

Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği İle Üretilen Nadir Toprak Element Katkılı CeO<sub>2</sub>  
İnce Filminin Karakterizasyonu

Aysu ÇELİKKAYA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Fizik Anabilim Dalı

Aralık 2024

Characterization of Rare Earth Element Doped CeO<sub>2</sub> Thin Film Produced by Ultrasonic  
Chemical Spraying Technique

Aysu ÇELİKKAYA

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

Department of Physics

Aralık 2024

Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği İle Üretilen Nadir Toprak Element Katkılı CeO<sub>2</sub>  
İnce Filminin Karakterizasyonu

Aysu ÇELİKKAYA

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği Uyarınca

Fizik Anabilim Dalı

Genel Fizik Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Doç. Dr. Sema KURTARAN

Aralık 2024

## ONAY

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi **Aysu ÇELİKKAYA**'nın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği İle Üretilen Nadir Toprak Element Katkılı CeO<sub>2</sub> İnce Filminin Karakterizasyonu” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Sema KURTARAN

İkinci Danışman :

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye: Doç. Dr. Sema KURTARAN

Üye: Prof. Dr. Sadiye ÇETİNKAYA ÇOLAK

Üye: Prof. Dr. H. Senem AYDOĞU

Üye:

Üye:

<p>Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.</p> <p style="text-align: right;">Prof. Dr. .... Enstitü Müdürü</p>
--

## ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr. Sema KURTARAN danışmanlığında hazırlamış olduğum “Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği İle Üretilen Nadir Toprak Element Katkılı CeO<sub>2</sub> İnce Filminin Karakterizasyonu” başlıklı Yüksek Lisans tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallarına uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim.  
20/12/2024

Aysu ÇELİKKAYA

İmza

## ÖZET

Bu çalışmada, katkısız ve %4-8-10 La katkılı CeO<sub>2</sub> ince filmler 300±5 °C taban sıcaklığında spreylendirilerek ( kimyasal püskürtme) yöntemi kullanılarak elde edilmiştir.

Elde edilen filmler XRD, SEM, AFM, Raman spektroskopisi, UV-Vis ve fotoluminesans spektrometresi FE-SEM kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen filmlerin, kübik kristal yapıya sahip olduğu ve görünür bölgede (300-900 nm) %20-70 geçirgenliğe sahip olduğu gözlemlenmiştir. CeO<sub>2</sub>'nin optik bant aralığı değeri 3,2 eV olup artan La katkısı ile artmıştır. Fotoluminesans ölçümlerinde filmlerde mavi ve yeşil emisyonlar bulunmuştur. SEM analiz sonuçlarına göre filmlerde çatlaklar ve parçacık yığılması gibi morfolojik değişiklikler gözlemlenmiştir. Filmlerdeki oksijen boşluklarının durumunu değerlendirmek için Raman Spektroskopisi kullanıldı. Katkısız CeO<sub>2</sub>'nin florit yapısında örtüşen Raman fonon moduna atfedilen ~ 465cm<sup>-1</sup>'deki karakteristik pik gözlemlenmiştir. Pikteki değişikliklerin gözlemlenmesi katkı türünün iyonik yarıçapındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır. Raman kaymasında yaklaşık 500cm<sup>-1</sup>'deki pik bir oksijen boşluğunun varlığını göstermektedir.

Sonuç olarak, La katkısının CeO<sub>2</sub> ince filmlerin kristal yapısı, yüzey morfolojisi, kimyasal bileşimi ve optik özellikleri üzerinde önemli etkileri olduğunu göstermektedir. İnce filmlerin üretimi ve karakterizasyonu konusunda önemli bilgiler sağlamış ve gelecekteki araştırmalar için değerli bir temel oluşturmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** La, CeO<sub>2</sub>, La katkılı CeO<sub>2</sub> İnce Filmler, XRD, SEM, Raman

## SUMMARY

In this study, undoped and 4-8-10% La doped CeO<sub>2</sub> thin films were obtained by spray pyrolysis (chemical spraying) method at a base temperature of 300±5 °C.

The obtained films were analyzed by XRD, SEM, AFM, Raman spectroscopy, UV-Vis and photoluminescence spectrometry and FE-SEM. The obtained films were observed to have a cubic crystal structure and 20-70% transmittance in the visible region (300-900 nm). The optical band gap value of CeO<sub>2</sub> was 3.2 eV and increased with increasing La concentration. In photoluminescence measurements, blue and green emissions were found in the films. According to FE-SEM analysis results, morphological changes such as cracks and particle agglomeration were observed in the films. Raman Spectroscopy was used to evaluate the concentration of oxygen vacancies in the films. The characteristic peak at ~465cm<sup>-1</sup> attributed to the overlapping Raman phonon mode was observed in the fluorite structure of undoped CeO<sub>2</sub>. The observation of variations in the peak is due to the difference in the ionic radius of the dopant species. The peak at ~500cm<sup>-1</sup> in the Raman shift indicates the presence of an oxygen vacancy.

In conclusion, La doping has significant effects on the crystal structure, surface morphology, chemical composition and optical properties of CeO<sub>2</sub> thin films. It provides important insights into the fabrication and characterization of thin films and provides a valuable basis for future research.

**Keywords:** La, CeO<sub>2</sub>, La-doped CeO<sub>2</sub> Thin Films, XRD, SEM, Raman

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca akademik bilgisi ile hep destek olan, çalışmamın bilimsel niteliğini geliştirmemde katkı sağlayan değerli danışman hocam Doç.Dr.Sema KURTARAN'a tüm içtenliğimle sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatımın ilk gününden bu yana maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, çalışmam süresince göstermiş olduğu sabır ve fedakârlıklarıyla her daim yanımda olan kıymetli annem Gülsen ÇELİKKAYA'ya ve motivasyon sürecimde her tereddüt yaşadığımda beni ayağa kaldıran, yaşadığım teknik aksaklıkları sabırla çözüme kavuşturan canım abim Mert ÇELİKKAYA ve sevgili eşi Tanyeli ÇELİKKAYA'ya teşekkür ederim.

Yüksek lisansa başlamamda beni teşvik eden, çalışmamın bütün süreçlerinde her daim yanımda olan ve en yakın dostum Zeynep TÜRKÖĞLU'na, stres yaşadığım her anda beni sakinleştiren ve desteklerini hep hissettiğim canım arkadaşlarım Ahmet Berkay DEMİR ve Doğu BATI'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	vi
<b>SUMMARY</b> .....	vii
<b>TEŞEKKÜRLER</b> .....	viii
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	ix
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	xi
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	xii
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	xiii
<b>1. GİRİŞ VE AMAÇ</b> .....	1
<b>2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI</b> .....	2
<b>3. TEORİK BİLGİ</b> .....	10
3.1. Giriş .....	10
3.2. Yarıiletkenler .....	10
3.3. Katkısız (Has) Yarıiletken .....	10
3.4. Katkılı Yarıiletkenler .....	11
3.5. n-tipi Yarıiletkenler ve Özellikleri.....	12
3.6. p-tipi Yarıiletken ve Özellikleri.....	12
3.7. Nadir Toprak Bileşiği <b>CeO<sub>2</sub></b> ve Özellikleri.....	13
3.8. Nadir Toprak Bileşiği <b>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> ve Özellikleri .....	14
<b>4. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	15
4.1. Giriş .....	15
4.2. İnce Film Üretim Teknikleri .....	15
4.3. Deneysel İşlem.....	21
4.4. Karakterizasyon Teknikleri.....	22
4.4.1. X- Işını Kırınımı.....	22
4.4.2. Ultraviyole – Görünür Spektroskopi ( UV-VIS).....	24
4.4.3. Fotoluminesans Spektrometri.....	26
4.4.4. Raman Spektrometresi .....	27
4.4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) .....	29
4.4.6. Elektron Dağılımlı X- Işını Spektrometresi (EDX) .....	31
4.4.7. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).....	31

## İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa</u></b>
<b>5. BULGULAR VE TARTIŞMA</b> .....	34
5.1. La katkılı CeO <sub>2</sub> İnce Filmlerinin Kristal Yapı Analizi .....	34
5.2. La katkılı CeO <sub>2</sub> İnce Filmlerinin UV-Vis Analizi .....	37
5.3. La katkılı CeO <sub>2</sub> İnce Filmlerinin Raman Analizi .....	41
5.4. La katkılı CeO <sub>2</sub> İnce Filmlerinin Fotolüminesans Analizi .....	42
5.5. La katkılı CeO <sub>2</sub> İnce Filmlerinin FE-SEM Analizi.....	43
5.6. La katkılı CeO <sub>2</sub> İnce Filmlerinin EDX Analizi.....	47
5.7. La katkılı CeO <sub>2</sub> İnce Filmlerinin AFM Analizi .....	49
<b>6. SONUÇ VE ÖNERİLER</b> .....	51
<b>KAYNAKLAR DİZİNİ</b> .....	56

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4. 1. İnce Film Kaplama Yöntemleri Şematığı .....	15
4. 2. Kimyasal Püskürtme Tekniğinin Şematik Gösterimi (Peker vd.,2010) .....	18
4. 3. Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Cihazı .....	20
4. 4. X- Işınlının Ters Örgü Uzayında Yansımaları (Köse,2009) .....	23
4. 5. Fotolüminesans Düzenegi (Fox, 2001).....	27
4. 6. SEM Şematik Gösterimi ( Kurtuluş, 2023) .....	30
4. 7. Atomik Kuvvet Mikroskobunun Basit Şematik Gösterimi ( <a href="https://sarkac.org">https://sarkac.org</a> ) .....	32
4. 8. AFM'nin Çalışma Modları (Rana vd.,2016) .....	33
5. 1. La Katkılı CeO <sub>2</sub> İnce Filmlerinin X- Işınımı Kırınım Desenleri.....	34
5. 2. La Katkılı CeO <sub>2</sub> İnce Filmlerin Geçirgenlik Spektrumu.....	37
5. 3. La katkılı CeO <sub>2</sub> İnce Filmlerin Absorbans Spektrumu .....	38
5. 4. CL0 Filminin Bant Aralığı .....	39
5. 5. CL4 Filminin Bant Aralığı .....	39
5. 6. CL8 Filminin Bant Aralığı .....	40
5. 7. CL10 Filminin Bant Aralığı .....	40
5. 8. La Katkılı CeO <sub>2</sub> İnce Filmlerinin Raman Spektrumları .....	41
5. 9. La Katkılı CeO <sub>2</sub> İnce Filmlerinin Fotolüminesans Spektrumları .....	43
5. 10. La Katkılı CeO <sub>2</sub> İnce Filmlerinin SEM Görüntüleri .....	44
5. 11. CL0 Filminin SEM Elementel Harita Görüntüsü .....	45
5. 12. CL4 Filminin SEM Elementel Harita Görüntüsü .....	45
5. 13. CL8 Filminin SEM Elementel Harita Görüntüsü .....	46
5. 14. CL10 Filminin SEM Elementel Harita Görüntüsü .....	46
5. 15. CL0 Filminin EDX Spektrumu .....	47
5. 16. CL4 Filminin EDX Spektrumu .....	47
5. 17. CL8 Filminin EDX Spektrumu .....	48
5. 18. CL10 Filminin EDX Spektrumu .....	48
5. 19. La katkılı CeO <sub>2</sub> İnce Filmlerinin AFM Görütüleri .....	50

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b><u>Cizelge</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
4. 1. La Katkılı CeO <sub>2</sub> İnce Filmler için Deneysel Parametreler .....	21
4. 2. Katkı Oranlarına Göre pH Değerleri .....	22
5. 1. La Katkılı CeO <sub>2</sub> İnce Filmlerin X-Işını Kırınım Verileri .....	35
5. 2. X-Işını Kırınım Verilerinden Hesaplanan La Katkılı CeO <sub>2</sub> İnce Filmlerinde (2 0 0) Piki İçin Yarı Pik Genişliği, Örgü Parametresi, Kristalit Boyutu, Makro Gerilim ve Dislokasyon Yoğunluğu Değerleri .....	36
5. 3. La Katkılı CeO <sub>2</sub> İnce Filmlerinin Elementel Bileşenleri .....	49
5. 4. La Katkılı CeO <sub>2</sub> İnce Filmlerinin R <sub>q</sub> ve R <sub>a</sub> değerleri.....	50

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
$n_i$	Katkısız Durumdaki Taşıyıcı Yoğunluğu
$\lambda$	Dalgaboyu
$\theta_B$	Bragg açısı
$\langle e \rangle$	Makro gerilme
$2\theta$	Kırınım açısı
$D$	Tane büyüklüğü
$d$	Düzlemler arası mesafe
$d_0$	Deformasyon olmadığı durumdaki düzlemler arasındaki mesafe
$E_g$	Optik band aralığı
$eV$	Elektron Volt
$F$	Fahrenheit
$h\nu$	Foton enerjisi
$K$	Kelvin
$\delta$	Dislokasyon Yoğunluğu
$\epsilon$	Dielektrik sabiti
$\alpha$	Soğurma katsayısı
$\beta$	Yarı pik genişliği

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<b><u>Kısaltmalar</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
<b><math>M_a</math></b>	Moleküler ağırlık
<b><math>La_2O_3</math></b>	Lantanyum Oksit
<b><math>\mu m</math></b>	Mikrometre
<b>AFM</b>	Atomik Kuvvet Mikroskobu
<b>Ag</b>	Gümüş
<b>ALD</b>	Atomik Katman Kaplama
<b>Ce</b>	Seryum
<b><math>CeO_2</math></b>	Seryum Oksit
<b>CL0</b>	Katkısız Seryum Oksit
<b>CL4</b>	% 4 Lantanyum Katkılı Seryum Oksit
<b>CL8</b>	%8 Lantanyum Katkılı Seryum Oksit
<b>CL10</b>	%10 Lantanyum Katkılı Seryum Oksit
<b>Dy</b>	Disprozyum
<b>FESEM</b>	Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>In</b>	İndiyum
<b>MBE</b>	Moleküler Işın Epitaksi
<b>nm</b>	Nanometre
<b>NTE</b>	Nadir Toprak Elementi
<b>PLD</b>	Sinyal Lazer Kaplama
<b>PVD</b>	Fiziksel Buhar Kaplama
<b>SEM</b>	Taramalı Elektron Mikroskobu

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**

<b><u>Kısaltmalar</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
<b>XRD</b>	X-Işını Kırınımı
<b>Yb</b>	İterbiyum



## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Malzeme bilimi ve bununla birlikte gelişen ince film teknolojisi endüstrinin her alanında karşımıza çıkmaktadır. İlk kez ince film 1938 yılında elektroliz yöntemiyle üretilmiş olup günümüze kadar farklı üretim teknikleriyle üretilerek teknolojik cihazların gelişmesine büyük katkı sağlamıştır.

Yaşadığımız yüzyılda karşımıza çıkan birçok teknolojik cihazın temelini yarıiletkenler oluşturmaktadır. Yarıiletken malzemeler ve bunlarla hazırlanan ince film kaplamaları elektronik aygıtlar, fotovoltaik uygulamalar, optoelektronik uygulamalar ve optik sensörler gibi geniş bir yelpazede kullanım alanına sahiptir. Eskiden vakum tüp teknolojisi kullanılarak yapılan elektronik devreler günümüzde yarıiletken teknolojisinin gelişmesiyle beraber performans açısından daha verimli olup boyut anlamında küçülmesine ve entegre devrelerin hızlanmasına olanak sağlamıştır.

Yarıiletken ince film kaplamaları, üretim teknikleri ve bu teknikleri kullanılarak elde edilen performans sebebiyle akademik araştırmalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Bu tezdeki amacım; ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile  $CeO_2$ 'ye nadir toprak oksitlerinden olan La elementi katkılayarak oluşan malzemenin karakteristik özelliklerini incelemektir.

Bu tez çalışmamda spray pyrolysis tekniği kullanarak hazırlanan çözeltide katkısız ve %4-8-10 La katkılı  $CeO_2$  ince filmler üretilmiştir. Üretim aşamasında çözelti, silikat cama ortalama  $300 \pm 5$  °C taban sıcaklığında 5 mL/dak 20 dakika püskürtülerek ince filmler elde edilmiştir. Bu şekilde hazırlanan ince filmlerin karakteristik özellikleri incelenmiştir.

## 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Püskürtme piroliz tekniğiyle hazırlanan seryum ince filmlerinin yapısal, optik ve manyetik özellikleri üzerine çalışma yürütülmüştür. Sprey piroliz yoluyla cam alt tabakalar üzerine seryum oksit ( $\text{CeO}_2$ ) ince filmlerinin biriktirilmesindeki ilerleme, malzeme biliminde önemli bir gelişmeydi.  $\text{CeCl}_3$  gibi uygun maliyetli öncülleri kullanan araştırmacılar, yaklaşık 623 K'lık daha düşük alt tabaka sıcaklıklarında biriktirme elde ettiler; bu, geleneksel yöntemlere kıyasla önemli bir azalmaydı. Bu süreç, film kalınlığının filmlerin yapısal, optik ve manyetik özellikleri üzerindeki etkisini anlamak için titizlikle analiz edilmiştir. (Dhannia, 2018)

Püskürtme piroliz tekniği ile hazırlanan Seryum oksit ince filmlerinin Yapısal ve Optik özellikleri üzerinde başka bir çalışma yürütülmüştür. İnce filmlerin XRD, UV-Vis spektroskopisi ve SEM teknikleri ile incelenmesi, yapısal ve optik özellikleri hakkında değerli bilgiler sağlamıştır. XRD analizi, iyi kristalleşmiş kübik florit yapısını göstermiştir. 112 nm kalınlığındaki filmler, %70'i aşan ortalama bir geçirgenlikle etkileyici bir optik berraklık göstermiştir. Ek olarak, SEM görüntüleme küresel parçacık morfolojisini ortaya çıkarmış ve filmin özelliklerinin anlaşılmasına daha fazla katkıda bulunmuştur. Seryum oksit ( $\text{CeO}_2$ ) ince filmleri, nanokristalin yapıları nedeniyle, onları çok çeşitli uygulamalar için uygun hale getiren dikkate değer özellikler sergilemiştir. (Dr. D. Govindarajan, 2014)

Abdellatif El-Habib vd. yaptığı çalışmada  $\text{CeO}_2$  ince filmlerinin katkısız ve In katkılı, elektriksel ve optiksel özellikleri incelenmiştir. İnce filmler 450 °C taban sıcaklığında sprej piroliz yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Bu çalışmada, katkısız ve %2-4-6-8 In katkılı  $\text{CeO}_2$  ince filmlerin kübik florit yapıda olduğu ve yüzey merkezden orantılı bir şekilde büyüdüğü gözlemlenmiştir. İnce filmlerinin morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılarak incelenmiştir ve indiyum katkısının film morfolojisi ve tane boyutunu etkilediği gözlemlenmiştir. Katkısız filmin yüzeyinde düzenli bir morfoloji gözlemlenirken, yüksek katkılı indiyum filmlerinde nanokristal yapıda gözenekli bir yüzey ortaya çıkmıştır.

Yakın kızılötesi bölgelerde %78 ila %83 arasında yüksek geçirgenliği olduğu gözlemlenmiştir. 294 nm'de  $\text{In}^{+3}$  iyonları eklendiğinde pikin dalga boyunda maviye kayma

olduğu gözlemlenmiştir. %4 katkı oranına kadar maviye kayma devam ederken, %6 ve %8 yüksek katkılı olduğunda pik dalga boyunda %4'ün aksine kırmızıya kayma gözlemlenmiştir. Nanokristallerde mavi kayma daha küçük parçacıkların oluştuğunu, kırmızı kayma ise bu küçük parçacıkların daha büyük parçacıklar haline geldiğini göstermektedir. (Abdellatif El-Habib vd.,2022)

Handan Özlü Torun yaptığı çalışmada, lantan grubundan olan Yb ve Dy elementlerini farklı oranlarda hidrotermal yöntem ile seryum oksit içerisine katkılayarak kristal yapı analizini incelemiştir. Araştırmacı %20 katkı oranı kullanarak  $Ce_{0.8}Yb_{0.1}Dy_{0.1}O_2$  örneği farklı sıcaklıklarda 18 saat ısıl işlem uygulayarak saf kübik kristal yapıyı elde edememiştir.  $CeO_2$  kübik kristal formunu elde edebilmek için katkı türlerinin % mol oranını düşürerek %10 olarak tekrar deneyi tekrarlamıştır. %10 olan toplam katkı oranı  $Ce_{0.9}Yb_{0.05}Dy_{0.05}$  örneği  $300^{\circ}C$ 'de 18 saat ısıl işlem gerçekleştirerek kübik kristal örgü elde etmeyi başarmış ve kristal örgü parametresinde artış gözlemlemiştir. Bunun nedeni ise katkı türlerinin iyonik yarıçaplarının  $Ce^{+4}$ 'den büyük olmasından kaynaklanmaktadır. (Özlü,2019)

Deniz Gültekin vd. yaptığı çalışmada akımsız kaplama yöntemi ile  $CeO_2$  takviyeli Ni-B nanokompozit kaplama üretimi ve karakterizasyonunu incelemiştir. Araştırmacı  $CeO_2$  parçacıklarının kaplamanın morfolojisi ve sertliği üzerine etkileri incelemiştir. Bununla birlikte  $CeO_2$ 'nin etkisini karşılaştırabilmek için aynı banyo işlemi ile saf Ni-B kaplamayı da gözlemlemiştir. Kaplama kesitlerindeki yapı incelediği zaman  $CeO_2$  partiküllerinin sisteme ilavesiyle kaplama kalınlığının azaldığını gözlemlemiştir. SEM analizine göre Ni-B kaplamanın yapısının karnabahara benzediğini ancak Ni-B-  $CeO_2$  nanokompozit kaplamada ise bu karnabahar benzeri kabartıların genişliğinde azalma gözlemlemiştir.( Gültekin vd., 2021)

Al-Shomar yaptığı çalışmasında, sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlenen ve 200 ila  $600^{\circ}C$  arasındaki sıcaklıklarda tavlama tabii tutulan Seryum Oksit ( $CeO_2$ ) ince filmlerinin kapsamlı bir analizini sunmuştur. Bu işlem, filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özelliklerini önemli ölçüde etkilediği gözlemlemiştir. X-ışını kırınımı (XRD) sonuçları, tavlama sıcaklığı arttıkça kristalitin de bir artış olduğunu gösterdi; bu da yüksek kaliteli kristal yapılar gerektiren uygulamalar için faydalıydı.

XRD desenlerinin detaylı incelenmesi, kristalit boyutu, dislokasyon yoğunluğu, mikrogerinim ve kafes sabiti gibi çeşitli parametrelerin hesaplanmasına olanak tanıyarak malzemenin özelliklerinin daha derin bir şekilde anlaşılmasını sağladı. Bulgular, tavlama işleminin CeO<sub>2</sub> filmlerinin fiziksel özelliklerini iyileştirmede önemli bir rol oynadığını ve bunları yüksek kristallik ve optik iletkenliğin istendiği optoelektronik cihazlarda, sensörlerde ve güneş pili teknolojilerinde kullanım için umut verici bir malzeme haline getirdiğini öne sürdü. (Al-Shomar, 2024)

Balakrishnan vd. tarafından yürütülen bir çalışmada, darbeli lazer biriktirme (PLD) yöntemi kullanılarak platin üzerine biriktirilen seryum oksit (CeO<sub>2</sub>) ince filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri üzerinde alt tabaka sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Çalışma, biriken alt tabaka sıcaklıklarının filmlerin kristallikliğini önemli ölçüde artırdığını, X-ışını kırınımının (XRD) kübik bir yapı ve belirli yönelimleri doğruladığını, atomik kuvvet mikroskopunun (AFM) ise 2,1-3,6 nm pürüzlülük değerlerine sahip düzgün bir nanokristalin yapı sergilediğini ortaya koymuştur. Fotoluminesans (PL) yoluyla yapılan optik analiz, CeO<sub>2</sub>'nin karakteristik özelliklerini gösteren yaklaşık 3,38 eV'lik bir bant aralığını ortaya koymuştur. Bu çalışma, CeO<sub>2</sub> ince filmlerin malzeme özelliklerini geliştirmek için daha yüksek alt tabaka sıcaklıklarının avantajlarını göstermektedir. (Balakrishnan vd.,2019)

Andronic vd., reaktif magnetron püskürtme kullanılarak cam üzerine biriktirilen CeO<sub>2</sub> ince filmlerin biyolojik kirlenme direncini araştırdı. Filmleri UV ışığına maruz bırakarak, 6 saat sonra imidaklopridin %30'luk bir bozunmasını elde ettiler ve 48 saat içinde tam bozunmayı tahmin ederek güçlü fotokatalitik verimliliği gösterdiler. Ek olarak, filmler yeşil alg türü gelişimi üzerinde ihmal edilebilir bir etki gösterdi, bu da CeO<sub>2</sub> filmlerinin avantajlı bakterileri engellemediğini gösteriyor. Bununla birlikte, biyofilm oluşumunu ve bakteri büyümesinde önemli bir azalma olduğunu gösterdi. CeO<sub>2</sub> ince filmlerin bu ikili işlevselliği, ayırt edici antimikrobiyal özelliklerle paylaşılan operasyonel kirlenici bozunumu, onları kontaminasyona eğilimli ortamlarda antimikrobiyal ve ömür boyu antibiyofilm yüzeyleri için umut verici adaylar olarak konumlandırıyor ve optik cihazların yayılması için geri ödemeler ve çeşitli alanlarda bakım maliyetlerini azaltma sağlıyor. (Andronic vd.,2022)

Petrovsky vd. tarafından yapılan çalışma, kolloidal süspansiyon tekniği kullanılarak üretilen seryum oksit ( $CeO_2$ ) ince filmlerinin optik özelliklerini keşfetti. Yazarlar, filmlerin optik emilim özelliklerini belirlemede film emiciliğinin rolüne odaklanmaktadır. Filmlerin gözenekliliğinin, optik özelliklerini birincil olarak etkilediğini ortaya koymaktadır. Araştırma, filmlerin yapısal ve optik özelliklerini analiz etmek için UV-Vis, X-ışını kırınımı ve SEM dahil olmak üzere bir dizi tekniğin birleşimini kullanmıştır. Bulguları, gözenekliliğin etkili optik emilimde tane boyutundan daha önemli bir rol oynadığını önmektedir; bu da özellikle ince filmin gözenekliliğinin performansında kritik bir faktör olduğu uygulamalar için optik malzemeler tasarlamak için yeni yollar açmaktadır. Çalışma, ışık ve malzeme özellikleri arasındaki etkileşimin temel bir husus olduğu optik uygulamalar için malzemelerin geliştirilmesinde film özelliklerinin karmaşıklığını ve ayrıntılı yapısal ve optik analizlere olan ihtiyacı vurgulamaktadır. (Petrovsky vd.,2001)

Ek olarak, Nishikawa vd. (2002) tarafından yürütülen çalışmada, çalışmanın hedeflerine ulaşmak için bir araştırma yöntemi olarak moleküler ışın epitaksisi (MBE) kullanılarak doğrudan Si (1 1 1) üzerine büyütülen tek kristalli  $CeO_2$  filmlerinin elektriksel özellikleri incelenmiştir. Yazarlar, metal-yalıtkan-yarı iletken kapasitörler için yüksek-k kapılı dielektrik malzeme olarak seryum oksidin potansiyeline vurgu yapmaktadır. Çalışmalarının önemli bir özelliği, 5 nm kalınlığındaki bir  $CeO_2$  filmi için 0,38 nm'lik eşdeğer bir oksit kalınlığı elde etmelerini sağlayan arayüz tabakasının ortadan kaldırılmasıdır. Bu değer, geleneksel  $SiO_2$  tabanlı dielektriklerin değerine benzemektedir. Tek kristalin  $CeO_2$  için dielektrik sabiti ( $\epsilon$ ), toplu (polikristalin)  $CeO_2$  için bildirilen değerden ( $\epsilon \sim 26$ ) iki kat daha büyük olan yaklaşık 52 olarak hesaplandı. Dielektrik sabitindeki bu artış, tek kristalin  $CeO_2$ 'nin anizotropik doğasına ve Si üzerindeki doğrudan büyümesinden kaynaklanan kafes bozulmasına atfedilir. Bu sonuçlar, tek kristalin  $CeO_2$ 'nin yüksek iletken olmayan sabiti ve kısa sızıntı akımı nedeniyle gelecekteki yarı iletken uygulamaları için umut verici bir ikame kapı dielektriği olduğunu göstermektedir. (Nishikawa Vd.,2002)

Andronic vd. başka bir çalışmasında elektron demeti buharlaştırma ve iyon demeti destekli biriktirme yoluyla üretilen seryum oksit ( $\text{CeO}_2$ ) ince filmlerinin yapısal ve optik özellikleri üzerinde substrat sıcaklığının ve iyon desteğinin ( $\text{O}_2^+$  ve  $\text{Ar}^+$  iyonları) etkisini araştırdı. Filmler,  $200^\circ\text{C}$  ve  $500^\circ\text{C}$ 'de kuvars ve silikon levhalar üzerine biriktirildi ve kristalografik doku, tane boyutu ve optik özellikler (kırılma indisi ve bant aralığı) gibi temel faktörler analiz edildi. X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak filmler kübik bir  $\text{CeO}_2$  yapısı gösterdi. Özellikle  $\text{Ar}^+$  iyonlarıyla iyon bombardımanı, sütunlu büyümeyi başarıyla önleyerek daha ince tane boyutları ( $\sim 10$  nm) üretti ve  $\text{Ce}^{3+}$  iyonlarının varlığına atfedilen kafes genişlemesini artırdı. UV-Vis spektroskopisi, iyon yardımının daha yüksek bir kırılma indisine ve bant aralığında bir azalmaya yol açtığını ortaya koydu. (Andronic ve ark., 2022).

Aynı şekilde, Lavrynenko vd. tarafından yürütülen bir çalışma, ortak çökeltme yoluyla sentezlenen  $\text{CeO}_2\text{-Ag}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ag}$  ve  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$  nanokompozitlerini inceleyerek yapılarına, optik özelliklerine ve biyolojik aktivitelerine yoğunlaştı. X-ışını kırınımı, SEM ve Raman spektroskopisi ile karakterize edilen bu nanokompozitler, düşük emilimlerde oksit kafeslerine gümüş birleşmesi ve daha yüksek konsantrasyonlarda (%5 ağırlıkça) gümüş kümelerinin oluşumunu göstermektedir. Kompozitler, özellikle antibakteriyel aktivite gösterdi ve  $\text{CeO}_2\text{-Ag}$  en yüksek biyolojik etkinliği gösterdi. Ek olarak, bu nanokompozitler, influenza A ve herpes simpleks virüsünün (HSV-1) replikasyonunu tamamen inhibe ederek güçlü bir antiviral aktivite ortaya koydu ve bu da viral enfeksiyonlarla mücadele potansiyellerini önerdi. Biyolojik aktivitelerine rağmen, nanokompozitlerin memeli hücreleri için toksik olmadığı ve maksimum %28 hücre canlılığı inhibisyonuna sahip olduğu bulundu. Bu bulgular, SARS-CoV-2 virüsü gibi lipid zarflı virüslerin inhibisyonu dahil olmak üzere antiviral uygulamalarda  $\text{CeO}_2$  ve  $\text{La}_2\text{O}_3$  bazlı gümüş katkılı nanokompozitlerin vaadini vurgulamaktadır. (Lavrynenko vd.,2022)

Benzer şekilde, darbeli lazer biriktirme (PLD) tekniğini kullanan Balakrishnan vd. silisyum (Si (100)) alt tabakalar üzerine biriktirilen seryum oksit ( $\text{CeO}_2$ ) ince filmlerin özellikleri üzerinde alt tabaka sıcaklığının etkilerini incelediler. Çalışmada, 3 Pa'lık optimize edilmiş oksijen kısmi basıncı korunarak oda sıcaklığından 973 K'ye kadar değişen alt tabaka sıcaklıkları kullanıldı ve filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri X-ışını kırınımı (XRD), Raman spektroskopisi, elipsometri ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak karakterize edildi. XRD analizi, filmlerin kübik yapıya sahip polikristalin olduğunu, (1 1 1) düzlemi boyunca tercih edilen bir yönelim sergilediğini ve daha yüksek sıcaklıklarda (2 0 0) düzlemine kaydığını ortaya koydu. Kristalit boyutlarının sıcaklıkla birlikte arttığı, 17-52 nm arasında değiştiği bulundu. Raman spektroskopisi,  $\text{CeO}_2$ 'nin  $F_{2g}$  aktif modunu gösteren  $463 \text{ cm}^{-1}$ 'de bir tepe ile kübik yapıyı doğruladı, tepe yoğunluğu, frekans kayması ve çizgi genişlemesi sıcaklıkla sistematik olarak değişti. Elipsometri sonuçları, hem kırılma indisinin (2,2'den 2,6'ya artış) hem de bant aralığının (3,4'ten 3,6 eV'ye) sıcaklık arttıkça arttığını, 973 K'deki 3,6 eV bant aralığının toplu seryanıyla yakından eşleştiğini gösterdi. Çalışma, artan substrat sıcaklığının kristalit boyutunu, kırılma indisini ve bant aralığını geliştirdiğini, ince film özelliklerini toplu  $\text{CeO}_2$ 'nin özellikleriyle hizaladığını gösteriyor. (Balakrishnan vd.,2011)

Lantan oksidin ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) avantajlı özellikleri onu çeşitli yüksek teknoloji uygulamalarında çok yönlü bir malzeme haline getirmiştir. Süper kapasitör ve gaz sensörü uygulamaları için çok işlevli gözenekli petek benzeri  $\text{La}_2\text{O}_3$  ince filminin sentezini analiz etmek için bir çalışma yürütülmüştür. Lantan oksit ince filmleri püskürtme piroliz yöntemi kullanılarak oluşturulmuştur. Yapısal, morfolojik ve elektrokimyasal özellikler analiz edilmiştir. Bir süper kapasitör malzemesi olarak  $\text{La}_2\text{O}_3$  ince filmi, 3000 çevrim için %85'lik döngüsel kararlılıkla  $166 \text{ F g}^{-1}$ 'lik açık kapasitans göstermiştir.  $\text{La}_2\text{O}_3$ 'ün algılama özellikleri, özellikle gaz algılama bağlamında gerçekten büyüleyiciydi. Moleküllerin adsorpsiyonu ve desorpsiyonu yoluyla yüzey iletkenliğinin modülasyonu, algılama mekanizmasında önemli bir faktördü. Bu, aktif yüzey alanını artıran ve böylece sensörün performansını iyileştiren  $\text{La}_2\text{O}_3$  ince film elektrotlarında gözenekli petek benzeri bir yapının kullanılmasıyla geliştirilmiştir. Bu tür yapısal tasarımların  $\text{CO}_2$  gazı tespitinde duyarlılığı ve seçiciliği önemli ölçüde artırdığı ve onu çevresel izleme ve endüstriyel uygulamalar için umut vadeden bir yaklaşım haline getirdiği gösterilmiştir (Yadav, 2016)

Yapılan bir diğerk çalışmada, lantanın çinko oksit (ZnO) filmlerine stratejik olarak dahil edilmesiyle optoelektronik alanında önemli bir ilerlemeyi sunmaktadır. ZnO'yu %4 La ile katkılayarak araştırmacılar, malzemenin optoelektronik özelliklerini geliştirmek için çok önemli olan kristallikte belirgin bir artış ve yüzey pürüzlülüğünde bir azalma elde ettiler. La katkılı ZnO filmlerinin yapısal, elektriksel ve optik özelliklerindeki bu iyileştirmeler, perovskit güneş hücrelerinde (PCS) etkili elektron taşıma katmanları (ETL) olarak potansiyellerini öne sürerek güneş teknolojisinde bir sıçrama vaat ediyor. (Tabriz A, 2024)

Özlem Güldalı yaptığı doktora tezi çalışmasında spin kaplama yöntemiyle farklı molaritelerde ; (0,2M, 0,5M, 1M) ve %2, 5, 10, 20, 50, 80, 100 oranlarında (La, Dy) katkılı ve katkısız ZnO filmler üzerinde lantan katkılı tozlar büyütülmüştür. Üzerinde yapılan yapısal ve optik değişiklikleri tespit edebilmek için, numuneleri tavlannmıştır. Güldalı, yaptığı tavlama işleminde sonra çinko oksitin kristal yapısıyla birlikte yüksek sıcaklıklardan sonra (850°C) willemite fazının açığa çıktığını gözlemlemiştir. Bu fazın açığa çıkmasının doğrudan XRD ve EDS sonuçlarıyla ilişkili olduğu sonucuna varmıştır; çünkü yaptığı çalışmada tavlama sıcaklığı arttıkça 370nm'de bulunan temel soğurma pikinin 195nm ayarına kaydığı UV-VİS spektrumunda gözlemlemiştir. SEM sonuçları sıcaklığın artmasıyla beraber ağıs yapının uzantılarının boyut anlamında küçüldüğünü ancak genel yapısını koruduğunu gözlemlemiştir. Lantan katkılı ZnO ince filmlerde 0,5M katkılamayı seçmiş ve katkılama arttıkça uzantılı ağı yapısının ortadan kalktığını gözenekli yapı oluşturduğunu gözlemlemiştir. (Güldalı, 2017)

Mehmet Faruk Ebeoğlugil' in yaptığı alışmada sol-jel tekniğı kullanarak LaFeO<sub>3</sub> ince film üzerinde ki manyet teknolojiyi araştırmıştır. Araştırmacı deneyi yaparken başlangıç çözeltilisine metanol çözücü ve sitrik asit kulanıp La ve Fe katyonlarını nitrat tuzlarından sentezlemiştir. Jel filmler, 10 dakika hava ortamında 500 °C' de kurutulmuştur. Oksit ince filmler ise hava ortamında 850°C'de 60 ve 120 dakika 1000°C'de ise 120 dakika ile tavlannmıştır. 850 °C ve 1000 °C'de tavlannmış La-Fe ince film spektrumları, organik ve hidroksil bileşenlerin absorpsiyon bantlarının yok olduğunu gösterdiğini belirtmiştir. XRD sonuçları, LaFeO<sub>3</sub> fazının yanı sıra düşük şiddetli saf perovskite piklerin elde edildiğini ortaya koymuştur. Filmlerin yüzeyinde homojen bir yapının gözlendiğini belirtmiştir. (Ebeoğlugil, 2017)

M. Michalska ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmada  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  ile katılanmış ve yüzeyleri Ag ile güçlendirilmiş  $\text{CeO}_2$  nano kristallerinin özelliklerini araştırmışlardır.. Yapılan çalışmada sol-jel yöntemi ile üretilmiştir. Yüzeyleri Ag ile güçlendirilmiştir  $\text{CeO}_2$  partikülleri ise düşük sıcaklıkta kimyasal sentez tekniği kullanılarak elde edilmiştir. XRD ölçüm sonuçlarına göre, La katkılı  $\text{CeO}_2$  tozlarının tek fazlı olduğu, kübik florit yapıda kristalleştiğini ve diğer fazların difraksiyon deseninde olmadığı gözlemlenmiştir. La iyonlarının katkısı arttıkça  $\text{CeO}_2$  tozlarındaki gözenek yapısında artış olduğu gözlemlenmiştir yani La iyonlarının  $\text{CeO}_2$  kristal yapısını etkilediği gözlemlenmiştir. SEM ve AFM çalışmaları elde edilen tüm yapıların tanecikli bir yapıda olduğu ve görünür bölgede %50 ile %60 arasında geçirgenliğinin olduğu görülmüştür. Görünür bölgede %50 ile %60 arasında geçirgenliğinin olduğu görülmüştür. Gümüş nanoparçacıkları ile yüzeyi güçlendirilen  $\text{CeO}_2$  nanokristallerinin optik geçirgenliği, ticari olarak kullanılan  $\text{CeO}_2$ 'e göre daha düşüktür. Yani, bu güçlendirilmiş  $\text{CeO}_2$  nanokristalleri, ışığı ticari  $\text{CeO}_2$  den daha fazla emmektedir (M. Michalska vd., 2021)

Ayrıca, Barhate vd. biriktirme sonrası tavlama (PDA) işleminden sonra La katkılı  $\text{CeO}_2$  ince filmlerinin yapısal ve elektriksel özelliklerini araştırmışlardır. La  $\text{CeO}_2$  filmleri, metal-organik ayrıştırma çözeltilisi kullanılarak p-tipi Si alt tabakalar üzerine döndürülerek kaplanmış ve yüzey özellikleri mikrodalga destekli tavlama (MWA) kullanılarak değiştirilmiştir. Filmler farklı mikrodalga güçlerinde ve 400 °C'lik bir termal tavlama sıcaklığında tavlansmıştır. X-ışını kırınımı (XRD) ile yapılan analiz, artık safsızlıkların giderilmesi ve sıcak plaka tavlansmış numunelerle eşdeğer yüzey pürüzlülüğünde bir azalma ile birlikte kristalin yapıda önemli gelişmeler ortaya koymuştur. (Barhata vd.,2021)

Deus vd. mikrodalga destekli hidrotermal (MAH) yöntemle sentezlenen  $\text{CeO}_2$  ve La katkılı  $\text{CeO}_2$  nanopartiküllerinin yapısal ve fotoluminesan özelliklerini araştırmışlardır. Bulgular, nanopartiküllerin ikincil fazlardan arınmış, kirlenmemiş bir kübik yapıda kristalleştiğini ve artan lantan içeriğinin oksijen boşluklarını artırdığını göstermektedir. UV/Vis absorpsiyon spektrumları, bant aralığında fotoluminesansı (PL) daha düşük enerji aralıklarına kaydıran ve PL emisyonunu iyileştiren ara enerji seviyelerinin oluşumunu ortaya koymaktadır. (Deus vd.,2015)

### 3. TEORİK BİLGİ

#### 3.1. Giriş

İnce filmler ve bu filmlerin üretim aşamaları günümüz teknolojisinin ilerlemesinde büyük bir önem taşır. İnce film bir yüzey üzerine mikrometre ( $\mu\text{m}$ ) ya da nanometre (nm) kalınlığında çok ince bir şekilde malzemenin kaplanmasıdır. İnce film teknolojisi elektronik cihazlar, optik kaplamalar, sensörler ve güneş enerjisi gibi geniş bir yelpazede kullanım alanı mevcuttur.

Yarıiletken ince film teknolojisi, elektronik ve optik cihazların performansını yükselten ve miniaturizasyonu mümkün kılan bir teknolojidir. Bu teknoloji, yarı iletken materyallerin birkaç nanometre ile birkaç mikrometre kalınlığında tabakalar halinde üretilmesini ve bu tabakaların çeşitli uygulamalarda kullanılmasını içerir.

#### 3.2. Yarıiletkenler

Yarıiletken kaplamalar üretim teknikleri ve özellikleri ile birçok akademik makale ve araştırmada yer almaktadır. Bu kaplamalar performans ve verimlilik açısından önem taşıyarak modern teknolojinin ilerlemesini destekleyen önemli bir unsurdur.

Katı kristalleri karakteristik özellikleri olarak metaller, yarıiletkenler ve yalıtkanlar olmak üzere üçe ayrılır. Yarıiletkenlerin katı kristaller içerisindeki elektriksel öz direnci yalıtkanlar ile metaller arasında olup diğerlerinden ayıran en temel özelliği ise içerisine yabancı atomlar katıldığında zaman elektrik ve optik özelliklerinin değişmesidir. Bu özelliği ile yarıiletkenler türlerine göre katkısız (has) ve katılı yarıiletken olmak üzere ikiye ayrılır.

#### 3.3. Katkısız (Has) Yarıiletken

Katkısız yarıiletken içerisinde yabancı atom bulunmayan saf halde bulunan yarıiletken malzemelerdir. Yarıiletkenler, genellikle iki ana enerji bandına sahiptir. Bunlardan ilki valans bandı ve elektronların dolu olduğu enerji seviyesidir. Diğeri ise iletim bandı ve tamamen boş elektronların serbestçe hareket edebileceği enerji seviyesidir.

Bu yarıiletkenlerde valans bandındaki boşluk (hol) yoğunluğu (p) ile iletim bandındaki elektron yoğunluğu (n) birbirine eşit ise bu tip yarıiletkenlere katkısız (has) yarıiletken denir.

Katkısız yarıiletkenlerde taşıyıcı yoğunlukları da (n ve p) has durumdaki taşıyıcı yoğunluğuna ( $n_i$ ) eşittir. Has durumda ki taşıyıcı yoğunluğu  $n_i$  mass-action yasası ile ifade edilir.

$$n.p = n_i^2 (T) \text{ Mass-action yasası} \quad (3.1)$$

Bu yasaya göre 0 K'de has durumdaki taşıyıcı yoğunluğu ( $n_i$ ) sıfırdır. Sıcaklık arttıkça elektronlar valans bandından iletim bandına geçerler ve geçen elektronların yerlerinde boşluk (hol) oluşur. Katkısız yarıiletkenler, oda sıcaklığında yalıtkan gibi davranabilirler, ancak sıcaklık arttıkça iletkenlikleri de artar. Sıcaklık arttıkça, atomlar daha fazla enerji kazanır ve daha fazla serbest elektron oluşur. Kısaca katkısız yarıiletkenlerde elektron yeterli enerjiyi temin ederek bağlardan koparılır. Kopan elektron serbest elektron haline geçer ve katı içerisinde hareket eder. İletim bandında kaç adet elektron var ise valans bandında o kadar boşluk (hol) vardır. İletim bandında elektron hareketi olurken valans bandında boşluk (hol) hareketi mevcuttur. Katkısız (has) yarıiletkenlerde geçen akımı hemen hemen eşit oranda bulunan serbest elektron ve serbest boşluk (hol) katkıda bulunur.

### 3.4. Katkılı Yarıiletkenler

Katkılı yarıiletkenler, katkısız (has) yarıiletkenlerin içerisine belirli miktarda yabancı atomlar katkılıandığı zaman elde edilen yarıiletkene verilen isimdir. Bu özelliği ile birçok teknolojik cihazın temelini oluştururken aynı zamanda modern teknolojinin ilerlemesini sağlamaktadır. Katkılı yarıiletkenler katkılanma durumuna göre n-tipi ve p-tipi olmak üzere ikiye ayrılır.

### 3.5. n-tipi Yarıiletkenler ve Özellikleri

n-tipi yarıiletkenler elektriksel iletkenliği arttırmak için yarıiletken malzeme içerisine negatif yüklü taşıyıcılar (elektronlar) eklenen bir tür yarıiletken malzemedir. Bu işlem genellikle Fosfor (P) gibi elementler için kullanılır. Periyodik tablonun V. Grup elementlerinden birinin katkısız (has) yarıiletken içerisine katkılандığı zaman bu katkı atomu beş elektronundan dördünü kovalent bağ için kullanır. Bir elektronu ise boşta kalır. Bu beşinci elektron atoma zayıf bir şekilde bağlıdır dolayısıyla zayıf bağlı boşta kalan bu elektron az bir enerji aldığı anda serbest hale geçer. Bu enerji yaklaşık 0.04 eV'dur. Bu durumda valans bandında boşluk (hol) oluşmaz. Böylece katı içerisinde elektron fazlalığı meydana gelir. Bu tip yarıiletkenlere n-tipi yarıiletken denir. Sonuç olarak, iletim bandındaki elektronların yoğunluğu, valans bandındaki boşlukların (hollerin) yoğunluğunu önemli ölçüde aşar. Bu durum elektronların çoğunluk yük taşıyıcısı, boşlukların ise azınlık yük taşıyıcısı olduğu bir yapı oluşturur.

### 3.6. p-tipi Yarıiletken ve Özellikleri

Bu yarıiletkenler, içerisine periyodik tablonun III. grup elementlerinin eklenmesiyle oluşan ve içerisinde boşluk (hol) taşıyıcıların yoğun olduğu yarıiletkendir. Örneğin silisyum yarıiletkenin içerisine III. grup elementi olan indiyumun katkılандığını düşünelim. İndiyumun en dış yörüngesinde üç, silisyumun en dış yörüngesinde ise dört elektron vardır. İndiyum üç elektronunu silisyum ile ortaklaşa kullanır ve böylece bir bağ boşta kalır. Bu boşta kalan bağ en yakın komşu silisyum atomlarından elektron koparmaya çalışır. Ancak bu elektron serbest hale geçmez çünkü kopan elektron valans bandındadır dolayısıyla indiyum elektronu valans bandından alır. Buna göre valans bandındaki bu elektron iletim bandına geçmez sadece indiyum seviyesine çıkabilir. Böylece valans bandında boşluk (hol) oluşur ancak iletim bandında elektron oluşmaz. Bundan dolayı valans bandında ki hol sayısı fazladır. Bu tip yarıiletkenlere p-tipi yarıiletken denir. Bu tip yarıiletkenlerde katkı atomu elektron alma özelliğinde olduğu için bu atoma alıcı (akseptör) adı verilir. Akseptör enerji düzeyinde yasak enerji aralığında olup valans bandının hemen üstündedir.

Bir yarıiletkende donör de akseptörde bulunabilir. Hangisinin yoğunluğu daha büyükse, o yarıiletkenin tipini belirler. Katkısız (has) yarıiletkenlerde geçen akım hemen hemen eşit oranlarda serbest boşluk (hol) ve serbest elektronlar katkıda bulunur.

Katkılı yarıiletkenlerde n-tipinde akıma serbest elektronlardan gelen akım boşluklardan (hol) daha fazla katkıda bulunur, p-tipinde ise boşlukların (hol) elektrik akımına katkısı serbest elektronlardan daha fazladır.

Bir yarıiletkenin tipi ayrıca Fermi enerji düzeyine bakılarak belirlenebilir. Fermi enerji düzeyi sıfır mutlak sıcaklıkta elektronların bulunabileceği en yüksek enerji düzeyi olarak tanımlanır. Fermi enerji düzeyi, yasak enerji aralığının tam ortasında ise, valans bandındaki boşluklar (holler) ile iletim bandındaki elektronlar birbirine eşit olur. Bu durum has yarıiletkenlerin özelliğidir. Has yarıiletkenlerde fermi enerji düzeyi yasak enerji aralığının tam ortasındadır. Fermi enerji düzeyi biraz yukarıda olursa, bu durumda elektronlar daha çabuk iletim bandına çıkarlar ve böylece elektronların yoğunluğu daha fazla olur. Bu özellik n-tipi yarıiletkenin özelliğidir. Eğer fermi enerji düzeyi valans bandına yakın olursa, valans bandında daha fazla boşluk (hol) oluşur. Bu durumda p-tipi yarıiletkenin özelliğidir. Bir yarıiletkenin n-tipi olabilmesi için donör katkılanması gerekir. Ne kadar donör(verici) katkılanırsa, fermi enerji düzeyi o kadar iletim bandına yaklaşır. Bir yarıiletkenin p-tipi olabilmesi için akseptör katkılanması gerekir. Ne kadar akseptör katkılanırsa, fermi enerji düzeyi o kadar valans bandına yaklaşır.

### 3.7. Nadir Toprak Bileşiği CeO<sub>2</sub> ve Özellikleri

Nadir toprak bileşikleri, modern teknoloji ve endüstride hayati öneme sahiptir. Elektronikten enerjiye, kimya endüstrisinden seramik üretimine kadar geniş bir uygulama yelpazesi bulunur.

Nadir toprak elementleri (NTE), periyodik tabloda 57-71 atom numaraları aralığında bulunur bunların on beş tanesi lantanit grubunda yer alır. Ek olarak benzer kimyasal özelliklere sahip olan skandiyum ve itriyum elementleri de nadir toprak elementleri arasındadır. Nadir toprak bileşikleri ise nadir toprak elementlerini içerdiği bileşiklerdir.

Seryum oksit kimyasal formülü CeO<sub>2</sub> olan seryum ve oksijenden oluşan bir bileşiktir. Seryum metali doğada diğer lantanit metallere göre daha fazla bulunmasına rağmen, çıkarılıp işlenmesi ekonomik olarak zorluklar içermektedir. Seryum oksit, seryum atomunun sekiz oksijen atomuyla çevrili olduğu yüzey merkezli kübik kristal yapıya sahiptir.

Bu bileşik beyaz renkli bir toz olup suda çözünmez ancak asitte çözülebilir. Yasak enerji aralığı 3.2 eV olup yüksek bir uyarılma enerjisine sahiptir. Yaklaşık 2.400 °C (4.350 °F) ile yüksek bir erime noktasına sahiptir. Hem asidik hem de bazik özellikler gösterebilir.

Seryum oksit ticari uygulamalarında yüksek termal kararlılık, katalitik etkinlik ve optik özellikleri dikkat çeker. Katalizör, cam ve seramik, optik parlatma, diş hekimliği, su arıtma ve elektronik gibi geniş bir yelpazede kullanım alanı mevcuttur. Bu bileşik, otomotiv katalizörlerinde yaygın olarak kullanılır ve karbon monoksit ile hidrokarbonların oksidasyonunu artırır. Yüksek sıcaklık dayanıklılığı nedeniyle, çeşitli yüzey kaplamalarında ve metal işleme uygulamalarında kullanılır. Elektronik uygulamalarda dielektrik malzeme olarak kullanılmakta olup çevre dostu teknolojilerde de giderek artan bir öneme sahiptir.

### 3.8. Nadir Toprak Bileşiği $\text{La}_2\text{O}_3$ ve Özellikleri

Lantanyum oksit ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), nadir toprak elementlerinden lantanyumun oksit bir bileşiği olup iki lantan atomu ve üç oksijen atomu içerir. Düşük sıcaklıklarda hekzagonal kristal yapıya, yüksek sıcaklıklarda ise kübik kristal yapıya sahiptir. Bu bileşik, yüksek erime noktası ve termal kararlılık özellikleriyle karakterize edilir. Erime noktası 2.315 °C (4.199°F)'dir. Suda çözünmez, ancak asitlerde (özellikle hidroklorik ve nitrik asit) çözünür. (Müller, 2003) Lantanyum oksit, p-tipi yarıiletken özelliğe sahiptir ve yaklaşık 5.8 eV'luk bir yasak enerji aralığına sahiptir. (Shang G vd., 2004)

Bu bileşik sahip olduğu özellikleriyle genelde elektronik, optik ve malzeme bilimi gibi alanlarda tercih edilir. Özellikle hassas elektronik cihazlar ve yüksek frekanslı elektronik bileşenlerin geliştirilmesinde tercih edilen bir malzemedir. Yarıiletkenlerde katkı maddesi olarak kullanılan bu bileşik, elektronik malzemelerin elektriksel özelliklerinin geliştirilmesine katkıda bulunur. Çevre dostu uygulamalarda ise atık su arıtımı, endüstriyel gazların temizlenmesi ve katalitik malzemelerin geliştirilmesinde rol oynar. Biyomalzemelerin geliştirilmesinde ve nano teknoloji alanında ilgi çekici bir malzemedir. Ayrıca, güneş enerjisiyle çalışan fotokatalitik sistemlerde etkin bir katalizör görevi üstlenir. Bu özellikleri sebebiyle sürekli gelişen araştırmalar ve teknolojik ilerlemeler lantanyum oksidin nanoteknoloji, sürdürülebilir enerji ve malzeme bilimi gibi alanlarda her geçen gün önemi artmaktadır.

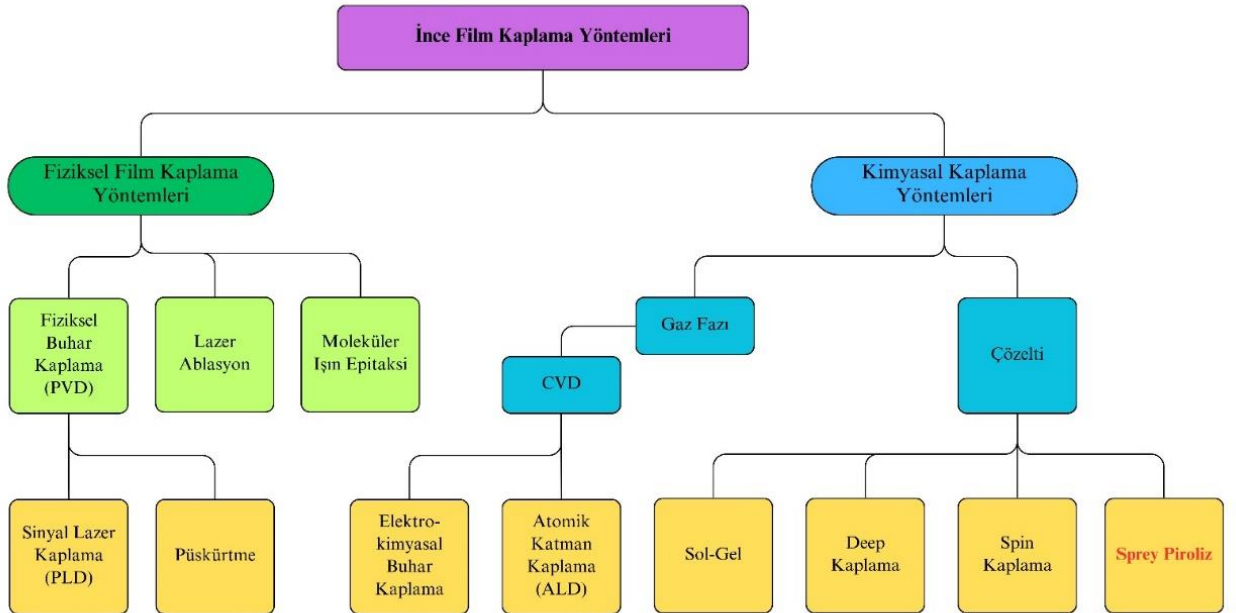
## 4. MATERYAL VE YÖNTEM

### 4.1. Giriş

Günümüzde ince film kaplamalar elde edilen performans, fonksiyonellik, düşük maliyet ve uygulama alanına göre farklı üretim teknikleri sunar. Bu üretim tekniklerinin avantajları ve dezavantajları mevcuttur. Bu teknikler, malzemelerin nano ve mikrometre ölçeğinde kontrollü bir şekilde birikmesini sağlayarak, yüksek performanslı yarı iletkenler, dielektrikler ve kaplama malzemeleri elde edilmesine olanak tanır

### 4.2. İnce Film Üretim Teknikleri

İnce film üretimi atomik veya moleküler seviyede malzemelerin kontrollü bir şekilde yüzeylere uygulanmasına olanak tanır ve böylece yüksek performanslı cihazların temel yapı taşlarını oluşturur. İnce film kaplama yöntemleri fiziksel kaplama ve kimyasal kaplama olmak üzere ikiye ayrılır. İnce film kaplama yöntemleri Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4. 1. İnce Film Kaplama Yöntemleri Şematığı

Fiziksel Buhar Kaplama( PVD) : İnce film kaplama tekniklerinden olan fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemi katı fazdaki kaplama malzemenin vakumlu ya da plazma ortamında yüksek sıcaklık altında yoğunlaştırılmasıdır. Bu şekilde malzeme kaplanacak yüzeye doğru taşınarak film üzerinde ince bir tabaka oluşturur. Bu işlem sırasında gaz fazda birçok çarpışma olmaktadır. Moleküller arası çarpışmayı en aza indirmek için işlemin yüksek vakumlu bir ortamda yapılması gerekmektedir. (Öztop,2006)

Sinyal Lazer Kaplama (PLD): Bu teknik fiziksel buhar kaplama yöntemleri arasında sınıflandırılır. Bir mercekle yardımıyla yönlendirilen lazer ışını hedefe yönlendirilir. Hedefte saçılan plazma halindeki parçacıklar sıcak alttaş üzerinde biriktirilir. Bu işlem tekrar edilerek ince film büyütülür. Büyütme işlemi sırasında lazer enerji yoğunluğu ve sıcaklık önemli bir parametredir. (Emekçi ve Yurtcan, 2020)

Püskürtme Kaplama: Fiziksel buhar kaplama arasında diğer bir yöntem püskürtme yöntemidir. Bu teknikte kaplama malzemesi yüksek sıcaklık içerisinde ergitilir. Gaz basıncı yardımıyla püskürtülerek kaplanacak yüzeye yapışır. Burada kullanılan gazlar asetilen, propan, metil-asetilen-propadien (MAAP) oksijenle beraber kullanılan püskürtme gazlarıdır. (Ünlü, 2023)

Lazer Ablasyon: Diğer bir ince film üretimi olan lazer ablasyon yöntemi optik özellikleri sebebiyle elektronik ve sağlık sektöründe yaygın olarak kullanılır. Bu yöntemde sıvı içerisinde bir metal plaka bulunur. Metal plakanın yüzeyine gönderilen lazer ışınları yüzey üzerinden nano ya da mikro boyutlarda parçalar koparır. Gönderilen lazer ışınları sıcaklık etkisiyle metal üzerindeki molekülleri buharlaştırır ve buharlaşan moleküller sonrasında soğuyarak yoğunlaşır. (Tiryakiol ve Kayahan, 2019)

Moleküler Işın Epitaksi: Bu yöntem kaynak hücrelerde bulunan saf malzemelerin yüksek vakum ortamında buharlaştırılarak alttaş üzerinde biriktirme işlemidir. Bu işlemde yüksek kalitede oluşan ince filmlerde düşük hata oranı ile karşılaşılır. Yarıiletken kristal elde etmek için kullanılan bu yöntem düşük sıcaklıklarda yüksek katkı konsantrasyonlarının elde edilmesiyle avantajlı bir yöntemdir.

Kimyasal Buhar Depolama (CVD): Bu işlem yüksek sıcaklıkta kimyasal gazların yüzeye çarptıklarında yüzeye etkileşime girerek kaplama malzemesi yoğunlaşması ve ince bir tabaka oluşturmaz. Yarıiletkenlerde entegre devrelerin üretimi, gözlük camları, mercekler gibi kaplamalar kullanım alanlarıdır. Yüksek maliyeti ve kullanılan gazların uygun olmayan güvenlik şartlarında tehlike içermesi sebepleri dezavantajlarındandır.

Elektro Kimyasal Buhar Kaplama (EVD): Bu işlemde yüzeyde genellikle bir elektrot kullanılır ve kaplama malzemesi buhar fazında reaktör ortama yerleştirilir ve bu buhar yüzeyde elektrokimyasal reaksiyonlarla yoğunlaştırılarak ince bir kaplama tabakası oluşturur. Reaksiyon genellikle bir elektrik akımı yardımıyla desteklenir. Yarıiletkenler, optik kaplamalar ve koruyucu kaplamalarda kullanılır. Düşük sıcaklıklarda çalışıp enerjiden tasarruf etmesi bir avantaj sağlarken kolay bir uygulama olmaması dezavantaj olarak kabul edilir.

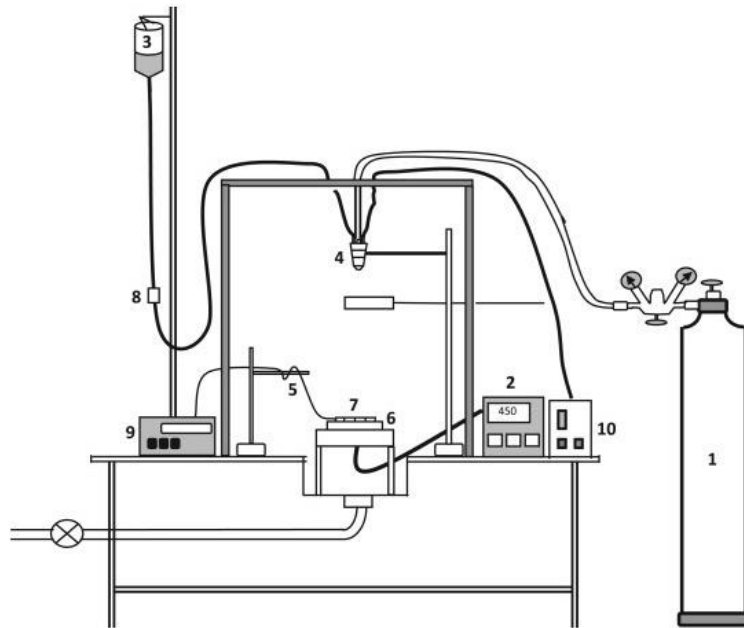
Atomik Katman Kaplama (ALD): Kaplama işlemi için kullanılacak olan iki ya da daha fazla prekürsörlerden (kimyasal maddelerden) biri yüzeye uygulanır. İlk prekürsör yüzeye uygulandıktan sonra kimyasal reaksiyon işlemi başlatılır. Ardında yüzeyde kalan tepki vermemiş prekürsörler temizlenerek ikinci prekürsör uygulamasına geçilir ve yeni bir kaplama katmanı oluşturulur. Bu işlem yarıiletkenler, nanoteknoloji alanında kullanılır ve en büyük avantajı deney sahibi kaplama kalınlığını atomik seviyede kontrol edebilir. Yüksek kaliteli kaplama sağlar.

Sol-Gel Kaplama Yöntemi: Sol-gel ile kaplama ince film üretim tekniklerinden biridir. Bu kaplamada sıvı karışım olan (sol) katı bir maddeye (jel) dönüşür. Burada “Sol” çözelti içinde dağıtılmış çok küçük katı taneciklerden oluşan bir karışımdır ve döndürme, püskürtme ya da daldırma ile bir yüzeye kaplanır. Sıcaklık uygulanıp kurutulduğunda jel haline geçerek ince film oluşturur. (Hasançebi, 2006)

**Daldırma Kaplama Yöntemi:** Bu kaplama yöntemi genellikle yüzey dayanıklılığını arttırmak için tercih edilir. Bu işlemde malzeme substrat bir sıvı içerisinde daldırılarak kaplama işlemi gerçekleşir. Daldırma süresi kaplamanın kalınlığını ve homojenliğini etkileyebilir. Bu işlemde kaplama kalınlığını etkileyen faktörler arasında yüzey gerilimi, akışkanın viskozitesi ve yoğunluğu etkilidir. Otomotiv endüstrisi, inşaat sektörü gibi alanlarda kullanılır.

**Spin Kaplama:** Bu işlemde temizlenmiş olan yüzeye kaplama malzemesi birkaç damla damlatılır ve yüzey yüksek hızda döndürülür. Bu dönme işlemi kaplamanın homojenliğini ve kalınlığını belirler. Spin kaplama, merkez kaç kuvveti sayesinde yüzeyin eşit şekilde kaplanması sağlar. Bu işlem optik kaplamalar, yarıiletken ve nanoteknoloji uygulamalarda kullanılır.

**Spray Piroлиз (Kimyasal Püskürtme) ile Kaplama Yöntemi:** Ultrasonik Kimyasal Püskürtme (USP) tekniği temelde hazırlanan sulu çözeltinin sıcak altaş üzerine hava ya da azot gazı yardımıyla püskürtülme işlemidir. Spray; bir sıvının ince damlacıklar halinde atomize edilmesi işlemidir. Piroлиз ise başlangıç çözeltisinin yüksek sıcaklıklarda ayrışmasıdır. Ultrasonik Kimyasal Püskürtme tekniğinin şematik gösterimi Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4. 2. Kimyasal Püskürtme Tekniğinin Şematik Gösterimi (Peker vd.,2010)

Şematik gösterimde (1) numaralı alan taşıyıcı gaz tüpünü gösterir ve genelde hava ya da azot gazı kullanılmaktadır. (2) ayarlanabilir güç ünitesi, (3) numaralı alan püskürtme için kullanılacak çözelti kabı, (4) numaralı alan püskürtme başlığı ,(5) numaralı alan termokupl, (6) numaralı alan ısıtıcı görevi gören bronz blok, (7) cam alt tabakalar, (8) akış ölçer (flowmetre), (9) numaralı alan sıcaklık ölçümü için voltaj göstergesi, (10) numaralı alan ultrasonik dalga jeneratörü göstermektedir. (Peker vd.,2010)

Kullanım yönünden basit ve ucuz bir maliyetinin olması sebebiyle sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir. Bu yöntemin çalışma prensibi; ultrasonik püskürtme başlığından çözeltiler 01-40 MHz aralığında yayılan ultrasonik dalgalar ile alttaşa taşınır. Alttaşa taşınırken bir aerosol oluşturarak buharlaşır ve geriye kalan metal tuzlar alttaş üzerinde ince film tabakası oluşturur.

Kimyasal püskürtme tekniğinde ortaya çıkan aerosolün taşınması önemlidir ve buna dört ana kuvvet etki eder. Bunlar; yerçekimi kuvveti, elektrik kuvvet, termoforetik kuvvet, stokes kuvvetidir. Yer çekimi kuvveti, damlacığın kütlesiyle doğru orantılı olarak etki eden bir kuvvettir. Elektrik kuvveti ise, hava üflemlerli püskürtme başlıklarında bir etken olarak görülmez ancak ultrasonik püskürtme başlıkları kullanıldığında bir elektrik jeneratöründen faydalandığı için aerosolün taşınmasında etken olarak görülür. Termoforetik kuvvet ise, damlacıkların sıcak tabana ulaşırken hızlarının aniden düşmesine neden olan bir kuvvettir. Stokes kuvveti ise, damlacık ile hava direnci arasında oluşan sürtünme kuvveti sebebiyle damlacığın alttaşa geliş süresinin gecikmesine sebep olur. (Çergel, 2018)

Ultrasonik kimyasal püskürtme yönteminde film kalitesini etkileyen çeşitli etkenler bulunur. Başlangıç çözeltilerinde kullanılan çözücü ve tuz çeşitleri, püskürtme sırasında kullanılan gazın basınç değerleri, çözelti akış hızı, taban sıcaklığı ve püskürtme başlığı gibi parametreler üretilecek ince filmin yapısını önemli ölçüde etkiler. Üretilecek filmlerde iyi bir atomizasyon sağlayabilmek için çözelti akış hızını en uygun değerde tutulması gerekir ve bunun içinde flowmetre kullanılır. (Öföfoğlu, 2014) Akış hızının yüksek olması film kalınlığına sebebiyet verirken düşük olması film kalınlığının azalmasına sebep olmaktadır.

Film kalitesini etkileyen diğerk bir unsur sıcaklıktır. Sıcaklığın artması kaplanan yüzeyde gözenek ve çatlak meydana getirebilir. Üretilen filmlerin özellikleri çok çeşitlidir ve üretim sıcaklığı değiştirilerek bu özellikler kontrol altına alınabilir. Belirli frekanslarla gönderilen ultrasonik dalgalar püskürtme başlığı ile çözeltinin daha iyi atomize olmasını sağlar. (Perednis ve Gauckler,2005) Kaplamanın homojenliğini artırarak yüzeyde eşit bir film oluşturulmasını sağlar. Aynı zamanda püskürtülen malzemenin hedef yüzey dışına çıkmasını önemli ölçüde azaltır. Bu şekilde malzeme israfının önüne geçilmesi sağlanır.

Püskürtme başlığı ile taban arasındaki mesafenin uzunluğu film üretimi için önemli bir ölçüdür. Mesafenin yakın olması damlacıkların tabana yığılması ya da zayıf tutunmasına sebep olur. Mesafenin fazla olması ise damlacıkların tabana ulaşmadan buharlaşmasına sebep olur. Literatürde ve bizim kullandığımız sistemde bu uzaklık 35-40 cm arası değişmektedir. Şekil 4.3.'de kimyasal püskürtme cihazının bir fotoğrafı verilmiştir.



Şekil 4. 3. Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Cihazı

### 4.3. Deneysel İşlem

Bu tez çalışmasında basit ve ekonomik olması sebebiyle spray pyrolysis tekniği kullanılarak katkısız ve %4-8-10 La katkılı CeO<sub>2</sub> ince filmler üretilmiştir. Başlangıç kimyasalları olarak seryum (III) nitrat hekzahidrat (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) ve lantan (III) oksit (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), kullanılmıştır. Çözelti için kullanılacak bileşiklerin kütle miktarları Denklem 4.1 kullanılarak bulunmuştur.

$$C = (m/M_a \cdot V) \quad (4.1)$$

Burada C konsantrasyon (M), m bulunacak kütle miktarı, M<sub>a</sub> molekül ağırlığı (gr/mol), V ise hacimi gösterir. Hazırlanacak olan çözelti için metal tuzlar istenilen molaritede deiyonize su içerisinde çözdürülür. Çözeltinin daha iyi çözünmesi için 2 cc hidroklorik asit (HCl) kullanılmıştır. Numuneler, artan La katkılama oranına (%0, 4, 8 ve 10) bağlı olarak sırasıyla CL0, CL4, CL8 ve CL10 ince filmler olarak adlandırılmıştır. Cam alt tabakalar önce deterjanla temizlenmiş, ardından deiyonize su ile durulanmıştır. İnce filmler 300±5 °C taban sıcaklığında spreylendirilme (kimyasal püskürtme) yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Deneysel parametrelerden çözelti molaritesi, alt tabaka sıcaklığı, çözelti akış hızı ve süresi Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Katkı oranlarına göre hazırlanan çözeltilerin pH durumları Çizelge 4.2.'de gösterilmiştir. Sentez işlemi sırasında, alttaş sıcaklığı ve çözelti akış hızı parametreleri kontrol edilir.

Çizelge 4. 1. La Katkılı CeO<sub>2</sub> İnce Filmler için Deneysel Parametreler

Film	La doped CeO <sub>2</sub>
CeO <sub>2</sub> ve La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Çözeltilerinin Molaritesi	0.02 M; 0.01M
Alttaş Sıcaklığı	300 ± 5 °C
Çözelti Akış Hızı	5 ml/dak
Püskürtme Süresi	20 dak
Püskürtme Basıncı	1.5 bar

Çizelge 4. 2. Katkı Oranlarına Göre pH Değerleri

Çözelti Kodu	pH Değeri
CL0	5.70
CL4	2.86
CL8	2.82
CL10	2.79

#### 4.4. Karakterizasyon Teknikleri

X-ışını kırınım (XRD) desenleri, X-ışını toz difraktometresi kullanılarak incelenmiştir. Yapıdaki bozulmaları incelemek için Raman spektrometresi kullanılmıştır. Optik soğurma spektrumları bir UV-Vis spektrometresi kullanılarak değerlendirilmiştir. Fotolüminesans özellikleri oda sıcaklığında floresan spektrofotometre ile incelenmiştir. Morfolojik analiz için alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) kullanılmıştır. Yüzey özellikleri hakkında bilgi edinmek için atomik kuvvet mikroskobu (AFM) cihazı kullanılmıştır.

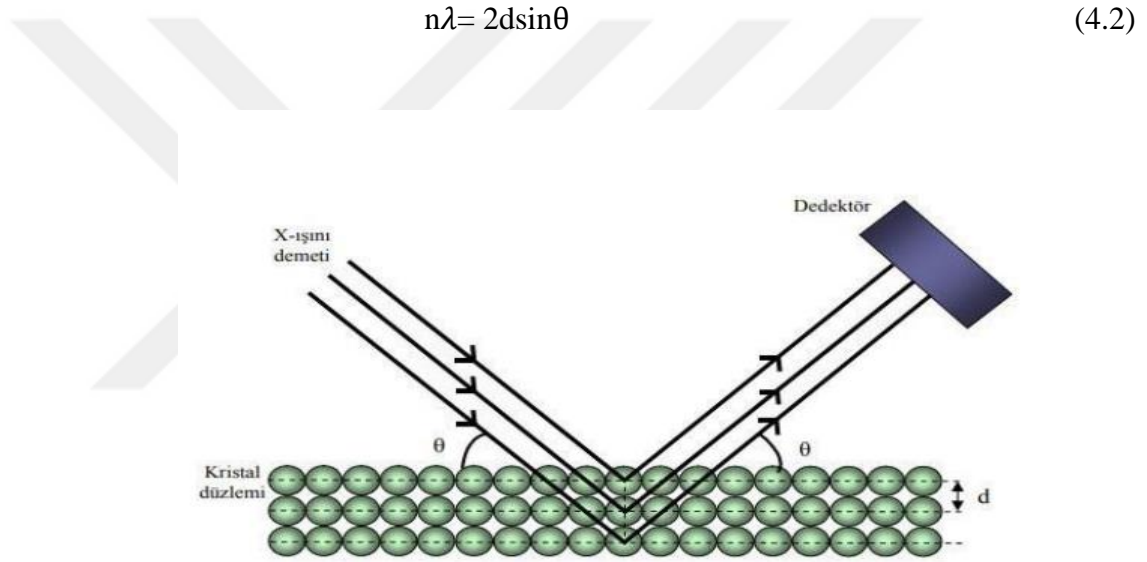
##### 4.4.1. X- Işını Kırınımı

1895 yılında Alman fizikçi Wilhelm Röntgen elektron demetinin cama çarptığında farklı bir oluşum oluşturduğunu keşfetti. Bu ışınlar bilinmeyen bir yapıda olduklarından x-ışınları olarak isimlendirildi. X- ışınları ya da röntgen ışınları 0,125-125 keV enerji aralığı ve  $10^{-9}$ - $10^{-11}$  cm dalga boyu aralığında yer alır.

X-ışınları çok eskiden beri malzemelerin yapıları ile ilgili bilgi almamızı sağlar. Malzemenin kristal yapısı, kristal yapının geometrik parametrelerinin ne olduğu belirlenirken x-ışınları kırınım metodu (XRD) sıklıkla kullanılır. Bu kırınım metodu için öncelikle Bragg yasasını bilmemiz lazım. W.L.Bragg bir kristalden x-ışınlarının (nötron ve elektron demetlerinin) difraksiyona uğramasının basit bir açıklamasını göstermiştir.

Paralel olarak kristal üzerine gelen x-ışınları demetleri örgüdeki atomları difraksiyona uğratarak aynı fazda olanlar üst üste binerek yapıcı girişimi, zıt fazda olanlar ise üst üste binerek yıkıcı girişimi oluştururlar. Yıkıcı girişim sönük veya hiç gözükmeyen difraksiyon desenleri oluşturur.

Şekil 4.4.'de Bragg saçılması verilmiştir. Belirli açılar altında gelen demetlerin saçılması sonucu yapıcı girişim oluşur. Bragg yansımasının meydana gelebilmesi için gelen demetin dalga boyunun kristalin paralel örgü düzlemleri arasındaki uzaklıkla aynı mertebede olması gerekir. Yani demetin dalga boyu  $\lambda \leq 2d$  olmalıdır. Bu Bragg şartı olarak bilinir. Bragg yasası Denklem 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4. 4. X- Işınlarnın Ters Örgü Uzayında Yansımaları (Köse,2009)

Kristalit boyutu, Scherrer bağlantısı olarak bilinen;

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.3)$$

ifadesi ile verilir. Burada 0,9 Scherrer sabitidir,  $\lambda$  X-ışını dalga boyudur ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ),  $\beta$  yarı maksimumdaki tam genişliktir (FWHM) ve  $\theta$  (h k l) kırınım tepe noktasının tepe noktası açısıdır. (Kurtaran, 2021)

Kristaldeki tepe noktalarının konumlarındaki kaymaları gösteren makro gerinim değerleri;

$$\langle e \rangle = \frac{d-d_0}{d_0} \quad (4.4)$$

ifadesi ile verilir. Burada  $d$  deformasyon durumunda düzlemler arası mesafeyi,  $d_0$  ise deformasyon olmadığı durumdaki düzlemler arası mesafeyi temsil eder. (Aldağ,2014)

Kristaldeki kusurların bir ölçüsünü sağlayan dislokasyon yoğunluğu;

$$\delta = \frac{n}{D^2} \quad (4.5)$$

ile ifade edilir.

Kübik sistem için örgü parametresi;

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (4.6)$$

ile ifade edilir. Bu ifade de  $a$ , örgü parametresini  $h,k,l$  miller indislerini ve  $d$  ise düzlemler arası mesafeyi vermektedir. (Kapuz,2023)

#### 4.4.2. Ultraviyole – Görünür Spektroskopi ( UV-VIS)

Işık ve maddenin birbiriyle etkileşmesinde maddenin kendine özgü optik özellikleri sebebiyle farklı durumlar oluşur. Bu durumlardan en önemlileri ışığın maddeden geçmesi ve madde tarafından soğurulmasıdır. Yarıiletken malzemelerin bu optik özellikleri malzemenin iç yapısı hakkında bize önemli bilgiler verir.

Bir numune üzerine gönderilen ışığın soğurulması Beer-Lambert yasasıyla açıklanır. Bu yasa, malzeme üzerinden geçen ışık şiddetinin örneğin kalınlığına ve soğurma özelliğine göre nasıl azaldığını gösterir. Bu yasa denklem 4.7’de verilmiştir.

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \quad (4.7)$$

Burada  $I$  numuneden geçen ışığın şiddetini,  $I_0$  numuneye gelen ışığın şiddetini,  $\alpha$  soğurma katsayısını,  $t$  ise ışığın numune içinde kat ettiği yoldur.

Yarıiletkenlerde elektronların bir banttandır diğerine geçişi iki şekilde olur. Bunlar direkt bant yapısı ve indirekt bant yapısı olarak isimlendirilir. Bu bant yapısında elektronların valans banttandır iletme bandına geçişi sırasında foton soğurulması gerçekleşir. Direkt bant yapısında iletim bandının tabanındaki bir elektron ile valans bandın tepesindeki bir hole yeniden birleşirse momentum değerinde bir değişim olmaz. Bir foton yayınlayarak enerji korunumu sağlanır. Bu süreçte gelen fotonun enerjisi  $h\nu$ , malzemenin yasak enerji aralığına ( $E_g$ ) eşit veya daha büyük ise bu olaya temel soğurma olayı denir. (Aldağ, 2014)  $E_g$  değerinin  $h\nu$  ile bağlantısı 4.8'de verilmiştir.

$$\alpha h\nu \sim (h\nu - E_g)^n \quad (4.8)$$

Burada  $\alpha$ , absorpsiyon katsayısını,  $E_g$ , yasak enerji aralığını,  $h\nu$ , foton enerjisini göstermektedir. Bu ifade de  $n$  değeri, izinli direkt geçişler için,  $1/2$  izinsiz direkt geçişler için  $3/2$  değerini almaktadır. (Aldağ,2014)

Optik metot yönteminde fotonlar tarafından soğurulan enerji, soğurma katsayısı  $\alpha$  ile ilişkilidir. Bu sistemde öncelikle malzemenin soğurma spektrumu ölçülür. Elde edilen verilerle  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  grafiği çizilir. Bu grafikte ortaya çıkan doğrusal kısmın enerji eksenini kestiği nokta bulunur. Bu kesişim noktası bize malzemenin yasak enerji aralığını verir. (Gürbüz, 2012)

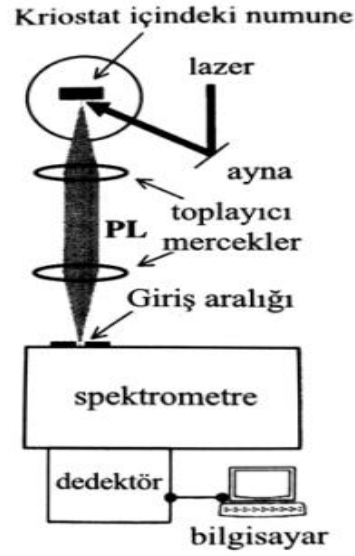
Yarıiletkenlerin optik özelliklerini incelemek için UV-Vis spektrometre cihazı akademik araştırmalarda ve modern endüstride sıklıkla kullanılır. Bu cihaz, ultraviyole ve görünür ışık spektromunda 400-800 nm aralığında incelenecek olan numunenin ışık absorpsiyonunu ve geçirgenliğini ölçer. Çalışma prensibi, bir ışık kaynağından çıkan ışın numune üzerine gönderilir. Numune, belirli dalga boylarındaki ışığı absorplar veya geçirir. Geçen veya yansıyan ışık bir dedektör tarafından algılanır ve cihaz farklı dalga boylarındaki ışık şiddetini ölçerek bir spektrum oluşturur.

#### 4.4.3. Fotolüminesans Spektrometri

Fotolüminesans malzemenin elektronik ve optik özelliklerini incelemek için kullanılan karakterizasyon tekniğidir. Bu yöntem incelenecek olan malzemenin kusurları, enerji bant yapısı, katkı ve safsızlık atomlarının türü hakkındaki bilgileri sağlar. Malzemenin ışıkla uyarılmasına sonucunda oluşan kendiliğinden ışıma olayına “fotolüminesans” ya da foto-ışıma adı verilir. (Özdamar, 2014)

İlk olarak incelenen malzemenin bant aralığına eşit veya daha yüksek enerjili fotonlar gönderilir. Bu fotonlar, değerlik bandındaki elektronlar tarafından soğurularak elektron-hol çiftlerinin oluşumuna neden olur. İletkenlik bandına geçen elektronlar termalizasyon (gevşeme) sürecine girerler. Bu süreçte elektronlar yaklaşık  $10^{-13}$  saniye gibi oldukça kısa bir sürede fazla enerjilerini fonon yayımı yoluyla kristal örgüye aktararak iletkenlik bandının minimum enerji seviyesine inerler. Bu geçişler ışıklı veya ışımsız olabilir. Ancak bu aşamadaki ışıklı geçişler fotolüminesans spektrumuna katkı sağlamaz. Son aşamada, elektron-hol çiftlerinin yeniden birleşmesi gerçekleşir. Bu rekombinasyon sürecinde, elektronların değerlik bandına dönüşü sırasında karakteristik dalga boylarında foton yayılımı gözlenir. Bu yayılım, malzemenin fotolüminesans özelliklerini yansıtır.

Şekil 4.5.'de Fotolüminesans düzeneği verilmiştir. PL spektroskopisi ölçüm sisteminde numune değişken sıcaklıklı bir kriostata yerleştirilir ve uygun dalga boyundaki bir ışık kaynağı (lazer veya lamba) ile uyarılır. Yayılan ışınım mercekler yardımıyla odaklanır ve spektrometre veya dedöktör kullanılarak bilgisayar ortamında analiz edilir.



Şekil 4. 5. Fotolüminesans Düzeneği (Fox, 2001)

Yarıiletken malzemelerdeki tuzak durumları, donör- akseptör seviyeleri fotolüminesans spektrumunu önemli ölçüden etkiler. Bu durumlar elektronların rekombinasyon sürecini değiştirerek spektrumda ek emisyon piklerinin oluşmasına neden olur.

#### 4.4.4. Raman Spektrometresi

Günümüzde malzemelerin yapısal özelliklerini incelemek için kullandığımız bu mekanizma, malzemelerin kimyasal yapısı ve bağ özellikleri hakkında detaylı bilgi verir. Bu spektroskopiye ismini veren C.V. Raman 1928 senesinde ışığın saçılması hakkında ilk deneysel çalışmasını yapmıştır. 1931 senesinde ise, gelen fotonun dalga boyunun saçılan fotonun dalga boyundan farklı olduğunu ve birtakım kaymaların oluştuğunu keşfedip Nobel Fizik ödülünü kazanmıştır. (Emeller, 2023)

Bir malzeme üzerine gönderilen elektromanyetik fotonlar malzemedeki moleküller ile etkileşime girerek malzeme tarafından absorblanabilir, saçılabilir ya da malzemedan direkt geçiş sağlayabilir. Bu şekilde malzeme ve ışık etkileşiminde 3 farklı yok izlenebilir. İncelenecek olan malzemeye gönderilen fotonun dalga boyu ile saçılan fotonun dalga boyu eşit ise bu tip saçılmaya Rayleigh saçılma ya da elastik saçılma ismi verilir.

Tam tersi durumda gelen fotonun dalga boyu saçılan fotonun dalga boyuna eşit değilse bu saçılma tipine ise inelastik saçılma denilmektedir.

Rayleigh saçılması, örneğin kimyasal yapısı hakkında bilgi vermez, bu nedenle Raman analizlerinde genellikle filtrelenerek bastırılır. Raman kayması, inelastik saçılma sonucu oluşan ve gelen ışığın frekansı ile saçılan ışığın frekansı arasındaki farkı ifade eder. Bu kayma, genellikle dalga sayısı ( $\text{cm}^{-1}$ ) cinsinden ölçülür ve molekülün titreşim modlarına karşılık gelir. Örneğin, karbon tetraklorür ( $\text{CCl}_4$ ) molekülü için  $459 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen güçlü bir Raman piki, C-Cl bağının simetrik gerilme titreşimine karşılık gelir. İnelastik saçılmalar, Stokes ve Anti-Stokes olmak üzere ikiye ayrılır.

Stokes saçılmasında, malzeme üzerine gönderilen fotonlar moleküllerle etkileşime girdiğinde moleküller daha yüksek bir titreşim seviyesine uyarılır. Bu etkileşim sonucunda saçılan fotonlar enerji kaybederek daha düşük enerjiye (kırmızıya kayma) sahip olur. Anti-Stokes saçılmasında ise, moleküllerin başlangıçta uyarılmış titreşim seviyesinde bulunduğu durumlarda, bu moleküller daha düşük bir titreşim seviyesine geçerken fotonlar enerji kazanır. Bu nedenle saçılan fotonlar daha yüksek enerjiye (maviye kayma) sahip olur. (Bingöl, 2019). Anti-Stokes saçılması, genellikle daha az yaygın olup, yüksek sıcaklık koşullarında belirginleşir. Stokes saçılmaları genellikle daha yoğundur çünkü oda sıcaklığında moleküllerin çoğu temel enerji seviyesindedir. Bu saçılma türleri, Raman spektrumunda gözlemlenebilir ve moleküllerin titreşim modları hakkında önemli bilgiler sağlar. Bu sayede Raman spektroskopisi, malzemelerin kimyasal yapısı ve bağ özellikleri hakkında değerli veriler elde etmemize olanak tanır.

Bu saçılma türleri, Raman spektrumunda gözlemlenebilir ve moleküllerin titreşim modları hakkında önemli bilgiler sağlar. Bu sayede Raman spektroskopisi, malzemelerin kimyasal yapısı ve bağ özellikleri hakkında değerli veriler elde etmemize olanak tanır.

#### 4.4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), materyallerin mikro ve nano düzeydeki yapısal özelliklerini incelemek için kullanılan ileri düzey bir analiz sistemidir. Bu teknoloji, çağdaş bilimsel araştırmalarda malzeme biliminden biyoteknolojiye, tıptan mühendisliğe kadar geniş bir kullanım alanı mevcuttur.

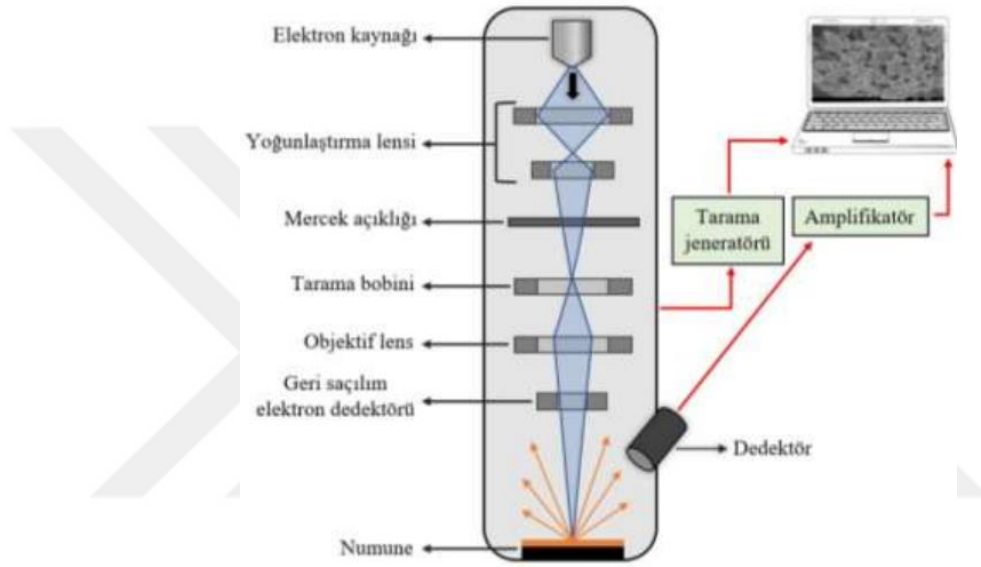
SEM'in üstün görüntüleme kabiliyetinin temelinde, De-Broglie hipotezinden kaynaklanan fiziksel bir avantaj yatmaktadır. Optik mikroskoplarda kullanılan görünür ışığın 380-750 nm aralığındaki dalga boyu, maksimum 1000 kat büyötmeye izin verirken, SEM'de 10.000V potansiyel farkıyla hızlandırılan elektronların yaklaşık 0,012 nm'lik dalga boyu, çok daha yüksek çözünürlükte görüntüleme imkanı sunmaktadır.

Sistem, elektron kaynağı olarak kullanılan tungsten filamentten termoiyonik veya alan emisyonu yoluyla elektronların üretilmesiyle başlar. Bu elektronlar, elektromanyetik mercekle sistemleriyle odaklanır ve tarama bobinleri vasıtasıyla numunenin yüzeyini sistematik olarak tarar. Bu tarama işlemi, bilgisayar ekranındaki görüntü oluşumuyla senkronize biçimde gerçekleşir ve yüksek vakum ( $10^{-4}$  Pa) ortamında yürütülür.

Görüntüleme öncesinde, iletkenliği düşük veya iletken olmayan numunelerin altın ya da karbon elementleriyle kaplanması, görüntü kalitesi açısından kritik öneme sahiptir. Bu kaplama işlemi, elektron demetinin numune yüzeyinde birikip görüntü kalitesini düşürmesini engeller. İletkenliği yüksek numunelerde ise bu işleme gerek duyulmaz.

Elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim sonucunda çeşitli sinyaller ortaya çıkar: ikincil elektronlar, geri saçılan elektronlar, karakteristik X-ışınları, Auger elektronları ve farklı enerji seviyelerindeki fotonlar. İkincil elektronlar, numunenin yaklaşık 10 nm derinliğinden gelir ve yüzey topografisi hakkında en detaylı bilgiyi sağlar. Geri saçılan elektronlar ise daha derin bölgelerden gelerek malzemenin kompozisyonu hakkında bilgi verir. Karakteristik X-ışınları, numunenin yaklaşık 1 µm derinliğinden gelir ve Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX) analizlerinde kullanılır. Bu analiz yöntemi, numune yüzeyindeki farklı elementlerin tespitini ve miktarının belirlenmesini mümkün kılar. Auger elektronları ise yüzeyin kimyasal yapısı hakkında bilgiler sunar. (Kök,2020)

SEM sistemlerinde görüntü kalitesi, büyük ölçüde topografik kontrasta bağlıdır. Dedektörler tarafından toplanan ikincil elektron miktarı arttıkça görüntü netliği yükselir. Sistemde kullanılan hızlandırma voltajı, incelenen numunenin özelliklerine bağlı olarak genellikle 1-25 kV arasında ayarlanır. Toplanan sinyaller, fotoçoğaltıcı tüp yükselticisiyle güçlendirilerek görüntü oluşturulur. Şekil 4.6.' da SEM cihazının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 4. 6. SEM Şematik Gösterimi ( Kurtuluş, 2023)

Modern bilimsel araştırmalarda SEM, yaklaşık 50 Å çözünürlük kapasitesiyle malzemelerin yüzey morfolojisini incelemeye vazgeçilmez bir araç haline gelmiştir. Bu teknoloji, numunelerin enine kesit görüntülerinin alınmasına ve katman kalınlıklarının ölçülmesine olanak tanır. Farklı atom numaralarına sahip elementlerden oluşan numunelerde kontrast farkı oluşur, bu da malzemenin kimyasal kompozisyonunun belirlenmesinde önemli avantajlar sağlar. (Duman, 2022)

#### 4.4.6. Elektron Dağılımlı X- Işını Spektrometresi (EDX)

Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX), materyallerin içeriğindeki elementel kompozisyonu ortaya çıkaran analiz yöntemidir. Sistemin çalışma mekanizması, numune yüzeyine gönderilen X-ışınlarının yarattığı etkileşimler sonucu açığa çıkan karakteristik radyasyonun incelenmesine dayanır.

Bu tekniğin ayırt edici özelliği, periyodik tablodaki her elementin kendine has bir X-ışını emisyon desenine sahip olmasından kaynaklanır. Numune üzerine düşen X-ışınları, atom içi elektronik geçişleri farklı enerji düzeylerinde foton salınımına yol açar. Bu özgün enerji seviyeleri, incelenen materyalin yapısındaki element türlerinin ve bunların konsantrasyonlarının tespitine imkan tanır.

EDX tekniği genellikle taramalı elektron mikroskopisinin (SEM) sunduğu görüntüleme entegre biçimde kullanılır. Bu şekilde araştırmacılar, malzemenin hem mikroskobik yapısını gözlemleyebilir hem de kimyasal kompozisyonunu aynı anda analiz edebilir. Söz konusu yöntem, endüstriyel uygulamalardan arkeolojik çalışmalarda, malzeme araştırmalarından ve çevresel analizlerde kullanılır.

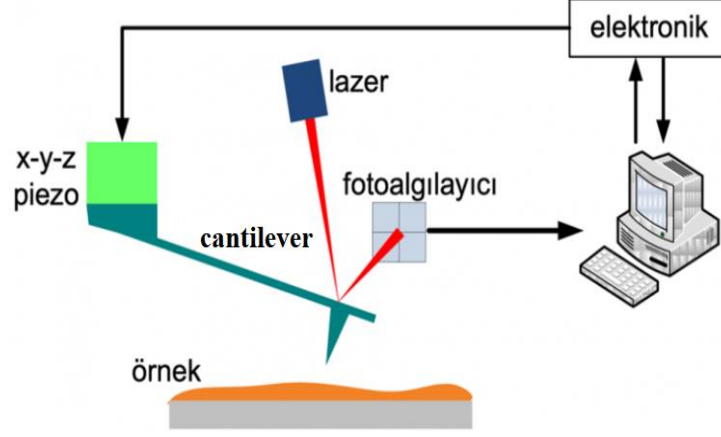
EDX analizinin sağladığı hızlı, tahribatsız ve çok elementli analiz kabiliyeti, bu tekniği modern malzeme karakterizasyon yöntemleri arasında vazgeçilmez kılmaktadır. Özellikle nanoteknoloji ve malzeme araştırmalarında EDX analizi kritik rol oynamaktadır.

#### 4.4.7. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) yüksek çözünürlükte görüntü sağlayan taramalı uç mikroskoptur. Nanometre gibi çok düşük ölçeklerde yüzeyi tarayarak üç boyutlu topografik görüntüsünü elde eder.

Bu sistem, oldukça keskin sivri bir prob ucunun numune yüzeyi üzerinde taranması prensibine dayanır. Prob, esnek bir konsol üzerine monte edilmiştir. Bu esnek konsola cantiliver adı verilir. İğne benzeri sivri uç ile yüzey arasında oluşan bazı kuvvetler konsolun hareketine yol açar. Konsolun bu mikroskobik hareketleri, genellikle konsol üzerine yansıtılan bir lazer ışınının fotodedektör üzerindeki sapması ile tespit edilir.

Bu şekilde, yüzeyin üç boyutlu haritası çıkarılır. Şekil 4.7. Atomik Kuvvet Mikroskobunun çalışmasının basit düzeneği gösterilmiştir.



Şekil 4. 7. Atomik Kuvvet Mikroskobunun Basit Şematik Gösterimi (<https://sarkac.org>)

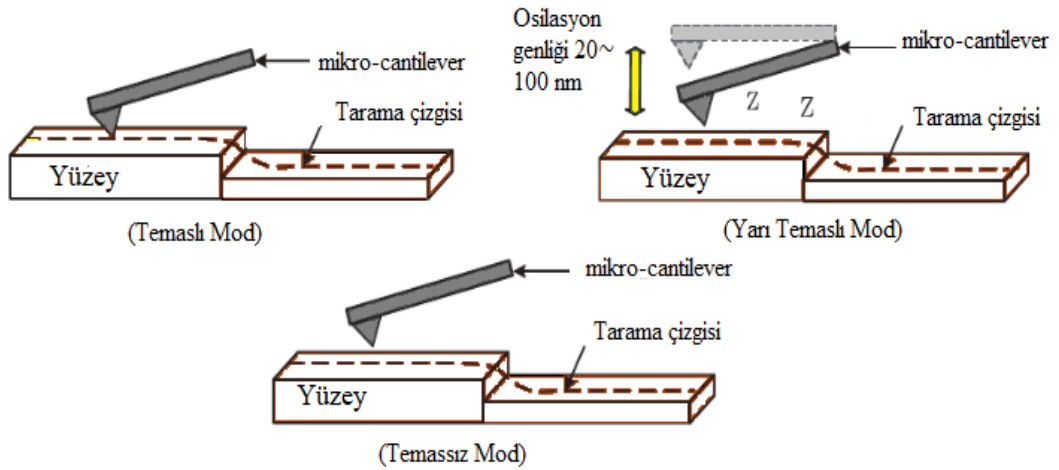
Atomik Kuvvet Mikroskobunun üç farklı modu bulunmaktadır. Bu modların her biri, farklı uç yüzey etkileşimlerini ve mesafelerini temel alarak ölçümler sunar.

1. Kontak Mod (Temaslı Mod)
2. Non-Kontak Mod (Temassız Mod)
3. Tapping Mod (Yarı Temaslı Mod)

Temaslı mod da cantilever ucu, numune yüzeyi ile doğrudan temas halindedir. İtici kuvvetlerin baskın olduğu bu durumda uç ile yüzey mesafesi birkaç Angstrom mertebesinde. Yüzey taraması sırasında uygulanan geri besleme kontrol sistemi, prob ucunun sapmasını sabit bir değerde tutmayı hedefler. Bu elektronik devre, önceden belirlenen ideal değeri referans alarak anlık düzeltmeler gerçekleştirir. Prob ucunun uzaklaşması durumunda piezelektrik elemanlar probu yüzeye yaklaştırarak aynı kuvvet değerini tekrar yakalar. Temaslı mod özellikle sert yüzeylerin incelenmesinde kullanılır. Tarama hızının yüksek olması bu modun avantajları arasındadır. (Rana vd.,2016)

Temassız mod da ise prob ucu atomik kuvvetlerin etkisiyle yüzeye dokunmadan topografik görüntüleme oluşturmasını sağlar. Burada prob ucu ile yüzey arasında Van der Waals kuvveti, elektrostatik kuvvet gibi kuvvetler oluşur. Probe ucu ile yüzey arasında oluşan bu kuvvetler zayıf bir kuvvet olduğundan, cantilever kendi frekansına yakın bir değerde osilatör tarafından titreştirilir. Sistem bu titreşimlerin genliğini ya da frekanstaki değişimleri ölçerek yüzeyin üç boyutlu haritasını çıkarır. Temassız mod numuneye zarar vermez ancak çözünürlüğü düşüktür.

Yarı temaslı mod da ise prob ucu nadiren yüzeye dokunur. Cantiliver yüksek genlikle titreştirilir ve her salınım sonucu probe ucu yüzeye kısa süreli etkileşim sağlar. Bu mod atomik çözünürlük sağlamaz ancak çıkıntılı yüzeylerin görüntüsünü oluşturmak için avantajlıdır. Şekil 4.8.'de AFM'nin çalışma modları şematik olarak gösterilmiştir.(Usanmaz, 2005)



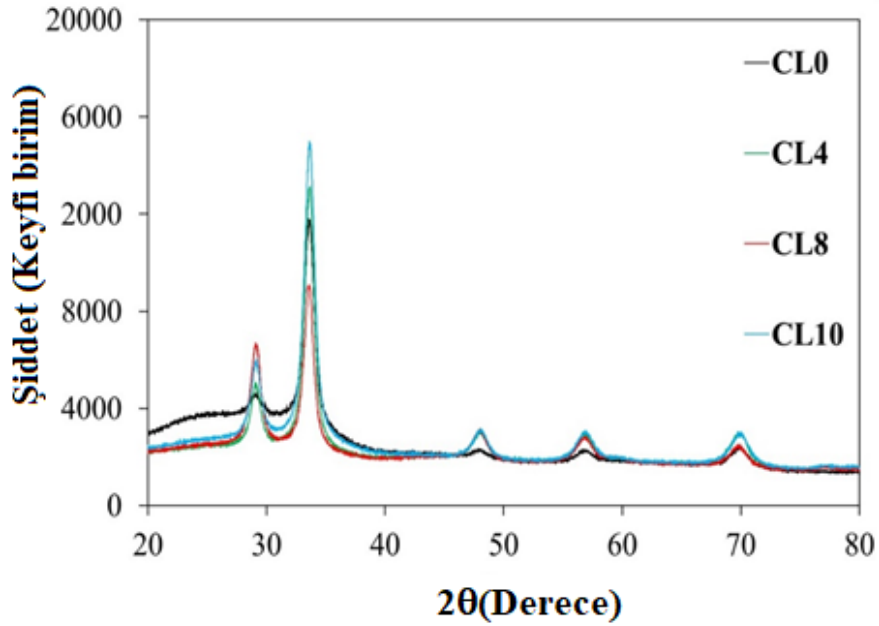
Şekil 4. 8. AFM'nin Çalışma Modları (Rana vd.,2016)

## 5. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 5.1. La katkılı CeO<sub>2</sub> İnce Filmlerinin Kristal Yapı Analizi

Elde edilen ince filmlerin kristal yapısı ve fazı toz X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi kullanılarak analiz edilmiştir. La katkılı CeO<sub>2</sub> ince filmlerin XRD desenleri Şekil 5.1'de gösterilmiştir. Elde edilen kırınım desenleri, malzemenin temel kristal yapısı hakkında bilgiler sunar.  $2\theta$  açılarında gözlemlenen karakteristik pikler sırasıyla (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (2 2 2), ve (4 0 0) düzlemlerine karşılık gelmektedir. Bu pikler sırasıyla 29.17°, 33.41°, 48.04°, 56.53°, ve 69.78° açı değerinde tespit edilmiştir.

Gözlemlenen kırınım desenleri, ASTM (American Society for Testing Materials) kartları ile uyum gösterdiği görülmüştür. Bu uyum, elde edilen ince filmlerin La katkılı CeO<sub>2</sub> ince filmlerin kübik kristal yapısında başarıyla sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 5. 1. La Katkılı CeO<sub>2</sub> İnce Filmlerinin X- Işınımı Kırınım Desenler

Çizelge 5. 1. La Katkılı CeO<sub>2</sub> İnce Filmlerin X-Işını Kırınım Verileri

Film	2 $\theta$ (°)	d (Å)	2 $\theta_0$ (°) (ASTM)	d <sub>0</sub> (Å) (ASTM)	(h k l)
CL0	29.17	3.062	28.01	3.183	(1 1 1)
	<b>33.41</b>	<b>2.682</b>	<b>32.45</b>	<b>2.757</b>	<b>(2 0 0)</b>
	48.04	1.894	46.55	1.949	(2 2 0)
	56.53	1.628	57.89	1.592	(2 2 2)
	69.78	1.348	67.96	1.378	(4 0 0)
CL4	29.12	3.067	28.01	3.183	(1 1 1)
	<b>33.45</b>	<b>2.679</b>	<b>32.45</b>	<b>2.757</b>	<b>(2 0 0)</b>
	47.93	1.898	46.55	1.949	(2 2 0)
	56.58	1.627	57.89	1.592	(2 2 2)
	69.78	1.348	67.96	1.378	(4 0 0)
CL8	29.03	3.073	28.01	3.183	(1 1 1)
	<b>33.48</b>	<b>2.674</b>	<b>32.45</b>	<b>2.757</b>	<b>(2 0 0)</b>
	48.04	1.893	46.55	1.949	(2 2 0)
	56.96	1.615	57.89	1.592	(2 2 2)
	69.78	1.348	67.96	1.378	(4 0 0)
CL10	29.15	3.064	28.01	3.183	(1 1 1)
	<b>33.74</b>	<b>2.661</b>	<b>32.45</b>	<b>2.757</b>	<b>(2 0 0)</b>
	48.14	1.889	46.55	1.949	(2 2 0)
	56.96	1.615	57.89	1.592	(2 2 2)
	69.99	1.343	67.96	1.378	(4 0 0)

La katkısının kristal yapı üzerindeki etkisi, pik pozisyonlarından gözlemlenen hafif kaymalar ile kendini göstermektedir. Bu kaymaların temel nedeni  $La^{+3} = 1.15 \text{ \AA}$ ,  $Ce^{+4} = 0.967 \text{ \AA}$  ve  $Ce^{+3} = 1.14 \text{ \AA}$  iyonları arasında belirgin iyonik yarıçap farklılıklarıdır. (Shannon ve Prewitt, 1969). Tüm filmler için tercihli yönelim (2 0 0) piki olmuştur. Farklı düzlemlere ait piklerin varlığı ((1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (2 2 2), ve (4 0 0)), malzemenin çok kristalli yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Bu veriler ışığında, XRD analizinde La katkılı  $CeO_2$  ince filmlerinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini ve katkılama işleminin kristal yapıyı bozmadığı gözlemlenmiştir. İyonik yarıçap farklılıklarından kaynaklanan minimal yapısal değişimler, malzemenin temel kristal yapısını koruyarak katkılama işlemine izin verdiğini göstermektedir.

Çizelge 5. 2. X-Işını Kırınım Verilerinden Hesaplanan La Katkılı  $CeO_2$  İnce Filmlerinde (2 0 0) Piki İçin Yarı Pik Genişliği, Örgü Parametresi, Kristalit Boyutu, Makro Gerilim ve Dislokasyon Yoğunluğu Değerleri

Film	$\beta$ (°)	a (Å)	D (nm)	$\langle e \rangle$	$\delta$ (1/nm <sup>2</sup> )
CL0	0.2303	5.364	36	-0.027	$7.7 \times 10^{-4}$
CL4	0.2047	5.358	41	-0.028	$5.9 \times 10^{-4}$
CL8	0.1248	5.348	66	-0.030	$2.3 \times 10^{-4}$
CL10	0.2181	5.322	38	-0.035	$6.9 \times 10^{-4}$

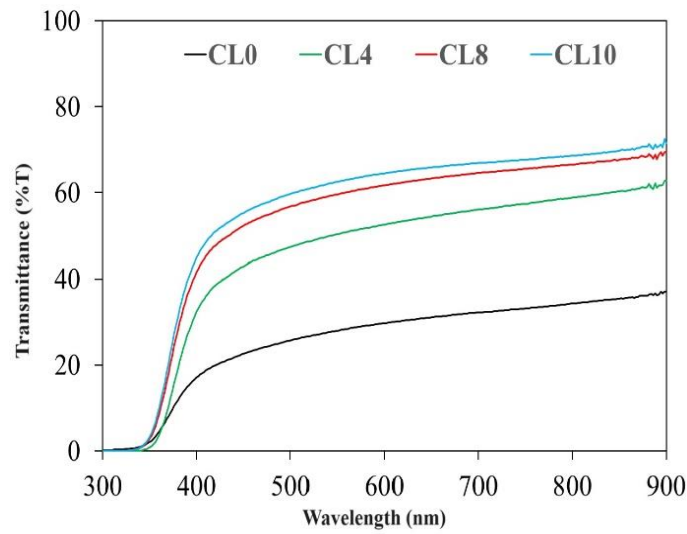
La katkılı  $CeO_2$  ince filmler için tane boyutları incelendiğinde, katkısız CL0 filmi için 36 nm olan boyut, La katkısıyla CL4’de 41 nm ve CL8’ de 66 nm’ ye yükselmiştir. Ancak CL10 filminde tane boyutu 38 nm’ye düşmüştür. Bu düşüşün nedeni yüksek miktarda La kristal yapıda yarattığı bozulmalar olabileceği düşünülmektedir.

Kristal yapıdaki gerilmeler, La katkısıyla birlikte arttığı gözlemlenmiştir. Dislokasyon yoğunluğu, kristal yapıdaki kusurların bir göstergesidir. CL0 filminde en yüksek değerde olan dislokasyon yoğunluğu, CL8 filminde en düşük değerdedir. Dislokasyon yoğunluğu CL10'da tekrar yükselmiştir. Ancak bu veriler ışığında katkılama oranının en ideal olduğu seviye CL8'dir. La katkılanmasının CL8 seviyesine kadar kristal yapıyı iyileştirdiği ancak bu seviyeden sonra yapıda bozulmalara neden olduğu görülmüştür. Bu sonuç doğrultusunda malzemenin kullanım alanı için en doğru katkılama oranının %8 olduğu ve bu oranının üstüne çıkıldığında yapının bozulduğu gözlemlenmiştir.

## 5.2. La katkılı CeO<sub>2</sub> İnce Filmlerinin UV-Vis Analizi

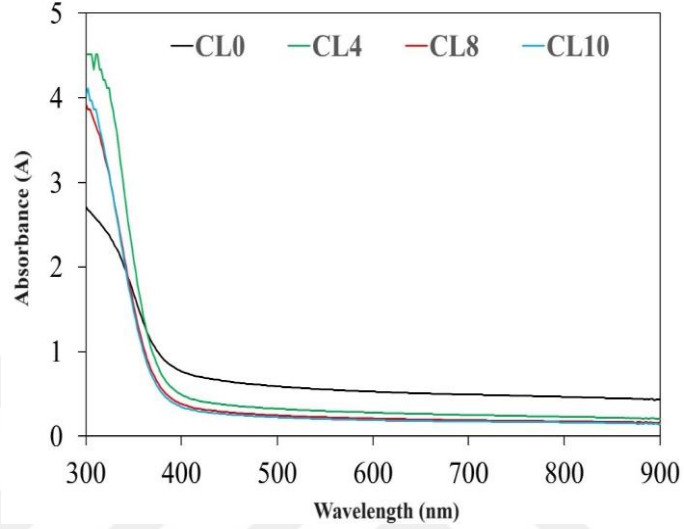
Katkısız ve %4-8-10 La katkılı CeO<sub>2</sub> ince filmlerin optik özellikleri UV-Vis Spektrofotometresi ile belirlenmiştir. Geçirgenlik spektrumları Şekil 5.2'de ve absorbans spektrumları şekil 5.3'de verilmiştir. Bu spektrumlar görünür bölgede yani 300-900 nm aralığında alınmıştır.

Şekil 5.2. incelendiğinde La katkı miktarının artmasıyla geçirgenlik değerlerinin de arttığı gözlemlenmiştir. En yüksek geçirgenlik değeri CL10 filminde görülmüş olup, 900 nm'de yaklaşık olarak %70 seviyesine ulaşmıştır. Burada filmlerde optik geçirgenliği arttırmasında La<sup>+3</sup> iyonlarının katkısı olduğu görülmektedir.



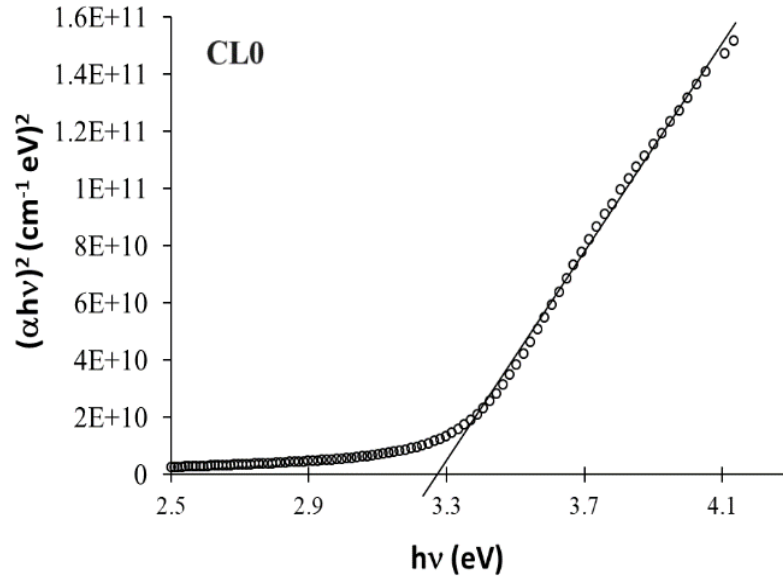
Şekil 5. 2. La Katkılı CeO<sub>2</sub> İnce Filmlerin Geçirgenlik Spektrumu

Şekil 5.3 incelendiğinde, katkısız CL0 filmi en düşük absorbans değerine sahiptir ve. La katkılanmasıyla birlikte absorbans değerlerinde azalma görülmektedir.

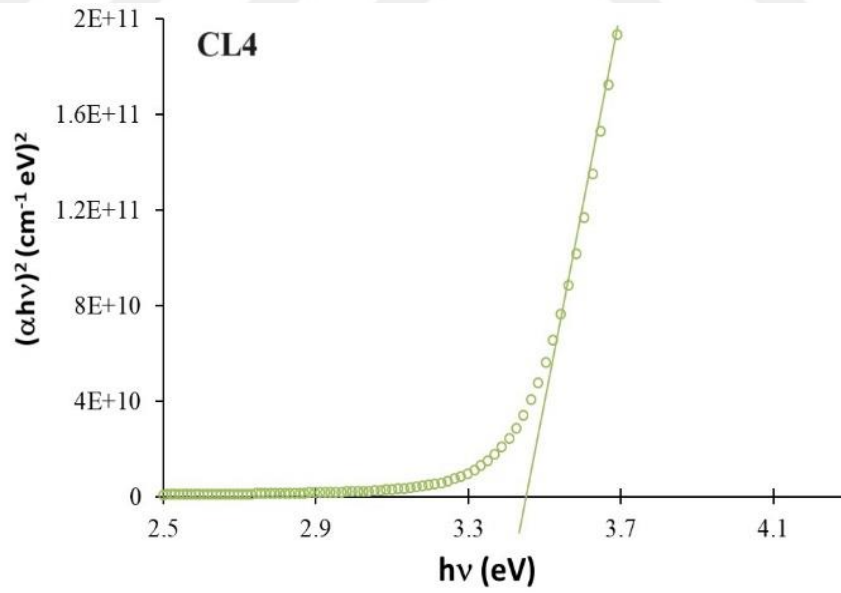


Şekil 5. 3. La katkılı CeO<sub>2</sub> İnce Filmlerin Absorbans Spektrumu

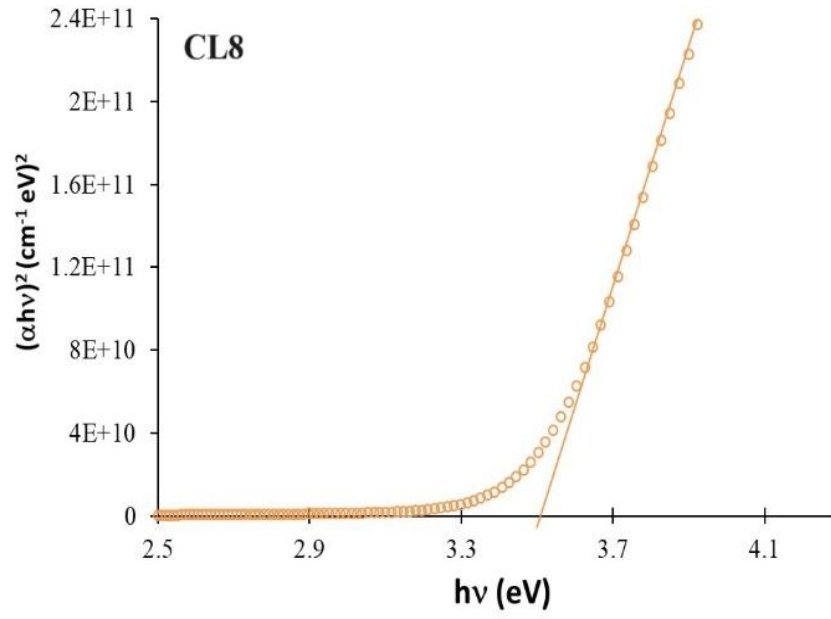
Gelen fotonun enerjisi  $h\nu$ , yasak enerji aralığı  $E_g$ ,  $(ah\nu)^2$  ve  $h\nu$  eksenindeki doğrusal ekstrapolasyonlarından hesaplanmıştır. (Tauc vd.,1966) Çeşitli katkı oranlarında üretilen La katkılı CeO<sub>2</sub> ince filmlerinin  $(ah\nu)^2 \sim h\nu$  değişim grafikleri Şekil 5.4, şekil 5.5, şekil 5.6 ve şekil 5.7'de verilmiştir. Filmlerin optik özelliklerini daha iyi anlamak için yasak enerji aralık değerlerinin incelenmesi gerekir. Şekil 5.4'te CL0 ince filminin  $(ah\nu)^2 \sim h\nu$  değişim grafiği incelendiğinde yasak enerji aralığı 3.3 eV, Şekil 5.5 incelendiğinde CL4 filminin yasak enerji aralığı 3.44 eV, Şekil 5.6'da gösterilen verilere göre CL8 filminin yasak enerji aralığı 3.48 eV, Şekil 5.7'de gösterilen verilere göre CL10 filminin yasak enerji aralığı 3.50 eV olarak bulunmuştur. La katkı oranının artmasıyla CeO<sub>2</sub> filminin optik özelliklerinin değiştiği görülmektedir. Katkı oranının artışıyla birlikte filmlerin yasak enerji aralığının da arttığı görülmektedir.



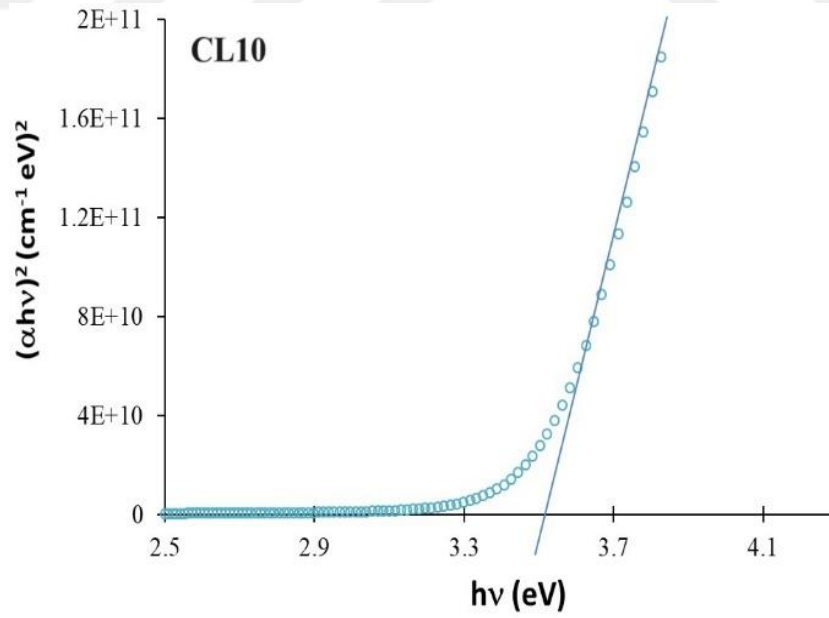
Şekil 5. 4. CL0 Filminin Bant Aralığı



Şekil 5. 5. CL4 Filminin Bant Aralığı



Şekil 5. 6. CL8 Filminin Bant Aralığı

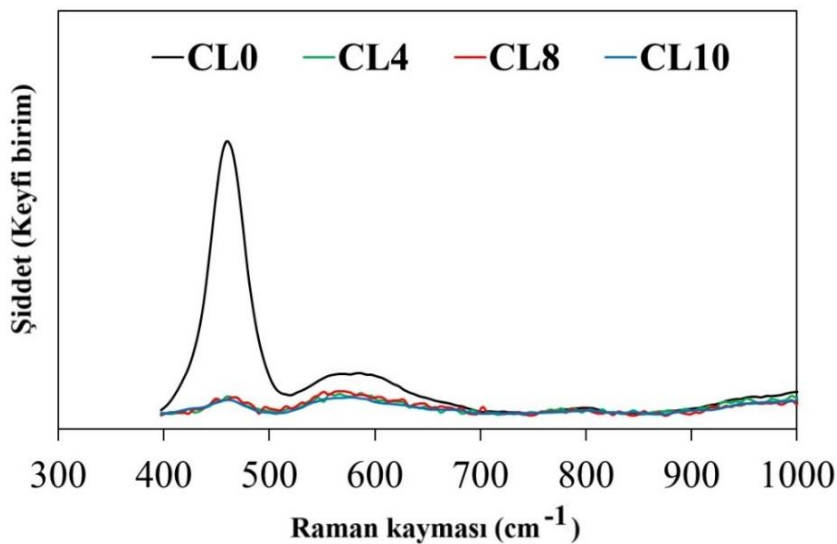


Şekil 5. 7. CL10 Filminin Bant Aralığı

### 5.3. La katkılı CeO<sub>2</sub> İnce Filmlerinin Raman Analizi

La<sup>+3</sup> iyonlarının CeO<sub>2</sub> ince filmlerinin kristal yapısı üzerindeki etkisini incelemek için Raman spektroskopisi kullanılmıştır. Raman spektroskopisi analizi malzemenin kristal yapısı, oksijen boşlukları hakkında bilgi almamıza yardımcı olur. XRD analizleri filmlerin kristal özelliklerini belirlemek için veri sağlamasına rağmen, oksijen iyonlarının neden olduğu değişiklikleri yorumlamak için yetersizdir. Raman spektroskopisi, kafes titreşimlerini algılayarak oksit malzemelerdeki bağlanmayı, oluşan yapının simetri özelliklerini farklı titreşim modlarının görünümü ile kafes yapısındaki bozunma (kusur) hakkında bilgi sağlamaktadır.

Şekil 5.8’de gözlemlenen en belirgin özellik, 465cm<sup>-1</sup>’de görülen karakteristik F<sub>2g</sub> Raman moduna ait piktir. CeO<sub>2</sub> ‘nin florit yapısıyla örtüşen F<sub>2g</sub> piki Ce-O bağ titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. F<sub>2g</sub> pikindeki değişikliklerin gözlemlenmesi, katkı türünün iyonik yarıçapındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 500 cm<sup>-1</sup>’de gözlenen pik, malzeme yapısındaki oksijen boşluklarının varlığını gösterir. Özellikle oksijen boşluklarının artması, incelenen malzemenin lüminesans özelliklerinde pozitif bir rol oynar.

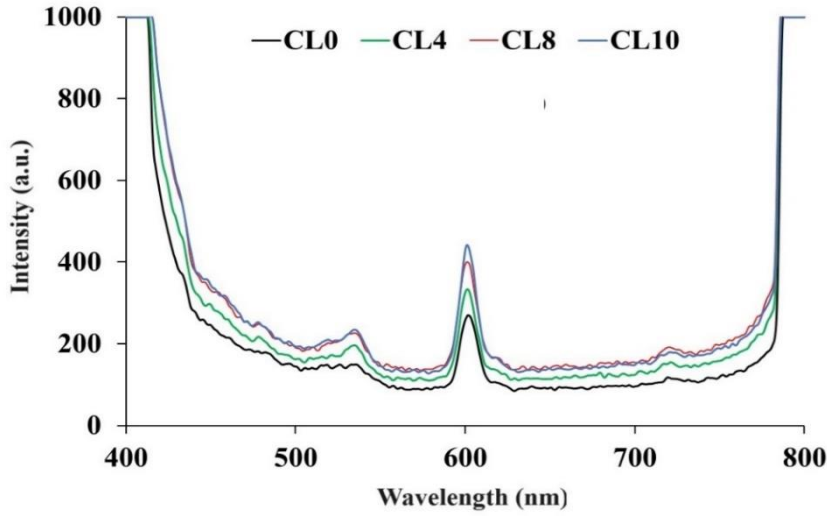


Şekil 5. 8. La Katkılı CeO<sub>2</sub> İnce Filmlerinin Raman Spektrumları

#### 5.4. La katkılı CeO<sub>2</sub> İnce Filmlerinin Fotolüminesans Analizi

La katkılı CeO<sub>2</sub> ince filmlerinin optik özelliklerini daha iyi anlamak amacıyla Fotolüminesans Spektrum (PL) ölçümü alınmıştır. Bu ölçümde 400 nm dalga boyundaki uyarma ışığı altında La katkılı CeO<sub>2</sub> ince filmler incelenmiştir. PL spektrumundaki değişimler, CeO<sub>2</sub>'deki oksijen boşlukları ve yüzey kusurları ile ilişkili olabilir. La katkısının, CeO<sub>2</sub>'nin yapısında oksijen boşluklarını artırdığı ve yüzey kusurlarını stabilize ettiği bilinmektedir. Bu da PL yoğunluğunda artışa neden olabilir. 500-700 nm aralığındaki düşük yoğunluklu emisyonlar, materyaldeki farklı kusur durumlarını temsil edebilir. Spektrumda 600 nm civarında belirgin bir emisyon tepe noktası bulunmaktadır. Bu tepe noktası, katkı maddesi ile ilişkili bir kusur durumu veya CeO<sub>2</sub> yapısındaki oksijen boşlukları gibi kusur durumları nedeniyle oluşan enerji seviyelerine bağlı olabilir. Katkısız CeO<sub>2</sub> filmdeki PL emisyonu diğerlerine göre daha düşüktür. Bu durum, La katkısının CeO<sub>2</sub> yapısındaki kusur durumlarını artırarak PL emisyon yoğunluğunu yükselttiğini göstermektedir.

Şekil 5.9. incelendiğinde Ce<sup>+3</sup> iyonlarının enerji seviyelerinin kristal alan etkisi altında bölünmesiyle geniş bir bant oluşur. Yaklaşık 535 nm'de mavi- yeşil emisyon, 600 nm'de sarı turuncu emisyon ve 700 nm'de de kırmızı emisyon görülmüştür. La katkısı, 600 nm'de artan ışımaya şiddetiyle filmlerde sarı turuncu emisyonlar görülmesini sağlamıştır. 700 nm civarında gözlemlenen emisyon bandı katkılama ile birlikte turuncu-kırmızı bölge emisyonuna katkıda bulunmuştur. CL4 ve CL8 filmlerinin 600 nm civarındaki PL emisyon yoğunlukları, katkısız (CL0) filme göre daha yüksektir. Bu durum, Lantan katkısının belirli bir oranda PL yoğunluğunu artırdığını göstermektedir. CL10 filminde ise PL yoğunluğunun CL4 ve CL8'e göre çok fazla artmadığı ya da sabit kaldığı gözlemlenebilir. Yüksek katkı oranı bazen yoğunlukta doyuma ulaşılmasına veya kusur durumlarının fazlalığı nedeniyle PL veriminin azalmasına neden olabilir. Bu durumda; CL4 ve CL8 katkı oranları, PL yoğunluğunun optimize olduğu ve uygun katkı oranları olarak değerlendirilebilir. CL10 oranı, yüksek katkının etkisiyle PL yoğunluğunda ek bir artış sağlamamış olabilir. Bu nedenle, katkı oranının aşırı artırılması gerekmeyebilir.

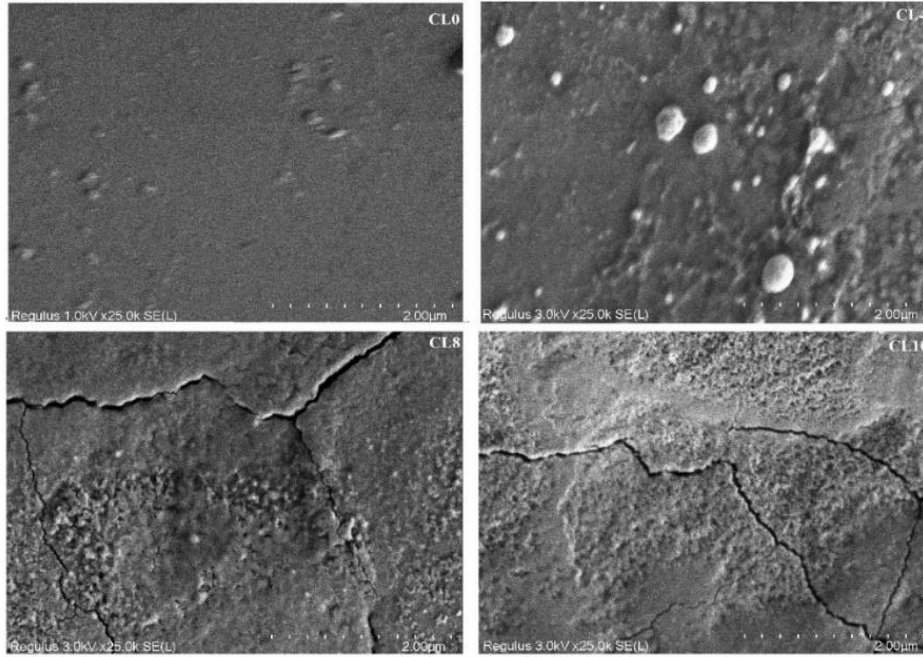


Şekil 5. 9. La Katkılı CeO<sub>2</sub> İnce Filmlerinin Fotoluminesans Spektrumları

### 5.5. La katkılı CeO<sub>2</sub> İnce Filmlerinin FE-SEM Analizi

Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) ile malzemenin yüzey morfolojisinde bulunan çatlak, pürüz, kusur ve mikro yapısal özellikleri incelenmiştir. Şekil 5.10'da La katkılı CeO<sub>2</sub> (%0, 4, 8 ve 10) numuneleri 2 µm ölçekte ×25000 büyütme ile Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) görüntüsü verilmiştir.

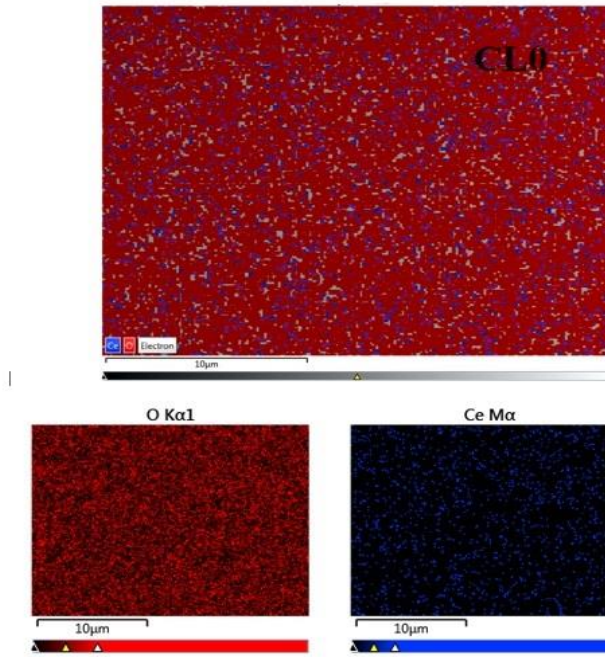
CL0 filminin SEM görüntüleri incelendiğinde, az sayıda bulunan küçük taneciklerin dışında yüzey morfolojisinin düzgün olduğu görülmektedir. Belirgin bir çatlak veya kusur bulunmamaktadır. CL4 filminin SEM görüntüleri incelendiğinde daha belirgin taneciklerin olduğu görülmektedir. Bu durum La<sup>+3</sup> iyonlarının kristal yapıya girmesiyle oluşan yapısal değişimlerin sonucudur. CL8 ve CL10 filmleri incelendiğinde yüzey morfolojinde belirgin çatlaklar ve pürüzler gözlenmektedir. Artan La katkısıyla birlikte CeO<sub>2</sub> ince filmlerinin yüzey özelliklerinde morfolojik değişimler görülmüş olup çatlak ve parçacık yığılmasının arttığı gözlemlenmiştir. Bunu sebepleri arasında katkı oranları ve yüksek sıcaklık olabilir.



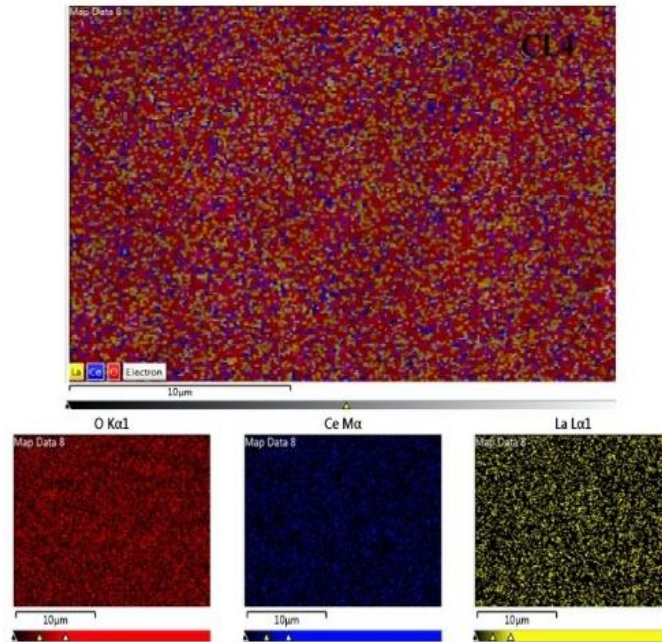
Şekil 5. 10. La Katkılı CeO<sub>2</sub> İnce Filmlerinin SEM Görüntüleri

Şekil 5.11’de katkısız CeO<sub>2</sub> (CL0), Şekil 5.11’de CeO<sub>2</sub>:La(%4 (CL4)), Şekil 5.12’de CeO<sub>2</sub>:La(%8 (CL8)) ve Şekil 5.13’te CeO<sub>2</sub>:La(%10 (CL10)) filmlerinin EDX elementel haritalama görüntüleri verilmiştir. Bu eşleme, ince filmler içinde Ce, O ve La'nin (sırasıyla kırmızı, mavi, ve sarı ile temsil edilir) varlığını doğrular.

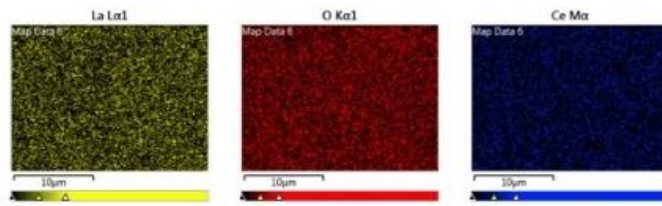
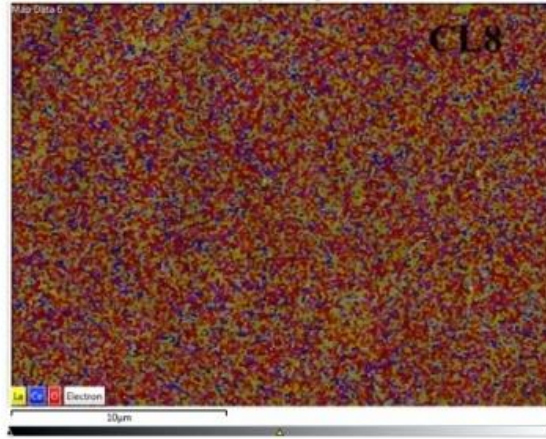
Şekil 5.11 incelendiğinde, CL0 filminin SEM elementel haritalama görüntüsünde Ce elementinin düzenli dağılımı görülmektedir. CeO<sub>2</sub> yapısına uygun elementler eklendiğinde, katkı elementi ve Ce atomu yer değiştirir. La iyonları Ce iyonlarının yerine geçerek kristal yapıda yer değişimi yapar. Bu yer değiştirme sonucunda, yük dengesini sağlamak için oksijen iyon boşlukları oluşur. Şekil 5.12’de CL4 filminin elementel harita görüntüsünde Ce ve La elementleri arasındaki yer değiştirme nedeniyle bir miktar oksijen iyon boşluğu oluşmuştur. Şekil 5.13 ve Şekil 5.14’e bakıldığı zaman CL8 ve CL10 filmlerinde Ce ve La elementlerinde arasındaki yer değiştirme nedeniyle oksijen iyon boşluğu daha belirgin hale gelmiştir. Katkı oranının artması kristal yapıdaki oksijen iyon boşluklarının çoğalmasına neden olmaktadır. (Chou C.C.vd.,2013) Oksijen boşluklarının artması, malzemenin iyon iletkenliğini arttırarak katı oksit yakıt hücrelerinde ve sensör gibi uygulamalarda kullanılabilir.



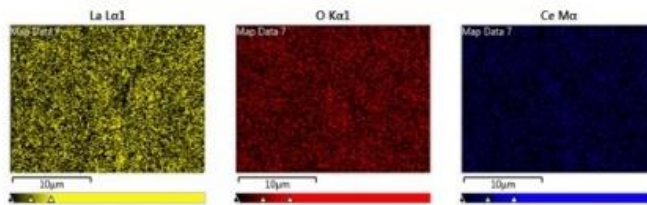
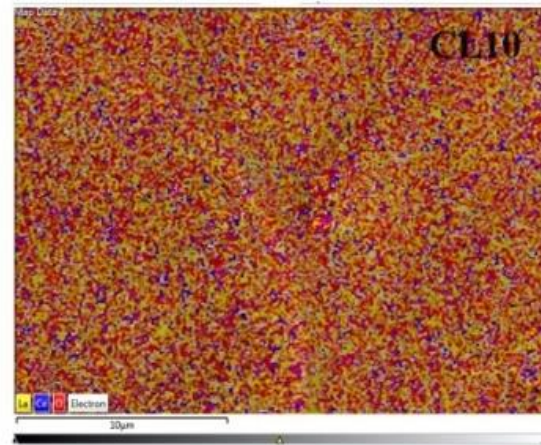
Şekil 5. 11. CL0 Filminin SEM Elementel Harita Görüntüsü



Şekil 5. 12. CL4 Filminin SEM Elementel Harita Görüntüsü



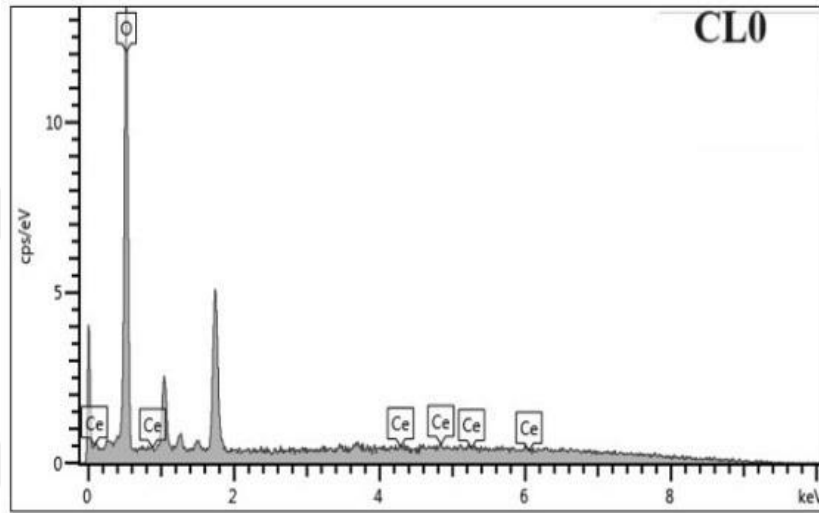
Şekil 5. 13. CL8 Filminin SEM Elementel Harita Görüntüsü



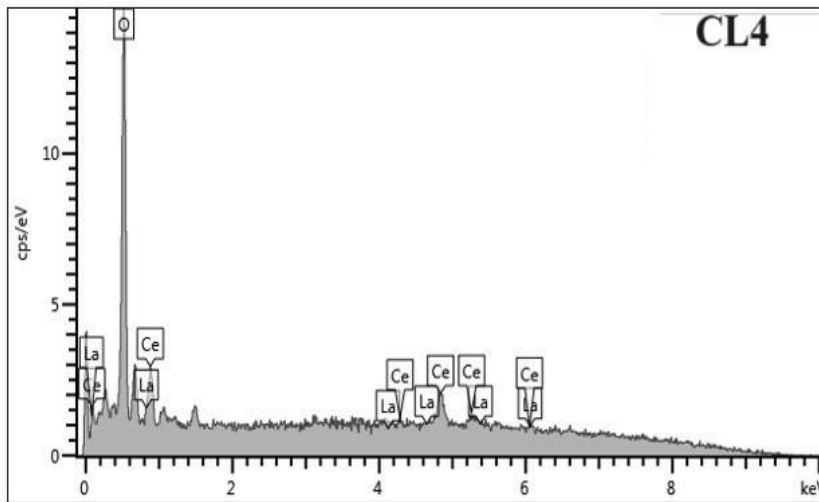
Şekil 5. 14. CL10 Filminin SEM Elementel Harita Görüntüsü

## 5.6. La katkılı CeO<sub>2</sub> İnce Filmlerinin EDX Analizi

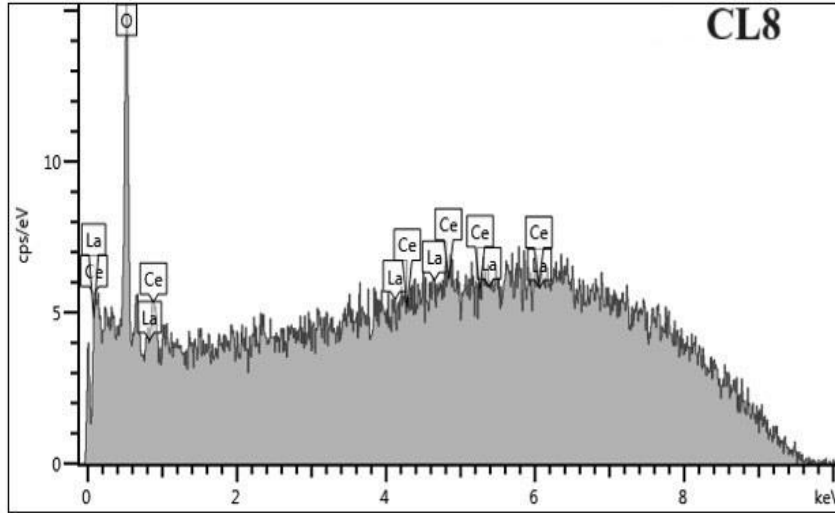
La katkılı CeO<sub>2</sub> ince filmlerin elementel bileşimi Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX) ile belirlenmiştir. Şekil 5.15’de katkısız CeO<sub>2</sub> (CL0), Şekil 5.16’da CeO<sub>2</sub>:La(%4 (CL4)), Şekil 5.17’de CeO<sub>2</sub>:La(%8 (CL8)) ve Şekil 5.18’te CeO<sub>2</sub>:La(%10 (CL10)) filmlerinin EDX spektrumları, La’nın CeO<sub>2</sub> ince filmine etkili bir şekilde dahil olduğunu ortaya koymuştur. Ek olarak, cam alt tabakadan elde edilen bazı pikler de gözlemlenmiştir.



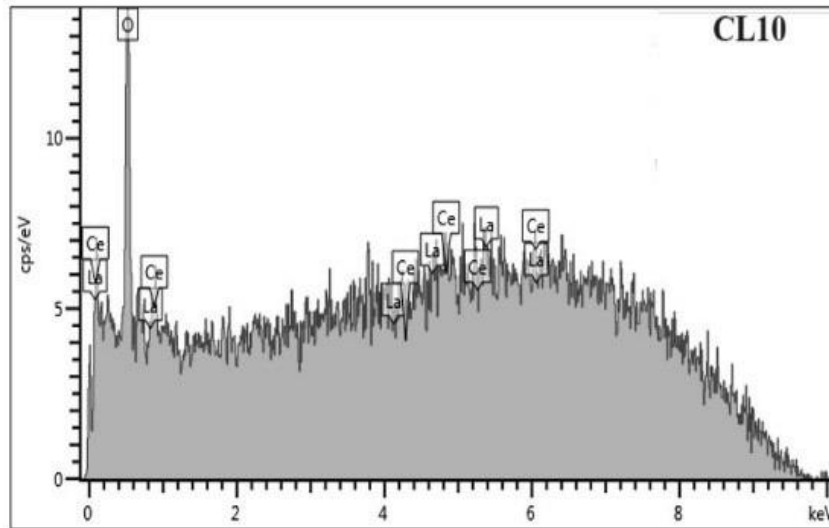
Şekil 5. 15. CL0 Filminin EDX Spektrumu



Şekil 5. 16. CL4 Filminin EDX Spektrumu



Şekil 5. 17. CL8 Filminin EDX Spektrumu



Şekil 5. 18. CL10 Filminin EDX Spektrumu

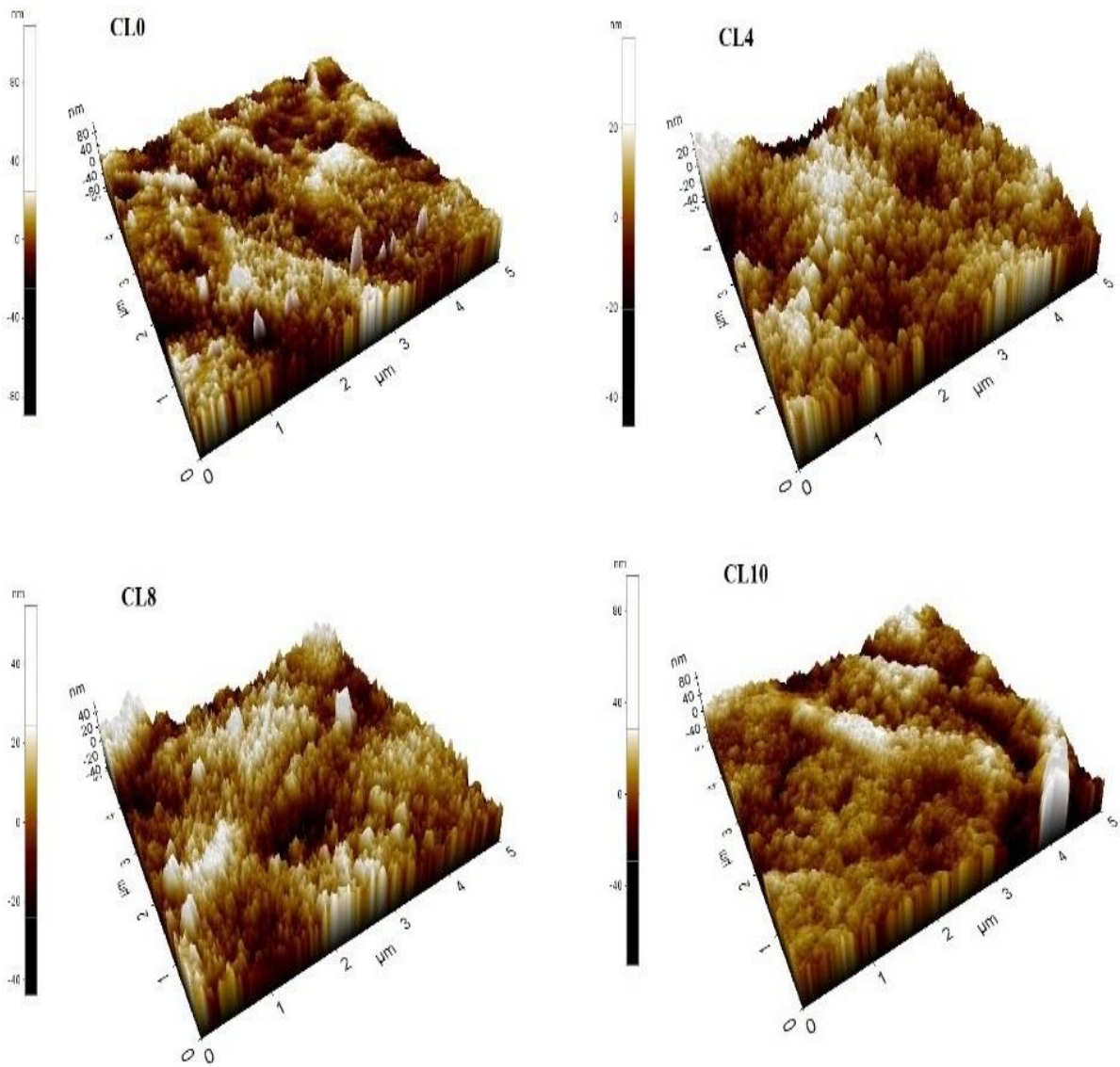
Üretilen filmlerdeki elementlerin nicel analizini, atomik yüzde (%) olarak ifade edilmiş şekilde gösterilir. Çizelge 5.3 incelendiğinde oksijen (O) oranının seryum (Ce) atomlarından daha yüksek olduğu görülebilir. Bu beklenen bir durumdur çünkü çözücü olarak  $H_2O$  kullanılmasının yanı sıra alt tabakada oksijen de mevcuttur. La katkısı arttıkça ağırlıkça olan oksijen oranının düştüğü görülmüştür. Sentezlenen La katkılı  $CeO_2$  ince filmlerinden öncül çözeltideki La konsantrasyonunun artmasıyla, EDX analiziyle kanıtlandığı gibi, La'nin atomik oranı da yükselir.

Çizelge 5. 3. La Katkılı CeO<sub>2</sub> İnce Filmlerinin Elementel Bileşenleri

<b>Film</b>	<b>O [Wt(%)]</b>	<b>Ce [Wt(%)]</b>	<b>La [Wt(%)]</b>
<b>CL0</b>	97	3	-
<b>CL4</b>	71	26	3
<b>CL8</b>	70	22	8
<b>CL10</b>	60	23	17

### 5.7. La katkılı CeO<sub>2</sub> İnce Filmlerinin AFM Analizi

La katkılı CeO<sub>2</sub> ince filmlerin yüzey özelliklerini tanımlamak için Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) kullanılmıştır. Tüm filmlerin 5x5- $\mu\text{m}$  alanından alınan yüzey görüntüleri Şekil 5.19'da sunulmuştur. La katkılı CeO<sub>2</sub> ince filmlerin parçacık şekli iğne benzeri bir yapıya sahiptir. Ayrıca, La katkılı CeO<sub>2</sub> ince filmlerin  $R_q$  (rms) ve  $R_a$  (ortalama) pürüzlülük değerleri Çizelge 5.4'de verilmiştir. CL0 filminde  $R_a$  değerinin 10 nm  $R_q$  değerinin 13 nm olduğu görülüyor bu da saf CeO<sub>2</sub> 'nin ortalama pürüzlülük değerini gösteriyor. CL4 filmi incelendiğinde,  $R_a$  ve  $R_q$  değerinin düştüğü görülüyor. Katkı miktarı %8'e çıktığında CL8 filminin pürüzlülük değerlerinin arttığı görülüyor. CL10 filminde belirgin artış, aşırı katkılama sonucu yüzey morfolojisinin bozulduğunu gösteriyor. Tüm filmlerde en yüksek pürüzlülüğe sahip olan film CL10 filmidir. La katkı oranı arttıkça CeO<sub>2</sub> ince filmlerin pürüzlülük değerlerinin de arttığı görülmüştür.



Şekil 5. 19. La katkılı  $\text{CeO}_2$  İnce Filmlerinin AFM Görüntüleri

Çizelge 5. 4. La Katkılı  $\text{CeO}_2$  İnce Filmlerinin  $R_q$  ve  $R_a$  değerleri

Film	CL0	CL4	CL8	CL10
$R_q$ (nm)	13	10	12	15
$R_a$ (nm)	10	8	9	11

## 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

La katkılı CeO<sub>2</sub> ince filmleri, malzeme bilimi ve mühendisliği alanında oldukça dikkat çeken materyallerdir. CeO<sub>2</sub> ince filmleri, oksijen boşluklarını kontrol etme yetenekleri, iyi kimyasal kararlılıkları ve yüksek oksijen iyon iletkenlikleri nedeniyle özellikle sensörler, katalizörler, yakıt hücreleri ve fotokatalitik uygulamalarda kullanılır. La katkısı, CeO<sub>2</sub>'nin bazı özelliklerini değiştirme veya geliştirme amacı taşır.

La katkılı CeO<sub>2</sub> ince filmlerinin özellikleri, filmin hazırlanma yöntemi (püskürtme, sol-jel, magnetron püskürtme vb.), katkı oranı ve film kalınlığına bağlı olarak da değişkenlik gösterebilir. Bu çalışmada, Ultrasonik Spray Pyrolysis (USP) yöntemi kullanılarak La katkılı CeO<sub>2</sub> ince filmler üretilmiş ve farklı katkı oranlarında katılama ile oluşan filmlerin fiziksel özelliklerine etkisi kapsamlı bir şekilde incelenmiştir.

Ultrasonik kimyasal püskürtme teknolojisinde, sabit taban yerine dönen taban kullanımının veya püskürtme başlığının tek boyutta ileri-geri hareket ettirilmesinin, daha düzgün ve homojen yüzeylere sahip filmlerin elde edilmesini sağlayabileceği öngörülmektedir. Çünkü bu teknikte her parametre, filmlerin fiziksel ve yapısal özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir.

La katkısı, CeO<sub>2</sub>'nin termal kararlılığını ve kimyasal direncini artırabilir. Yüksek sıcaklıklarda kararlı yapısını koruyabilmesi, ince filmlerin yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılmasını sağlar. Bu çalışmada, La katkısının miktarını arttırdıkça, katkısız CeO<sub>2</sub> filmlerinin bazı fiziksel özelliklerinde önemli değişiklikler tespit edilmiştir. CeO<sub>2</sub> ince filmler, yüzey morfolojisi, kristal yapısı ve optik özellikler açısından kapsamlı bir şekilde analiz edilmiştir.

X-ışını Difraksiyonu (XRD) analizleri, CeO<sub>2</sub> ince filmlerin kristal yapısının katkı oranına bağlı olarak nasıl değiştiğini ortaya koymuştur. Üretilen filmler, CeO<sub>2</sub>'nin tipik kübik florit yapısını göstermiştir. Piklerin genişlemesi, kristal boyutunun küçülmesiyle ilişkilendirilebilir. Bu spektrumda belirgin bir pik genişlemesi gözlenmiyor; bu, La katkısının CeO<sub>2</sub>'nin kristal boyutu üzerinde ciddi bir küçültme etkisi yapmadığını veya kristal bozulmanın sınırlı olduğunu gösterebilir. Katkı oranlarının etkisi dikkate alındığında, CL4 ve CL8 filminde gözlemlenen yoğun pikler, bu katkı oranlarının CeO<sub>2</sub> yapısında yüksek kristallik sağladığını gösterebilir. CL10 örneğinde pik yoğunluğundaki hafif azalma, katkı oranının artmasıyla kristal yapıda oluşabilecek kusurların veya amorf bölgelerin arttığını işaret eder. Bu durum, aşırı La katkısının kristallığı düşürebileceğini düşündürmektedir. La katkısına rağmen CeO<sub>2</sub>'nin florit yapısının korunmuş olması, CeO<sub>2</sub>'nin katkıya karşı kararlı bir yapıya sahip olduğunu gösterir. Bu, özellikle yüksek sıcaklık uygulamaları veya kataliz gibi alanlarda yapısal stabilitenin önemli olduğu durumlar için avantaj sağlar. Sonuç olarak; La katkılı CeO<sub>2</sub> için CL4 ve CL8 filmleri, yapıyı korurken kristallığı artırdığı için optimum oranlar olarak düşünülebilir. Bu katkı oranları, yüksek kristallik ve kararlı bir yapı sunarken, aşırı katkı oranlarının (CL10) kristal yapı üzerinde negatif etkileri olabileceği görülmektedir.

UV-Vis spektroskopisi ile yapılan optik analizler, CeO<sub>2</sub> ince filmlerin optik bant aralığı ve geçirgenliği incelenmiştir. La katkısı, CeO<sub>2</sub>'nin elektronik yapısını etkileyebilir, bu da özellikle optik sensörlerde veya fotokatalitik uygulamalarda avantaj sağlar. La katkısının, CeO<sub>2</sub> filmlerin optik bant aralığını artırdığı ve geçirgenliklerini iyileştirdiği gözlemlenmiştir. Optik geçirgenlik, malzemenin kristal yapısı ile yakından bağlantılıdır. Dolayısıyla, tüm filmlerin optik geçirgenliğini daha yüksek seviyelere çıkarabilmek adına, bu filmlerin ısı işlem görmesi önerilmektedir. Bu yaklaşımın, film geçirgenliğini daha da arttırabileceğini öngörmekteyiz. Sonuç olarak, tüm elde edilen filmlerin, geniş yasak enerji aralığı özelliklerine sahip olmaları sebebiyle, fotovoltaik güneş pillerinde kullanılabileceklerini belirtmek mümkündür. Geniş yasak enerji aralıklarına sahip olan tüm filmler, ayrıca infrared bölgesinde işleyen çeşitli elektronik cihazların yapımında da kullanılabilirler.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri, filmlerin yüzey morfolojisini detaylı bir şekilde incelemiştir. Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX) analizleri, filmlerin kimyasal bileşimini belirlemiştir. La katkılı CeO<sub>2</sub> ince filmlerin EDX sonuçları, filmlerde Ce, O ve La elementlerinin mevcut olduğunu ve La homojen bir şekilde dağıldığını göstermiştir.

Farklı katkı oranlarının PL(fotoluminesans) spektrumundaki etkisi, La katkısının CeO<sub>2</sub> ince filmlerinin enerji bant yapısını ve kusur durumlarını modifiye ettiğini göstermektedir. Bu katkılar sayesinde PL emisyon yoğunluğunun ayarlanabilir olduğu, dolayısıyla uygulama alanına göre katkı oranının optimize edilebileceği anlaşılmaktadır. Katkı oranının PL özellikleri için daha uygun olduğunu belirlerken, genellikle yüksek emisyon yoğunluğu ve belirgin tepe noktaları tercih edilen özelliklerdir. Bu bağlamda; CL4 ve CL8 filminde 600 nm civarındaki PL emisyon yoğunlukları, katkısız (CL0) örneğe göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, La katkısının belirli bir oranda PL yoğunluğunu artırdığını gösteriyor. CL10 filminde ise PL yoğunluğunun CL4 ve CL8'e göre çok fazla artmadığı ya da sabit kaldığı gözlemlenebilir. Yüksek katkı oranı bazen yoğunlukta doyuma ulaşılmasına veya kusur durumlarının fazlalığı nedeniyle PL veriminin azalmasına neden olabilir. Sonuç olarak, CL4 veya CL8 filmleri PL özellikleri açısından en uygun seçenekler gibi görünmektedir. Bu oranlar, hem yüksek emisyon yoğunluğu sağlar hem de daha fazla katkı yapıldığında ortaya çıkabilecek olası negatif etkilerden (yoğunluk düşüşü veya kusur artışı gibi) kaçınmaya yardımcı olabilir.

Raman spektrumu, malzemenin yapısal özellikleri, kristal kusurları, katkı atomlarının etkisi ve oksijen boşlukları hakkında bilgi vermektedir. Bu Raman spektrumu, La katkılı CeO<sub>2</sub> ince filmlerinin farklı katkı oranlarında (CL0, CL4, CL8, ve CL10) Raman kaymalarındaki şiddet değişimlerini göstermektedir. Bu spektruma göre CL0 örneğinde (katkısız CeO<sub>2</sub>), 465 cm<sup>-1</sup> civarında güçlü bir Raman tepe noktası gözlemlenmektedir. Bu tepe noktası, CeO<sub>2</sub> yapısının karakteristik F<sub>2g</sub> titreşim modunu temsil eder ve florit yapısının özelliklerini yansıtır. CL4, CL8 ve CL10 filmlerinde bu ana tepe noktası aynı konumda kalmakta olup, ancak tepe yüksekliği biraz azalmaktadır. Bu, La katkısının kristal yapıyı belirgin ölçüde bozmadan hafif değişiklikler yaptığını göstermektedir. CL4, CL8 ve CL10 filmlerinde Raman sinyalinin azalması, La katkısının CeO<sub>2</sub> yapısında bazı bozulmalara veya oksijen boşluklarının artmasına neden olduğunu düşündürmektedir.

La katkısı, oksijen boşluklarını artırarak kristal simetrisini bozabilir, bu da Raman tepe yüksekliğinin düşmesine yol açar. Bu durum, özellikle fotokatalitik veya sensör uygulamaları için faydalı olabilir, çünkü oksijen boşlukları materyalin yüzey reaktivitesini artırır. Katkı oranı arttıkça (özellikle CL8 ve CL10'da) ana tepe yüksekliğinde bir miktar daha fazla azalma görülmektedir. Bu da La katkı oranı arttıkça CeO<sub>2</sub> yapısındaki bozulmanın arttığını veya oksijen boşluklarının daha fazla oluştuğunu göstermektedir. Ancak katkı oranı arttıkça tepe pozisyonunda belirgin bir kayma olmaması, katkı atomlarının kristal yapıyı tamamen değiştirmedini, sadece kusurları artırdığını veya hafif bir bozulmaya yol açtığını gösterir. La katkısı, spektrumda yeni bir tepe noktası oluşturmamış, ancak şiddet değişikliklerine neden olmuştur. Bu, katkının CeO<sub>2</sub> kristal yapısına entegre olduğunu ve temel yapıyı koruduğunu, ancak kusur yapısında değişikliklere yol açtığını düşündürmektedir. Sonuç olarak, CL4 ve CL8 filmleri, CeO<sub>2</sub> yapısını büyük ölçüde korurken bazı kusur durumlarını artırarak Raman sinyalinde küçük azalmalar göstermiştir. CL10 filminde ise daha belirgin bir şiddet azalması olması, fazla katkının yapıda daha fazla kusura neden olduğunu ve Raman etkinliğini düşürdüğünü gösterebilir. Uygulama açısından, katkı miktarının optimize edilmesi gerekebilir; çünkü aşırı katkı, CeO<sub>2</sub> yapısında gereksiz bozulmalara yol açabilir. CL4 ve CL8 filmleri, Raman sinyalinde optimal bir bozulma yaratırken kristal yapıyı korur. Bu katkı oranları, hem yapıyı koruyarak hem de kusur miktarını artırarak potansiyel olarak daha etkili fotokatalitik veya sensör uygulamaları için tercih edilebilir.

Genel olarak, çalışmanın sonuçları La katkısının CeO<sub>2</sub> ince filmlerin kristal yapısı, yüzey morfolojisi, kimyasal bileşimi ve optik özellikleri üzerinde önemli etkileri olduğunu göstermektedir. Sonuçlar, CeO<sub>2</sub> ince filmlerin çeşitli teknolojik uygulamalarda daha etkin bir şekilde kullanılabileceğini ortaya koymaktadır.

CeO<sub>2</sub> ince filmlerin özelliklerini daha da iyileştirmek için farklı katkı maddelerinin (örneğin, Ga, In, Mg) ve bu katkı maddelerinin farklı konsantrasyonlarının etkileri araştırılabilir. Bu tür çalışmalar, CeO<sub>2</sub> filmlerin belirli uygulamalar için optimize edilmesine yardımcı olabilir.

USP yönteminin yanı sıra, diğer üretim yöntemleri (örneğin, sol-jel, kimyasal buhar biriktirme) ile üretilen CeO<sub>2</sub> ince filmlerin karşılaştırmalı analizleri yapılabilir. Bu, en uygun üretim yönteminin belirlenmesine yardımcı olabilir ve CeO<sub>2</sub> ince filmlerin üretim süreçlerini optimize edebilir.

Sonuç olarak, bu çalışma, La katkılı CeO<sub>2</sub> ince filmlerin üretimi ve karakterizasyonu konusunda önemli bilgiler sağlamış ve gelecekteki araştırmalar için değerli bir temel oluşturmuştur. Elde edilen sonuçlar, CeO<sub>2</sub> ince filmlerin performansını iyileştirmek ve pratik uygulamalarda kullanım potansiyelini artırmak için yol gösterici olacaktır.



## KAYNAKLAR DİZİNİ

- A.A. Yadav, A. L. (2016). The synthesis of multifunctional porous honey comb-like  $\text{La}_2\text{O}_3$  thin film for supercapacitor and gas sensor applications. *Journal of Colloid and Interface Science*, 484.
- Aldağ, S. (2014). *Opto-elektronik uygulamalarda kullanılabilir katkısız ve Mg katkılı ZnO filmlerin üretilmesi* [Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Al-Shomar, S. M. (2024). Influence of Post-Annealing Treatment on Some Physical Properties of Cerium Oxide Thin Films Prepared by the Sol–Gel Method. *Crystals*, 14(7), 615.
- Altuncu Kök, S. (2020). *Döndürerek kaplama yöntemi ile hazırlanan ZnO: Al ince filmlerin üretilmesi ve karakterizasyonu*. [Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi
- Andronic, L., Mamedov, D., Cazan, C., Popa, M., Chifiriuc, M. C., Allaniyazov, A., Karazhanov, S. Zh. (2022a). Cerium oxide thin films: synthesis, characterization, photocatalytic activity and influence on microbial growth. *Biofouling*, 38(9), 865–875. <https://doi.org/10.1080/08927014.2022.2144264>
- Andronic, L., Mamedov, D., Cazan, C., Popa, M., Chifiriuc, M. C., Allaniyazov, A., & Karazhanov, S. Zh. (2022b). Structure, microstructure, and optical properties of cerium oxide thin films prepared by electron beam evaporation assisted with ion beams. *Solid State Sciences*, 11(9), 1456–1464.
- Balakrishnan, G., Panda, A. K., Raghavan, C. M., Singh, A., Prabhakar, M. N., Mohandas, E., & Song, J. I. (2019). Microstructure, optical and dielectric properties of cerium oxide thin films prepared by pulsed laser deposition. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30, 16548-16553.
- Balakrishnan, G., Sundari, S. T., Kuppasami, P., Mohan, P. C., Srinivasan, M. P., Mohandas, & Sastikumar, D. (2011). A study of microstructural and optical properties of nanocrystalline ceria thin films prepared by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 519(8), 2520-2526.
- Barhate, VN, Agrawal, K. S., Patil, V. S., Mahajan A. M. (2021). *Biriktirme sonrası tavllanmış lantan katkılı seryum oksit ince filmler: yapısal ve elektriksel özellikler*. Nadir Met. 40 , 1835–1843 (2021). <https://doi.org/10.1007/s12598-020-01380-x>

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Bingöl, O. (2009). *Eu katkılu Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaplamaların karakterizasyonu* [Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi
- Chou C.C., Huang C.F., Yeh. T.H. (2013). *Investigation of ionic conductivities of CeO<sub>2</sub>-based electrolytes with controlled oxygen vacancies*, Ceram. Int DOI: [10.1016/j.ceramint.2012.10.150](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.150)
- Deus, R. C., Cortés, J. A., Ramirez, M. A., Ponce, M. A., Andres, J., Rocha, L. S. R., ... & Simões, A. Z. (2015). *Photoluminescence properties of cerium oxide nanoparticles as a function of lanthanum content*. Materials Research Bulletin, 70, 416-423.
- Dhannia, T. (2018). *Structural, optical and magnetic properties of ceria thin films prepared by spray pyrolysis*. International Journal of Applied Engineering Research, 13(3).
- Dr. D. Govindarajan, Nithya C. (2014). *Structural and optical properties of cerium oxide thin films prepared by spray pyrolysis technique*. International Journal of Scientific & Engineering Research, 5(12).
- Ebeoğlugil, M. F. (2017). *Investigations on LaFeO<sub>3</sub> Thin Film Using Sol–Gel Technique for Magnet Technology*. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 17(1), 346-351.
- Ekmekçi, S., & Yurtcan, M. T. (2020). *Darbeli Lazer Biriktirme (PLD) ile Ti-6Al-4V Üzerine Hidroksiapatitin (HAp) İnce Filmlerinin Hazırlanması*. Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 9(1), 598-605.
- El-Habib, A., Addou, M., Aouni, A., Diani, M., Nouneh, K., Zimou, J., & El Jouad, Z. (2022). *Effect of indium doping on the structural, optical and electrochemical behaviors of CeO<sub>2</sub> nanocrystalline thin films*. Optical Materials, 127, 112312.
- Emeller, N. (2023). *Grafen Oksit ve CVD Temelli Yüzey Zenginleştirilmiş Raman Spektroskopisi Uygulamalarında Kullanılacak Alttaşların Aktivitelerinin Kıyaslanması* [Yüksek Lisans Tezi, Necmettin Erbakan Üniversitesi].
- Fox, M., 2001, *Optical Properties of Solids, Published in the United States by Oxford University Press Inc., Newyork, s.1-7, s.49-51.*
- Gültekin, D., Duru, E., & Akbulut, H. (2021). *Improved wear behaviors of lead-free electroless NiB and Ni-B/CeO<sub>2</sub> composite coatings*. Surface and Coatings Technology, 422, 127525.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Gürbüz, G.(2012). *Kimyasal Püskürtme Tekniği İle Elde Edilen Kadmiyum Gümüş Sülfür Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi* [Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi
- Hamdi T.(2020). *Sarkaç*. Erişim : <https://sarkac.org/2020/12/atomik-kuvvet-mikroskobu-nedir-ne-ise-yarar/> Erişim Tarihi: 22.10.2024
- Hasançebi, Ö. (2019). *Sol-gel yöntemiyle hazırlanan bakır oksit ince filmlerin elektriksel yapısal ve optiksel özelliklerinin incelenmesi* [Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi].
- Köse, H. (2009). *Bileşik yarıiletken ince filmlerin elektrokimyasal sentezi ve karakterizasyonu* [Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi].YÖK Ulusal Tez Merkezi <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Kurtaran, S., Kellegöz, M., & Köse, S. (2021). *Characterization of Gd doped CeO<sub>2</sub> thin films grown by ultrasonic spray pyrolysis*. Optical Materials, 117, 111144.
- Kurtuluş, G. (2023). *Kaplama basıncının amorf InGaZnO ince filmler ve schottky diyotlar üzerindeki etkisinin incelenmesi* [Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi]. YÖK Ulusal Tez Merkezi <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Lavrynenko, O. M., Zahornyi, M. M., Vember, V. V., Pavlenko, O. Y., Lobunets, T. F., Kolomys, O. F., ... & Garmasheva, I. L. (2022). *Nanocomposites based on cerium, lanthanum, and titanium oxides doped with silver for biomedical application*. Condensed Matter, 7(3), 45.
- Michalska, M., Lemański, K., & Sikora, A. (2021). *Spectroscopic and structural properties of CeO<sub>2</sub> nanocrystals doped with La<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> and modified on their surface with Ag nanoparticles*. Heliyon, 7(5), e06958. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06958>
- Nishikawa, Y., Fukushima, N., Yasuda, N., Nakayama, K., & Ikegawa, S. (2002). *Electrical properties of single crystalline CeO<sub>2</sub> high-k gate dielectrics directly grown on Si (111)*. Japanese journal of applied physics, 41(4S), 2480.
- Öföfoğlu, G. (2014). *Opto-Elektronik uygulamalarda kullanılabilecek katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin üretilmesi* [Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Özdamar, H.(2014). *PFCVAD Sistemi ile üretilen n ve p tipi ZnO ince filmlerin fotoluminesans özelliklerinin karşılaştırılması* [Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi].

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Özlu Torun, H. (2019). Eş Zamanlı Yb ve Dy Katkılanmış CeO<sub>2</sub> Elektrolitinin Hidrotermal Yöntem ile Sentezi ve Kristal Yapı Analizi. *Erzincan University Journal of Science and Technology*, 12(2), 841-849. <https://doi.org/10.18185/erzifbed.492636>
- Öztop, E. (2006) *Fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile kaplanan polimer malzemelerin özellikleri* [Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Peker, M., Peker, D., & Kilickaya, M. S., (2010). *Structural and optical properties of Cd<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>S semiconductor films produced by the ultrasonic spray pyrolysis method*. *Physica B-Condensed Matter*, vol.405, no.23, 4831-4837. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.09.014>.
- Perednis, D. and Gauckler, L.J. (2005) Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis. *Journal of Electroceramics*, 14, 103-111. <http://dx.doi.org/10.1007/s10832-005-0870-x>.
- Rana, M. S., Pota, H. R., & Petersen, I. R. (2016). Improvement in the imaging performance of atomic force microscopy: A survey. *IEEE Transactions on Automation Science and Engineering*, 14(2), 1265-1285.
- Shang, G.; Peacock, P. W.; Robertson, J. (2004). *Stability and band offsets of nitrogenated high-dielectric-constant gate oxides*. *Applied Physics Letters*. 84 (1): 106–108.
- Shannon, R. T., & Prewitt, C. T. (1969). Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 25(5), 925-946.
- Söyleyici Çergel, M. (2018) *Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile üretilen TiO<sub>2</sub> filmlerinin yapısal, optik, yüzey ve fotokatalitik özellikleri üzerine farklı ortamlarda tavlama işleminin etkisi* [Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Tabriz, A., Shahzad, N., Nadeem, S., Mehmood, S., Iqbal, N., Ali, G., & Shahzad, M. I. (2024). Lanthanum-Doped Zinc Oxide Thin Films: A Study on Optoelectronic Properties. *Materials Proceedings*, 17(1), 9.
- Tauc, J., Grigorovici, R., & Vancu, A. (1966). Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *physica status solidi (b)*, 15(2), 627-637.
- Tiryakiol, M., & Kayahan, E. (2019). Altın Nanoparçacıkların Gözenekli Silisyumun Optik Özellikleri Üzerine Etkileri. *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 2(2), 94-97.
- Ünlü, O. (2023). *Düşük Orta ve Yüksek Karbonlu Çelik Yüzeylerin Nano ve Makro Boyutta Kalay Elementi İle Kaplanması ve Sonuçların Karşılaştırılması* [Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>

## KAYNAKLAR DİZİNİ

Usanmaz, D. (2005) *STM/AFM ile yüzey karakterizasyonu* [ Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi.  
<https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>

