. Sol-jelle yapılmış CeO_2 'e Si eklendiğinde iyon depolama özelliğinin arttığı gözlemlenmiştir [8]. Bu filmlerin elektrokromik akıllı camlarda ve başka elektrokimyasal aletlerde iyon depolayıcı olarak kullanılabileceği gösterilmiştir [112–114]. e-demeti buharlaştırma ve iyon demeti-yardımlı kaplama [115] ile oluşturulan bu filmlerin optik ve mikroyapısal özellikleri çalışıldığı gibi, sol-jel daldırma yöntemiyle [116] hazırlananların da optik ve yüzey yapısı özelliklerine bakılmıştır. CeO_2 - SiO_2 filmleri organik ince film transistörlerinde [117, 118] ve ince film transistörlerinde dielektrik olarak çalışmaktadırlar [119, 120]. CeO_2 - SiO_2 malzemeleri ayrıca katalizör [121, 122] olarak da araştırılmışlardır. Seryum silikatların mikroyapı [123, 124] ve lüminisans özellikleri [124] de incelenmiştir. CeO_2 - Al_2O_3 [112] ince filmleri de elektrokimyasal özellikleri için araştırılmışlardır.

CeO_2 - Al_2O_3 ve CeO_2 - SiO_2 filmleri değişik özellikleri için incelenmişken, hem silika hem de alümina ile katkılı CeO_2 filmleri literatürde incelenmemiştir. Bu kısımda, alümina ve silika katkılı CeO_2 filmlerinin katkı miktarına bağlı olarak yapısal, optik ve yüzey yapısı özellikleri değişiminin sonuçları verilecektir.

7.2 Deneysel Yöntem

7.2.1 Sol hazırlanması

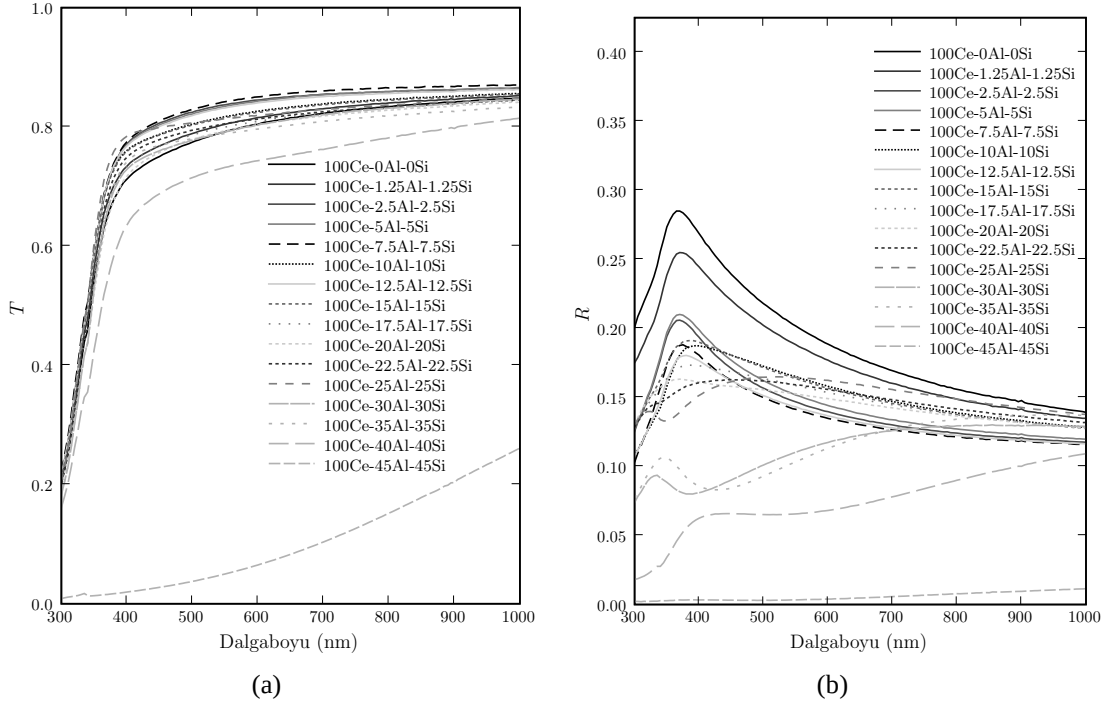
Corning 2947 taşıyıcıları daha önceki bölümlerde anlatıldığı gibi temizlenmişlerdir. Seryum oksit solu seryum amonyum nitrat ($\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$) [%99.99+, Aldrich], saf etil alkol (EtOH) ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) [%99.8, Riedel-deHaën], nitrik asit (HNO_3) [%65, Carlo] ve dietanolamin (DEA) ($(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$) [%99, Aldrich] kullanılarak hazırlanmıştır. Katkı malzemesi olarak tetraetilortosilikat (TEOS) ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) [%99.999, Sigma-Aldrich] ve alüminyum klorit hegzahidrat ($\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) [%99.999, Sigma-Aldrich] kullanılmıştır. DEA (1.6 ml), Et-OH (80 ml) ve nitrik asit (0.08 ml) manyetik karıştırıcı ile 15 dakika karıştırılarak bu karışıma seryum amonyum nitrat (7.2 g) eklenmiştir. Kompleks sol 24 saat karıştırılmış ve içine 0.08 ml daha nitrik asit koyulup 1 saat daha karıştırılmaya bırakılmıştır. Elde edilen CeO_2 solünün içine istenilen mol ilişkisi elde edilecek şekilde TEOS ve alüminyum klorit hegzahidrat konulmuş ve sol 3 saat daha karıştırılmıştır. 10 gün beklenildikten sonra solün renginin kırmızıdan açık sarıya dönüştüğü görülmüştür. Sonuçta soldeki mol ilişkilerine göre kodlama $100\text{Ce}-x\text{Al}-x\text{Si}$ şeklinde yapılmıştır. Bu kodlama, kaplama için kullanılan her solde 100 mol Ce'nin sabit kalmasına karşılık, x mol kadar hem Al hem de Si'nin konulduğunu anlatmaktadır. Burada $x = 0, 1.25, 2.5, 5, 7.5, 10, \dots, 25, 30, 35, 40, 45$ değerlerini almaktadır.

7.2.2 Film hazırlanması

Soller taşıyıcıların üzerine 2000 devir/dk ile 10 saniye döndürerek kaplanmışlardır. Filmler 1 saatliğine 500°C 'de mikroişlemci-kontrollü fırında ısıtılma tabi tutulmuşlardır. Isıtma 250°C 'den başlatılmış, ısıtma hızı $5^\circ\text{C}/\text{dk}$ olacak şekilde programlanmıştır.

7.2.3 Karakterizasyon yöntemleri

Film-taşıyıcı sisteminin geçirgenlik ve yansıtması NKD System spektrofotometresi kullanılarak 300-1000 nm dalga boyları arasında geliş



Şekil 7.1: Taşıyıcı-film sisteminin, CeO_2 'ye alümina ve silika katkısına bağlı olarak geçirgenlik (T) ve yansıtma (R) spektrumu.

açısının 30° durumunda s-polarizasyonu için elde edilmiştir. X-ışını kırınım ölçümleri 35 kV ve 28 mA'de $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu kullanılarak bir difraktometre ile yapılmıştır. Ölçümlerde 2θ açısı 20 ile 60° arasında alınmıştır. Filmlerin yüzey pürüzlülükleri temas durumunda çalışan bir atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak tanımlanmıştır. Teorik analizden elde edilen film kalınlık değerleri bir profilometre ile kontrol edilmiştir. Filmlerin yüzey yapısı görüntüsünün alınması için taramalı elektron mikroskobu ile (SEM, JSM-5410, JEOL) fotoğrafları çekilmiştir. Örnek bir filmin elektron geri saçılma görüntüsü (BSI) alınmıştır. Optik parametrelerin belirlenmesinde Bölüm 2.2.2.2'de tarif edilen DTLU dielektrik modeli kullanılmıştır. Bunun için taşıyıcı/film sistemi gözönüne alınmıştır. Taşıyıcının yutması Bölüm 2.2.1'deki şekliyle ele alınmıştır.

7.3 Sonuçlar ve Tartışma

Şekil 7.1'de film-taşıyıcı sisteminin geçirgenlik ve yansıtmaları gösterilmiştir. Verilen spektral bölge için artan alümina ve silika içeriğiyle T eğrileri içinde saf CeO_2 filminde olduğu gibi extramumlar oluşmamaktadır, bu da film kalınlıklarının aynı mertebede olduğuna işaret etmektedir. Görünür bölgede,

100Ce-40Al-40Si örneğinin hem geçirgenliği hem de yansıtması daha az katkılılara göre bariz bir şekilde azalmaktadır. Bu fark, 100Ce-45Al-45Si örneğinde en büyük boyutlara çıkmaktadır. Bu, her iki örnek için de yutmanın artmış olmasının yanısıra saçılmasının da meydana geldiğine işaret etmektedir. Nitekim filmlerin yutma spektrasının da verildiği Şekil 7.2’de bu örneklere ait n ve α ’lar bu yüzden elde edilememiştir.

Tablo 7.1’de belirli dalgaboyları için örneklerin geçirgenlik ve yansıtma değerleri verilmiştir. Buradan da sözkonusu iki numune için diğer numunelere göre daha çok yutma olduğu ve ayrıca saçılma gerçekleştiği yargısına varılmaktadır. Örnek 100Ce-10Al-10Si, 100Ce-15Al-15Si ve 100Ce-25Al-25Si görünür bölgede, diğer örneklere kıyasla daha yüksek geçirgenliğe sahiptir. Tablo 7.1’e bakıldığında, saf örneğin geçirgenliği sözkonusu bölge için bahsedilen son üç örneğe göre daha düşük olmasına rağmen, tüm numuneler arasında en düşük yutmaya sahip olduğu görülmektedir.

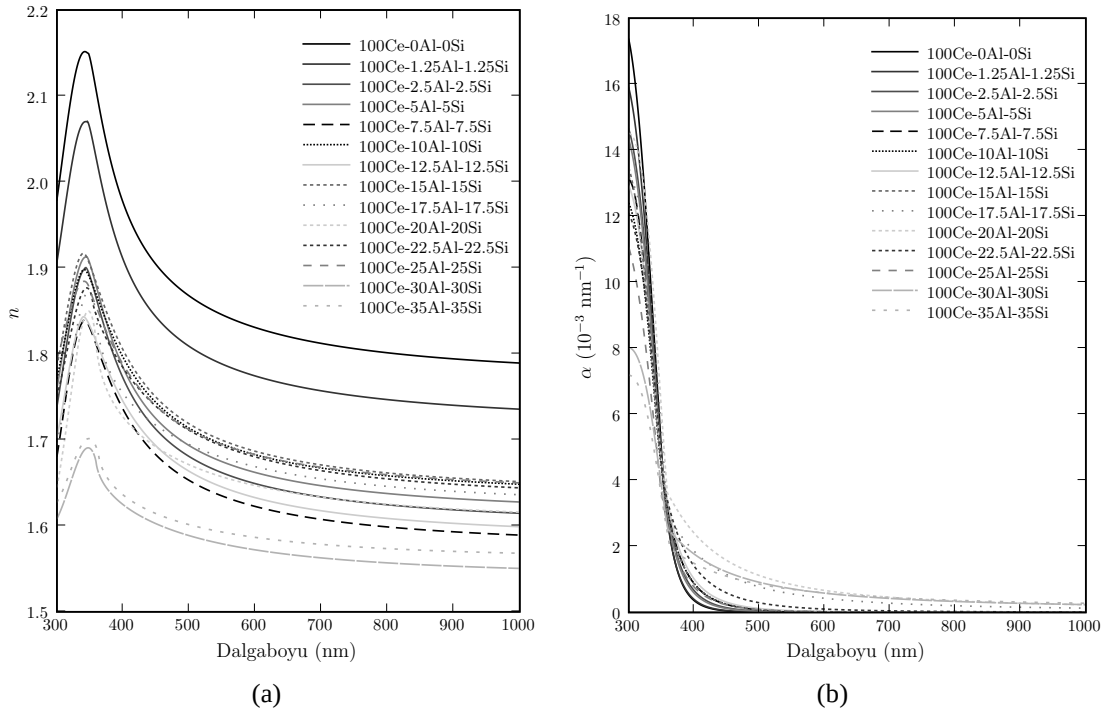
Tablo 7.2’de filmlerin belirli bir dalgaboyundaki kırma indisleri de verilmiştir, ayrıca Şekil 7.2 (a)’dan da kırma indisleri hakkında bilgi edinmek mümkündür. Saf CeO₂ filmi için $\lambda = 550$ nm’de bulunan $n=1.85$ daha önceki çalışmalarda bulunanlarla uyumlu çıkmaktadır [38]. Kırma indislerinde, saf numuneden 100Ce-10Al-10Si numunesine kadar kırma indisi $\lambda = 550$ nm’de 1.85’den 1.66’lara düşmekte, 100Ce-30Al-30Si numunesine kadar neredeyse sabit kalıp bu örnekte ve

Tablo 7.1: Taşıyıcı-silika ve alümina katkılanırılmış CeO₂ film sisteminin $\lambda = 550$, 700 ve 1000 nm’deki (a) geçirgenlik (T) ve (b) yansıtma (R) değerleri.

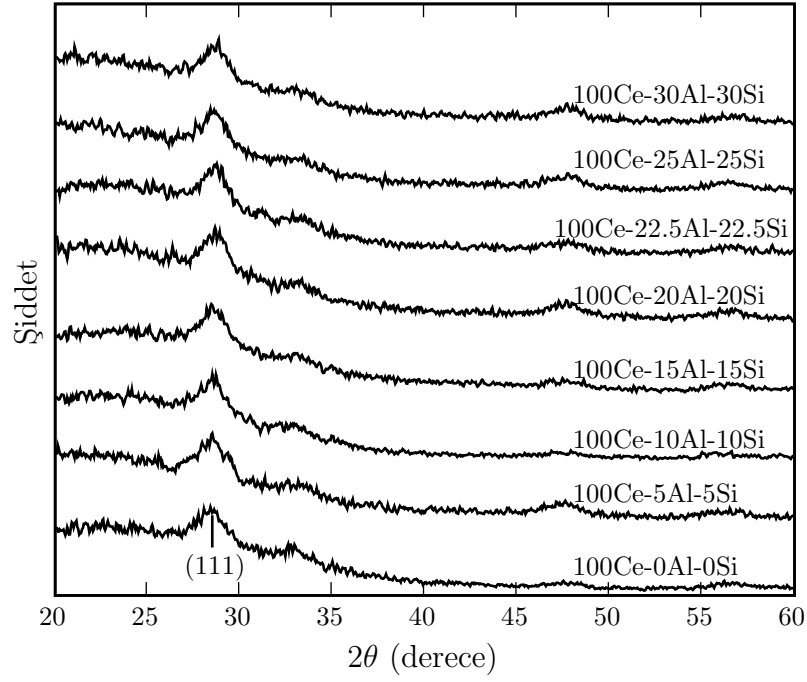
Dalgaboyu (nm)	T			R		
	550	700	1000	550	700	1000
100C-0Al-0Si	0.792	0.822	0.848	0.202	0.169	0.139
100Ce-10Al-10Si	0.817	0.839	0.855	0.165	0.147	0.128
100Ce-15Al-15Si	0.815	0.837	0.855	0.164	0.146	0.128
100Ce-20Al-20Si	0.793	0.818	0.842	0.153	0.142	0.128
100Ce-25Al-25Si	0.814	0.829	0.848	0.164	0.156	0.138
100Ce-30Al-30Si	0.792	0.820	0.846	0.110	0.126	0.129
100Ce-35Al-35Si	0.789	0.810	0.833	0.103	0.127	0.137
100Ce-40Al-40Si	0.732	0.762	0.815	0.066	0.078	0.109
100Ce-45Al-45Si	0.050	0.104	0.261	0.003	0.005	0.011

Tablo 7.2: Silika ve alümina katkılandırılmış CeO₂ filmlerin kalınlıkları d , $\lambda = 550$ nm'deki kırma indisi n , ile sırasıyla direkt ve indirekt optik band aralıkları E_g^{dir} ve E_g^{ind} . E_g^{dir} üzerindeki hata miktarı 0.01'den, E_g^{ind} üzerindeki de 0.02'den azdır.

Film	d (nm)	n (550 nm)	E_g^{dir} (eV)	E_g^{ind} (eV)
100Ce-0Al-0Si	51 ± 1	1.85	3.58	3.15
100Ce-1.25Al-1.25Si	56 ± 1	1.79	3.57	3.14
100Ce-2.5Al-2.5Si	60 ± 1	1.66	3.56	3.11
100Ce-5Al-5Si	60 ± 1	1.67	3.56	3.12
100Ce-7.5Al-7.5Si	64 ± 1	1.64	3.56	3.10
100Ce-10Al-10Si	71 ± 1	1.70	3.54	3.12
100Ce-12.5Al-12.5Si	68 ± 2	1.65	3.55	3.07
100Ce-15Al-15Si	68 ± 1	1.7	3.56	3.12
100Ce-17.5Al-17.5Si	67 ± 1	1.68	3.49	3.16
100Ce-20Al-20Si	66 ± 2	1.66	3.49	3.16
100Ce-22.5Al-22.5Si	78 ± 1	1.69	3.51	3.12
100Ce-25Al-25Si	86 ± 1	1.69	3.56	3.12
100Ce-30Al-30Si	118 ± 3	1.58	3.46	3.06
100Ce-35Al-35Si	128 ± 3	1.59	3.46	3.06



Şekil 7.2: Alümina ve silika katkı CeO₂ ince filmlerinin değişik kompozisyonları için (a) kırma indisi (n) ve (b) yutma (α) spektrumu.



Şekil 7.3: 500°C’de ısıtılmış silika ve alümina katkılı CeO₂ ince filmlerinin değişik kompozisyonları için XRD spektrumu

sonrakinde 1.58’e düşmektedir. $n=1.58$, alüminanın başka çalışmalarda verilmiş kırma indisi değerine oldukça yakındır [125].

Tablo 7.2’de filmlerin hesaplanan band aralıkları hakkındaki bilgiler de listelenmiştir. Burada bulunan $E_g^{ind}=3.15$ eV [38, 126, 127] ve $E_g^{ind}=3.58$ eV [127, 128] değerleri daha önceki çalışmalardan bulunanlarla uyumludur. Tüm katkılarda, hem direkt hem de indirekt geçişte CeO₂’nin hakim olduğu gözlenmektedir.

Tablo 7.2’de verilen film kalınlıklarına bakıldığında 51 nm ile en ince filmin saf film olduğu, 100Ce-25Al-25Si numunesine kadar artıp, azalıp, bazen de sabit kalarak 86 nm ulaştığı, ama 100Ce-30Al-30Si numunesinde 30 nm kadar birden arttığı gözlemlenmiştir.

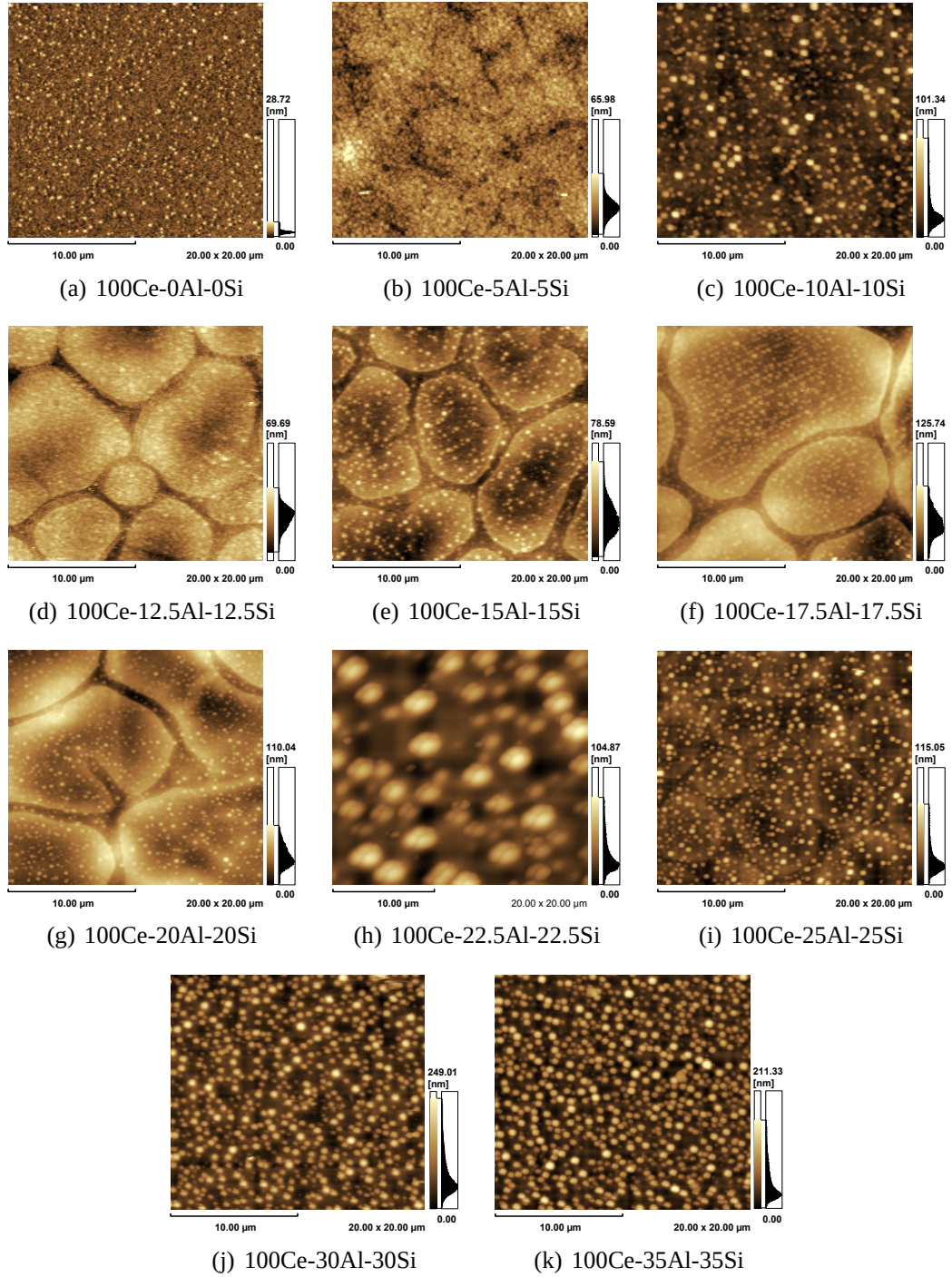
Silika ve alümina katkılı CeO₂ ince filmlerinin değişik kompozisyonları için XRD spektrumu Şekil 7.3’de gösterilmiştir. XRD ölçümleri için aşağıdaki yorumlar 100Ce-30Al-30Si örneğine kadar olan numuneler incelenerek yapılmıştır. CeO₂ filmlerinin 400°C veya üstünde kristalleşme sıcaklığına sahip olduğu bilinmektedir [38]. Bundan dolayı bu çalışmadaki beklenti, filmler içerisindeki CeO₂ bileşeninin kristalleşmesi yönündedir. Nitekim XRD ölçümleri, 500°C’de

ısıtıl işlem görmüş saf CeO_2 ile silika ve alümina katkılı tüm CeO_2 filmlerinin hepsinde CeO_2 'in kristalleşmeye başladığı, silika ile alüminanın amorf kaldığını göstermiştir. Bu da CeO_2 - SiO_2 filmlerinde sadece CeO_2 'nin kristalleştiğini göstermiş olan başka çalışmalarla desteklenmektedir [8, 112, 113]. Ayrıca bir CeO_2 - Al_2O_3 filmi çalışmasında da [113] kristalleşen bileşenin CeO_2 olduğu, alüminanın ise bu çalışmayla örtüşerek amorf kaldığı gösterilmiştir. Literatürde [112,113] olduğu gibi, burada çalışılan örneklerde de, yeni kristal fazlar söz konusu değildir. Şekil 7.3'de görüldüğü gibi bütün filmlerde CeO_2 (111) piki çok şiddetli olmayarak da olsa göstermektedir. Tüm filmlerde, yine CeO_2 ile ilişkili olarak (200), (220) ve (311) pikleri beklense de, bunlar için çok ama çok zayıf şiddet kaydedilmiştir. Bu da parçacık boyutunun küçük olmasından kaynaklanabilir. Nitekim bir CeO_2 - SiO_2 filmleri çalışmasında [8], silika miktarı arttığında parçacık boyutunun da azaldığı gösterilmiştir. Ama belirtilen düzlemler, bu çalışmada saf CeO_2 filmi için de düşük şiddet vermişlerdir. Bu da daha önceden belirtildiği gibi bu filmde de küçük parçacık boyutuna işaretler, ama bu katkıdan ziyade şu durumda filmlerdeki madde miktarının düşük veya ısıtıl işlem süresinin kısa olmasından dolayı olduğu izlenimini yaratmaktadır.

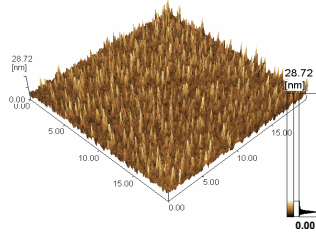
Tablo 7.3: Silika ve alümina katkılanmış CeO_2 filmlerinin değişik kompozisyonları için RMS pürüzlülük değerleri.

Örnek	RMS (nm)
100C-0Al-0Si	03.4
100Ce-5Al-5Si	09.0
100Ce-10Al-10Si	14.1
100Ce-12.5Al-12.5Si	10.5
100Ce-15Al-15Si	12.0
100Ce-17.5Al-17.5Si	19.6
100Ce-20Al-20Si	18.3
100Ce-22.5Al-22.5Si	17.0
100Ce-25Al-25Si	15.5
100Ce-30Al-30Si	40.2
100Ce-35Al-35Si	37.4

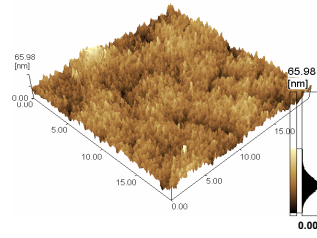
Örnekleri AFM ölçümlerinden elde edilen RMS pürüzlülük değerleri ile katkı miktarı arasındaki ilişki Tablo 7.3'de, filmlerin bazı bileşenlerinin görüntüleri ise Şekil 7.4 ve Şekil 7.5'de verilmiştir. Örnek 100Ce-12.5Al-12.5Si ile 100Ce-25Al-25Si dahil bunlar arasında kalan katkılı filmlerde ada olarak tanımlanabilecek yapılar ortaya çıkmaktadır. Söz konusu filmlerde, adaların



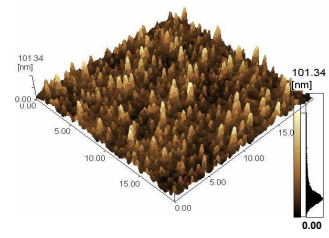
Şekil 7.4: Silika ve alümina katkılı CeO_2 ince filmlerinin değişik kompozisyonları için iki boyutlu AFM görüntüleri.



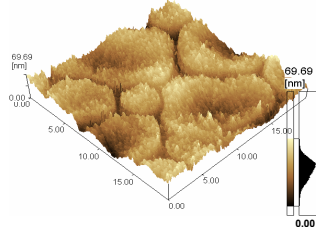
(a) 100Ce-0Al-0Si



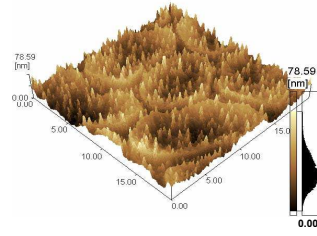
(b) 100Ce-5Al-5Si



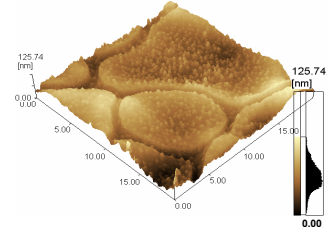
(c) 100Ce-10Al-10Si



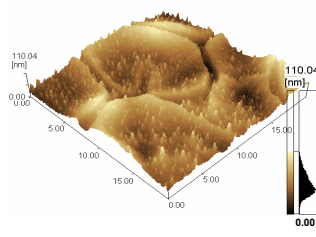
(d) 100Ce-12.5Al-12.5Si



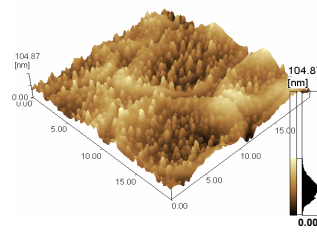
(e) 100Ce-15Al-15Si



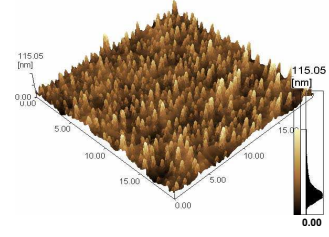
(f) 100Ce-17.5Al-17.5Si



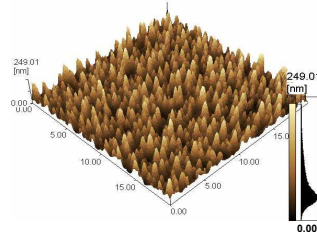
(g) 100Ce-20Al-20Si



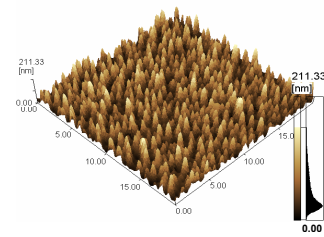
(h) 100Ce-22.5Al-22.5Si



(i) 100Ce-25Al-25Si



(j) 100Ce-30Al-30Si



(k) 100Ce-35Al-35Si

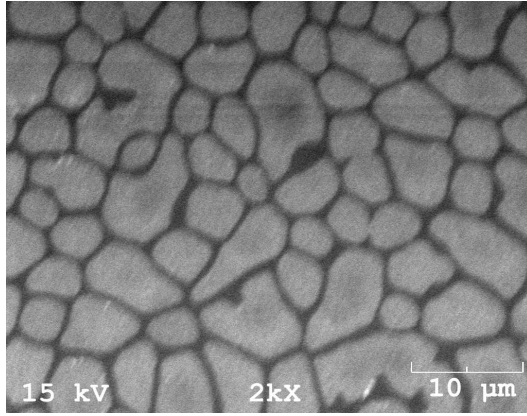
Şekil 7.5: Silika ve alümina katkılı CeO_2 ince filmlerinin değişik kompozisyonları için üç boyutlu AFM görüntüleri.

ortalama büyüklüklerinin artması veya azalması ile katkı miktarının artması veya azalması arasında doğrudan bir ilişki yok gibi görünmektedir. Bu yapıların oluştuğu filmlerde yüzey pürüzlülüğü 10-20 nm arasında seyretmekteyken, katkının daha da artıp bunların yok olduğu filmlerde pürüzlülük birden 33-40 nm civarına çıkmıştır. Şekil 7.1'e bakarak, hem geçirgenlik hem de yansıtımalarının çok düşük olması nedeniyle 100Ce-40Al-40Si ve 100Ce-45Al-45Si filmlerinin AFM ölçümlerinin alınmamış olmasına rağmen pürüzlü olacağı aşıkardır. Bu numunelerde makroskopik olarak da homojen ve geçirgen bir yapının oluşmadığı çıplak gözle bile görülebilmektedir. Ayrıca 100Ce-5Al-5Si numunesinde çıplak gözle görülür çatlaklar gözlemlenmiş, diğer numunelerde gözlemlenmemiştir. Bu numunedeki makroskopik çatlaklara rağmen pürüzlülüğünün 10 nm mertebesinde çıkmasının sebebi ölçümlerin $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ 'lik bir alan üzerinden alınmış olması ve filmin çıplak gözle dahi yüzeyinde çatlaklar bile olsa gayet geçirgen görünmesidir.

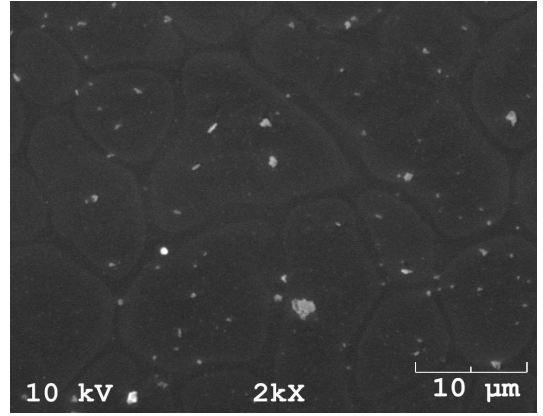
Tablo 7.4: 100Ce-12.5Al-12.5Si için elementlerin atomik % değerleri.

Bölge	% Ce	% Al	% Si	% O
Ada sınırında	7.333	0.910	50.631	41.127
Adalar arası	6.554	1.308	49.468	45.942

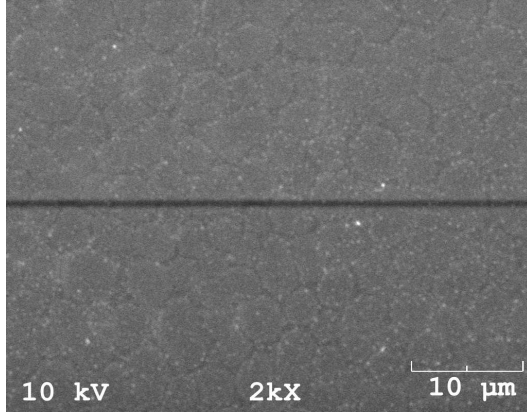
Alümina ve silika katkılı CeO_2 filmlerinin değişik kompozisyonları için SEM görüntü taraması Şekil 7.6 (a-d)'de verilmiştir. SEM görüntüleri AFM sonuçlarını destekleyici şekilde ortaya çıkmıştır. 100Ce-12.5Al-12.5Si örneğine kadar filmin yüzeyinde adalar görülmediği için bunlara burada yer verilmemiştir. Bazı numunelere taramalı elektron mikroskobu-enerji saçılım spektroskopisi ile elemental analiz yapılmış ve bu yapıların içinde ve dışında hangi elementlerin hakim olduğu anlaşılmaya çalışılmıştır. Söz konusu yapıların sınırında Ce atomik % oranının, bunların arasındaki bölgeye göre görece olarak daha fazla olduğu bulunmuştur. Bu, 100Ce-12.5Al-12.5Si için elementlerin atomik % oranlarının verildiği Tablo 7.4'den anlaşılmaktadır (Burada incelenen her iki bölge için, taşıyıcının Si ve Al elementlerinin atomik % verisine katkıda bulunduğunu hatırlatmakta yarar vardır). Şekil 7.6 (e)'de gösterilen BSE görüntüsü de, diğer elementlere göre yüksek atom numarası olan Ce elementini parlak şekilde göstererek bunu desteklemektedir.



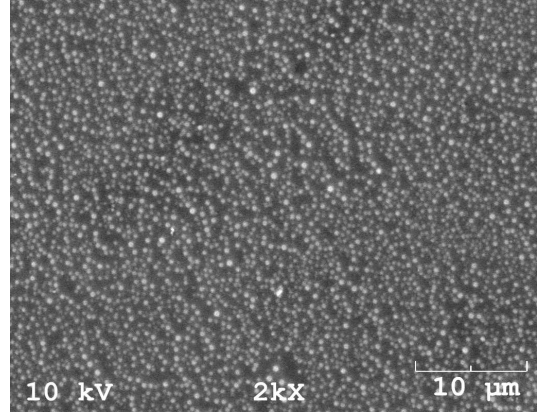
(a) SEM, 100Ce-12.5Al-12.5Si



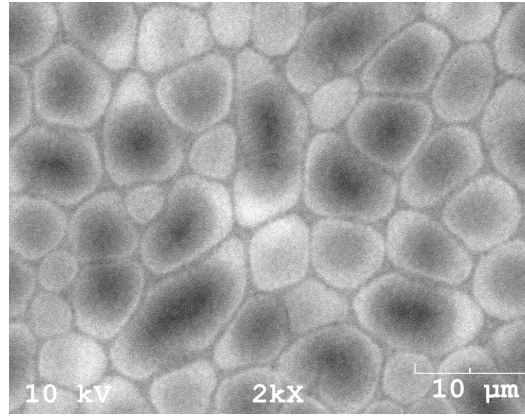
(b) SEM, 100Ce-22.5Al-22.5Si



(c) SEM, 100Ce-25Al-22Si



(d) SEM, 100Ce-30Al-30Si



(e) BSI, 100Ce-12.5Al-12.5Si

Şekil 7.6: (a-d) Silika ve alümina katkılı CeO_2 ince filmlerinin değişik kompozisyonları için SEM fotoğrafları (e) 100Ce-12.5Al-12.5Si örneği için BSI fotoğrafı.

8. GENEL SONUÇLAR

- TiO_2 , SiO_2 ve $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ filmleri tek-katman olarak sol-jel döndürerek kaplama yöntemi ile hazırlanmışlardır. Bu filmlerin optik indisleri ve kalınlıkları bulunmuştur. İstenilen dalgaboyu aralığında filtreleri oluşturabilmek için, filmlerin hazırlanma koşulları değiştirilmiş ve filtre içerisinde filmlerin kalınlık ve optik indislerin sabit kalacağı varsayıp, uygun parametreler bulunduğundan sonra filtreler oluşturulmuştur. Taşıyıcıların her iki yüzü de simetrik olarak kaplanarak yakın-infrared bölgesi için iki çeşit üç-katmanlı ve yakın-UV bölgesi için de dokuz-katmanlı yansıtıcı filtre üretilmiştir.

4 film sayısı olmak üzere, yansıtıcı sistemde taşıyıcının her bir tarafındaki filmler (içeriden dışarı doğru): $(HL)^4H$ biçimindedir, burada L , SiO_2 ve H , TiO_2 filmlerini göstermektedir.

Yansıtıcı filtre ile 350–370 nm dalgaboyu aralığında %90'nın üzerinde bir yansıtma değeri elde edilmiştir. Yansıtmanın maksimum değeri ≈ 365 nm'dedir ve değeri %91.4 olarak meydana gelmiştir. bundan dolayı filtre yakın-UV yansıtma filtresi olarak davranmaktadır.

İki adet yansıtıcı $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{taşıyıcı}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ tasarımı ile oluşturulmuştur. Aralarındaki fark ikinci filtrenin birinciye göre daha yüksek ısı işlem görmüş olması ve TiO_2 alt katman sayısının birincidekinden daha fazla olmasıdır.

Yansıtıcı filtrelerden birincisinin minimum değeri $\lambda = 805$ nm'de meydana gelmektedir. Yansıtma 770–845 nm dalgaboyları arasında %1'den ve 745–885 nm bölgesinde %2'den azdır. Elde edilen ikinci yansıtıcı filtre sırasıyla 545 nm ve 845 nm'de iki yerel AR minimaya sahiptir. 545 nm'de yansıtma sadece %1.3'dür, 535–560 nm arası %2'nin altındadır. Diğer minimumun 785–910 nm dalgaboyu arasında %2'nin ve 815–865 nm aralığında %1'in altında yansıtması

mevcuttur, yani birinci minimuma göre daha derin ve geniştir. İki filtre de NIR AR filtreleri olarak işlev görebilme yeteneğine sahiptir.

Ayrıca tek-katmanlı olarak hazırlanan film ile aynı film kullanılarak çok-katmanlı filtre hazırlandığında filmlerin optik sabitlerinde ve kalınlıklarında farklılıklar olduğu gözlemlenmiştir. Isıl işlem süresi filtredeki filmler için daha uzun olduğundan kalınlıkları daha az çıkmıştır. Bu yüzden de beklenen merkezi dalgaboyundan daha küçük dalgaboyuna kayma gözlemlenmiştir. Bundan dolayı filtredeki filmler için yoğunlaşma faktörü belirlenmiştir. Bu çalışmaya benzer koşullarda ama farklı merkezi dalgaboyunda filtre üretmek isteyen araştırmacılar için, çalışmada bulunan yoğunlaşma faktörleri kolaylık sağlayacaktır. Çünkü hedeflenen filtre için başlangıçta kullanmaları gereken tek-katmanlı bilebileceklerdir.

- Sol-jel döndürerek kaplama yöntemiyle hazırlanmış TiO_2 , ZnO , ve ZnO-TiO_2 ince filmlerini kullanarak, cama simetrik olarak kaplanmış iki kat yapılar oluşturup yansıtımayıcı filtreler elde edilmiştir.

Birinci ve ikinci filtre $\text{ZnO/TiO}_2/\text{taşıyıcı/TiO}_2/\text{ZnO}$ tasarımına sahipken üçüncü filtre $\text{ZnO-TiO}_2/\text{TiO}_2/\text{taşıyıcı/TiO}_2/\text{ZnO-TiO}_2$ şeklinde oluşturulmuştur. Birinci ve ikinci filtre arasındaki fark ZnO filminin birinci filtrede daha yavaş dönme hızıyla kaplanmış olmasıdır.

Filtrelerin yansıtımayıcı karakteristiği şöyle özetlenebilir: Filtrelerden birincisi, $\lambda = 674 \text{ nm}$ 'de %0.437 oranında minimum yansıtıma sahiptir. Yansıtma, 645-700 nm için %1'den ve 600-755 nm için %4'den azdır. Elde edilen ikinci filtrenin, yansıtmasının minimumu %0.808'le $\lambda = 650 \text{ nm}$ 'de meydana gelmektedir. Yansıtma, 635-665 nm için %1'den, ve 585-720 nm için %4'den azdır. İkinci filterede ZnO filminin birinci filtreye göre daha hızlı kaplanması bu filtrenin merkezi minimumunun daha kısa dalgaboylarına kaymasına sebep olmuştur. Sonuncu filtre için, yansıtmanın minimumu %0.324'le $\lambda = 495 \text{ nm}$ 'de meydana gelmektedir. Yansıtma, 475-515 nm için %1'den ve 445-550 nm için %4'den azdır.

Böylece gözenekli ZnO ve ZnO-TiO_2 filmlerinin optik filtrelerde düşük kırma indisli malzeme olarak kullanılabilecekleri gösterilmiştir. Bu filmler filtre

içerisinde TiO_2 'in üstüne kaplandığında, ZnO-TiO_2 kompoziti, daha yüksek kırma indisine sahip olmuştur ve daha pürüzsüz bir filtre yüzeyine yol açmıştır. Ayrıca, sol-jelle hazırlanan ZnO ve ZnO-TiO_2 filmleri, gözenekli olmaları nedeniyle gaz algılayıcısı olarak da kullanılmaya adaydırlar.

- Sol-jel döndürerek kaplama yöntemiyle kaplanmış ve 550°C 'de ısıtıl işlem görmüş $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-CeO}_2$ ince filmlerinin optik ve yapısal özelliklerinin CeO_2 konsantrasyonu ile nasıl geliştiğini incelemiştir. Bunun için taşıyıcı/film sistemi oluşturulmuştur. Optik özelliklerdeki en belirgin değişiklik %5 CeO_2 katkı ile oluşmuştur: kırma indisinde kayda değer bir artış ve optik band aralığında bir düşüş gözlemlenmiştir. Filmlerin yapıları her katkı seviyesinde amorfken, kimyasal özelliklerinin ve yüzey yapılarının değiştiğini göstermiştir. Yüzey analizi ölçümleri, katkı artışı ile birleşmiş adacıkların çaplarının arttığını ve tüm yüzeyde pürüzlülüğünün aynı kaldığını sergilemektedir. %5 CeO_2 katkı ile oluşmuş film, yüksek kırma indisinden dolayı optik filtrelerde yüksek kırma indisli malzeme olarak veya mikroelettronikte dielektrik malzeme olarak kullanılmaya adayıdır.
- Sol-jel döndürerek kaplama yöntemi ile kaplanan WO_3 ve $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ kompozit ince filmleri taşıyıcı/film sistemleri oluşturularak incelenmiştir. 250°C ve 400°C 'de ısıtıl işlem görmüş olan bu filmlerin amorf yapıya sahip olduğu bulunmuştur. Sırasıyla %4.0 – 4.5 ve %2.0 – 2.5 SiO_2 katkılarda 250°C ve 400°C 'de ısıtıl işlem görmüş filmlerde ilginç geçişler ortaya çıkarılmış ve filmin optik parametrelerinin katkı ile değiştiği gösterilmiştir. 250°C 'de ısıtıl işlem görmüş filmlerde kırma indisi %4.0 katkısından sonra birden düşmüş, 400°C 'de ısıtıl işlem görmüş filmlerde ise %2.0 katkısından sonra bu düşüş gerçekleşmiştir. Bu geçişlerle filmlerin yüzey yapılarındaki değişiklikler rastlaşmaktadırlar. 250°C 'de ısıtıl işlem görmüş filmlerde pürüzlülük %4.0 katkısından sonra aniden artmış, 400°C 'de ısıtıl işlem görmüş filmlerde ise %2.0 katkısından sonra birden azalmıştır.
- Sol-jel döndürerek kaplama yöntemiyle kaplanmış ve 500°C 'de ısıtıl işlem görmüş silika ve alümina katkılı CeO_2 ince filmlerinin optik ve yapısal

özelliklerinin silika ve alümina katkısı ile nasıl değiştiği incelenmiştir. Bu amaçla taşıyıcı/film sistemleri oluşturulmuştur. Sonuçta CeO_2 'e katkı arttıkça kırma indisinin düştüğü, bazı değerler için sabit kaldığı en büyük düşüşü ise 100Ce-2.5Al-2.5 ve Si100Ce-30Al-30Si numunesinde yaptığı gözlemlenmiştir, ayrıca yutmanın arttığı gösterilmiştir. Her katkı için band aralıklarında CeO_2 'in hakimiyeti görülmüş ve saf filme göre katkılı filmlerin daha kalın olduğu bulunmuştur. Filmlerin karakterizasyonu yapılarının her katkı seviyesinde silika ve alümina amorfken CeO_2 'in kristalleşmeye başladığını ve yüzey yapılarının değiştiğini göstermiştir. Yüzey yapısının incelenmesi sonucunda, katkı arttıkça tüm yüzeyde saf CeO_2 filmlerine göre pürüzlülüğünün arttığı, bunun 100Ce-30Al-30Si ve 100Ce-35Al-35Si numunelere için en yükseğe çıktığı, katkı ile oluşan adaların daha yüksek katkı miktarı ile kaybolduğu sergilenmiştir. Katkılı filmlerin, gaz algılayıcı özelliği olduğu bilinen saf CeO_2 filmlerine göre daha fazla yüzey alanına sahip olması bunlardan gaz algılayıcısı olarak faydanmanın mümkün olduğunu düşündürmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] [Http://www.thephotonicscenter.com/about/index.html](http://www.thephotonicscenter.com/about/index.html).
- [2] **Almeida, R.M. and Rodrigues, A.S.**, 2003. Photonic bandgap materials and structures by sol-gel processing, *J. Non-Cryst. Solids*, **326-327**, 405–409.
- [3] **Zhang, Q., Wang, J., Wu, G., Shen, J. and Buddhudu, S.**, 2001. Interference coating by hydrophobic aerogel-like SiO₂ thin films, *Mater. Chem. Phys.*, **72**, 56–59.
- [4] **Juan, P.C., Jiang, J.D., Shih, W.C. and Lee, J.Y.M.**, 2007. The effect of annealing temperature on the electrical properties of metal-ferroelectric (PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O₃)-insulator (ZrO₂)-semiconductor (MFIS) thin-film capacitors, *Microelectron. Eng.*, **84**, 2014–2017.
- [5] **Tamaki, J.**, 2005. High sensitivity semiconductor gas sensors, *Sens. Lett.*, **3**, 89–98.
- [6] **Granqvist, C.G.**, 1995. Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Elsevier Science, B.V., Amsterdam, The Netherlands.
- [7] **Ozer, N. and Lampert, C.M.**, 1997. Structural and optical properties of sol-gel deposited proton conducting Ta₂O₅ films, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **8**, 703–709.
- [8] **Stangar, U.L., Opara, U. and Orel, B.**, 1997. Structural and electrochemical properties of sol-gel derived Mo:CeO₂, Si:Mo:CeO₂ and Si:CeO₂ nanocrystalline films for electrochromic devices, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **8**, 751–758.
- [9] **He, T. and Yao, H.N.**, 2004. Photochromism in transition-metal oxides, *Res. Chem. Intermediat.*, **30**, 459–488.
- [10] **Wittwer, V., Datz, M., Ell, J., Georg, A., Graf, W. and Walze, G.**, 2004. Gasochromic windows, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **84**, 305–314.
- [11] **Albrecht, W.W.**, 1989. Production, Properties, and Application of Tantalum, Niobium and Compounds in: Lanthanides, Tantalum and Niobium, Springer.
- [12] **Pal, B. and Sharon, M.**, 2002. Enhanced photocatalytic activity of highly porous ZnO thin films prepared by sol-gel process, *Mater. Chem. Phys.*, **76**, 82–87.

- [13] **Cerminara, M., Tubino, R., Meinardi, F., Ivanco, J., Netzer, F.P. and Ramsey, M.G.**, 2008. Optical properties of sexithiophene films grown on ordered and disordered $\text{TiO}_2(110)$ surfaces, *Thin Solid Films*, **516**, 4247–4251.
- [14] **Jaseentha, O.P. and Menon, C.S.**, 2008. Characterization of optical, electrical and structural properties of silverphthalocyanine thin films, *J. Mater. Sci.*, **19**, 602–606.
- [15] **Krbal, M., Wagner, T., Kohoutek, T., Nemec, P., Orava, J. and Frumara, M.**, 2007. The comparison of Ag-As₃₃S₆₇ films prepared by thermal evaporation (TE), spin-coating (SC) and a pulsed laser deposition (PLD), *J. Phys. Chem. Solids*, **68**, 953–957.
- [16] **Fu, G., Polity, A., Volbers, N. and Meyer, B.K.**, 2006. Annealing effects on VO_2 thin films deposited by reactive sputtering, *Thin Solid Films*, **515**, 2519–2522.
- [17] **Cavalcante, L.S., Anicete-Santos, M., Pontes, F.M., Souza, I.A., Santos, L.P.S., I. L. V. Rosa, M.R.M.C.S., Santos-Júnior, L.S., Leite, E.R. and Longo, E.**, 2007. Effect of annealing time on morphological characteristics of $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films, *J. Alloy. Compd.*, **437**, 269–273.
- [18] **Chrysicopoulou, P., Davazoglou, D., Trapalis, C. and Kordas, G.**, 2004. Optical properties of $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ sol-gel thin films, *J. Mater. Sci.*, **39**, 2835–2839.
- [19] **Almeida, R.M. and Wang, Z.**, 2002. Sol-gel preparation of one-dimensional photonic bandgap structures, *Proc. SPIE*, **4655**, 23–33.
- [20] **Kozhukharov, V., Trapalis, C., Samuneva, B. and Kirilova, E.**, 1992. Sol-gel processing of multilayer thin coatings, *J. Mater. Sci. Lett.*, **11**, 1206–1208.
- [21] **Biswas, P.K., Kundu, D. and Ganguli, D.**, 1987. Sol-gel processing of multilayer thin coatings, *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**, 1481–1482.
- [22] **Trapalis, C.C., Karakassides, M.A., Kordas, G. and Aslanoglou, X.**, 1995. Study of a multilayer wavelength-selective reflector prepared by the sol-gel process, *Mater. Lett.*, **25**, 265–269.
- [23] **Mennig, M., Oliveira, P.W. and Schmidt, H.**, 1999. Interference coatings on glass based on photopolymerizable nanomer material, *Thin Solid Films*, **351**, 99–102.
- [24] **Hinczewski, D.S., Hinczewski, M., Tepehan, F.Z. and Tepehan, G.G.**, 2005. Optical filters from SiO_2 and TiO_2 multi-layers using sol-gel spin coating method, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **87**, 181–196.

- [25] Musat, V., Fortunato, E., Fernandes, F.B. and Silva, R.J.C., 2007. Sol gel porous ZnO thin films for gas sensing applications, *J. Optoelectron. Adv. M.*, **9**, 1395–1398.
- [26] Vicente, G.S., Morales, A. and Gutierrez, M.T., 2001. Preparation and characterization of sol-gel TiO₂ antireflective coatings for silicon, *Thin Solid Films*, **391**, 133–137.
- [27] Ye, C., Pan, S.S., Teng, X.M., Fan, H.T. and Li, G.H., 2008. Preparation and optical properties of nanocrystalline thin films of ZnO-TiO₂ system, *Appl. Phys. A.*, **90**, 375–378.
- [28] Fujibayashi, T., Matsui, T. and Kondo, M., 2006. Improvement in quantum efficiency of thin film Si solar cells due to the suppression of optical reflectance at transparent conducting oxide/Si interface by TiO₂/ZnO antireflection coating, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 183508 (1–3).
- [29] Chaneliere, C., Autran, J.L., Devine, R.A.B. and Balland, B., 1998. Tantalum pentoxide (Ta₂O₅) thin films for advanced dielectric applications, *Mat. Sci. Eng. R.*, **22**, 269–322.
- [30] Saygin-Hinczewski, D., Koc, K., Sorar, I., Hinczewski, M., Tepehan, F.Z. and Tepehan, G.G., 2007. Optical and structural properties of Ta₂O₅-CeO₂ thin films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **91**, 1726–1732.
- [31] Sivakumar, R., Shanthakumari, K., Thayumanavan, A., Jayachandran, M. and Sanjeeviraja, C., 2007. Coloration and bleaching mechanism of tungsten oxide thin films in different electrolytes, *Surf. Eng.*, **23**, 373–379.
- [32] Aliev, A.E. and Shin, H.W., 2002. Nanostructured materials for electrochromic devices, *Solid State Ion.*, **154-155**, 425–431.
- [33] Saygin-Hinczewski, D., Hinczewski, M., Sorar, I., Tepehan, F.Z. and Tepehan, G.G., 2008. Modeling the optical properties of WO₃ and WO₃-SiO₂ thin films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **92**, 821–829.
- [34] Bene, R., Perczel, I.V., Réti, F., Meyer, F.A., Fleisher, M. and Meixner, H., 2000. Chemical reactions in the detection of acetone and NO by a CeO₂ thin film, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **71**, 36–41.
- [35] Tepehan, F.Z., Ghodsi, F.E., Ozer, N. and Tepehan, G.G., 1999. Optical properties of sol-gel dip-coated Ta₂O₅ films for electrochromic applications, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **59**, 265–275.
- [36] Pehlivan, E., Tepehan, F.Z. and Tepehan, G.G., 2003. Comparison of optical, structural and electrochromic properties of undoped and WO₃-doped Nb₂O₅ thin films, *Solid State Ionics*, **165**, 105–110.
- [37] Ozkan, E., Lee, S.H., Liu, P., Tracy, C.E., Tepehan, F.Z., Pitts, J.R. and Deb, S.K., 2002. Electrochromic and optical properties of mesoporous tungsten oxide films, *Solid State Ionics*, **149**, 139–146.

- [38] **Ozer, N.**, 2001. Optical properties and electrochromic characterization of sol-gel deposited ceria films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **68**, 391–400.
- [39] **Pehlivan, E., Tepehan, F.Z. and Tepehan, G.G.**, 2005. Effect of TiO_2 mixtures on the optical, structural and electrochromic properties of Nb_2O_5 thin films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **87**, 317–322.
- [40] **Ghodsi, F.E., Tepehan, F.Z. and Tepehan, G.G.**, 2001. Study of time effect on the optical properties of spin-coated $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ thin films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **68**, 355–364.
- [41] **Ghodsi, F.E., Tepehan, F.Z. and Tepehan, G.G.**, 2008. Electrochromic properties of heat-treated thin films of $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ prepared by sol-gel route, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **92**, 234–239.
- [42] **Turhan, I., Tepehan, F.Z. and Tepehan, G.G.**, 2005. Effect of V_2O_5 content on the optical, structural and electrochromic properties of TiO_2 and ZrO_2 thin films, *J. Mater. Sci.*, **40**, 1359–1362.
- [43] **Koc, K., Tepehan, F.Z. and Tepehan, G.G.**, 2005. Antireflecting coating from Ta_2O_5 and SiO_2 multilayer films, *J. Mater. Sci.*, **40**, 1363–1366.
- [44] **Thomas, I.M.**, 1994. Optical Coating Fabrication in: Sol-gel Optics Processing and Applications, L. C. Klein, Kluwer Academic Publishers, London.
- [45] **Pedrotti, F.L. and Pedrotti, L.S.**, 1993. Introduction to optics, Prentice-Hall, London.
- [46] **Jellison, G.E., Jr. and Modine, F.A.**, 1996. Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 371–373.
- [47] **Chen, K.M., Sparks, A.W., Luan, H.C., Lim, D.R., Wada, K. and Kimerling, C.**, 1999. $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ omnidirectional reflector and microcavity resonator via the sol-gel method, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 3805–3807.
- [48] **von Blanckenhagen, B., Tonova, D. and Ullmann, J.**, 2002. Application of the Tauc-Lorentz formulation to the interband absorption of optical coating materials, *Appl. Opt.*, **41**, 3137–3141.
- [49] **Ferlauto, A.S., Ferreira, G.M., Pearce, J.M., Wronski, C.R., Collins, R.W., Deng, X. and Ganguly, G.**, 2002. Analytical model for the optical functions of amorphous semiconductors from the near-infrared to ultraviolet: Applications in thin film photovoltaics, *J. Appl. Phys.*, **92**, 2424–2436.
- [50] **Cho, Y.J., Nguyen, N.V., Richter, C.A., Ehrstein, J.R., Lee, B.H. and Lee, J.C.**, 2002. Spectroscopic ellipsometry characterization of high-k dielectric HfO_2 thin films and the high-temperature annealing effects on their optical properties, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 1249–1251.

- [51] **Hu, Z.G., Ma, J.H., Huang, Z.M., Wu, Y.N., Wang, G.S. and Chu, J.H.**, 2003. Dielectric functions of ferroelectric $\text{Bi}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films on Si(100) substrates, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 3686–3688.
- [52] **Wemple, S.H. and Jr., M.D.**, 1971. Behavior of the electronic dielectric constant in covalent and ionic materials, *Phys. Rev. B*, **3**, 1338–1351.
- [53] **Koc, K.**, 2004. Sol-gel yöntemiyle hazırlanan $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ katmanlı yansıtımayıcı kaplamalar, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [54] **Almeida, R.M. and Portal, S.**, 2003. Photonic band gap structures by sol-gel processing, *Curr. Opin. Solid State and Mater. Sci.*, **7**, 151–157.
- [55] **Kundu, D., Biswas, P.K. and Ganguli, D.**, 1989. Sol-gel preparation of wavelength-selective reflecting coatings in the system $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, *J. Non-Cryst. Solids.*, **110**, 13–16.
- [56] **Rabaste, S., Bellessa, J., Brioude, A., Bovier, C., Plenet, J.C., Brenier, R., Marty, O., Mugnier, J. and Dumas, J.**, 2002. Sol-gel fabrication of thick multilayers applied to Bragg reflectors and microcavities, *Thin Solid Films*, **416**, 242–247.
- [57] **Zhang, Q., Li, X., Shen, J., Wu, G., Wang, J. and Chen, L.**, 2000. ZrO_2 thin films and $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ optical reflection filters deposited by sol-gel method, *Mater. Lett.*, **45**, 311–314.
- [58] **Mennig, M., Oliveira, P.W., Frantzen, A. and Schmidt, H.**, 1999. Multilayer NIR reflective coatings on transparent plastic substrates from photopolymerizable nanoparticulate sols, *Thin Solid Films*, **351**, 225–229.
- [59] **Hammarberg, E. and Roos, A.**, 2003. Antireflection treatment of low-emitting glazings for energy efficient windows with high visible transmittance, *Thin Solid Films*, **442**, 222–226.
- [60] **Bautista, M.C. and Morales, A.**, 2003. Silica antireflective films on glass produced by the sol-gel method, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **80**, 217–225.
- [61] **Vong, M.S.W. and Sermon, P.A.**, 1997. Observing the breathing of silica sol-gel-derived anti-reflection optical coatings, *Thin Solid Films*, **293**, 185–195.
- [62] **Nostell, P., Roos, A. and Karlsson, B.**, 1999. Optical and mechanical properties of sol-gel antireflective films for solar energy applications, *Thin Solid Films*, **351**, 170–175.
- [63] **Vicente, G.S., Morales, A. and Gutierrez, M.T.**, 2002. Sol-gel TiO_2 antireflective films for textured monocrystalline silicon solar cells, *Thin Solid Films*, **403-404**, 335–338.

- [64] **Capan, R., Chaure, N.B., Hassan, A.K. and Ray, A.K.**, 2004. Optical dispersion in spun nanocrystalline titania thin films, *Semicond. Sci. Technol.*, **19**, 198–202.
- [65] **Tauc, J.**, 1974. Amorphous and liquid semiconductors, Plenum, New York.
- [66] **Seco, A.M., Goncalves, M.C. and Almeida, R.M.**, 2000. Densification of hybrid silica-titania sol-gel films studied by ellipsometry and FTIR, *Mater. Sci. Eng. B*, **76**, 193–199.
- [67] **Born, M. and Wolf, E.**, 1987. Principles of optics, Pergamon Press, Oxford.
- [68] ASTM D3359-02.
- [69] **Diaz-Parralejo, A., Caruso, R., Ortiz, A.L. and Guiberteau, F.**, 2004. Densification and porosity evaluation of ZrO_2 -3 mol.% Y_2O_3 sol-gel thin films, *Thin Solid Films*, **458**, 92–97.
- [70] **Chen, D.G.**, 2001. Anti-reflection (AR) coatings made by sol-gel processes: A review, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **68**, 313–336.
- [71] **Ghamsari, M.S. and Bahramian, A.R.**, 2008. High transparent sol-gel derived nanostructured TiO_2 thin film, *Mater. Lett.*, **62**, 361–364.
- [72] **Karunagaran, B., Uthirakumar, P., Chung, S.J., Velumani, S. and Suh, E.K.**, 2007. TiO_2 thin film gas sensor for monitoring ammonia, *Mater. Charact.*, **58**, 680–684.
- [73] **Mahalingam, S. and Edirisinghe, M.J.**, 2007. Characteristics of electrohydrodynamically prepared titanium dioxide films, *Appl. Phys. A*, **89**, 987–993.
- [74] **Verma, A., Kar, M. and Agnihotry, S.A.**, 2007. Aging effect of diethanolamine stabilized sol on different properties of TiO_2 films: Electrochromic applications, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **91**, 1305–1312.
- [75] **G. E. Jellison, J. and Boatner, L.A.**, 1998. Optical functions of uniaxial ZnO determined by generalized ellipsometry, *Phys. Rev. B*, **58**, 3586–3589.
- [76] **Bandyopadhyay, S., Paul, G.K. and Sen, S.K.**, 2002. Study of optical properties of some sol-gel derived films of ZnO, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **71**, 103–113.
- [77] **Gumus, C., Ozkendir, O.M., Kavak, H. and Ufuktepe, Y.**, 2006. Structural and optical properties of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis method, *J. Optoelectron. Adv. M.*, **8**, 299–303.
- [78] **Dimova-Malinovska, D., Angelov, O., Nichev, H., Kamenova, M. and Pivin, J.C.**, 2007. Influence of the substrate temperature on the optical and structural properties of magnetron sputtered ZnO thin films doped with Al and Er, *J. Optoelectron. Adv. M.*, **9**, 2512–2515.

- [79] **Frenning, G., Engelmark, F., Niklasson, G.A. and Stromme, M.**, 2001. Li conduction in sputtered amorphous Ta₂O₅, *J. of Electrochem. Soc.*, **148**, A418–A421.
- [80] **Chu, A.K. and Chuang, M.J.**, 2000. Polyimide/Ta₂O₅/polyimide antiresonant reflecting optical waveguides, *IEEE Photonics Tech. L.*, **12**, 1192–1194.
- [81] **Kawakami, S., Sato, T., Miura, K., Ohtera, Y., Kawashima, T. and Ohkubo, H.**, 2003. 3-D photonic-crystal hetero structures: Fabrication and in-line resonator, *IEEE Photonics Tech. L.*, **15**, 816–818.
- [82] **Atanassova, E. and Paskaleva, A.**, 2003. Leakage current in thin-films Ta₂O₅ on Si- is it a limiting factor for nanoscale dynamic memories?, *J. Mater Sci.: Materials in Electronics*, **14**, 671–675.
- [83] **Lo, G.Q., Kwong, D.L., Fazan, P.C., Mathews, V.K. and Sandler, N.**, 1993. Highly reliable, high-c dram storage capacitors with CVD Ta₂O₅ films on rugged polysilicon, *IEEE Electr. Device L.*, **14**, 216–218.
- [84] **Cava, R.F., Peck, W.F., Jr. and Krajewski, J.J.**, 1995. Enhancement of the dielectric-constant of Ta₂O₅ through substitution with TiO₂, *Nature*, **377**, 215–217.
- [85] **Cava, R.J., Peck, W.F., Jr, Krajewski, J.J., Roberts, G.L., Barber, B.P., O'Bryan, H.M., and Gammel, P.L.**, 1997. Improvement of the dielectric properties of Ta₂O₅ through substitution with Al₂O₃, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1396–1398.
- [86] **Cava, R.J. and Krajewski, J.J.**, 1998. Dielectric properties of Ta₂O₅–ZrO₂ polycrystalline ceramics, *J. Appl. Phys.*, **83**, 1613–1616.
- [87] **Gan, J.Y., Chang, Y.C. and Wu, T.B.**, 1998. Dielectric property of (TiO)₂(x)–(Ta₂O₅)(1-x) thin films, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 332–334.
- [88] **Cevro, M.**, 1995. Ion-beam sputtering of (Ta₂O₅)(x)–(SiO₂)(1-x) composite thin-films, *Thin Solid Films*, **258**, 91–103.
- [89] **Cappellani, A., Keddie, J.L., Barradas, N.P. and Jackson, S.M.**, 1999. Processing and characterisation of sol-gel deposited Ta₂O₅ and TiO₂-Ta₂O₅ dielectric thin films, *Solid State Electron.*, **43**, 1095–1099.
- [90] **Kaliwih, N., Zhang, J.Y. and Boyd, I.W.**, 2002. (Ta₂O₅)(1-x)(TiO₂)(x) deposited by photo-induced CVD using 222 nm excimer lamps, *Appl. Surf. Sci.*, **186**, 246–250.
- [91] **Kaliwih, N., Zhang, J.Y. and Boyd, I.W.**, 2000. Photo-induced preparation of (Ta₂O₅)_{1-x}(TiO₂)_x dielectric thin films using sol-gel processing with xenon excimer lamps, *Appl. Surf. Sci.*, **168**, 13–16.
- [92] **Zhu, Z.F., Yu, F., Man, Y., Tian, Q., He, Y. and Wu, N.**, 2005. Preparation and performances of nanosized Ta₂O₅ powder photocatalyst, *J. of Solid State Chem.*, **178**, 224–229.

- [93] **Agrawal, A., Cronin, J.P. and Zhang, R.**, 1993. Review of solid-state electrochromic coatings produced using sol-gel techniques, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **31**, 9–21.
- [94] **Granqvist, C.G.**, 2000. Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993-1998, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **60**, 201–262.
- [95] **Livage, J. and Ganguli, D.**, 2001. Sol-gel electrochromic coatings and devices: A review, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **68**, 365–381.
- [96] **Niklasson, G.A. and Granqvist, C.G.**, 2007. Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these, *J. Mater. Chem.*, **17**, 127–156.
- [97] **Klisch, M.**, 1998. 12-tungstosilicic acid (12-TSA) as a tungsten precursor in alcoholic solution for deposition of $x\text{WO}_3(1-x)\text{SiO}_2$ thin films ($x \leq 0.7$) exhibiting electrochromic coloration ability, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **12**, 21–33.
- [98] **Wang, X., Sakai, G., Shimanoe, K., Miura, N. and Yamazoe, N.**, 1997. Spin-coated thin films of $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ composites for detection of sub-ppm NO_2 , *Sensors and Actuators B: Chemical*, **45**, 141–146.
- [99] **Xu, X.Q., Shen, H. and Xiong, X.Y.**, 2002. Gasochromic effect of sol-gel $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ films with evaporated platinum catalyst, *Thin Solid Films*, **415**, 290–295.
- [100] **Naseri, N., Azimirad, R., Akhavan, O. and Moshfegh, A.Z.**, 2007. The effect of nanocrystalline tungsten oxide concentration on surface properties of dip-coated hydrophilic $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ thin films, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 2089–2095.
- [101] **Jin, R., Li, H. and Deng, J.F.**, 2001. Selective oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde by H_2O_2 over the WO_3/SiO_2 Catalyst, *J. Catal.*, **203**, 75–81.
- [102] **Somma, F. and Strukul, G.**, 2004. Oxidation of geraniol and other substituted olefins with hydrogen peroxide using mesoporous, sol-gel-made tungsten oxide-silica mixed oxide catalysts, *J. Catal.*, **227**, 344–351.
- [103] **Martin, C., Malet, P., Solana, G. and Rives, V.**, 1998. Structural analysis of silica-supported tungstates, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2759–2768.
- [104] **Xia, X., Jin, R., He, Y., Deng, J.F. and Li, H.**, 2000. Surface properties and catalytic behaviors of WO_3/SiO_2 in selective oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde, *Appl. Surf. Sci.*, **165**, 255–259.
- [105] **G. E. Jellison, J., Merkulov, V.I., Poretzky, A.A., Geohegan, D.B., Eres, G., Lowndes, D.H. and Caughman, J.B.**, 2000. Characterization of thin-film amorphous semiconductors using spectroscopic ellipsometry, *Thin Solid Films*, **377-378**, 68–73.

- [106] Kleperis, J., Zubkāns, J. and Lūsis, A., 1997. The nature of fundamental absorption edge of WO_3 , *Proc. SPIE*, **2968**, 186–191.
- [107] Bruggeman, D.A.G., 1935. *Ann. Phys. (Leipzig)*, **24**, 636.
- [108] Cantalini, C., Atashbar, M.Z., Li, Y., Ghantasala, M., Santucci, S., Wlodarski, W. and Passacantando, M., 1999. Characterization of sol-gel prepared WO_3 thin films as a gas sensor, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **17**, 1873–1879.
- [109] Basato, M., Brescacin, E. and Tondello, E., 2001. Amorphous WO_3 Films via Wet CVD of a W^{VI} Oxoalkoxide Precursor, *Chem. Vap. Deposition*, **7**, 219–224.
- [110] Deepa, M., Sharma, R., Basu, A. and Agnihotry, S.A., 2005. Effect of oxalic acid dihydrate on optical and electrochemical properties of sol-gel derived amorphous electrochromic WO_3 films, *Electrochim. Acta*, **50**, 3545–3555.
- [111] Deepa, M., Saxena, T.K., Singh, D.P., Sood, K.N. and Agnihotry, S.A., 2006. Spin coated versus dip coated electrochromic tungsten oxide films: Structure, morphology, optical and electrochemical properties, *Electrochim. Acta*, **51**, 1974–1989.
- [112] Zhu, B., Luo, Z. and Xia, C., 1999. Transparent conducting $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ thin films, *Mater. Res. Bull.*, **34**, 1507–1512.
- [113] Zhu, B., Xia, C., Luo, X. and Niklasson, G., 2001. Transparent two-phase composite oxide thin films with high conductivity, *Thin Solid Films*, **385**, 209–214.
- [114] Berton, M.A.C., Avellaneda, C.O. and Bulhões, L.O.S., 2003. Thin film of $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$: a new ion storage layer for smart windows, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **80**, 443–449.
- [115] Koo, W.H., Jeoung, S.M., Choi, S.H., Jo, S.J., Baik, H.K., Lee, S.J. and Song, K.M., 2004. Optical properties and microstructure of $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ composite thin films, *Thin Solid Films*, **468**, 28–31.
- [116] Tulun, T. and Akinci, H., 1997. $\text{SiO}_2\text{--CeO}_2$ coatings of glass substrate by sol-gel process, *Ceram. Int.*, **23**, 141–148.
- [117] Kim, C.S., Jo, S.J., Lee, S.W., Kim, W.J., Baik, H.K., Lee, S.J., Hwang, D.K. and Im, S., 2006. High-k and low-k nanocomposite gate dielectrics for low voltage organic thin film transistors, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, Art. No. 243515.
- [118] Kim, C.S., Jo, S.J., Lee, S.W., Kim, W.J., Baik, H.K., Lee, S.J., Hwang, D.K. and Im, S., 2006. Low-voltage organic transistors: the effect of a spin-coated smoothing layer on device performance, *Semicond. Sci. Technol.*, **21**, 1022–1025.

- [119] **Kim, C.S., Jo, S.J., Lee, S.W., Kim, W.J., Baik, H.K. and Lee, S.J.**, 2007. Thickness dependence of gate dielectric layer on structural and electrical characteristics in the pentacene thin-film transistors, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, H102–H104.
- [120] **Lee, K., Kim, J.H., Im, S., Kim, C.S. and Baik, H.K.**, 2006. Low-voltage-driven top-gate ZnO thin-film transistors with polymerhigh-k oxide double-layer dielectric, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, Art. No. 133507.
- [121] **Rocchini, E., Trovarelli, A., Llorca, J., Graham, G.W., Weber, W.H., Maciejewski, M. and Baiker, A.**, 2000. Relationships between structural morphological modifications and oxygen storage-redox behavior of silica-doped ceria, *J. Catal.*, **194**, 461–478.
- [122] **Corma, A., Chane-Ching, J.Y., Airiau, M., and Martínez, C.**, 2004. Synthesis and catalytic properties of thermally and hydrothermally stable, high-surface-area SiO₂–CeO₂ mesostructured composite materials and their application for the removal of sulfur compounds from gasoline, *J. Catal.*, **224**, 441–448.
- [123] **Kepinski, L., Wolcyrz, M. and Marchewka, M.**, 2002. Structure Evolution of Nanocrystalline CeO₂ Supported on Silica: Effect of Temperature and Atmosphere, *J. Solid State Chem.*, **168**, 110–118.
- [124] **Kepinski, L., Hreniak, D. and Strek, W.**, 2002. Microstructure and luminescence properties of nanocrystalline cerium silicates, *J. Alloy Combd.*, **341**, 203–207.
- [125] **Ozer, N., Cronin, J.P., Yao, Y.J. and Tomsia, A.P.**, 1999. Optical properties of sol-gel deposited Al₂O₃ films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **59**, 355–366.
- [126] **Hogarth, C.A. and Al-Dhhal, Z.T.**, 1986. Optical absorption in thin films of CeO₂ and CeO₂ containing silicon monoxide, *Phys. Stat. Sol.*, **137**, K157–K160.
- [127] **Orel, Z.C. and Orel, B.**, 1994. Optical properties of pure CeO₂ and mixed CeO₂–SnO₂ thin film-coatings, *Phys. Stat. Sol.*, **186**, K33–K36.
- [128] **Murali, K.R.**, 2008. Characteristics of sol-gel dipcoated Ceria films, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **19**, 367–371.

ÖZGEÇMİŞ

Durşen SAYGIN HINCZEWSKI 1974 yılında Almanya’da dünyaya geldi. Orta öğrenimine Burdur Anadolu Lisesi’nde başlayıp, Trabzon Yomra Fen Lisesi’nde bitirdi. 1993 yılında girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Mühendisliği bölümünden 1997 yılında mezun oldu. Yüksek lisans eğitimini 2000 yılında aynı bölümde tamamladıktan sonra doktora çalışmalarına yine aynı bölümde Prof. Dr. Fatma Z. TEPEHAN ile başladı. 2002 yılında Michael HINCZEWSKI ile evlendi. Ocak 2004-Ağustos 2005 yılları arasında Massachusetts Institute of Technology’de Prof. Dr. Yoel FINK’in grubunda ziyaretçi öğrenci olarak çalıştı.