



**Eu KATKILI Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU**

**Ozan BİNGÖL**

**Yüksek Lisans Tezi  
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı  
Malzeme Bilim Dalı  
Doç. Dr. Kadri Vefa EZİRMİK  
2019  
Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Eu KATKILI Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> VE Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> KAPLAMALARIN  
KARAKTERİZASYONU**

**Ozan BİNGÖL**

**METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
Malzeme Bilim Dalı**

**ERZURUM  
2019**

**Her Hakkı Saklıdır**



T.C.  
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**Eu KATKILI Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> VE Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU**

Doç. Dr. Kadri Vefa EZİRMİK danışmanlığında, Ozan BİNGÖL tarafından hazırlanan bu çalışma 08/01/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı – Malzeme Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak ~~oybirliği/oy çokluğu~~ (.../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Kadri Vefa EZİRMİK

İmza

Üye : Prof. Dr. Burak DİKİCİ

İmza

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Hikmet ÇİÇEK

İmza

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulunun 17.../ 01.../ 2019... tarih ve 03.../ 38... nolu kararı ile onaylanmıştır.

**Prof. Dr. Mehmet KARAKAN**  
Enstitü Müdürü

Bu çalışma TÜBİTAK 1003 projeleri kapsamında desteklenmiştir.  
Proje No: 113E985

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### Eu KATKILI Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> VE Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU

Ozan BİNGÖL

Atatürk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı  
Malzeme Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Kadri Vefa EZİRMİK

Sintilatör malzemeler, iyonize radyasyon tarafından uyarıldıklarında görünür ışık verebilen malzemelerdir. Radyasyon, sintilatöre çarptığı zaman, malzeme radyasyon enerjisinin bir kısmını absorbe eder ve görünür ışık şeklinde bir ışıma yapar. Evropiyum katkılı lutesyum oksit ve gadolinyum oksit malzemeler kütleli olarak sintilasyon sayaçlarında kullanılmaktadır. Bu çalışmada Eu ile katkılandırılmış Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince film kaplamaların Eu katkısına bağlı olarak bağ yapıları ve kristal yapıları karakterize edilmiştir. İnce film kaplamalar radyo frekans – fiziksel buhar biriktirme tekniği ile üretilmiştir. Hedef olarak %99.99 saflıkta Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> malzemeler kullanılmış, kaplama içeriğindeki Eu miktarının değiştirilmesi amacıyla Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hedefe farklı güçler (10W, 25W, 30W ve 50W) uygulanarak istenilen sitokiyometride filmler üretilmiştir. Üretilen kaplamaların karakterizasyon işlemleri için X-ışını fotoelektron spektroskopisi, Raman spektroskopisi, X-ışını difraksiyon tekniği, taramalı elektron mikroskobu ve enerji dispersif X-ışını spektroskopisi kullanılmıştır. Literatürde konuyla ilgili çalışmalar incelendiğinde, tüm çalışmalarda elde edilen filmlerin amorf yada kısmen amorf yapıda olduğu ve kaplama sonrası ısıl işlem yapılarak kristalin yapılara ulaşıldığı görülmüştür. Bu çalışmada elde edilen tüm ince filmler kristal yapıya sahip olup, kaplama sonrası herhangi bir ısıl işleme gereksinim duyulmamıştır. Evropiyum katkılı lutesyum oksit ve gadolinyum oksit kaplamalar, lüminesans özellik göstermişlerdir. Yapılan XPS analizleri sonucunda bağ enerjilerinde görülen kaymalar incelendiğinde evropiyum katkılı lutesyum ve gadolinyum oksit kaplamalarda Eu-O-Lu ve Eu-O-Gd bağ yapılarının oluştuğu tespit edilmiştir.

2019, 67 sayfa

**Anahtar Kelimeler:** Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>, Sintilatör, Raman spektroskopisi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi

## ABSTRACT

Master Thesis

### CHARACTERIZATION OF Eu DOPED Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> AND Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> COATINGS

Ozan BİNGÖL

Atatürk University  
Graduated School of Natural and Applied Science  
Department of Metallurgy and Materials Engineering,  
Department of Material

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Kadri Vefa EZİRMİK

The scintillators are the materials that can provide visible light when stimulated by ionizing radiation. When the ionizing radiation excited the scintillator, the material absorbs part of the radiation energy and makes a visible glow. Europium-doped lutetium oxide and gadolinium oxide materials are used in scintillation counters. In this study, bond structures and crystal structures of different amount of Eu doped Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film coatings have been characterized. Thin film coatings were produced by radio frequency - physical vapor deposition technique. Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials with 99.99% purity were used as target materials and the films were produced in the desired stoichiometry by applying powers of Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> target (i.e. 10W, 25W, 30W and 50W) in order to change the amount of Eu in the coatings. X-ray photoelectron spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray diffraction technique, scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy were used for characterization of the coatings. When the studies on this subject are analyzed, it was observed that almost all coatings were amorphous or partially amorphous, and the crystalline structures were obtained by heat treatment after plating process. In this study, all thin films obtained by using the rf-PVD system have a crystal structure and no thermal treatment was required after plating for crystallization. Europium-doped lutetium oxide and gadolinium oxide coatings showed luminescence properties. As a result of the XPS analyzes, it was determined that Eu-O-Lu and Eu-O-Gd bond structures were formed in the Eu doped lutetium oxide and gadolinium oxide coatings.

**2019, 67 pages**

**Keywords:** Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>, Scintillator, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin bütün aşamalarında kıymetli vaktini, bilgi ve tecrübelerini benden hiçbir zaman esirgemeyen tez danışmanım ve kıymetli hocam Sayın Doç. Dr. Kadri Vefa EZİRMİK'e gösterdiği ilgi, sabır ve anlayıştan dolayı en içten saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın oluşmasında gösterdikleri yardımlardan ötürü Sayın Arş. Gör. Taha Çağrı ŞENOCAK, Sayın Öğr. Gör. Ahmet Emre KASAPOĞLU, Sayın Öğr. Gör. Hasan Feyzi BUDAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Tüm çalışma aşamalarımda yanımda olup yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Fadime AKPINAR, Furkan KALAN, Enes Akif EZİRMİK'e teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Hayatımın her anında yanımda olan, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve bu günlere gelmemi sağlayan canım annem, canım babam ve tüm aileme minnetlerimi sunar, sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışma 113E985 numaralı "Yüksek Çözünürlüklü Fosfor Ekran Temelli X-Işınları Radyografi Detektörünün Geliştirilmesi" başlıklı proje kapsamında TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir. TÜBİTAK'a vermiş olduğu desteklerden ötürü teşekkürlerimi sunarım.

**Ozan BİNGÖL**

**Ocak, 2019**

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISLATMALAR DİZİNİ .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	ix
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KURAMSAL TEMELLER.....</b>	<b>7</b>
2.1. RF Sıçratma .....	7
2.2. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS).....	8
2.2.1. Prensiip .....	8
2.2.2. Enstrümentasyon .....	13
2.2.2.a Vakum gereksinimleri .....	13
2.2.3. X-ışını kaynakları.....	14
2.2.4. Synchrotron radyasyon.....	14
2.2.5. Elektron-enerji analizörleri.....	15
2.2.6. Spektral bilgi ve kimyasal kaymalar .....	17
2.2.7. Niceleme.....	20
2.2.8. Uygulamaları .....	23
2.3. Raman Spektroskopisi .....	23
2.3.1. Prensiip .....	23
2.3.2. Yüzeyde güçlendirilmiş raman saçılımı (SERS).....	25
2.3.3. Enstrümentasyon .....	27
2.3.4. Spektral bilgi .....	30
2.3.5. Niceleme.....	31
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>33</b>
3.1. Hedef Malzemeler ve Taban Malzemeler .....	33
3.2. Fiziksel Buhar Biriktirme İşlemi.....	33
3.3. SEM-EDS Analizleri.....	35

3.4. XPS Analizleri.....	36
3.5. Raman Analizleri.....	37
3.6. XRD Analizleri.....	37
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....</b>	<b>39</b>
4.1. EDS Analizleri .....	39
4.2. SEM Görüntüleri .....	39
4.3. XRD Analizleri.....	41
4.4. Raman Analizleri.....	42
4.5. XPS Analizleri.....	44
<b>5. SONUÇ .....</b>	<b>61</b>
KAYNAKLAR .....	63
ÖZGEÇMİŞ .....	68



## SİMGELER ve KISLATMALAR DİZİNİ

<b>AES</b>	: Auger elektron spektroskopisi
<b>EDS</b>	: Enerji dispersif x ışını spektroskopisi
<b>Eu</b>	: Evropiyum
<b>FWHM</b>	: Maksimumun yarısındaki tam pik genişliği
<b>Gd</b>	: Gadolinyum
<b>IMFP</b>	: İnelastik ortalama serbest yol
<b>JCPDS</b>	: Toz kırınım standartları ortak komitesi
<b>Lu</b>	: Lutesyum
<b>O</b>	: Oksijen
<b>RF-PVD</b>	: Radyo Frekans Fiziksel Buhar Biriktirme
<b>SEM</b>	: Taramalı elektron mikroskobu
<b>XPS</b>	: X ışını fotoelektron spektroskopisi
<b>XRD</b>	: X ışınımı difraktometresi

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Katılarda elektron emisyon prosesinin şematik diyagramı.....	10
Şekil 2.2. Elektronun kinetik enerjisinin bir fonksiyonu olarak yapılan inelastik ortalama serbest yol ölçümlerinin Seah ve Dench tarafından yapılmış bir derlemesi .....	13
Şekil 2.3. Konsantrik yarıküresel analizörün şeması .....	15
Şekil 2.4. XPS spektrometresinin tipik konfigürasyonu .....	17
Şekil 2.5. Yaklaşık olarak saf olan bakırın geniş tarama spektrumu, $Al_{K\alpha}$ radyasyonu ile kaydedildi.....	18
Şekil 2.6. Çok ince Sn oksit ve metal Sn tarafından gösterilen Sn 3d piklerindeki kimyasal kaymaya bir örnek.....	20
Şekil 2.7. SERS-aktif taban malzeme ve ölçüm düzeneğinin şematik diyagramı .....	26
Şekil 2.8. Hassas Raman ekipmanı örneği .....	29
Şekil 3.1. Fiziksel buhar biriktirme (PVD) cihazı .....	34
Şekil 3.2. Taramalı elektron mikroskobu .....	35
Şekil 3.3. X-ışını fotoelektron spektrometresi .....	36
Şekil 3.4. Raman spektrometresi .....	37
Şekil 3.5. X-ışını difraktometre cihazı.....	38
Şekil 4.1. SEM görüntüleri .....	40
Şekil 4.2. $Eu^{3+}$ katkılanmış $Lu_2O_3$ ince film kaplamalara ait XRD pikleri.....	41
Şekil 4.3. $Eu^{3+}$ katkılanmış $Gd_2O_3$ ince film kaplamalara ait XRD pikleri .....	42
Şekil 4.4. $Eu^{3+}$ katkılanmış $Lu_2O_3$ ince film kaplamalara ait Raman pikleri.....	43
Şekil 4.5. $Eu^{3+}$ katkılanmış $Gd_2O_3$ ince film kaplamalara ait Raman pikleri .....	44
Şekil 4.6. $Eu^{3+}$ katkılanmış $Lu_2O_3$ kaplamalara ait genel tarama spektrumları .....	44
Şekil 4.7. $Eu^{3+}$ katkılanmış $Lu_2O_3$ kaplamanın valans bandı bölgesine ait spektrum .....	45
Şekil 4.8. $Eu^{3+}$ katkılanmış $Lu_2O_3$ kaplamaların valans bandı bölgesine ait spektrumlar .....	45
Şekil 4.9. $Eu^{3+}$ katkılanmış $Lu_2O_3$ kaplamanın Lu 4d bölgesine ait spektrum .....	46
Şekil 4.10. $Eu^{3+}$ katkılanmış $Lu_2O_3$ kaplamaların Lu 4d bölgesine ait spektrumlar.....	47

<b>Şekil 4.11.</b> Eu <sup>3+</sup> katkılanmış Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kaplamanın Eu 3d bölgesine ait spektrum .....	48
<b>Şekil 4.12.</b> Eu <sup>3+</sup> katkılanmış Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kaplamaların Eu 3d bölgesine ait spektrumlar.....	49
<b>Şekil 4.13.</b> Eu <sup>3+</sup> katkılanmış Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kaplamaların O 1s bölgesine ait spektrumlar.....	51
<b>Şekil 4.14.</b> Eu <sup>3+</sup> katkılanmış Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kaplamanın O 1s bölgesine ait spektrum .....	52
<b>Şekil 4.15.</b> Eu <sup>3+</sup> katkılanmış Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kaplamalara ait genel tarama spektrumları.....	52
<b>Şekil 4.16.</b> Eu <sup>3+</sup> katkılanmış Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kaplamaların valans bandı bölgesine ait spektrumlar.....	53
<b>Şekil 4.17.</b> Eu <sup>3+</sup> katkılanmış Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kaplamanın valans bandı bölgesine ait spektrum.....	54
<b>Şekil 4.18.</b> Eu <sup>3+</sup> katkılanmış Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kaplamaların Gd 4d ve Eu 4d bölgesine ait spektrumlar.....	55
<b>Şekil 4.19.</b> Eu <sup>3+</sup> katkılanmış Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kaplamaların Gd 4d ve Eu 4d bölgesine ait spektrumlar.....	56
<b>Şekil 4.20.</b> Eu <sup>3+</sup> katkılanmış Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kaplamaların Eu 3d bölgesine ait spektrumlar .....	57
<b>Şekil 4.21.</b> Eu <sup>3+</sup> katkılanmış Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kaplamaların Eu 3d bölgesine ait spektrumlar .....	58
<b>Şekil 4.22.</b> Eu <sup>3+</sup> katkılanmış Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kaplamanın O 1s bölgesine ait spektrum.....	59
<b>Şekil 4.23.</b> Eu <sup>3+</sup> katkılanmış Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kaplamaların O 1s bölgesine ait spektrumlar .....	60

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Spektroskopik notasyon ve X-ışını notasyonu .....	11
Çizelge 4.1. RF-PVD’de verilen güce bağlı olarak kaplamaların ağırlıksal Eu yüzdeleri .....	39



## 1. GİRİŞ

Sintilatörler, parçacıkların ve diğer radyasyon formlarının algılamasına imkan veren saydam malzemelerdir. Radyasyon bir sintilatöre çarptığında, malzeme radyasyon enerjisinin bir kısmını emer ve bir ışık parlaması oluşturarak görünür ışığa dönüştürür. En küçük sintilasyon miktarı bile, son teknoloji ürünü fotodedektörlerde bir sinyali tetikleyebilir. Sintilasyon dedektörleri, tıbbi görüntüleme, bagaj tarama, petrol arama, nükleer güç istasyonlarının izlenmesi ve parçacık fiziği gibi çeşitli alanlarda kullanılır (Pla-Dalmau 2018).

Sintilatör malzemelerin görüntüleme amacıyla kullanımı ile ilgili ilk çalışmalar 1948 yılında Hofstadter tarafından geliştirilen talyum katkılanmış sodyum iyodür (NaI:TI) sintilatörlerle başlamıştır. Ardından 1958'de Anger kamera konseptinin bulunmasıyla, sintilatör malzemelere olan ilgi önemli bir şekilde artmıştır. Burada büyük bir NaI:TI plaka, birkaç fotoçoğaltıcı tüp (PMT) tarafından okunmakta olup, görüntülerin nispeten hassas bir şekilde belirlenmesini sağlamaktadır. Bu buluş, nükleer tıp görüntüleme alanında benzersiz bakış açıları sunarak, daha sonraki çalışmalara öncülük etmiştir. Bizmut germanat'ın (BGO) sintilasyon özellikleri 1973 yılında Weber and Monchamp tarafından keşfedilmiştir. BGO  $\gamma$ -ışını medikal görüntüleme pazarının çok büyük bir bölümünde kullanılmaktadır (Lecoq *et al.* 2006).

1990'larda katkılanmış nadir toprak elementlerinin oksitleri, sintilatör malzemesi olarak kullanılmaya başlanmıştır. Skandiyum (Sc, atom numarası 21), itriyum (Y, atom numarası 39) ve lantanit serisi elementler [lantanit'den (La, atom numarası 57) lutesyum'a (Lu, atom numarası 71)] nadir toprak elementleri (Rare-Earth (RE)) olarak adlandırılırlar ve bu elementlerin oksitlerine nadir toprak oksitleri denir. Bu oksitler camları renklendirmek için katkı maddesi, camlarda morötesi (UV) emici malzeme, kimyasal reaksiyonlarda katalizör, fosforesans maddelerde aktivatör ve / veya hassaslaştırıcı, optik fiberlerde katkı maddesi, üç renkli floresan lambalarda ışık yayıcı ve nükleer reaktörlerde nötron emici olarak pek çok farklı uygulamada geniş kullanım alanlarına sahiptir (Mahajan 2010).

$\text{Eu}^{3+}$  katkılı  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  malzemeler radyografi, lazerler ve optik lensler gibi uygulamalarda benzersiz potansiyele sahip, iyi bilinen sintilasyon malzemeleridir (Roy *et al.* 2013; Cao *et al.* 2017).

Son zamanlarda, yüksek çözünürlükte çalışan bilgisayarlı tomografi (CT) cihazlarının dedektör ekranlarının geliştirilmesi için  $\text{Eu}^{3+}$  katkılı  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır. Yüksek atom numarası ve çok yüksek yoğunluğa ( $9.841\text{g/cm}^3$ ) sahip olması  $\gamma$ -ışıması gibi ışınları durdurabilme imkanı sağlamaktadır. Lutesyum oksit çok yüksek ergime noktasına ( $T_m=2500^\circ\text{C}$ ) sahip olduğundan, tek kristal olarak üretilmesi mümkün değildir. Bu nedenle, sinterleme, sıcak presleme ve sıcak izostatik presleme gibi yöntemler ile tozlardan polikristalin  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  malzemeler elde edilmektedir. Sinterlenmiş malzeme ilk olarak 1 mm kalınlıkta diskler şeklinde kesilmeli, daha sonra zımparalanmalı ve son kalınlığı 0.5 mm olana kadar parlatılmalıdır. Bu şekilde üretilen sintilatörler, tek kristaller kadar verimli ve performans/şeffaflık açısından tek kristallere eşdeğer olsa da sürekli zımparalama ve parlatmadan dolayı yoğun emek gerektirirler ve pahalıdırlar. Gerekli kalınlıkta, yüksek geçirgenliğe sahip ve ek mekanik işleme ihtiyaç duyulmadan ince filmler imal edebilmek için araştırmalar yapılmaktadır. Kimyasal buhar biriktirme (CVD), e-beam biriktirme, pulsed lazer biriktirme ve sol-jel gibi yöntemlerle lutesyum oksit filmler büyütülebilmektedir. Bu araştırmada incelenen evropiyum katkılı lutesyum oksit ince filmler Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) yöntemi ile üretilmiştir. PVD iyi kalınlık kontrolü sağladığından kaplamaların büyüme özelliklerini incelemek için ideal bir yöntemdir. Aynı mikro yapıya sahip geniş alanlı sintilatörler, PVD tekniği kullanılarak elde edilebilir (Roy *et al.* 2013).

Lu, Gd, Eu gibi nadir toprak elementlerinin oksitleri genellikle monoksit (REO), dioksit ( $\text{REO}_2$ ) ve sesqui oksit ( $\text{RE}_2\text{O}_3$ ) olmak üzere üç farklı yapıda bulunurlar. Nadir toprak elementlerinin çoğunda, üç değerlikli stabil iyonların ( $\text{RE}^{3+}$ ) oluşturduğu sesqui oksit yapı, termal ve kimyasal olarak en stabil yapıdır.  $\text{Lu}^{3+}$  iyonlarının 4f orbitalleri tamamen dolu,  $\text{RE}^{3+}$  iyonlarının ( $\text{Ce}^{3+}$ 'dan  $\text{Yb}^{3+}$ 'ya) 4f orbitalleri kısmen dolu iken,  $\text{RE}^{3+}$  iyonlarının ( $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ) 4f orbitalleri boştur. Lantanit  $\text{RE}^{3+}$  iyonlarının ( $\text{La}^{3+}$ 'den  $\text{Lu}^{3+}$ 'a) temel durum elektronik konfigürasyonları  $[\text{Xe}]4f^n$  ( $n=0-14$ ) şeklinde

simgelenmiştir.  $RE^{3+}$  iyonları, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde yada görünür bölge yakınında, kendi temel durum elektronik konfigürasyonlarından kaynaklanan emisyon geçiş enerjilerine sahiptir (Blasse 1979). Bundan dolayı, bu iyonların emisyon pikleri, görünür spektral bölgede veya bu bölge yakınındadır.  $RE^{3+}$  iyonlarını içeren nadir toprak sesqui oksitleri ( $RE_2O_3$ ) bu iyonlara ait karakteristik, keskin emisyon pikleri gösterir.  $RE^{3+}$  iyonları, geniş bir renk yelpazesinde emisyon yaptığı ve oksitleri çok kararlılığı olduğu için, bu nadir toprak oksitleri optik özellikleri açısından bakıldığında iyi lüminesans malzemeleridir. Nadir toprak sesqui oksitleri, elektronik konfigürasyonlarından da kaynaklanan mükemmel dielektrik özellikleri ile de bilinirler (Kwo *et al.* 2000).

Kırmızı-yeşil-mavi [red-green-blue (RGB)] piksel tabanlı video görüntüleme aygıtlarında ve üç renkli floresan lambalarda gerekli olan üç temel renkten ikisini sağladıkları için evropiyum oksit ( $Eu_2O_3$ ) ve terbiyum oksit ( $Tb_2O_3$ ) en çok incelenen nadir toprak oksitleridir. Bu malzemeler yüksek enerjili fotonlar (UV), hızlı elektronlar,  $\gamma$ -ışınları veya X-ışınları ile uyarıldığında lüminesans ışımaya yaparlar. Genel olarak saf oksitler ( $Eu_2O_3$  ve  $Tb_2O_3$ ) yerine, kafeslerine  $Eu^{3+}/Tb^{3+}$  katkılanan lüminesans özelliği olmayan oksitler ana malzeme olarak kullanılır.  $Eu_2O_3$  ve  $Tb_2O_3$  ile aynı kristal yapıya sahip olması ve benzer kafes parametrelerine sahip olmaları nedeniyle gadolinyum oksit veya itriyum oksit ( $Gd_2O_3/Y_2O_3$ ) ana malzeme olarak tercih edilir. Bu oksitler görünür bölgede lüminesans özellik göstermezler. Bununla birlikte, katkılama tekniği, ana malzeme kafesi yüksek enerjili fotonlar (UV), hızlı elektronlar,  $\gamma$ -ışınları veya X-ışınları ile uyarıldığında  $Gd_2O_3/Y_2O_3$  ana malzeme kafesinden  $Eu^{3+}/Tb^{3+}$  iyonlarına etkili bir şekilde enerji transfer edilebilmesini kolaylaştırır. Genelde, saf  $Eu_2O_3$  ve  $Tb_2O_3$ 'in lüminesans etkinliği  $Eu^{3+}/Tb^{3+}$  katkılı  $Gd_2O_3/Y_2O_3$ 'inkinden daha düşüktür. Mikrokristal formdaki bu oksitler (1-10 mikron aralığında) üç renkli floresan lambalar ve X-ışını yoğunlaştırma ekranları, katot ışın tüpü [cathode-ray tube (CRT)] ve projeksiyon televizyon ekranları gibi çeşitli ticari uygulamalarda kullanılmıştır (Shionoya *et al.* 2007; Mahajan 2010).

Nanokristal  $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  katkılı  $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  malzemeler mikrokristal parçacıklarının çeşitli optik cihazlarda yaygın olarak kullanılmasından dolayı, araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Nanokristaller, yüksek çözünürlüklü, enerji tasarruflu video görüntüleme cihazlarında, bağışıklık tahlillerinde parlak lüminesans veren problemlerde ve etkin katı hal aydınlatma uygulamaları gibi yerlerde kullanılmaktadır (Feng *et al.* 2003; Nichkova *et al.* 2005). Nanokristal sentezleme yöntemleri, lüminesans söndürme bölgeleri olarak hareket eden bir dizi yüzey kusurunu azaltarak nanokristalin yüzeyini pasifize etmeli ve böylece lüminesans verimini arttırmalıdır (Wakefield *et al.* 1999). Ayrıca, nanokristallerin yüzeyinin pasivize edilmesi, biyolojik uygulamalarda kullanılması için ihtiyaç duyulan kolloidal stabilitelerinin gelişmesini sağlar. Örneğin, nanokristaller çeşitli çözücüler içinde kolloidal stabiliteyi sağlayarak nanokristal aglomerasyonunu önler ve böylece biyolojik uygulamalarda nanokristallerin manipüle edilmesini ve dağıtılmasını kolaylaştırır (Mahajan 2010).

Nadir-toprak sesqui oksitler birçok teknolojik uygulama için umut verici malzemelerdir. Elektrolüminesans ve katodolüminesans kaynakları, kimyasal organik reaksiyonlar için katalizörler, yüksek güçlü lazerlerin optik parçaları, katı oksit yakıt hücrelerinde oksijen iyonu ileten elektrolit ve kuvvetli hidrofobik yüzeyli malzemeler olarak kullanılmaya uygundur. Nadir toprak elementleri, türlerine bağlı olarak beş farklı kristal yapıda bulunabilir. Bunlardan ikisi, X-fazı ve H-fazı olarak adlandırılır. Bu fazlar sadece 2000 K üzerinde ki sıcaklıklarda stabil durumdadır. Diğer üç faz, hegzagonal A-fazı, monoklinik B-fazı ve kübik C-fazı olarak bilinir. Oda sıcaklığında, C tipi faz, neredeyse tüm sesqui oksitler (iyonik yarı çapı neodimyum'dan küçük olan nadir toprak elementleri) için termodinamik olarak stabildir.

Genelde diğer deneysel tekniklerle kombine edilen Raman spektroskopisi, sıcaklığı ve basıncı değiştiren yapısal faz geçişlerinin saptanması veya katı çözeltilerdeki kimyasal içeriğin değerlendirilmesi için, bu bileşiklerin sentez aşamalarında faz içeriğinin izlenmesinde ve tek kristallerin ve epitaksiyal olarak büyütülmüş ince filmlerin oryantasyonunun izlenmesinde faydalı bir araç olabilir.



İncelenecek malzeme floresansla veya lazerle uyarıldığında ortaya çıkan lüminesans, Raman spektroskopisinde her zaman problem olarak görülmüştür, çünkü bunlar daha zayıf Raman sinyallerini kolayca gizler ve spektrumların kalitesini düşürür. Bilim adamları floresansın kötü etkisini ortadan kaldırmak için çeşitli stratejiler geliştirmişlerdir, örneğin floresans üretmeyen farklı bir lazer seçer veya floresans sinyallerini filtrelemek için bir zaman geçit tekniği kullanırlar. Ancak, birçok durumda floresans parazit olmaksızın saf Raman spektrumlarını elde etmek hala zordur (Bowie *et al.* 2000; Tanner *et al.* 2002). Lantanit malzemeler için durum daha da kötüleşir, çünkü lantanit iyonlarının çoğu lüminesans yapar ve Raman spektrumlarında bol miktarda lüminesans bantları görülür, bu durum bu spektrumların yorumlanmasını bazen oldukça zor hale getirir (Biljan *et al.* 2004; Fornasiero *et al.* 2004; Biljan *et al.* 2006).

Ancak, bu duruma farklı bir açıdan bakarsak, Raman spektroskopisinde üretilen floresans sinyaller bazen yararlı olabilir. Çünkü bunlar malzeme hakkında yararlı ek bilgiler sağlayabilirler. Örneğin susuz LaBr<sub>3</sub>'ün Raman spektrumları araştırıldığında spektrumdaki lüminesans bantlarının Nd<sup>3+</sup> safsızlığının ortaya çıkarılmasına yardımcı olabileceği görülmüştür (Yu *et al.* 2012). Yapılan çalışmalar Raman spektroskopisinin lantanit lüminesansına karşı ultra hassas olduğunu ve bu nedenle iz lantanid safsızlıklarını saptamak için kullanılabilceğini göstermektedir (Jinqiu *et al.* 2014).

Lu / Gd / Eu oksitlerle ilgili en bilgilendirici kaynakların bir kısmı şunlardır; Lu-Referanslar (Garcia-Murillo *et al.* 2001; Laversenne *et al.* 2001; Grover *et al.* 2008; Ubaldini and Carnasciali 2008; Lin *et al.* 2010; Jinqiu *et al.* 2014), Gd-Referanslar (Urban and Cornilsen 1987; Laversenne *et al.* 2001; Dilawar *et al.* 2008; Ubaldini and Carnasciali 2008; Mele *et al.* 2009; Jinqiu *et al.* 2014), Eu-Referanslar (White and Keramidis 1972; Tucker *et al.* 1984; Dilawar *et al.* 2008; Ubaldini and Carnasciali 2008; Jinqiu *et al.* 2014).

Bu çalışmada; Radyo Frekans – Fiziksel Buhar Biriktirme tekniği ile üretilen farklı Eu katkısına sahip Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince film kaplamaların, katkı miktarına bağlı olarak bağ yapıları ve kristal yapıları karakterize edilmiştir. Kaplamaların karakterizasyon işlemleri

için X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), Raman spektroskopisi, X-ışını difraksiyon tekniği (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dispersif X-ışını spektroskopisi (EDS) kullanılmıştır.



## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. RF Sıçratma

PVD sistemlerinde sıçratma plazması üretmek için alternatif akım güç kaynağının kullanılması, DC sıçratma yöntemlerine göre çeşitli avantajlar sağlar ve 50 Hz gibi düşük AC frekansları kullanarak sıçratma yapabilmeyi mümkün kılar. Birçok yönden düşük frekanslı AC deşarjları, DC deşarjlarına RF deşarjlarından daha benzerdir. Bununla birlikte, frekans yaklaşık 50 kHz'den daha büyük olduğunda, negatif ışıltılı bölgedeki elektronlar doğrudan doğruya gaz atomlarını iyonize edebilmek için yeterli enerjiye sahip olacak ve böylece deşarjı sürdürmek için gerekli olan elektron sayısı önemli ölçüde azalacaktır.

Ek olarak, 50 kHz'in üzerinde frekanslarda, elektrotlar arasında bir empedans oluşsa da her iki elektrodun da iletken olmasına gerek yoktur. Yalıtkan elektrodu etkili bir şekilde sıçratmak için eşlenen elektrodun boyutu çok daha küçük olmalıdır. Bu genellikle RF jeneratörü doğrudan toprağa bağlanarak ve kaplama bölmesi duvarlarını, taban malzeme tutucuları vs. topraklanarak yapılır. RF üretici ve yük arasında, bir rezonans devresi oluşturmak için gereken uygun indüktansı tanıtmak için empedans-eşleştirme ağı (matching-network) da gereklidir. RF sistemlerinde yeterli topraklama sağlanması, kablo uzunluklarının en aza indirilmesi ve gereksiz kenar çıkıntılarının elimine edilmesi, böylece fazla indüktif ve kapasitif kayıpların azaltılması önemlidir.

Düşük megahertz aralığının üstünde, iyonlar nispeten büyük kütleleri nedeniyle potansiyeldeki salınımları takip edemezler. Sonuç olarak, elektrotun bir katot olarak işlev gördüğü çevrim sırasında çok az iyon birikimi vardır. Yaklaşık 10 MHz'in üzerindeki herhangi bir frekans, sıçratma için verimli bir şekilde kullanılabilir; bununla birlikte, en yaygın kullanılan frekanslar 13.56 MHz ve 27 MHz'dir. Bu değerler Federal Haberleşme Komisyonu tarafından tıbbi ve endüstriyel kullanım için izin verilen frekanslardır.

RF sığratmanın iki temel avantajı vardır, bunlar: yalıtkan malzemelerin sığratılabilmesi ve düşük çalışma basınçlarına çalışılabilmesidir. Ne yazık ki, RF sığratmadaki kaplama hızları çoğu zaman yalıtkan hedeflerin zayıf termal iletkenliği tarafından sınırlandırılır. Bu nedenle genelde yalıtkan filmlerin üretimi için bir metal kaynaktan reaktif kaplamaların oluşturulması tercih edilir. Neredeyse tüm malzemeler bir RF deşarjı kullanılarak, reaktif veya reaktif olmayan şekilde sığratılabilir. RF sığratma uygulamaları oldukça çeşitlidir ve metallerin, metalik alaşımların, oksitlerin, nitrürlerin ve karbürlerin biriktirilmesini için kullanılabilir (Matthews 1991).

## 2.2. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) günümüzde en çok kullanılan yüzey-analitik tekniklerden biridir. Başlangıçta bu tekniğe Siegbahn ve arkadaşları tarafından ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis-kimyasal analiz için elektron spektroskopisi) adı verilse de daha sonra bu adlandırmanın çok genel olduğu düşünülmüştür (Siegbahn *et al.* 1967). Çünkü birçok yüzey elektron spektroskopisi tekniği mevcuttur ve her bir tekniğe verilen isim tekniğe özgü olmalıdır. Bununla birlikte, ESCA ismi hala birçok yerde, özellikle bilimsel yayınlarda ve endüstriyel laboratuvarlarda kullanılmaktadır. Kompozisyonel ve kimyasal bilgilerin kombinasyonunu sunması, kullanım kolaylığı ve ticari ekipmanlarının hazır bulunabilmesi XPS'in popüler bir teknik olmasının en önemli nedenleridir.

### 2.2.1. Prensip

Analiz edilecek yüzey X-ışını fotonlarıyla bombardıman edilir. Enerjisi  $h\nu$  olan bir foton,  $E_B$  ( $E_B$ , Şekil 2.1'deki K-kabuğunun  $E_K$  enerjisi) bağlanma enerji seviyesinde bir elektronla etkileşime girdiğinde, foton bütün enerjisini elektrona aktarır ve bunun sonucunda  $E_{kin}$  kinetik enerjili bir fotoelektron fırlatılır.

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \phi_s \quad (2.1)$$

burada

$E_{kin}$ : Elektronun kinetik enerjisi,

$h\nu$ : Fotonun enerjisi

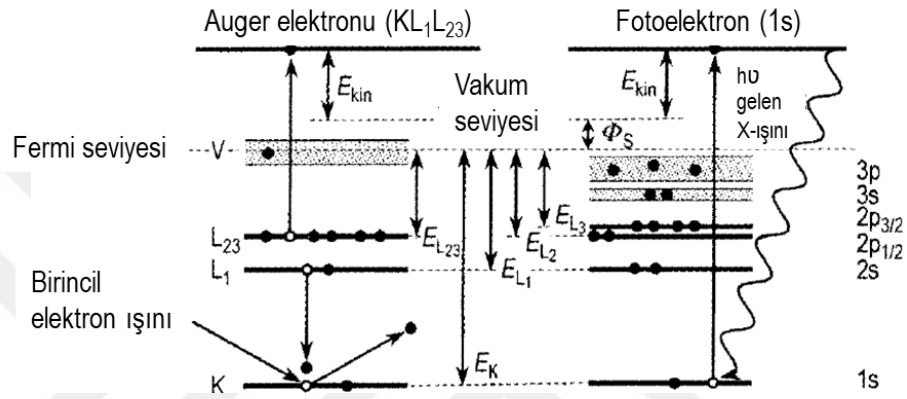
$E_B$ : Elektronun bağlanma enerjisi ve  
 $\phi_S$  iş fonksiyonu terimidir.

Denklem 2.1'den açıkça görülebileceği gibi elektron koparabilmek için  $h\nu$ ,  $E_B$ 'den daha büyük olmalıdır. Fırlatılan elektron, çekirdek seviyesinden veya valans bandının dolu kısmından gelebilir, ancak XPS'de daha çok çekirdek seviyesindeki elektrona odaklanılır. Çünkü iki element aynı elektronik bağ enerjisini paylaşmaz, fotoelektronların kinetik enerjilerinin ölçümü elemental analizi sağlar. Buna ek olarak, Denklem (2.1)  $E_B$ 'deki herhangi bir değişikliğin  $E_{kin}$ 'e yansıdığını gösterir; bu da bir atomun kimyasal çevresindeki değişikliklerin fotoelektron enerjilerindeki değişimlerin gözlemlenmesiyle takip edilebileceği ve kimyasal bilgilerin elde edilebileceği anlamına gelir. XPS hidrojen ve helyum dışında, periyodik tablodaki tüm elementlerin analizinde kullanılabilir.

XPS esas olarak fotoelektronlar ve fotoelektronların kinetik enerjileri ile ilgili olsa da, elektronların başka işlemlerle fırlatılması da söz konusudur. Fırlatılan bir fotoelektron arkasında bir boşluk bırakır. Boşluğun oluşturulmasından sonraki olaylar sırasıyla Şekil 2.1'de şematik olarak gösterilmiştir. Örnekte, boşluk K-kabuğunda oluşturulmuş ve kinetik enerjisi ( $h\nu - E_K$ ) olacak bir fotoelektron üretilmiştir. Bu boşluk, kararsız  $L_1$  kabuğundan elektronik bir geçişle doldurulabilir (Şekil 2.1, sol). Geçişle ilişkili  $E_K - E_{L_1}$  enerjisi, karakteristik bir X ışını fotonu olarak harcanabilir ya da bu örnekte  $L_{23}$  olarak gösterilen aynı yada daha dış bir kabuktaki bir elektrona aktarılabilir. Bu olasılıkların ikincisine, keşfedicisinden dolayı Auger süreci ve ortaya çıkan elektrona Auger elektronu denir (Auger 1925). Auger elektronu aşağıda verilen kinetik enerjiye sahiptir:

$$E_{kin} (KL_1L_{23}) = E_K - E_{L_1} - E_{L_{23}} - E_{inter} (L_1L_{23}) + E_R - \phi_S \quad (2.2)$$

burada  $E_{inter} (L_1L_{23})$ ,  $L_1$  ve  $L_{23}$  kabuğundaki boşluklar arasındaki etkileşim enerjisidir ve  $E_R$ , atom içi ve atom dışı gevşeme enerjilerinin toplamıdır. X-ışını foton emisyonu (ör., X-ışını floresans) ve Auger elektron emisyonu birbirleriyle rekabet halinde olan yöntemlerdir, ancak yüzeysel çekirdek seviyesi analizleri için Auger yöntemi çok daha uygundur.



**Şekil 2.1.** Katılarda elektron emisyon prosesinin şematik diyagramı

Sol: Auger işlemi; Sağ: fotoelektron emisyon işlemi. Emisyon prosesine ilişkin elektronlar içi boş daireler ile gösterilmiştir (Friedbacher and Bubert 2011)

Tüm X-ışını fotoelektron spektrumlarında pikler hem fotoemisyon hem de Auger emisyonundan dolayı ortaya çıkar. Auger pikleri XPS’de yararlı olabilir, ancak bu pikler XPS tekniğinin temelini oluşturmaz. Buna karşılık bu pikler Auger elektron spektroskopisi (AES) (Denklem 2.2) tekniğinin temelini oluşturmaktadır.

Bu noktada XPS ve AES’de kullanılan terminoloji açıklanmalıdır. XPS’te spektroskopik notasyon kullanılır ve AES’de X-ray notasyonu kullanılır. İki notasyon birbirine denktir, farklı kullanımlar tarihsel nedenlerle ortaya çıkmış olsa da farklılaşmaları daha yararlı olmuştur. Her ikisi de bir atom çekirdeği etrafındaki bir elektronun yörünge hareketini tanımlayan  $j - j$  bağlanma şemasına dayanır; burada, bir elektronun toplam açısal momentumu, özgün elektron spininin ve açısal momentinin vektörel olarak toplanmasıyla bulunur. Böylece eğer  $l$  elektronik açısal momentum kuantum sayısı ve  $s$  elektronik spin momentum kuantum sayısı ise her elektron için toplam açısal momentum  $j = l + s$  ile verilir.  $l$  değeri 0, 1, 2, 3, 4, ... olabilir ve  $s = \pm 1/2$

olduğundan, anlaşılır biçimde yazılırsa  $j = 1/2, 3/2, 5/2$  vb. değerlerini alabilir. Baş kuantum sayısı  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$  değerlerini alabilir. Spektroskopik notasyonda,  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$  olan durumlar sırasıyla s, p, d, f, ... olarak gösterilir ve harften önce n sayısı gelir; daha sonra j değerleri sona eklenir. Dolayısıyla 1s, 2s,  $2p_{1/2}$ ,  $2p_{3/2}$ , 3s,  $3p_{1/2}$ ,  $3p_{3/2}$  vb. elde edilir.

X-ışını notasyonunda,  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$  olan durumlar sırasıyla K, L, M, N, ... olarak gösterilir ve  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$  ve  $j = 1/2, 3/2, 5/2$ 'nin farklı kombinasyonlarına sahip durumlar 1, 2, 3, 4, ... olarak sona eklenir. Bu yolla K,  $L_1, L_2, L_3, M_1, M_2, M_3$ , vb.'den birine ulaşılır. İki notasyonun denklikleri Çizelge 2.1.'de gösterilmiştir.

**Çizelge 2.1.** Spektroskopik notasyon ve X-ışını notasyonu

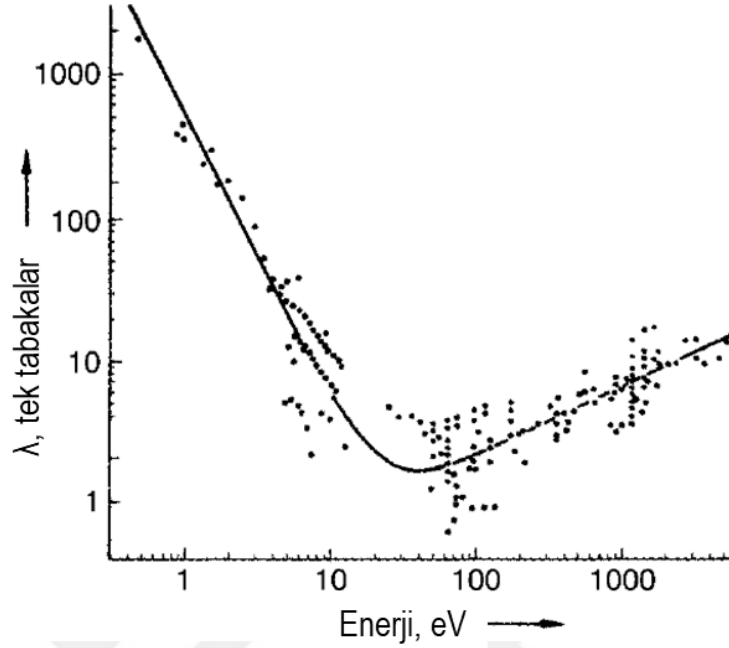
Quantum sayıları			Spektroskopik ifade	X-ışını ifadesi
$n$	$l$	$j$		
1	0	1/2	1s	K
2	0	1/2	2s	$L_1$
2	1	1/2	$2p_{1/2}$	$L_2$
2	1	3/2	$2p_{3/2}$	$L_3$
3	0	1/2	3s	$M_1$
3	1	1/2	$3p_{1/2}$	$M_2$
3	1	3/2	$3p_{3/2}$	$M_3$
3	2	3/2	$3d_{3/2}$	$M_4$
3	2	5/2	$3d_{5/2}$	$M_5$
	vb.		vb.	vb.

X-ışını gösteriminde, Şekil 2.1'de gösterilen Auger geçişi bu nedenle  $KL_1L_{23}$  olarak yazıldı. Bu bağlanma şemasında, KLL serisinde altı Auger geçişi mümkündür. Açıkça görülebileceği gibi KLM, LMM, MNN gibi diğer birçok Auger geçişi de mümkündür (Friedbacher and Bubert 2011).

Fırlatılan elektronların enerjilerinin ölçülmesini gerektiren XPS ve AES gibi yöntemlerin yüzeylere özgü olmalarının nedenleri incelenmelidir. Katı bir M matrisi

boyunca hareket eden E kinetik enerjisine sahip bir elektron, esnek olmayan bir çarpışma sonucu enerjisinin tamamını veya bir kısmını kaybetmeden belirli bir mesafe kat etme olasılığına sahiptir. Bu olasılığa dayanarak, böyle bir çarpışmadan önce katedilen ortalama mesafe, inelastik ortalama serbest yol (IMFP)  $\lambda_M(E)$  olarak bilinir. IMFP yalnızca M ve E'nin bir fonksiyonudur. Şekil 2.2, Seah ve Dench tarafından, atomik tek tabakalara göre kinetik enerjinin bir fonksiyonu olarak yapılan  $\lambda$  ölçümlerinin bir derlemesini göstermektedir (Seah and Dench 1979). Hem  $\lambda$  hem de enerji skalalarının logaritmik olduğuna dikkat edilmelidir.  $\lambda$ 'nın kinetik enerjiye bağımlı olmasının önemli bir sonucu da, XPS ve AES'de kullanılan ikincil elektronların kinetik enerji aralıklarına bağlı olarak  $\lambda$  değerlerinin çok küçük olmasıdır. Örneğin, XPS'de tipik enerji aralıkları 250-1500 eV'dur, bu durumda  $\lambda$  yaklaşık dört ila sekiz tek tabaka arasında değişir, AES'de ise kinetik enerji genellikle 20 ila 1000 eV aralığında değişir, bu durumda  $\lambda$  yaklaşık iki ila altı tek tabaka arasında değişir. Eğer bir fotoelektron veya Auger elektronu vakumdan kurtulup dedekte edilebilirse, bunun pratikteki anlamı bu fotoelektronun veya Auger elektronunun katının yüzeyinde veya katı yüzeyinin çok yakınında olmasıdır. Elektron spektroskopik tekniklerin yüzeye özgü olmasının nedeni budur. Ayrıca, inelastik ortalama serbest yol (IMFP), XPS verilerinin nicelleştirilmesi için büyük önem taşımaktadır. IMFP için Tanuma, Powell ve Penn tarafından yapılan hesaplamalar ve yarı empirik formüller günümüzde bu nicelikler için güvenilir bir kaynak olarak kabul edilmiştir (Tanuma *et al.* 1994).





**Şekil 2.2.** Elektronun kinetik enerjisinin bir fonksiyonu olarak yapılan inelastik ortalama serbest yol ölçümlerinin Seah ve Dench tarafından yapılmış bir derlemesi Koyu çizgi en küçük karelere uygundur (Friedbacher and Bubert 2011)

## 2.2.2. Enstrümantasyon

### 2.2.2.a Vakum gereksinimleri

Elektron spektroskopi tekniklerinde  $10^{-8}$  Pa'lık vakuma ihtiyaç duyulur. Bu gereklilik, bu tekniklerin aşırı derecede yüzeye özgü olmasından kaynaklanır. Yalnızca birkaç atom tabakasının örnekleme derinlikleri ve  $10^{-5}$  atom (yani  $10^5$  atom içeren bir atom tabakasındaki belirli bir elementin bir atomu) tabakasına kadar inen elementel hassasiyetler ile yüzey spektroskopik teknikler, yüzey kirliliğine çok duyarlıdır. Kirliliklerin çoğu vakum sistemindeki kalıntı gazlardan gelmektedir. Gaz kinetik teorisine göre, önceden hazırlanmış veya atmosfere açık bir yüzeyde yüzey-analitik ölçüm yapılırken, gaz fazından kaynaklanan kirlilikler karışmadan önce yeterli zamana sahip olabilmek için temel basınç ultra yüksek vakum bölgesinde yani  $10^{-8}$  Pa'a veya daha düşük değerlerde olmalıdır.

### 2.2.3. X-Işını kaynakları

XPS için kullanılacak X-ışını kaynağı seçilirken göz önüne alınması gereken en önemli husus enerji çözünürlüğüdür. Denklem 2.1 fotoelektronun kinetik enerjisi, X-ışını fotonunun enerjisi ve çekirdek elektronunun bağlanma enerjisi arasındaki ilişkiyi verir. XPS'te analist, özel elementel fotoelektron spektrumlarının ayrıntılı bir şekilde incelenmesi yoluyla, kimyasal bilgilerin elde edilmesi için çaba gösterir. Eğer küçük kimyasal etkiler tanımlanacaksa, böyle bir çalışmada 1.0 eV'dan daha iyi bir enerji çözünürlüğüne ihtiyaç vardır. Bu nedenle, gereken çözünürlük kaynağın kendisi tarafından sınırlandırılmıyorsa, X-ışını kaynağının pik genişliği 1.0 eV'den önemli ölçüde küçük olmalıdır.

X-ışınlarının üretilmesini sağlayan yüksek enerjili elektron bombardımanında hedef olarak kullanılacak kaynak maddenin, ısının hızlı bir şekilde uzaklaştırılmasına imkan vermek için iyi bir iletken olması ve ayrıca ultra yüksek vakum (UHV) ortamına uyumlu olması gerekir.

Pratikte, pik enerjileri ve genişliklerinin yanı sıra anot malzemesi olarak kolay kullanımları nedeniyle  $Mg_{K\alpha}$  ve  $Al_{K\alpha}$  yaygın olarak kullanılırlar (Friedbacher and Bubert 2011).

### 2.2.4. Synchrotron radyasyon

Bir synchrotron'da, elektronlar, ışık hızına yakın hızlara getirilir ve manyetik olarak dairesel yörüngelere sıkıştırılır. Yüklü bir parçacık hızlandığında radyasyon yayar ve ışık hızına yakın hızdaki elektronlar kavisli yörüngelere sıkıştırıldığında sürekli bir spektrumda foton yayarlar.

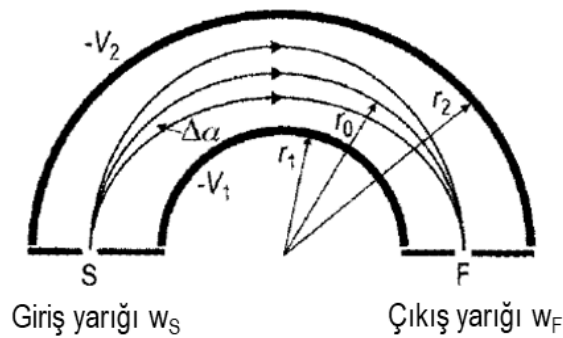
### 2.2.5. Elektron-enerji analizörleri

Elektron spektroskopu tekniklerinde –aralarında XPS en önemlisidir– yüzeyden fırlatılan elektronların enerjilerinin analizi konunun temelini teşkil eder. Bu analizler için günümüzde evrensel olarak konsantrik yarı küresel analizör (CHA) kullanılır.

Enerji analizörlerinden bahsetmek için öncelikle iki şekilde tanımlanan enerji çözünürlüğünden bahsedilmelidir:

- Mutlak çözünürlük  $\Delta E$  ile tanımlanır, seçilen pike ait maksimumun yarısındaki tam pik genişliğidir (Full Width Half Maximum-FWHM).
- Bağıl çözünürlük  $R$  ile tanımlanır,  $\Delta E$ 'nin, pik enerji pozisyonunun(genellikle merkezinin) kinetik enerjisi  $E$ 'ye oranıdır, yani  $R=\Delta E/E$ .

Bu nedenle mutlak çözünürlük pikin tepe noktasından bağımsızdır, ancak bağıl çözünürlük sadece belirli bir kinetik enerji referans alınarak belirlenebilir. XPS'de, enerji aralığındaki herhangi bir noktada bulunan birbirine yakın pikler çözümlenmelidir, bu da tüm enerjilerde aynı mutlak çözünürlüğü gerektirir.



**Şekil 2.3.** Konsantrik yarıküresel analizörün şeması (Friedbacher and Bubert 2011)

CHA'nın enine kesit şeması Şekil 2.3'te gösterilmiştir. İki yarıkürede yarıçaplar  $r_1$ (iç) ve  $r_2$ (dış) eş merkezli olarak konumlandırılmıştır. İç ve dış yarıkürelere sırasıyla  $-V_1$

ve  $-V_2$  potansiyelleri uygulanır.  $V_2$ 'nin değeri  $V_1$ 'den büyüktür. Kaynak S ve odak F, eğrilik merkezi ile aynı düzlemededir ve  $r_0$  yarımküreler arasındaki potansiyelin eşit olduğu yarıçaptır. Eğer  $E = eV_0$  enerjili elektronlar eşit potansiyelli yüzey boyunca S'den F'ye odaklanırsa:

$$V_2 - V_1 = V_0 (r_2/r_1 - r_1/r_2) \quad (2.3)$$

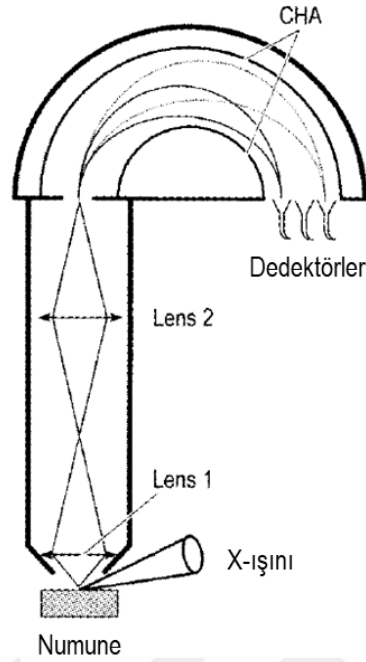
Eğer elektronlar tam olarak eşit potansiyelli yüzey boyunca değil de, doğru yönden açılmal  $\delta\alpha$  kadar saçılarak fırlatılırsa, enerji çözünürlüğü şu şekilde verilir:

$$\Delta E/E = (w_S + w_F)/4 r_0 + (\delta\alpha)^2 \quad (2.4)$$

burada  $w_S$  ve  $w_F$  sırasıyla giriş ve çıkış yarıklarının genişlikleridir. Çoğu cihazın yapımında, kolaylık olması için  $w_S = w_F = w$ 'dir, böylece çözünürlük:

$$\Delta E/E = w/2 r_0 + (\delta\alpha)^2 \quad (2.5)$$

XPS'de fotoelektronlar, giriş yarığına yaklaştıklarında geçiş enerjisi adı verilen sabit bir enerjiye yavaşlatılır. Eşitlik (2.5) gösteriyor ki bu yapılmazsa, yaklaşık 1500 eV'luk maksimum kinetik enerjide ( $Al_{K\alpha}$  ışınımı kullanıldığında) ve 2 mm yarı genişliğinde 1 eV'luk mutlak çözünürlük elde etmek için yaklaşık olarak ortalama 300 cm'lik yarıçapa sahip bir analizöre ihtiyaç duyulur ki bu da uygulanabilir değildir. Geçiş enerjileri XPS için 20-100 eV aralığında seçilir ve analizörün 10-15 cm'lik yarıçapla inşa edilebilmesine olanak tanınır.

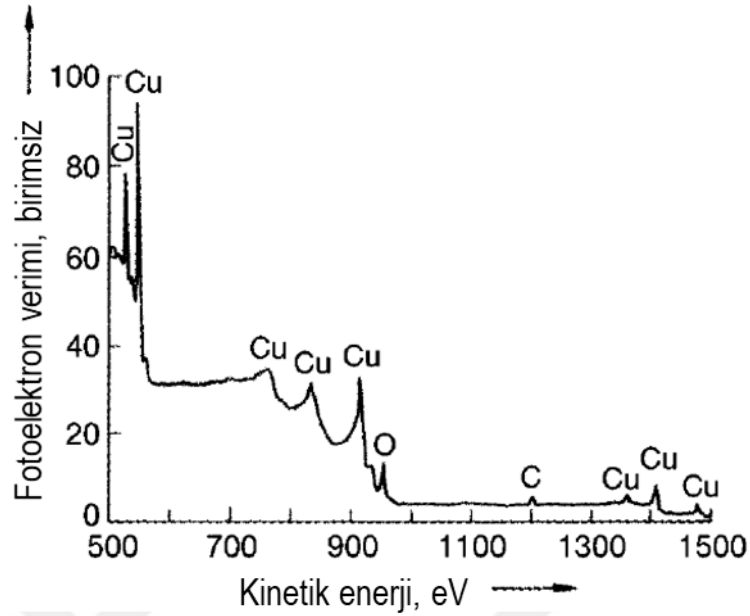


**Şekil 2.4.** XPS spektrometresinin tipik konfigürasyonu (Friedbacher and Bubert 2011)

Modern XPS spektrometreleri CHA girişinde, numune yüzeyinde analiz edilen bölgenin görüntüsünü analizörün giriş yarığına transfer eden bir lens sistemi kullanır. CHA'nın çıkışındaki dedektör sistemi, birkaç tekli channeltron'dan veya kanal tabakasından oluşur. Böyle bir spektrometre Şekil 2.4'da şematik olarak gösterilmiştir (Friedbacher and Bubert 2011).

### 2.2.6. Spektral bilgi ve kimyasal kaymalar

Şekil 2.5 geniş enerji yelpazesinde (bu durumda 1000 eV) kaydedilen, geniş tarama veya genel bakış XPS spektrumunu göstermektedir. 1486.6 eV'luk monokromatize edilmemiş  $Al_{K\alpha}$  radyasyonu, safa yakın bakır yüzeyinin analizi için kullanılmıştır. Bu tarz bir spektrum, bulunması gereken ana veya birincil özellikleri ortaya koyarken, daha küçük veya daha ayrıntılı özellikleri araştırmak için çok daha sınırlı enerji aralıklarına ve daha iyi enerji çözünürlüğüne sahip spektrumlar kullanılır; ikincisi dar tarama spektrumu olarak adlandırılır.



**Şekil 2.5.** Yaklaşık olarak saf olan bakırın geniş tarama spektrumu,  $Al_{K\alpha}$  radyasyonu ile kaydedildi (Friedbacher and Bubert 2011)

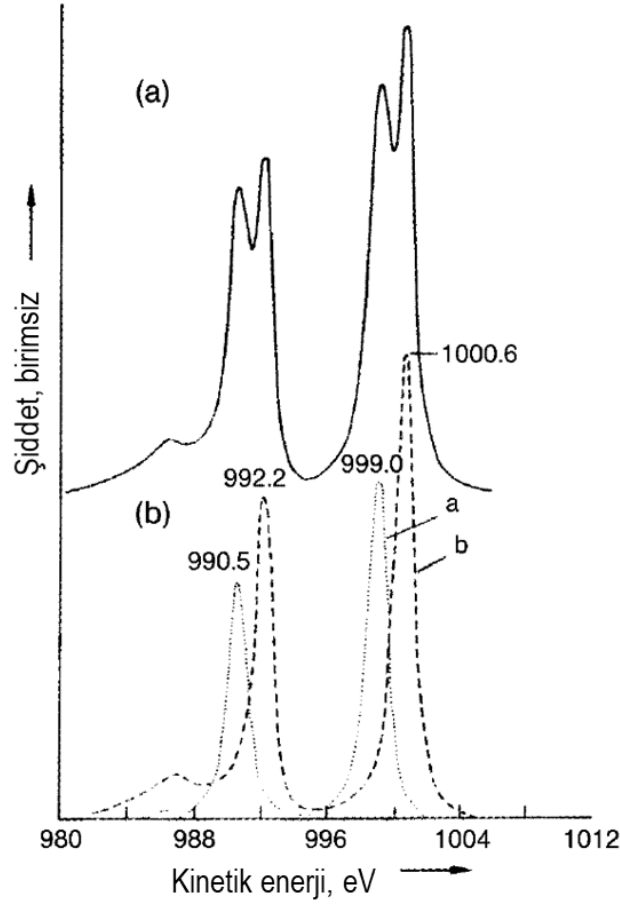
Şekil 2.5'deki temel özellikler Denklem 2.1'e göre çekirdek seviyesindeki elektronların uyarılmasından kaynaklanan piklerdir. Düşük enerjili tarafta, sırasıyla  $2p_{3/2}$  ve  $2p_{1/2}$  bakır seviyelerindeki fotoelektronlara karşılık gelen, 553 ve 533 eV'da iki yoğun pik bulunur; bu 20 eV'luk ayırım spin-yörünge bölünmesinden kaynaklanmaktadır. Yüksek kinetik enerjili tarafta ise 1363, 1409 ve 1485 eV'da sırasıyla bakırın 3s, 3p ve 3d seviyelerinden gelen diğer 3 fotoelektron piki bulunur. Bakır ile ilişkili diğer temel özellikler, sırasıyla 919, 838 ve 768 eV'daki  $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ ,  $L_3M_{2,3}M_{4,5}$  ve  $L_3M_{2,3}M_{2,3}$  Auger pikleridir. Herhangi bir uyarma vasıtasıyla bir boşluğun oluşturulması, bir Auger elektronunun fırlatılmasına neden olabilir, böylece XPS'de, Auger pikleri spektruma önemli bir katkı yapar. Eğer Auger ve fotoelektron pikleri herhangi bir spektrumda çakışırsa, bu pikler uyarma kaynağı değiştirilerek (örneğin,  $Al_{K\alpha}$ 'dan  $Mg_{K\alpha}$ 'ya veya tam tersi) ayrılabilirler. Çünkü Auger pikleri değişmezken, fotoelektron piklerinin Denklem 2.1'e göre uyarıcı fotonların enerjisiyle kayması gerekir.

Şekil 2.5'de bakırdan kaynaklanan temel özelliklere ek olarak, yüzeydeki bir miktar kontaminasyon nedeniyle ortaya çıkan, sırasıyla oksijenin ve karbonun 1s düzeylerinden

kaynaklanan 955 ve 1204 eV kinetik enerjilerinde küçük fotoelektron pikleri bulunmaktadır (Tonner *et al.* 1999).

Kimyasal kayma, bir elementin kimyasal durumu değiştiğinde o elementten kaynaklanan fotoelektron pikinin enerjisinde gözlenen kaymadır. Bir atom başka bir atom veya atom grubu ile bağlandığında, valans elektron yoğunluğunda yükün alınmasına veya verilmesine göre pozitif veya negatif olabilen bir değişiklik meydana gelir ve bu durum çekirdek elektronlarını etkileyen elektrostatik potansiyelde bir değişikliğe neden olur. Bu nedenle çekirdek elektronlarının bağlanma enerjileri değişir ve buna karşılık gelen fotoelektron piklerinde kayma meydana gelir (Denklem 2.1'e göre). Bir elementin saf bileşimine eklenen herhangi bir başka elementten kaynaklanan kimyasal kaymaların tablolaştırılması, bilinmeyen numunelerin analizi sırasında kimyasal durumunun tespit edilmesini sağlar. Bu konuyla alakalı pek çok tablo bulunmaktadır ve bunların büyük bir kısmı NIST X-ışını fotoelektron spektroskopisi veritabanında bulunabilir (Werner *et al.* 2018). Kimyasal durumların bu şekilde tanımlanması, XPS'in diğer yüzey analitik tekniklere göre en büyük avantajıdır.

Şekil 2.6'da kimyasal kayma gösteren kalay 3d piklerine ait örnek bir spektrum verilmiştir. Burada, metalik kalayın yüzeyindeki ince bir oksit tabakası, esas metalden ve oksitten gelen fotoelektronların birlikte görünmesini sağlar. Metal Sn<sup>0</sup> ve oksit Sn<sup>n+</sup>'dan alınan 3d<sub>5/2</sub>, 3d<sub>3/2</sub> çiftinin bileşenlerine ayrılması Şekil 2.6b'de görülmektedir; buradaki kayma 1.6-1.7 eV'dur. Eğri çözümlenme, fotoelektron spektrometreleriyle ilişkili veri işleme sistemlerinde rutin olarak yapılabilen bir işlemdir (Friedbacher and Bubert 2011).



**Şekil 2.6.** Çok ince Sn oksit ve metal Sn tarafından gösterilen Sn 3d piklerindeki kimyasal kaymaya bir örnek

(a) Arka plan çıkarma işlemi sonrası spektrum; (b) İlgili bileşenlerine ayrılmış spektrum. (a)  $\text{Sn}^{n+}$ ; (b)  $\text{Sn}^0$  (Friedbacher and Bubert 2011)

### 2.2.7. Nicelleme

Eğer  $h\nu$  enerjili X-ışını fotonu, katı bir madde içindeki A element atomunu, çekirdek seviyesi X'e iyonize ederse, A'daki X'den alınan fotoelektron akımı  $I_A$

$$I_A(X) = K\sigma_A(h\nu, X)\beta_A(h\nu, X)\bar{N}_A\lambda_M(E_A)\cos\theta \quad (2.6)$$

burada  $\sigma_A(h\nu, X)$   $h\nu$  enerjili fotonlar tarafından X'in (bağlanma enerjisi  $E_B$ ) iyonlaşması için fotoelektrik kesit,  $\beta_A(h\nu, X)$   $h\nu$  enerjili fotonlarla uyarılarak X'de oluşturulan emisyonlar için asimetri parametresi,  $\bar{N}_A$  A'nın atomik yoğunluğunun analiz derinliği



üzerinden ortalaması,  $\lambda_M(E_A)$  kinetik enerji  $E_A$ 'da, A içeren M matrisindeki inelastik ortalama serbest yol, burada  $E_A = h\nu - E_B$ , ve  $\theta$  emisyon ile yüzey normali arasındaki açıdır. K, gelen X-ışını akısı gibi sabit operasyon parametrelerini, analizörün kinetik enerji  $E_A$ 'da iletimini ve dedektörün herhangi bir analiz sırasında sabitlenen kinetik enerji  $E_A$ 'daki etkinliğini içeren bir orantı sabitidir (Friedbacher and Bubert 2011).

Scofield, Trzhaskovskaya ve arkadaşları tarafından karbonun 1s seviyesiyle bağıntılı  $Al_{K\alpha}$  radyasyonu için toplam kesitteki  $\sigma_A$  değerleri hesaplanmıştır (Scofield 1976; Trzhaskovskaya *et al.* 2001; Trzhaskovskaya *et al.* 2002). Asimetri parametresi  $\beta_A$  ise Reilman ve arkadaşları tarafından hesaplanmıştır (Reilman *et al.* 1976). Gerekli atom yoğunluklarının tahminlerinin kolaylıkla yapılmasına olanak tanıyan teorik ve yarı deneysel ifadeler mevcuttur. İnelastik ortalama serbest yol (IMFP) için (bkz. Ayrıca Şekil 2.2), bu tür birçok ilişki sunulmuştur (Seah and Dench 1979; Tanuma *et al.* 1987; Tanuma *et al.* 1993; Tanuma *et al.* 1994). Tanuma, Powell ve Penn genellikle IMFP'yi tahmin etmek için kullanılan TPP-2M olarak adlandırılan bir formül geliştirdiler (Tanuma *et al.* 1994):

$$\lambda_i = E/[E_p^2(\beta \ln(\gamma E) - C/E + D/E^2)] \quad (2.7)$$

Burada,  $\lambda_i$  IMFP, E kinetik enerji ve  $E_p = \sqrt{N_v \rho |M|}$  genelleştirilmiş plazmon enerjisidir [ $N_v$  valans elektron sayısı (atom veya molekül başına),  $\rho$  malzemenin yoğunluğu ve M atom ağırlığı].  $\beta$ ,  $\gamma$ , C ve D parametreleri doğrusal tepki teorisinden (linear response theory) elde edilen IMFP değerleri Denklem 2.7'ye uyarlanarak belirlenebilir. Bu nicelikler için, aşağıdaki deneysel bağlantılar önerilmektedir (Tanuma *et al.* 1994):

$$\beta = -0.100 + 0.944 (E_p^2 + E_g^2)^{-1/2} + 0.069 \rho^{0.1}$$

$$\gamma = 0.191 \rho^{-0.50}$$

$$C = 1.97 - 0.91U$$

$$D = 53.4 - 20.8U$$

$$U = N_v \rho / M = E_p^2 / 829.4$$

Dolayısıyla, prensip olarak, bir elementin yüzey konsantrasyonu, Denklem 2.6'ya göre belirli bir fotoelektron emisyonunun yoğunluğundan hesaplanabilir. Uygulamada genel olarak bağıl hassasiyet faktörleri metodu kullanılır. Spektrumlar, aynı spektrometre üzerinde A ve B elementlerinin saf referans numunelerinden kaydedildiğinde ve ilgili çizgi şiddetleri sırasıyla  $I_A^\infty$  ve  $I_B^\infty$  olduğunda denklem 2.6 şu şekilde yazılabilir:

$$\frac{I_A/I_A^\infty}{I_B/I_B^\infty} = \left( \frac{\lambda_M(E_A)\lambda_B(E_B)}{\lambda_M(E_B)\lambda_A(E_A)} \right) \left( \frac{R_B^\infty}{R_A^\infty} \right) \left( \frac{N_A N_B^\infty}{N_B N_A^\infty} \right) \quad (2.8)$$

burada  $R_A^\infty$  ve  $R_B^\infty$  referans örnekleri için yüzey pürüzlülüğüne bağlı katsayılarıdır, ve  $N_A^\infty$  ve  $N_B^\infty$  referans numunelerin atomik yoğunluklarıdır. Yukarıdaki eşitlikten  $N_A/N_B$  oranı  $I_A/I_B$  şiddet oranlarından ölçülerek elde edilebilir. Ancak kantitatif sonuçların doğrulukları, parametrelerin ve  $I_A$  ve  $I_B$ 'nin şiddet değerlerinin doğrulukları kadar iyidir. Bu şiddetler, arka plan çıkarma işleminden sonra pik çizgilerinin altındaki alanlardır. Arka plan çıkarma işlemi için, üç farklı prosedür yaygın olarak kullanılmaktadır: düz çizgi çıkarma; Shirley'in yöntemi; ve Tougaard'ın yöntemi. Son bahsedilen yöntemde, ölçülen spektrum, yayılan elektronların katıdan geçerken saçılma nedeniyle enerji kaybına uğradığı dikkate alınarak ayrıştırılır ve birincil (gerçek) uyarılmış spektruma dönüştürülür.

Bir başka kritik nokta, saf elementlerin spektrumlarından elde edilen  $I^\infty$  şiddetleriyle alakalıdır. Hesaplanan ve deneysel olarak belirlenen değerler önemli ölçüde farklı olabilir,  $I^\infty$  için saf referans numuneleri üzerinde yapılan ölçümlerde en iyi veri setleri bile hala %10'a varan sapmalar gösterebilir. Bir iç standardın veya aynı anda ölçülen bir dış standardın kullanılması yanlışlık oranını %10'un altına düşürmenin en başarılı yoludur.

### 2.2.8. Uygulamaları

XPS, yüzey özelliklerinin önemli olduğu neredeyse her alanda uygulanmaktadır. Bu alanlar şunlardır; adezyon, biyomalzemeler, kataliz, seramikler ve camlar, korozyon, çevre sorunları, manyetik malzemeler, metaller, mikro ve opto elektronikler, nano malzemeler, polimerler ve kompozit malzemeler, süperiletkenler, ince filmler ve kaplamalar, triboloji ve aşınma (Friedbacher and Bubert 2011).

## 2.3. Raman Spektroskopisi

### 2.3.1. Prensip

Raman saçılması, elektromanyetik radyasyonun bir molekül veya kristalle etkileşmesi sonucu ortaya çıkan olaylardan biridir (Raman and Krishnan 1928). Elastik olmayan saçılma işleminin sonucu olarak fotonlar enerji kaybedebilir veya kazanabilirler. Foton, molekülleri veya kafesleri uyararak titreşimlere neden olursa enerji kaybeder ve bu durum Stokes saçılması olarak adlandırılır. Fotonun, uyarılmış titreşimli durumdaki molekül veya kafesle etkileşime geçmesi halinde, kafesin son durumu ilk durumundan daha düşük enerjili olursa (örneğin, temel durum), fotonlar enerji kazanabilir ve bu duruma anti-Stokes saçılması denir. Bir numune monokromatik ışıkla ışınlandığında saçılan ışık, piklerin, uyarılma dalga boyundan moleküler titreşim modlarının veya kristal fononların uyarılmasına karşılık gelen enerjiye eşdeğer miktarlarda kaydırıldığı bir dalga boyu spektrumu içerir. Bu titreşimsel (Raman) spektrumlar, incelenen malzeme için spesifiktir ve maddelerin kesin olarak tanımlanması, yüzey ile etkileşimlerin karakterizasyonu ve niceliksel bilgiler edinmek amacıyla kullanılabilir.

Moleküllerin Raman kesiti genellikle sığ olduğundan, şiddetli ışık kaynakları ve düşük gürültülü dedektörler kullanılmalıdır. Yüzey analizi gibi analizler için ihtiyaç duyulan yüksek hassasiyetleri elde etmek zordur. Tek başına ve kombinasyon halindeki farklı yaklaşımlar, Raman spektroskopi bantlarının yüzeylerden belirlenmesini sağlar:

- **Ultra hassas ekipman:** Son yıllarda Raman ekipmanlarının tüm parçaları (lazer, örnekleme optikleri, filtreleme, monokromatör ve dedektör) iyileştirildi. Yapılan iyileştirmeler, hassasiyette büyük bir artışa ve ayrıca analiz sürelerinin kısaltılmasına imkan tanımış ve ilave güçlendirme veya rezonans etkilerine gerek bırakmadan, adsorbe edilen moleküllerin dikkatle optimize edilmiş cihazlarla doğrudan gözlemlenmesini sağlamıştır.
- **Büyük spesifik yüzey alanı:** Gözenekli malzemeler, aynı hacme sahip düzgün bir yüzeyden daha fazla yüzey atomuna sahip olabilirler. Tipik örnekleme hacmi  $10^3 \text{ mm}^3$  olan bir numunenin, yüzey alanı  $10^5 \text{ mm}^2$ 'ye ulaşabilir. Bu etki yüzeyden gelen Raman şiddetlerinin artmasına yol açar ve ayrıca yüzey ve kütleli Raman bantlarının şiddet oranlarını artırır.
- **Rezonans uyarımı:** İncelenen malzemenin elektronik geçişi ile rezonansa giren bir lazer kullanılarak uyarma yapılırsa, Raman kesiti yaklaşık olarak  $10^2 - 10^6$  kat artırılabilir. Geçişler (ve dolayısıyla rezonans dalga boyları) malzemelere özgüdür. Rezonans uyarımı böylece kütleli bantları ortadan kaldırmak için kullanışlı olabilecek seçiciliği sağlar, fakat aynı zamanda farklı absorpsiyon spektrumları olan maddelerin karışımlarının tespitini de zorlaştırabilir.
- **Yüzey güçlendirme:** Elektromanyetik ve kimyasal etkiler, uygun metal yüzeylere yakın olan maddelerdeki Raman şiddetlerini birkaç kademe artırabilirler. Genel olarak elektromanyetik etkilerin daha baskın olduğu kabul edilir. Maksimum (Yüzeyde Güçlendirilmiş Raman spektroskopisi-Surface Enhanced Raman Spectroscopy) SERS güçlendirme ile etkin bölgeler oluşturmak için sıkı paket nanopartiküller gereklidir (Kneipp *et al.* 2006).
- **Diğer hususlar:** Raman spektroskopisinde yer alan diğer bir konu da, zayıf Raman spektrumunun, maddelerden veya bunların kirliliklerinden kaynaklanan ve daha yoğun olan floresans ile çakışmasıdır. Bu problem, elektronik geçişlere neden olmayacak, daha uzun uyarma dalga boylarının kullanılmasıyla aşılabilir. Bu fikir birçok numunenin analizinde işe yarasa da, yakın kızılötesi (NIR) uyarma dalga boyları, bu aralıkta çalışan dedektörlerin gürültüsünden ve Raman saçılım şiddetinin  $I^{-4}$  bağımlılığından dolayı, duyarlılığın görünür uyarıma kıyasla daha düşük olmasına neden olurlar. Alternatif olarak, floresans sorununun üstesinden gelmek için UV uyarımı kullanılabilir. Bu

durumda, Raman spektrumları sadece birkaç nanometrelik dalga boyu aralığında sıkıştırılır ve böylece spektrum, daha uzun dalga boylarında floresansın oluşmaya başlamasından daha önce oluşur.

Raman spektroskopisi, vakum gerektirmez ve prensip olarak, optik olarak etkilenebilen tüm numunelere uygulanabilir. Cam veya minerallerdeki kalıntılar, sulu çözeltilerdeki maddeler, şeffaf cam veya plastikler içine paketlenmiş maddeler analiz edilebilir. Uyarıcı lazer ışınının doğru odaklanmasıyla çapı 1  $\mu\text{m}$ 'den küçük parçacıklar da karakterize edilebilir. Ayrıca Raman spektrumları baz alınarak tek hücreli yapıların analizleri yapılabileceği gibi bakterilerde tanımlanabilir. Geri saçılma ölçümleri için ışığın malzeme içinden geçmesine gerek olmadığından, şiddetli yansıma veren malzemeler de incelenebilir.

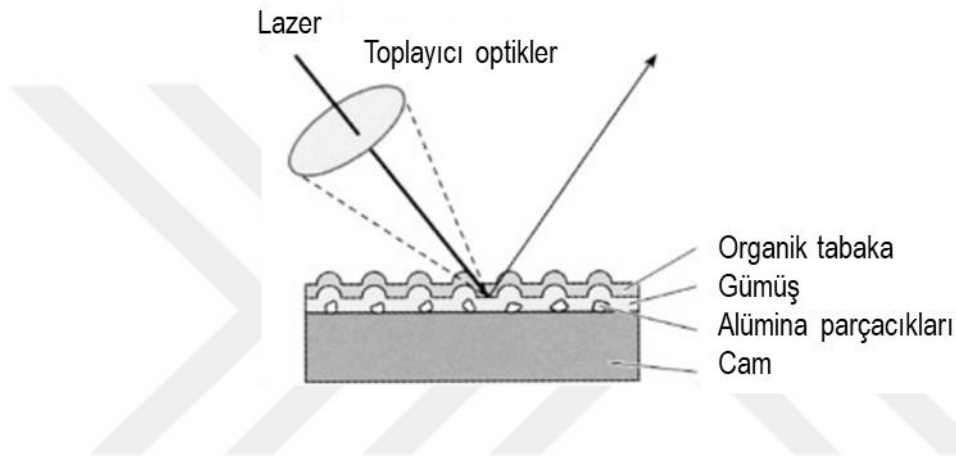
### **2.3.2. Yüzeyde güçlendirilmiş raman saçılımı (SERS)**

Moleküllerin sığ saçılma kesitleri ve buna bağlı olarak Raman bantlarının düşük şiddetli olması nedeni ile bazı malzemelerin yüzey analizinde Raman spektroskopisinin uygulanması sınırlıdır. Bu durum, yüzeyde güçlendirilmiş Raman saçılımı (SERS) kullanılarak büyük ölçüde iyileştirilebilir (Fleischmann *et al.* 1974; Liu and McCreery 1997). Pürüzlü metal yüzeylere veya küçük metal parçacıklara (Şekil 2.7) adsorbe edilen moleküllerin Raman saçılması, elektromanyetik etkilerin hakim olduğu, elektromanyetik ve kimyasal etkilerle artırılabilir (Kneipp *et al.* 2006). Bu büyük güçlendirme, uygun yüzeylerde moleküler tek tabakaların kolay analizini mümkün kılarken, bir tek tabakanın %1'i incelenmiş ve metal parçacıkları üzerinde tek moleküllerin tespit edildiği bildirilmiştir (Nie and Emory 1997). Tek molekül tespiti, rezonans Raman (RR) ve SERS'in, yüzeyde güçlendirilmiş rezonanslı Raman saçılması (SERRS) olarak adlandırılan kombinasyonu ile mümkün olmuştur.

İlk SERS deneyleri, elektrokimyasal olarak pürüzlendirilmiş elektrotlar ve metal kolloidler ile gerçekleştirilmiştir ve SERS taban malzemesi olarak kullanılabilecek pek çok malzeme bilinmektedir. Örneğin, metal adacık filmleri, nanopartiküller üzerindeki

metal filmler veya kaba taban malzemeler, sıçratılarak biriktirilmiş metal parçacıklar taban malzeme olarak kullanılabilir.

SERS genellikle özel olarak hazırlanmış “aktif” yüzeylerle sınırlıdır. Öteki yüzeylerin geniş bir yelpazesi de özel yüzey hazırlama tekniklerinin ardından SERS spektroskopisinde kullanılabilir.



**Şekil 2.7.** SERS-aktif taban malzeme ve ölçüm düzeneğinin şematik diyagramı

Şekil 2.7’de alümina nanopartiküller cam yüzeyine biriktirilmiş ve ihtiyaç duyulan pürüzlülük üretilmiştir. Güçlendirme etkisini artırabilmek için nanopartiküller üzerine ince bir gümüş tabakası buharlaştırılmıştır. Gümüş yüzey üzerine adsorbe edilen organik moleküller, bir lazerle ışındığında ortaya çıkan Raman saçılmasının toplanması ile tespit edilebilir.

- Metal adacık filmleri, metalin düşük adezyona sahip altlıklara yavaşça buharlaşması sırasında kendiliğinden oluşur. Metal adacıklar, altlık yüzeyinin Raman karakterizasyonu için gerekli yüzey güçlendirmesini sağlayabilir.
- Uygun metal partiküller, vakumla temasa maruz kalabilecek hemen hemen her altlık üzerine sıçratılarak biriktirilebilir.
- Ultra ince metalik, yarı iletken, yalıtkan veya organik kaplamalar SERS – aktif metal yüzeyler üzerinde biriktirilebilir.

Birkaç atomik veya moleküler katmanın üst tabaka kalınlıkları için, destekleyici metal, üst katmanın yüzeyinde yüzey güçlendirilmiş alanlar üretebilir. Daha sonra üst katman yüzeyinin bileşimi ve yapısı SERS spektroskopisi kullanılarak analiz edilebilir (Weaver *et al.* 2000).

### 2.3.3. Enstrümantasyon

Raman saçılma etkisi ilk olarak 1928 yılında, güneş ışığı ve birbirini tamamlayan filtreler kullanan Hintli bilim adamı Chandrasekhara Venkata Raman tarafından gözlemlenmiştir (Raman and Krishnan 1928). Daha sonra, numunelerin aydınlatılması için cıva buharı lambaları kullanılmıştır. Günümüzdeki Raman spektrometreleri, monokromatik ışık kaynağı olarak lazerleri kullanırlar. Gerekli olan dalga boyu, hassasiyet ve spektral çözünürlüğe bağlı olarak farklı lazer tipleri kullanılır. Ar<sup>+</sup> ve HeNe gibi gaz lazerleri, dar, iyi tanımlanmış spektral hatları, stabiliteleri ve ışın kaliteleri nedeniyle oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek yoğunluklu Ar<sup>+</sup> iyon lazerleri, özellikle çok fazla elektrik gücü ve soğutma suyu tükettikleri için işletilmeleri masraflıdır. Diyot lazerlerinin işletilmeleri daha uygundur; Raman spektroskopisi için güçlü diyot lazerler, genellikle floresansdan kaçınmak ve silisyum dedektörlerin hassasiyet aralığına uymak için elverişli olan kızıl dalga boyları yayarlar. Diyot lazerlerinin frekansları sabitlenmelidir, çünkü emisyon frekansları dar geçişlerle tanımlanmaz. Yüksek hassasiyetli Raman ölçümleri için diyot lazerler kullanıldığında, kendiliğinden oluşan emisyon arka planı ve düşük yoğunluklu yan bantlar filtrelenmelidir. Yakın infrared bölgede emisyon yapan katı-hal lazerler (örn., Nd: YAG lazerleri) Fourier-dönüşüm spektrometreleriyle kombinasyon halinde kullanılır. Raman incelemelerinde UV lazerler de kullanılır. Diyot ve katı-hal lazerler, gaz lazerlere göre giderek daha yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Optik sistemler, lazeri numuneye odaklar ve saçılmış Raman spektrumunu toplarlar. Genel geri saçılmada veya 180° düzende tek bir mercek hem lazeri odaklamak hem de saçılmış ışığı toplamak için görev yapar. Bu durum, ölçümleri kolaylaştırır, çünkü sadece numune ile hedef arasındaki mesafe ayarlanır. Bir geri saçılım ayarlaması

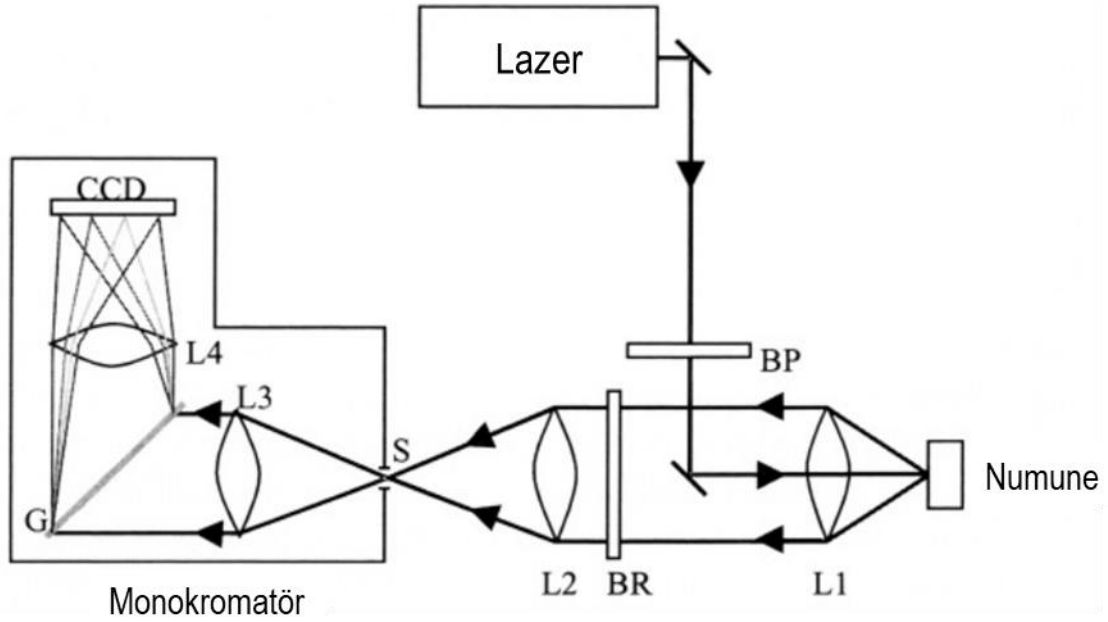
yapıldığında tüm numunenin şeffaf olmasına gerek kalmadığı için, Raman spektroskopisi, en az bir şeffaf faza sahip gazlar, sıvılar ve katılar arasındaki ara yüzelerde yerinde ölçümler için çok uygundur.

Elastik olarak saçılmış lazer ışığı spektrometrenin önünden uzaklaştırılmalıdır, çünkü bu radyasyon, Raman-saçılmış radyasyondan daha yoğundur ve ayrıca dedektörde kaçak radyasyon üretebilir. Gerekli dalga boylarında yüksek iletimleri ve istenmeyen dalga boylarında güçlü gizleme kabiliyetleri nedeniyle genellikle holografik notch filtreleri (sadece Stokes ve anti-Stokes saçılmaların geçişine izin veren filtre) kullanılır. Şu an mevcut olan notch filtrelerinin yeni bir jenerasyonu, spektrumların  $10 \text{ cm}^{-1}$ 'lik dalga boylarına kadar kaydedilmelerine imkan tanımaktadır. Bununla birlikte, notch filtrelerinin eskime problemleri nedeniyle edge filtrelerinin popüler bir alternatif olduğu unutulmamalıdır. Ön monokromatörler düşük dalga boylarındaki ölçümlerde ve değişen lazer dalga boylarında kullanım için tercih edilir.

Raman saçılım ışığının spektral analizi, dispersif spektrometreler veya Fourier-dönüşüm (FT) spektrometreleri kullanılarak yapılır. Dispersif spektrometreler radyasyonu, dalga boyuna göre bir ızgara (grating) monokromatör vasıtasıyla ayırıştırır (Şekil 2.8), oysa FT spektrometreleri, spektrumu, kollarından biri değişken yol uzunluğuna sahip olan bir interferometre tarafından üretilen girişim paterninden (interferogramdan) hesaplar. UV/görünür spektral aralıkta monokromatörler tercih edilir. Hareketli parçalara sahip olmayan kompakt ve sağlam monokromatörler, kaba/işlenmemiş ortamlarda kullanılabilirken, daha büyük yüksek çözünürlüklü cihazlar çoğunlukla araştırma amaçlı kullanılmaktadır. Dedektörlerle kombinasyon halindeki görüntüleme monokromatörleri, çok kanallı olma avantajlarını kullanabilirler ve böylece kısa ölçüm süreleri için büyük sinyal-gürültü (signal-to-noise SNR) oranlarını sağlarlar. FT spektrometreler de, çıkış avantajları nedeniyle yüksek sinyal-gürültü oranı sağlarlar. Bununla birlikte, NIR dedektörlerinin ürettiği gürültü, görünür bölgede faaliyet gösteren dedektörlerden, önemli ölçüde daha büyüktür. FT spektrometrelerinin başlıca avantajları, güçlü gizleme kabiliyeti (uzun dalga boylu uyarımın bir sonucu olarak) ve değişken spektral çözünürlüklerdir.



Işığa duyarlı CCD dedektörleri, düşük karanlık akımı, yüksek kuantum verimliliği ve çok kanallı olma kabiliyeti nedeniyle görünür spektral aralıkta tercih edilir. Bununla birlikte, yüzey spektroskopisi gibi yüksek hassasiyetli uygulamalar termo-elektriksel olarak veya sıvı nitrojen kullanılarak soğutulmalıdır. CCD dedektörlerinin duyarlılığı 1  $\mu\text{m}$ 'den büyük dalga boylarında önemli ölçüde azaldığından, silisyum malzemenin bant aralığı nedeniyle, daha büyük bir karanlık akımı olan diğer yarı iletken dedektörler (örn., germanyum veya InGaAs), NIR Raman spektroskopisi için kullanılmalıdır.



**Şekil 2.8.** Hassas Raman ekipmanı örneği (Friedbacher and Bubert 2011)

Bant geçiren filtre (BP) lazer radyasyonunu temizler. Yüksek NA objektif lensi L1, lazeri numuneye odaklar ve Raman-saçılmış radyasyonu büyük bir tam açıda toplar. Bant durdurma filtresi (BR), elastik olarak saçılan radyasyonu bloke eder. Numunenin monokromatörün giriş yarığında (S) görüntülenmesi, kaçak radyasyonu azaltır. Monokromatörde, Raman-saçılmış radyasyon bir faz ızgarası (G) ile ayrıştırılır ve son olarak L4 merceği tarafından CCD çok kanallı dedektöre odaklanır (Friedbacher and Bubert 2011).

Raman spektroskopisi için farklı ek birimler mevcuttur. Örneğin, eşodaklı mikroskoplar yaklaşık 1  $\mu\text{m}$ 'lik bir yanal çözünürlük ve yaklaşık 2  $\mu\text{m}$ 'ye kadar derinlik çözünürlüğü sağlar. Bu derinlik çözünürlüğü özellikle yüzey ve arayüz spektroskopileri için önemlidir, çünkü Raman şiddetlerini kütleli fazlardan elimine etmeye yardımcı olur. Fiber optikler, uyarıcı lazer ışığını numuneye ve Raman saçılım ışığını spektrometreye yönlendirmek için kullanılabilir. Bu, numuneleri değiştirmeyi büyük ölçüde kolaylaştırır ve aynı zamanda serbestçe yayılan lazer ışığının tehlikelerini ortadan kaldırır. Özel numune üniteleri, yüksek veya düşük sıcaklıklarda, yüksek basınçlarda ve gaz numunelerden ölçüm için tasarlanmıştır. Son zamanlarda geliştirilen uzamsal dengelenmiş Raman saçılımı (SORS) gibi Raman spektroskopisi varyasyonları, yüzey altı katmanlardaki numune bilgilerinin bir milimetrelilik derinlikte bile sağlanmasına imkan vermektedir (Matousek and Stone 2009). Geçirimli Raman spektroskopisinin yakın zamanda levhalar gibi kütleli nesnelere analizi konusunda dikkat çektiği belirtilmelidir (Aina *et al.* 2010). Ayrıca, kimyasalların yerinde tanımlanmasında kullanılmak üzere 785 nm'lik lazer kullanan portatif taşınabilir üniteler de ticari olarak temin edilebilir. Uzaktan algılama sistemleri ile çalışan Raman sistemleri de günümüzde geliştirme aşamasındadır (Hobro and Lendl 2009).

#### 2.3.4. Spektral bilgi

Büyük moleküller için, en azından Raman spektrumları, her zaman belirli titreşim modlarına tam olarak atanamayan çok sayıda bant içerir. Bununla birlikte, bantların çoğunluğu, uygun spektral çözünürlükle ölçüldüğünde, elde edilen spektral patern ("parmak izi") referans spektrumları ile (eğer mevcutsa) karşılaştırılarak, maddelerin kesin olarak tanımlanmasını mümkün kılabilir.

Özellikle numunenin kimyasal bileşimi hakkında bilgi mevcutsa, karakteristik spektral bölgelerdeki birçok bantın, moleküler veya kristal titreşimleri kesin olarak belirlenebilir. Örneğin, bu bantlar, aromatik veya alifatik hidrojen, karbonil, tiyoller, çift veya üçlü bağlar ve diğer grupların veya iskelet bileşenlerinin tanımlanmasını sağlar. Zayıf polar, hatta simetrik olarak bağlanmış atomların titreşimleri genellikle şiddetli

Raman bantlarına sebep olurlar. Çünkü Raman aktiflik, titreşim sırasında moleküler polarizasyondaki değişikliklerle bağlantılıdır. Bu, Raman spektroskopisi ile IR spektroskopisi arasındaki önemli bir farklılıktır. IR spektroskopisinde dipol momentinde değişikliklere neden olan titreşimlerin oluşturduğu bantlar spektruma hakimdir. Karbon-karbon bağlarının Raman bantları kolayca gözlemlenebilir. Yapısal izomerler genellikle çok farklı spektrumlara sahiptir ve bu nedenle kolayca ayırt edilebilirler.

Polarizasyon etkileri, Raman spektroskopisinin bir başka özelliği olup, bantların tayinini iyileştirir ve ayrıca moleküler oryantasyonun belirlenmesini sağlar. Polarize ve polarize olmamış izotropik faz bantlarının analizi, ilgili titreşimlerin simetrisinin belirlenmesini sağlar. Kristallerde veya yüzeylerde hizalanmış moleküller için, altı bağımsız Raman spektrumunun, moleküler veya kristal eksenlere göre gelen ve saçılan ışığın polarizasyonuna ve yayılma yönüne bağımlılığını ölçmek mümkündür.

### 2.3.5. Nicelme

Raman spektroskopisinde, saçılan radyasyonun şiddeti, sadece belirli bir titreşim modunun polarizasyonuna ve analit moleküllerinin konsantrasyonuna değil, aynı zamanda numunenin optik özelliklerine ve cihazın, özellikle lazer gücünün ayarlanmasına da bağlıdır. Bu nedenle, salt Raman şiddetleri doğal olarak çok doğru bir konsantrasyon ölçüsü değildir. Bu şiddetler, elbette, iyi tanımlanmış deney koşulları altında ve iyi karakterize edilmiş numuneler için niceliksel olarak kullanışlıdır; aksi takdirde, bunun yerine bağıl şiddetler kullanılmalıdır. Ana bileşenin, çözücünün veya bilinen konsantrasyonun başka bir bileşenin Raman bantları iç standartlar olarak kullanılabilir. İzotropik fazlar için, analitin ve referans bileşiğin Raman bantlarının şiddet oranları, geniş bir konsantrasyon aralığında konsantrasyon oranına doğrusal olarak bağlıdır ve bu nedenle nicelme için çok uygundur. Bununla birlikte, sıcaklık değişimleri ve numunenin kırılma indeksi, Raman şiddetlerini etkileyebilir ve bant pozisyonları, yüksek konsantrasyonlarda farklı çözümlerde veya farklı çözücü karışımlarında kayabilir. Bu etkiler ihmal edilebilir olsa da, yüksek doğruluk gerekiyorsa dikkate alınmalıdır. Karmaşık karışımların nicelmesi için hesaplamalar

gerekebilir. Bu hesaplamalar, genellikle dar ve iyi çözülmüş Raman bantları nedeniyle (örneğin NIR spektroskopisinde), çok daha iyi sonuç verir.

Yüzeylerde niceleme yapmak daha zordur, çünkü Raman şiddetleri sadece yüzey konsantrasyonuna değil, aynı zamanda Raman saçılımlarının yönlenmesine ve yüzey tabakasının (genellikle bilinmeyen) kırılma indisine de bağlıdır. Bununla birlikte, yönlenme ve kırılma indeksinin dikkate değer değişiklikleri hariç tutulabiliyorsa, Raman şiddetleri kabaca yüzey konsantrasyonu ile orantılıdır ve yüzeydeki bir referans maddesi ile şiddet oranları oldukça doğru konsantrasyon verisi sağlayacaktır (Friedbacher and Bubert 2011).

### **3. MATERYAL ve YÖNTEM**

#### **3.1. Hedef Malzemeler ve Taban Malzemeler**

Karakterize edilecek kaplamaların üretimi için %99.99 saflıkta  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , %99.99 saflıkta  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  ve %99.99 saflıkta  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  seramik hedef malzemeler kullanıldı. Kaplamalar mikroskop camı, silisyum wafer ve bakır taban malzemeler üzerine biriktirildi. Mikroskop camlarının, silisyum wafer ve bakır taban malzemelerin kaplanacak yüzeyleri ilk olarak %99.5 saflıkta aseton ve ardından %99.5 etanol kullanılarak ultrasonik banyoda temizlendi. Bakır taban malzemelerin yüzeyleri temizleme aşamasından önce 1000 numara zımpara kullanılarak temizlendi.

#### **3.2. Fiziksel Buhar Biriktirme İşlemi**

Kaplamaların ince film şeklinde üretilmeleri gerektiğinden ve hedef malzemeler yalıtkan olduğundan RF sızratma tekniği tercih edildi. Kaplamalar Atatürk Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, PVD Laboratuvarında bulunan, VAKSİS firmasına ait MİDAS PVD sisteminde (Şekil 3.1) üretildi.



**Şekil 3.1.** Fiziksel buhar biriktirme (PVD) cihazı

Her bir kaplama işleminden önce, kaplama yapılacak atmosferdeki kirlilikleri mümkün olduğu kadar azaltabilmek ve kaplama kalitesini artırabilmek amacıyla basıncı en az  $5 \times 10^{-6}$  Torr'a düşene kadar kaplama bölgesi vakuma alındı. Bu değere ulaşıldıktan sonra kaplama işlemi sonlanana kadar kaplama atmosferine sabit bir şekilde  $100 \text{ cm}^3/\text{s}$  argon gazı verildi ve vakum pompasına bağlı olan ana valfin pozisyonu ayarlanarak basınç değeri 10 mTorr'a ( $1 \times 10^{-2}$  Torr) sabitlendi. RF güç kaynakları aktif hale getirildi. Magnetronlara başlangıçta 20 W güç verilerek plazma oluşturuldu. Daha sonra hedef malzemelerin ani değişim nedeniyle zarar görmemesi için 5 dakikada 10 W güç artışı yapılarak kaplamaların yapılacağı güç değerlerine ulaşıldı. Gücün kademe kademe artırılması sırasında yüzeyin maruz kaldığı iyon bombardımanı hedef malzemesi olarak kullanılan malzemelerin yüzeylerindeki kirlilikleri temizledi. Kaplama işlemleri aynı anda iki farklı hedef malzemedен sıçratma yapılması suretiyle gerçekleştirildi ( $\text{Lu}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Eu}_2\text{O}_3 / \text{Gd}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ). Kaplama işlemlerinde  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  veya  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  hedef malzemesine 75 W güç verildi.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  hedef malzemesine 10 W, 25 W, 30 W ve 50 W güç verilerek farklı Eu oranlarına sahip kaplamalar üretildi. RF sıçratma tekniğinde kaplama hızlarının düşük olması, ayrıca kullandığımız hedef malzemelerin atom numaralarının yüksek olmasının kaplama hızını olumsuz yönde etkilemesi nedeniyle numunelerin yeterince kaplanabilmesi için her bir kaplama işlemi 5 saat süreyle yapıldı. Üretilen

kaplamaların karakterizasyon işlemleri Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (DAYTAM) gerçekleştirildi.

### 3.3. SEM-EDS Analizleri

Kaplamaların yüzey morfolojileri Zeiss - Sigma 300 model SEM cihazı (Şekil 3.2) kullanılarak incelendi. Silisyum wafer üzerine biriktirilen kaplamaların yüzeylerinden 10 kX büyütmede görüntüler alındı. Numunelerin kimyasal kompozisyonunu araştırmak amacıyla SEM cihazına bağlı olarak çalışan EDAX - Element marka EDS sistemi kullanıldı.



Şekil 3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

### 3.4. XPS Analizleri

Kaplamaların bağ yapısını incelemek amacıyla SPECS marka XPS sistemi (Şekil 3.3) kullanıldı. Bu sistemde, çapı 150 mm ve 180° geometriye sahip olan yarı-küresel analizör ve yüksek hassasiyetli XPS analizi için 200 kanallı çoklu-kanal dedektörü olan elektron lens analizörü bulunmaktadır. Analiz için monokromatik olmayan Al K $\alpha$  radyasyonu (1486.71 eV) kullanılmıştır. Genel tarama spektrumları 1 eV enerji çözünürlüğünde, yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları ise 0.1 eV enerji çözünürlüğünde çekilmiştir. Bağlanma enerjisi spektrumları C 1s (284.5 eV) bağlanma enerjisine göre kalibre edilmiştir. Arka plan çıkarma işlemi Shirley metodu ile yapıldı. Deneysel eğri, çeşitli kimyasal ortamlardaki atomların fotoemisyonuna karşılık gelen birkaç eğriye ayrıldı. Bu eğriler, Gaussian-Lorentzian fonksiyonları kullanılarak uygun şekillere getirildi (Kaichev *et al.* 2013).

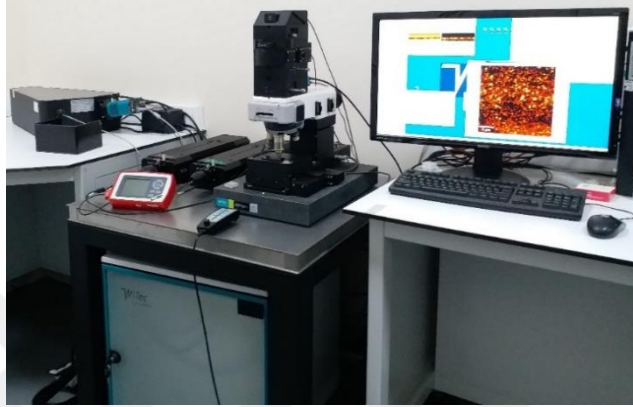


Şekil 3.3. X-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS)



### 3.5. Raman Analizleri

Kaplamaların Raman analizleri WITec - alpha300 R marka cihazda (Şekil 3.4) 532 nm dalga boyunda lazer kullanılarak yapıldı.



Şekil 3.4. Raman spektrometresi

Raman analizleri numunenin verdiği lüminesans tepkilerine bağlı olarak 5x1 s, 5x10 s ve 5x25 s aralıklarında incelendi. Fazla lüminesans görülen numunelerde numune – lazer etkileşimini azaltmak ve Raman sinyallerini daha net görebilmek için lazer ışınının gönderim süresi kısaltıldı.

### 3.6. XRD Analizleri

Kaplamaların kristal yapısını gözlemleyebilmek amacıyla cam numunelerin XRD analizi alındı. Bu analizler PANalytical marka, Empyrean model cihazda (Şekil 3.5) gerçekleştirildi. Taban malzemedan gelen etkilerin minimuma indirgenmesi için ince film XRD modunda giriş açısı  $1^\circ$  olarak kullanıldı.



**Şekil 3.5.** X-ışını difraktometre cihazı

XRD ölçümleri Cu-K $\alpha$  ışın kaynağı kullanılarak,  $\lambda=1.5406$  Å dalga boyunda yapıldı. Ölçümler 20-80° tarama açısında yapıldı. Evropiyum katkılı lutesyum oksit numuneler 0.1° tarama adım aralığıyla, evropiyum katkılı gadolinyum oksit numuneler ise 0.05° tarama adım aralığıyla analiz edildi. Analiz sonuçları PANalytical X'Pert Highscore yazılımında, standart JCPDS kartları kullanılarak karşılaştırıldı.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

### 4.1. EDS Analizleri

EDS analizine ait sonuçlar Çizelge 4.1’de verilmiştir.

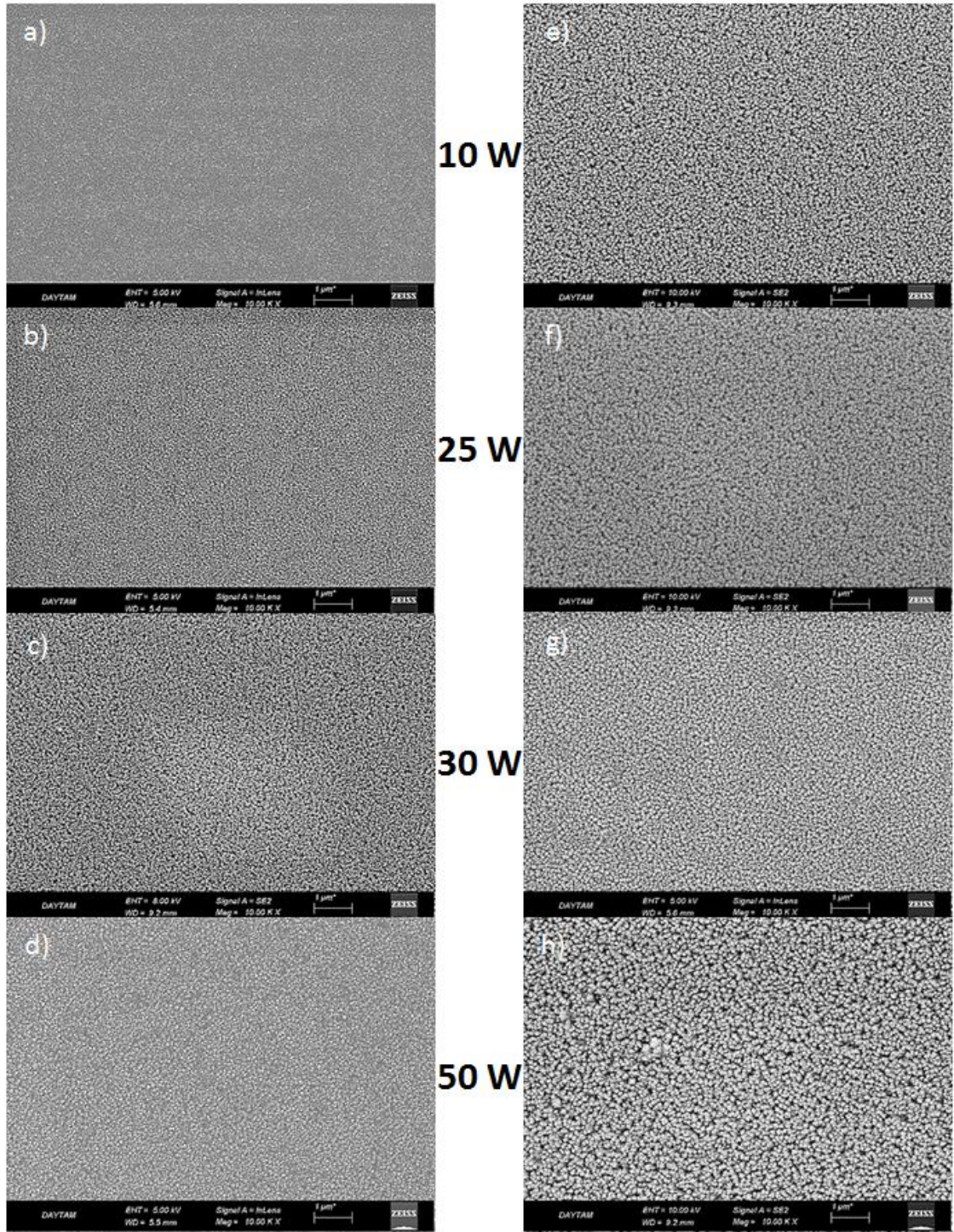
**Çizelge 4.1.** RF-PVD’de verilen güce bağlı olarak kaplamaların ağırlıksal Eu yüzdeleri

Hedef Malzeme	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10 W) % Eu	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (25 W) % Eu	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (30 W) % Eu	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50 W) % Eu
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (75W)	%0.61	%1.03	%4.82	%27.43
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (75W)	%1.20	%2.55	%4.55	%13.94

### 4.2. SEM Görüntüleri

Katkılanan evropiyum miktarının morfolojiye etkileri taramalı elektron mikroskobundan 10 kX büyütmeyle alınan yüzey görüntülerinde görülmektedir. Soldaki görüntüler evropiyum katkılı Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sağdakiler ise evropiyum katkılı Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaplamalara aittir. Kaplamalar Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hedef malzemeye 10 W, 25 W, 30 W ve 50 W güç verilerek üretildi. SEM görüntüleri Şekil 4.1’de evropiyum katkılı Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaplamalar sol tarafta ve evropiyum katkılı Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaplamalar sağ tarafta olacak şekilde gösterilmiştir. Evropiyum hedef malzemesine verilen güç miktarları yukarıdan aşağıya doğru 10W, 25W, 30W ve 50W olacak şekilde sıralanmıştır.

Lutesyum kaplamaların yüzey morfolojilerinde evropiyum katkısıyla beraber önemli bir değişim gözlenmemiştir. Gadolinyum kaplamalarda ise evropiyum ilavesiyle birlikte yüzey morfolojisinin daha kaba hale geldiği, özellikle yüksek evropiyum içerikli kaplamada daha sonra yapılan XPS analizlerinde de görüldüğü gibi gadolinyum oksit ve evropiyum oksit fazlarının ayrı ayrı büyüdüğü gözlemlenmiştir.

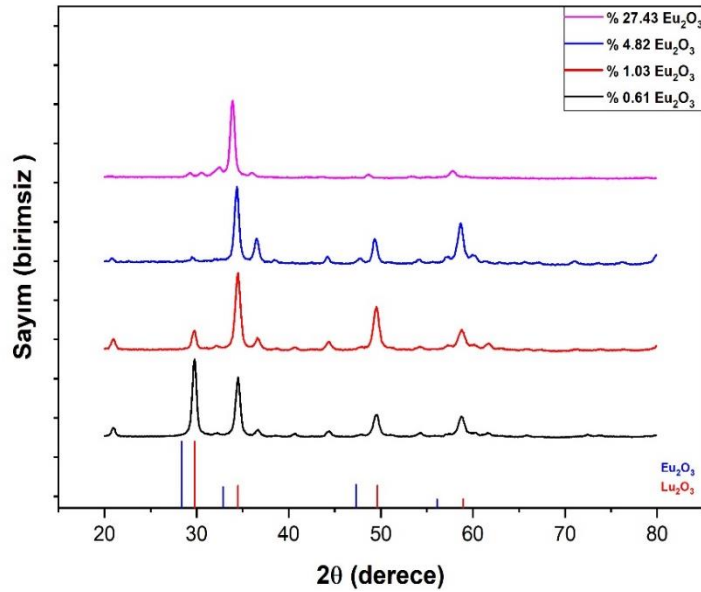


**Şekil 4.1.** SEM görüntüleri

sol;  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , sağ;  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , a)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ (10W), b)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ (25W), c)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (30W) d)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ (50W), e)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ (10W), f)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ (25W), g)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (30W) h)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ (50W)

### 4.3. XRD Analizleri

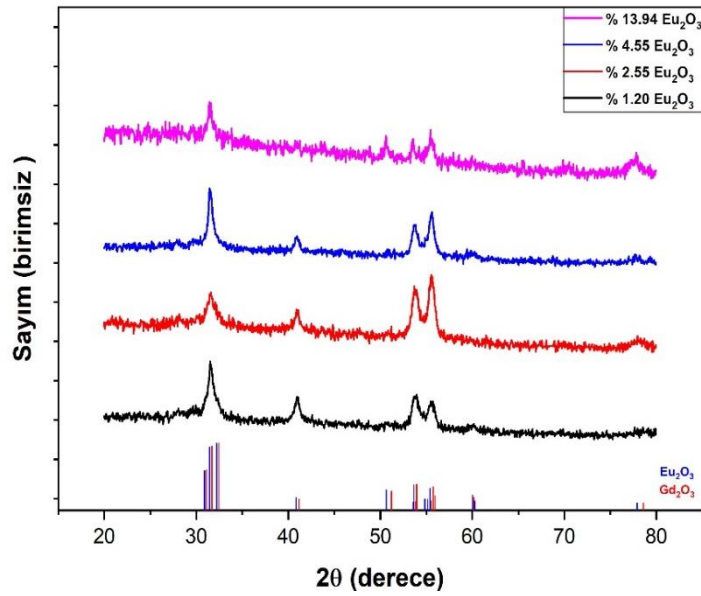
Mikroskop camı taban malzemesi üzerine RF-PVD tekniği ile büyütülen ince film kaplamaların XRD analiz sonuçları Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’de verilmiştir. Şekil 4.2’de verilen, evropiyum katkılu  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  kaplamalara ait XRD pikleri incelendiğinde, kaplamaların kübik kristal yapıda olduğu, sırasıyla  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ’e ait JCPDS 43-1021 ve JCPDS 43-1008 kartları kullanılarak tespit edilmiştir. Şekil 4.2’deki grafik incelendiğinde,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ’i karakterize eden pikler görülmektedir. Kaplamalardaki evropiyum katkısı miktarına bağlı olarak pik şiddetlerinde ve yansıma açılarında değişimlere rastlanmaktadır.  $\text{Lu}^{3+}$  (0.100 nm),  $\text{Eu}^{3+}$  (0.107 nm) ve  $\text{Eu}^{2+}$  (0.125 nm) iyonlarının yarıçapları arasındaki farklılık nedeniyle, evropiyum katkısı katı çözelti içerisinde gerilmelere neden olmuş ve latis parametresini, dolayısıyla düzlemler arası mesafeyi etkilemiştir. Bunun sonucunda, literatürde yapılan çalışmalara benzer olarak, katkı miktarının artmasıyla birlikte piklerin daha düşük açı değerlerine kaydığı gözlemlenmiştir (Kumar *et al.* 2009).



Şekil 4.2.  $\text{Eu}^{3+}$  katkılanmış  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  ince film kaplamalara ait XRD pikleri

Şekil 4.3  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  hedef malzemelerden büyütülen kaplamalara ait XRD grafiğini içermektedir. Sırasıyla  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ’e ait olan JCPDS 43-1015 ve JCPDS

43-1009 kartlarından alınan veriler, XRD analiz sonuçları ile kıyaslandığında piklerin uyum içerisinde olduğu, dolayısıyla  $Gd_2O_3$  ve  $Eu_2O_3$  kaplamaları karakterize ettiği ve bu kaplamaların monoklinik kristal yapıda büyüdüğü söylenebilir.  $Gd^{3+}$  (0.108 nm),  $Eu^{3+}$  (0.107 nm) ve  $Eu^{2+}$  (0.125 nm) iyonlarının yarıçapları incelendiğinde, evropiyum katkısının lutesyum oksit kaplamalara benzer olarak, katı çözelti içerisinde gerilmelere sebep olduğu ve latis parametresini, dolayısıyla düzlemler arası mesafeyi etkilediği, bunun sonucunda katkı miktarının artmasıyla birlikte piklerin daha düşük açılı değerlerine kaydığı görülmüştür (Kumar *et al.* 2009).

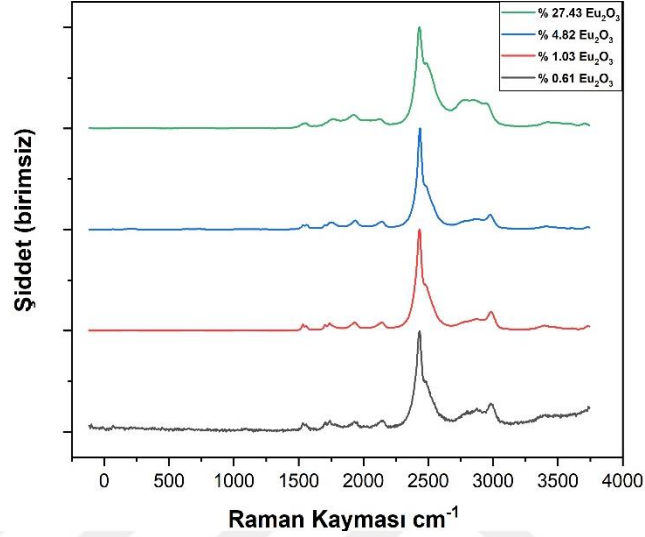


**Şekil 4.3.**  $Eu^{3+}$  katkılanmış  $Gd_2O_3$  ince film kaplamalara ait XRD pikleri

#### 4.4. Raman Analizleri

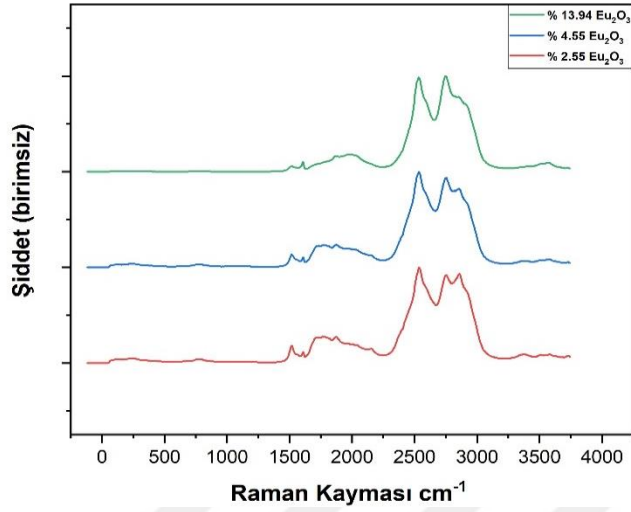
$Lu_2O_3:Eu^{3+}$ ,  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  ince film kaplamaların Raman analizleri 532 nm dalga boyunda lazer kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.4'de farklı miktarlarda  $Eu^{3+}$  katkılanmış kübik kristal yapıya sahip  $Lu_2O_3$  ince film kaplamaların Raman spektrumları verilmiştir.  $Lu_2O_3$  gibi kübik kristal yapıda olan sesqui oksitlerde katı bileşiklerin optik fononlardan dolayı ortaya çıkan Raman kaymaları genellikle düşük frekanslardadır. Yüksek frekanslı bölgede meydana gelen Raman kaymaları latis titreşimleri ile değil de lantanid iyonlarının valans (f kabuğundaki) elektronları lazer

ışığı vasıtasıyla uyarılması sonucu meydana gelen elektronik geçişlerin oluşturduğu lüminesans ile ilişkilidir.



**Şekil 4.4.**  $\text{Eu}^{3+}$  katkılanmış  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  ince film kaplamalara ait Raman pikleri

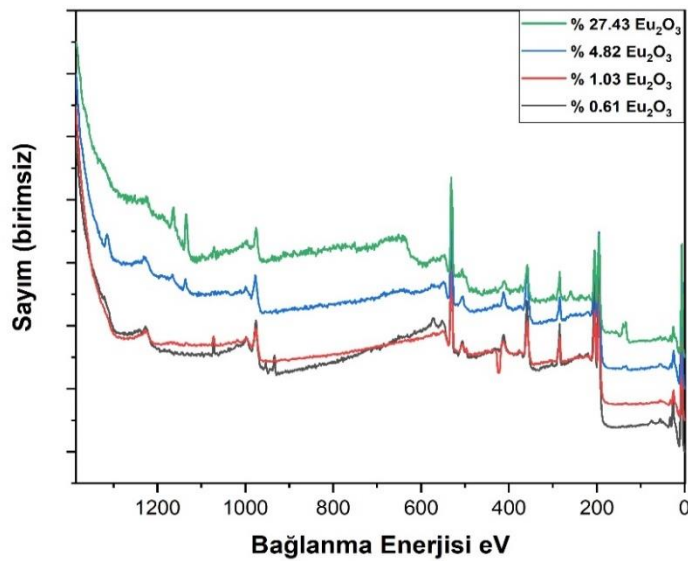
Şekil 4.5’de, farklı miktarlarda  $\text{Eu}^{3+}$  katkılandırılmış monoklinik kristal yapıya sahip  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  ince film kaplamaların Raman spektrumları verilmiştir. %1.20  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  içeren  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  kaplamada oluşan yüksek lüminesans etkisi nedeniyle Raman incelemesinden sonuç alınamamıştır. Çok kısa süreli (0.5 s) lazer temaslarında bile CCD dedektörü algısız hale getirecek kadar yüksek ışımalar oluşmuştur. Bu nedenle %1.20  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  içeren  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  kaplamaya ait Raman pikleri Şekil 4.5’te verilmemiştir.



Şekil 4.5.  $\text{Eu}^{3+}$  katkılanmış  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  ince film kaplamalara ait Raman pikleri

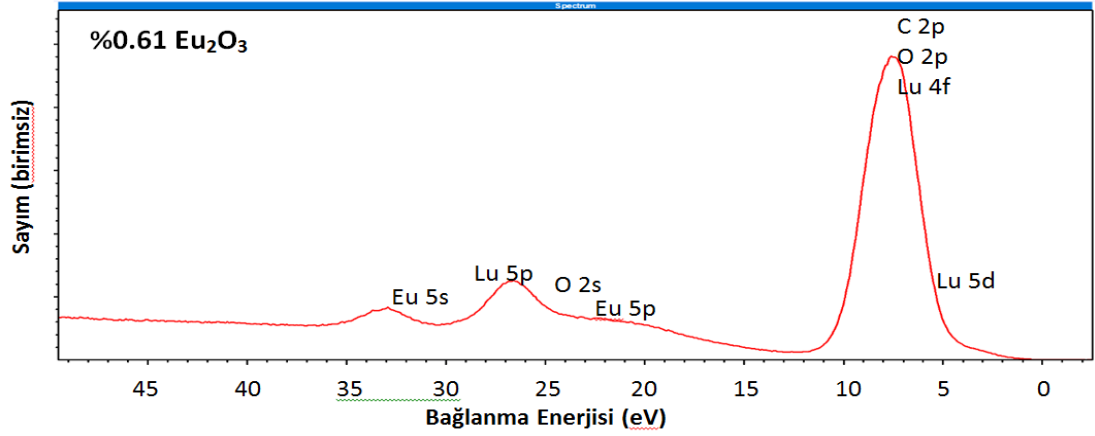
#### 4.5. XPS Analizleri

Evropiyum katkılı lutesyum oksit kaplamalara ait genel tarama spektrumları Şekil 4.6'da verilmiştir. Evropiyum katkılı lutesyum oksit kaplamaların valans bandı bölgesine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de verilmiştir.

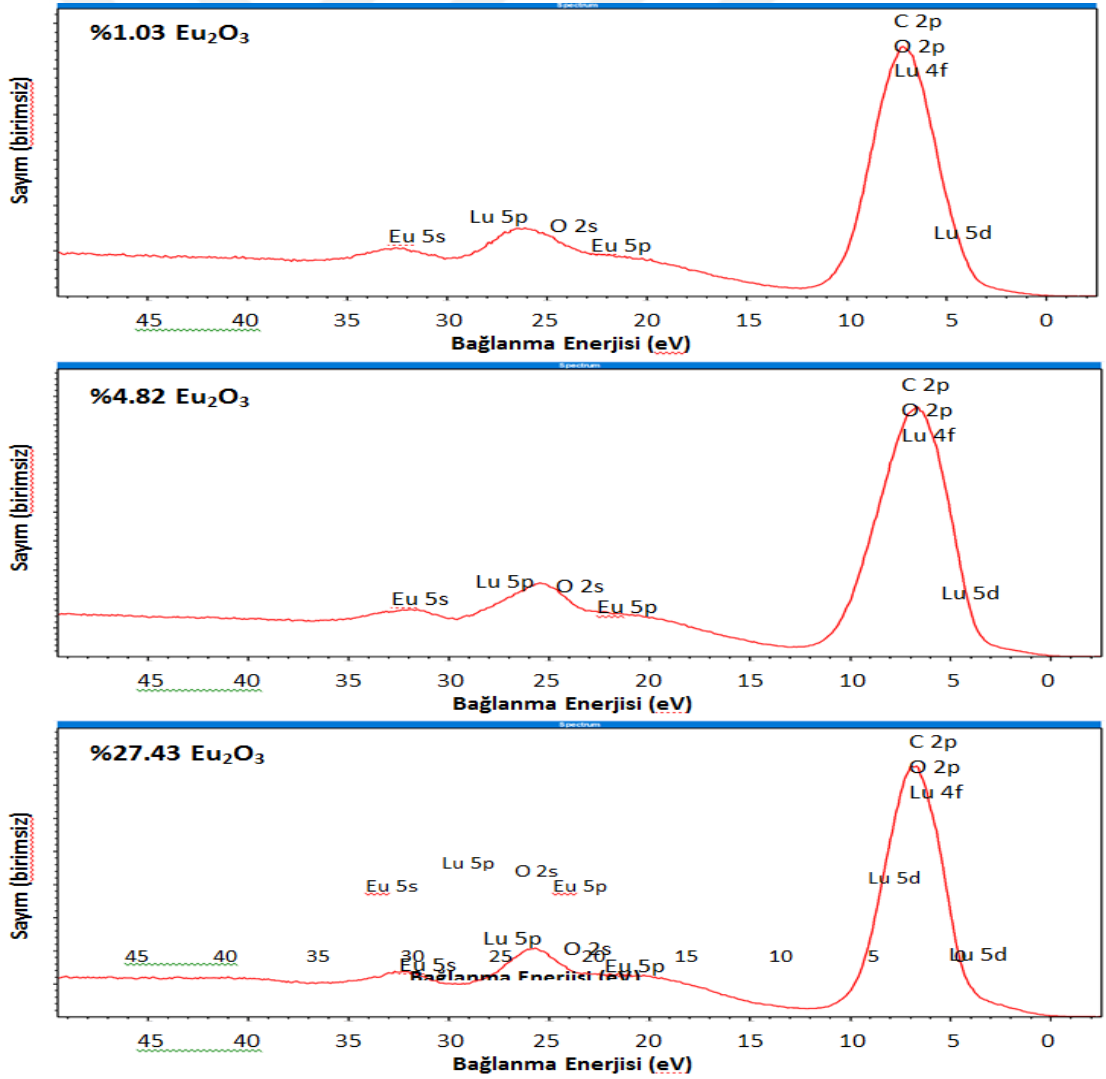


Şekil 4.6.  $\text{Eu}^{3+}$  katkılanmış  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  kaplamalara ait genel tarama spektrumları



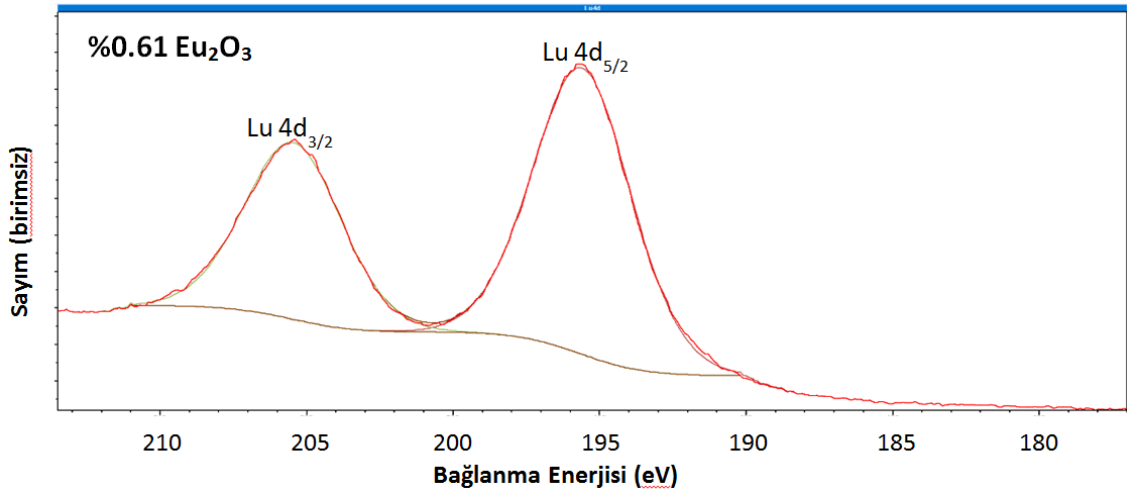


Şekil 4.7. Eu<sup>3+</sup> katkılanmış Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaplamanın valans bandı bölgesine ait spektrum

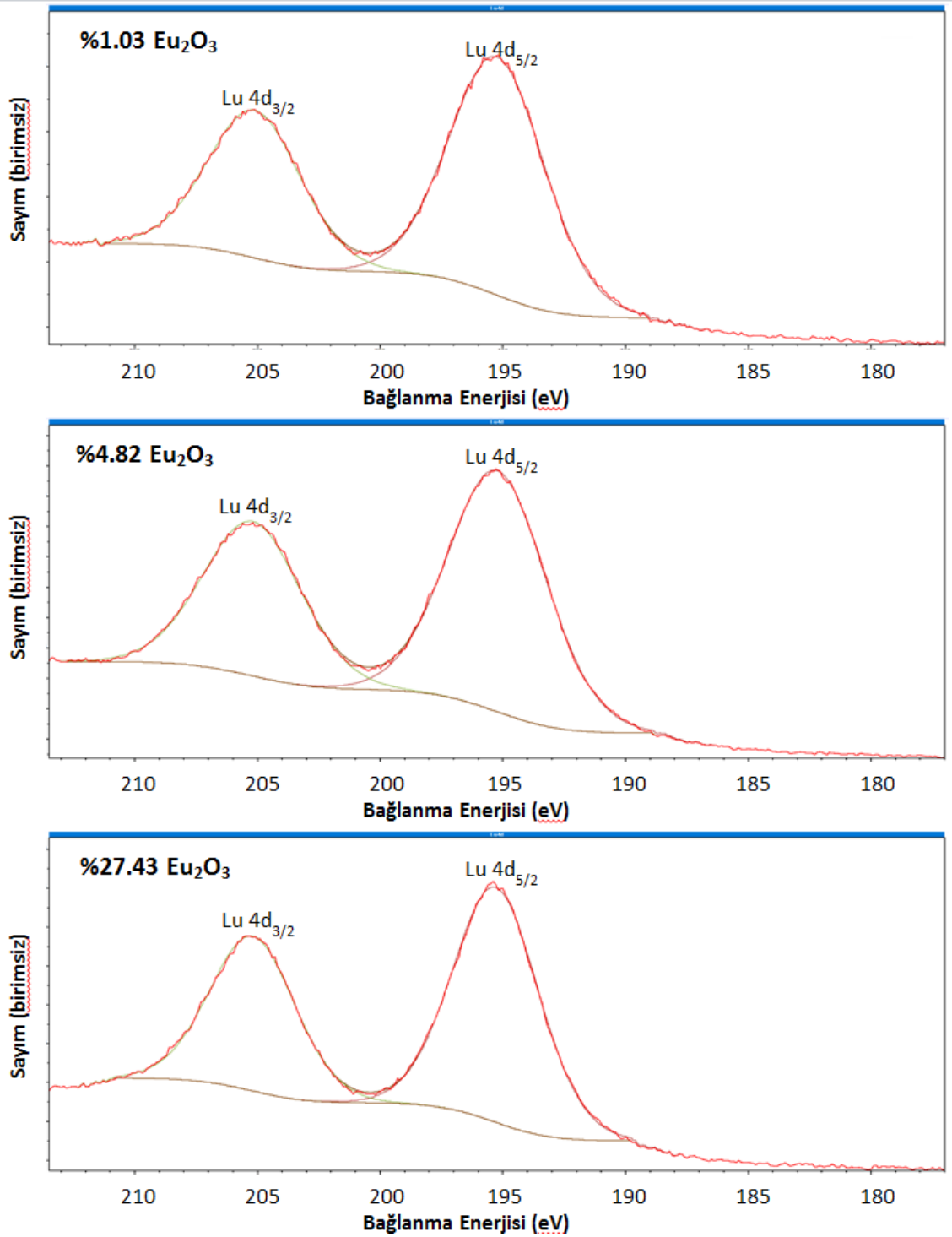


Şekil 0.1. Eu<sup>3+</sup> katkılanmış Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaplamaların valans bandı bölgesine ait spektrumlar

Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da verilen Lu 4d bölgesine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları incelendiğinde spin-yörünge bölünmesinden kaynaklanan iyi çözülmüş iki ayrı pik görülmektedir. %0.61, %1.03, %4.82 ve %27.43 evropiyum içeren Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince filmler için sırasıyla 195.60 eV, 195.24 eV, 195.22 eV ve 195.28 eV bağlanma enerjilerinde görülen pikler Lu 4d<sub>5/2</sub> seviyesine, 205.46 eV, 205.12 eV, 205.21 eV ve 205.20 eV bağlanma enerjilerinde görülen pikler ise Lu 4d<sub>3/2</sub> seviyesine aittir. Piklerin pozisyonları ve şekilleri saf Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> piklerinininkine benzerdir (Kaichev *et al.* 2013). Atomik düzen ve kristal kafes oluşumu sırasında elektron yoğunluklarının yeniden dağılımları nedeniyle iki farklı metal iki farklı iyonlaşma seviyesinde bulunabilir, bunun sonucunda bağlanma enerjilerinde küçük değişimler ortaya çıkabilir. %1.03, %4.82 ve %27.43 evropiyum içeren kaplamaların, Lu 4d bağlanma enerjilerinde çok ufak farklılıklar görülmektedir. Ancak %0.61 evropiyum katkılı kaplamanın bağlanma enerjisindeki kayma, diğerlerine göre daha fazladır, yapıda bulunan Eu<sup>2+</sup> iyonları bu duruma sebebiyet vermiş olabilir (Chan *et al.* 2007; Pokhrel *et al.* 2016).



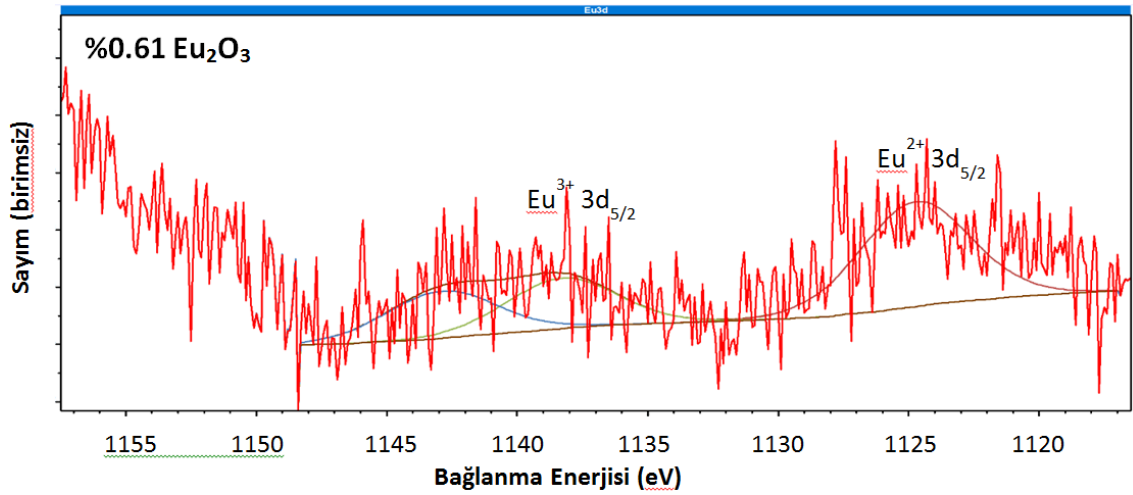
Şekil 4.9. Eu<sup>3+</sup> katkılanmış Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaplamanın Lu 4d bölgesine ait spektrum



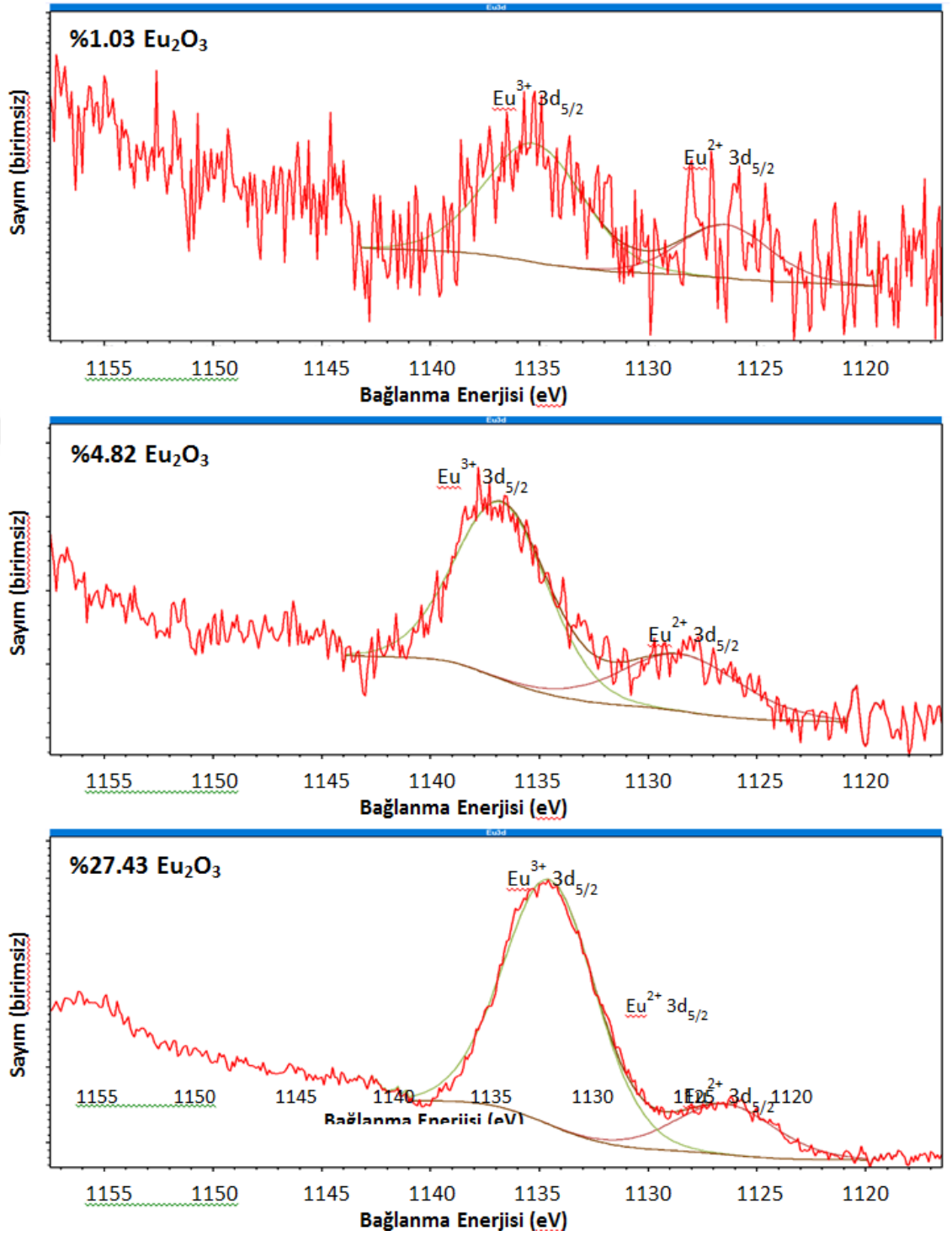
Şekil 4.10.  $\text{Eu}^{3+}$  katkılanmış  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  kaplamaların Lu 4d bölgesine ait spektrumlar

Eu 3d bölgesine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de verilmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda, 1124 eV, 1133 eV, 1154 eV ve 1163 eV

bağlanma enerjilerinde görülen pikler sırasıyla  $\text{Eu}^{2+} 3d_{5/2}$ ,  $\text{Eu}^{3+} 3d_{5/2}$ ,  $\text{Eu}^{2+} 3d_{3/2}$  ve  $\text{Eu}^{3+} 3d_{3/2}$ 'ye atfedilmiştir. Buna göre %0.61, %1.03, %4.82 ve %27.43 evropiyum içeren lutesyum oksit kaplamalar için sırasıyla 1124.73 eV, 1126.44 eV, 1128.49 eV ve 1126.45 eV bağlanma enerjilerinde görülen pikler  $\text{Eu}^{2+} 3d_{5/2}$ 'ye aittir. %0.61, %1.03, %4.82 ve %27.43 evropiyum içeren lutesyum oksit numuneler için sırasıyla 1138.30 eV, 1135.26 eV, 1136.71 eV ve 1134.50 eV bağlanma enerjilerinde görülen pikler ise  $\text{Eu}^{3+} 3d_{5/2}$ 'ye aittir. %0.61 evropiyum içeren lutesyum oksit kaplamaya ait grafikte, 1142.90 eV bağlanma enerjisinde görülen pik plazmonik etkiden dolayı oluşmuş olabilir (Kumar *et al.* 2009; Li *et al.* 2010; Pokhrel *et al.* 2016).



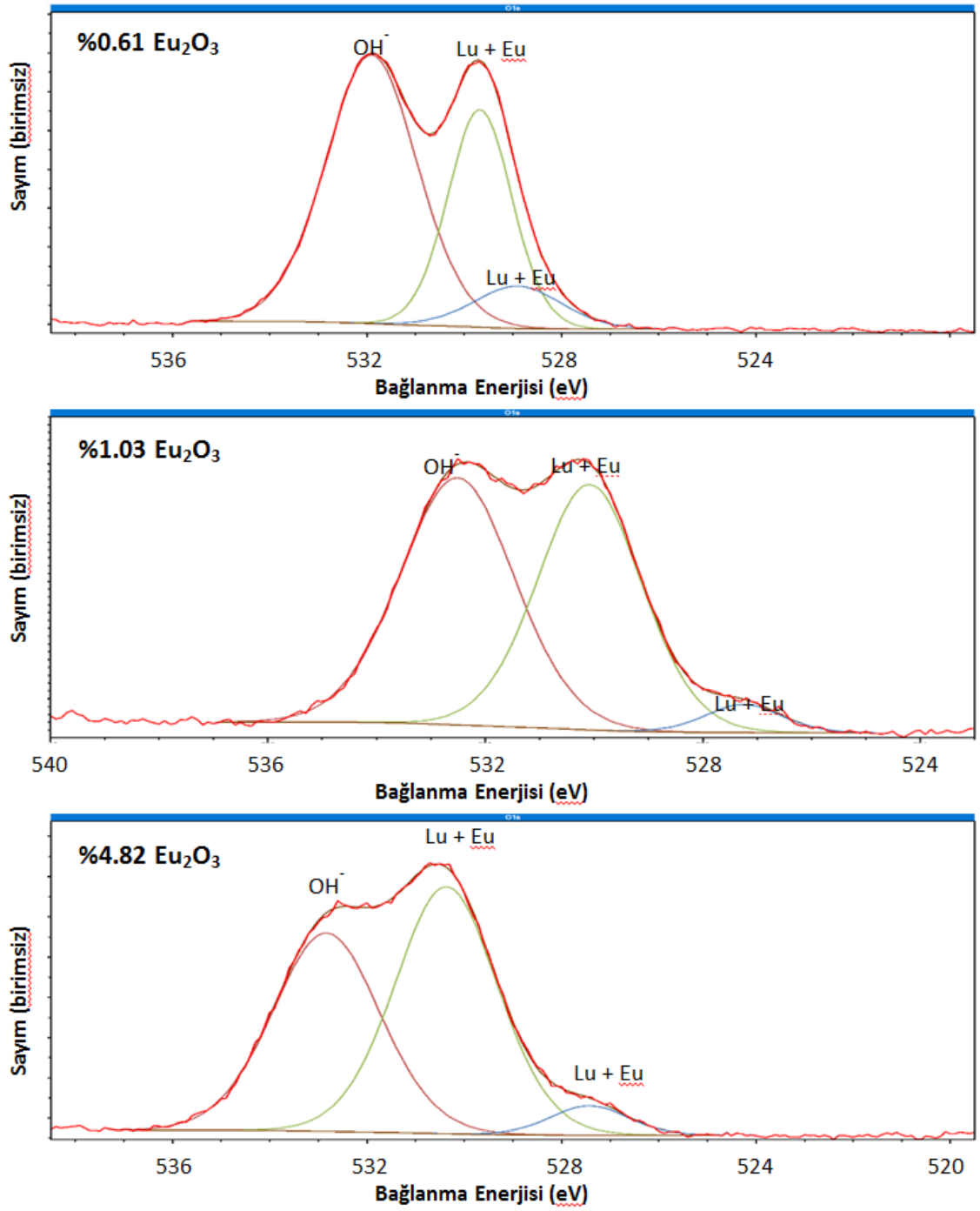
**Şekil 4.11.**  $\text{Eu}^{3+}$  katkılanmış  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  kaplamanın Eu 3d bölgesine ait spektrum



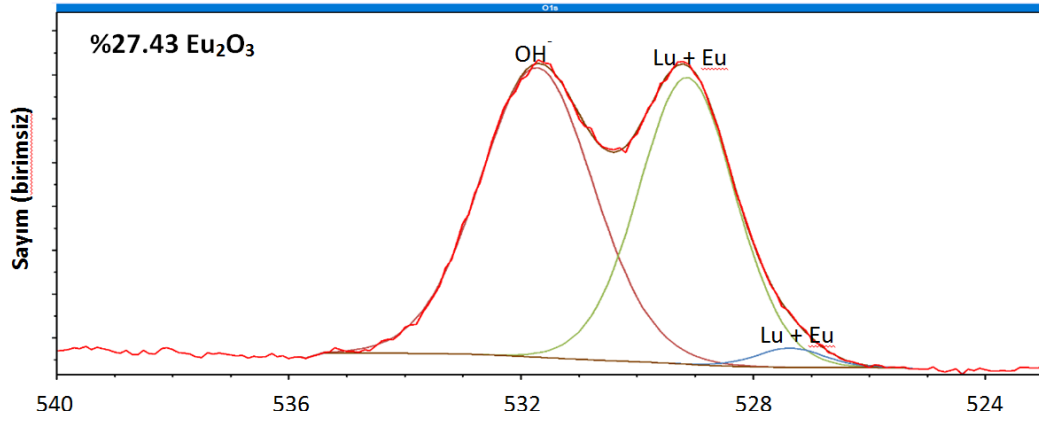
Şekil 4.12. Eu<sup>3+</sup> katkılanmış Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaplamaların Eu 3d bölgesine ait spektrumlar

O 1s bölgesine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de verilmiştir. Oksijen metalik iyonlara bağlandığında O 1s bağlanma enerjisi piki 528-531

eV aralığında yer alırken, 532-534 eV civarında görülen pik, parçacıkların en dış yüzey tabakası üzerinde bulunan OH<sup>-</sup> iyonlarından veya su moleküllerinden kaynaklanır. Ek olarak, 534- 537 eV civarında görülen pikler NO<sub>3</sub><sup>-</sup> gruplarına karşılık gelir. Oksijen elektron yoğunluğunun daha pozitif hale gelmesiyle, başka bir ifadeyle oksijenin elektron yoğunluğunun azalmasıyla elektronlar daha yüksek bir “bağlanma” enerjisine sahip olacaktır. Bu bilgilere göre, %0.61, %1.03, %4.82 ve %27.43 evropiyum içeren lutesyum oksit numuneler için sırasıyla 531.9 eV, 532.51 eV, 532.83 eV ve 531.73 eV bağlanma enerjilerinde görülen pikler, en dış yüzey tabakası üzerinde bulunan OH<sup>-</sup> iyonlarına veya su moleküllerine aittir. %0.61, %1.03, %4.82 ve %27.43 evropiyum içeren lutesyum oksit kaplamalar için sırasıyla 529.67 eV, 530.08 eV, 530.37 eV ve 529.14 eV bağlanma enerjilerindeki pikler ise lutesyum ve evropiyum iyonlarıyla bağ yapan oksijen iyonlarına aittir. Aynı numuneler için sırasıyla 528.9 eV, 527.25 eV, 527.43 eV ve 527.36 eV bağlanma enerjilerindeki pikler de lutesyum ve evropiyum iyonlarıyla bağ yapan oksijen iyonlarına aittir (Espinosa *et al.* 1987; Lebedinskii *et al.* 2006; Perego *et al.* 2006; Kumar *et al.* 2009; Kaichev *et al.* 2013; Pokhrel *et al.* 2016). %0.61, %1.03 ve %4.82 evropiyum katkılanmış Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaplamalarda evropiyum katkısı miktarı arttıkça O 1s bağlanma enerjilerinin arttığı görülmektedir. Ancak %27.43 Eu<sup>3+</sup> içeren lutesyum oksit kaplamanın O 1s bağlanma enerjilerinin diğer numunelerinkinden daha düşük olduğu görülmektedir. Atomik düzen ve kristal kafes oluşumu esnasında, yüksek evropiyum katkısının (%27.43 Eu<sup>3+</sup>) daha düşük evropiyum katkılarında (%0.61 Eu<sup>3+</sup>, %1.03 Eu<sup>3+</sup> ve %4.82 Eu<sup>3+</sup>) göre daha etkin rol oynaması sebebiyle kristal kafeslerde meydana gelen değişimler, bağlanma enerjilerindeki bu farklılığın nedeni olabilir (Pokhrel *et al.* 2016). XRD piklerindeki şiddet oranları incelendiğinde, %5’den düşük evropiyum katkısına sahip kaplamaların farklı kafes yönelmelerinde orta şiddet seviyelerinde piklere sahip olduğu, ancak %27.43 Eu<sup>3+</sup> katkı miktarına sahip kaplamaların, farklı kafes yönelmelerinde daha düşük şiddette pikler verdiği, sadece tek bir yönelmede güçlü bir pik verdiği görülmektedir. XRD pikleri de göz önüne alındığında, malzemelerdeki kafes yönelmesi çeşitliliğinin de bağlanma enerjisindeki ani düşüşün nedeni olabileceği söylenebilir.

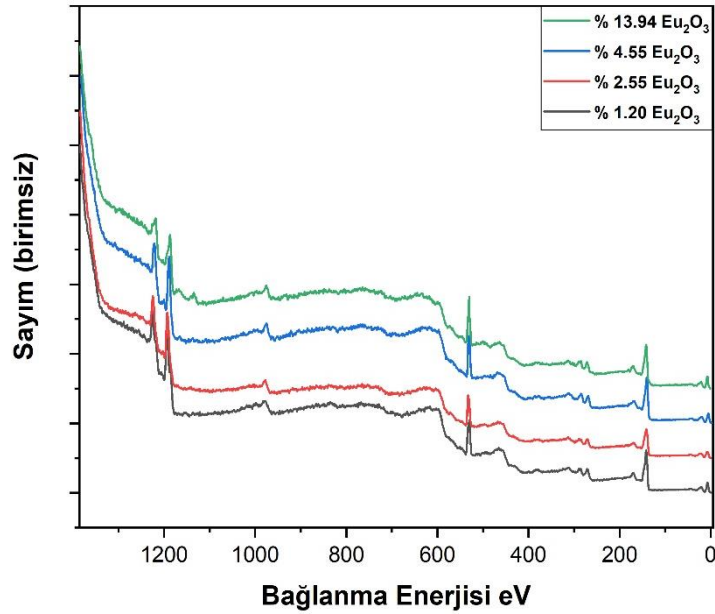


Şekil 4.13.  $\text{Eu}^{3+}$  katkılanmış  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  kaplamaların O 1s bölgesine ait spektrumlar



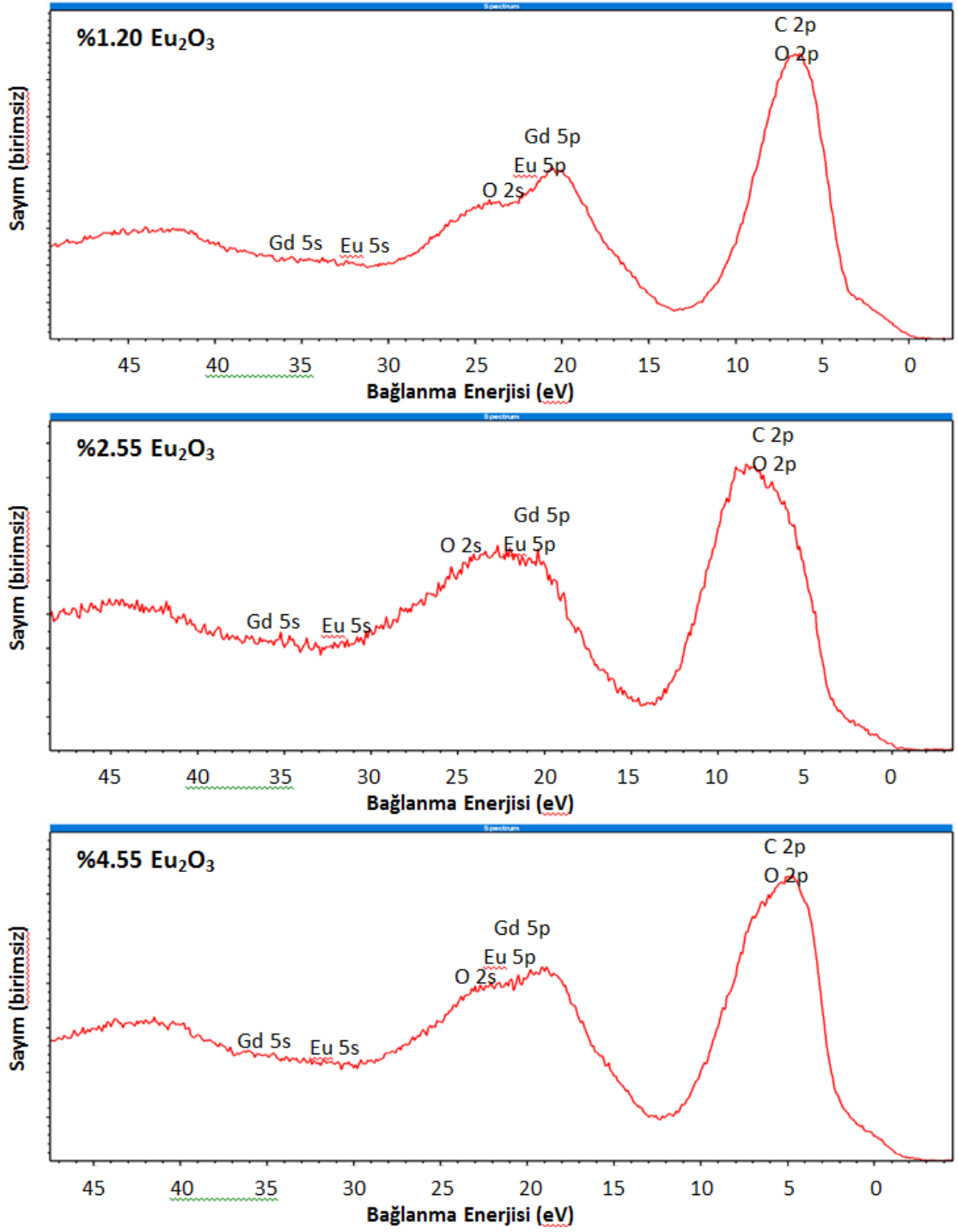
**Şekil 4.14.**  $\text{Eu}^{3+}$  katkılanmış  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  kaplamanın O 1s bölgesine ait spektrum

Evropiyum katkılı gadolinyum oksit kaplamalara ait genel tarama spektrumları Şekil 4.15’de verilmiştir. Evropiyum katkılı gadolinyum oksit kaplamaların valans bandı bölgesine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’de verilmiştir.

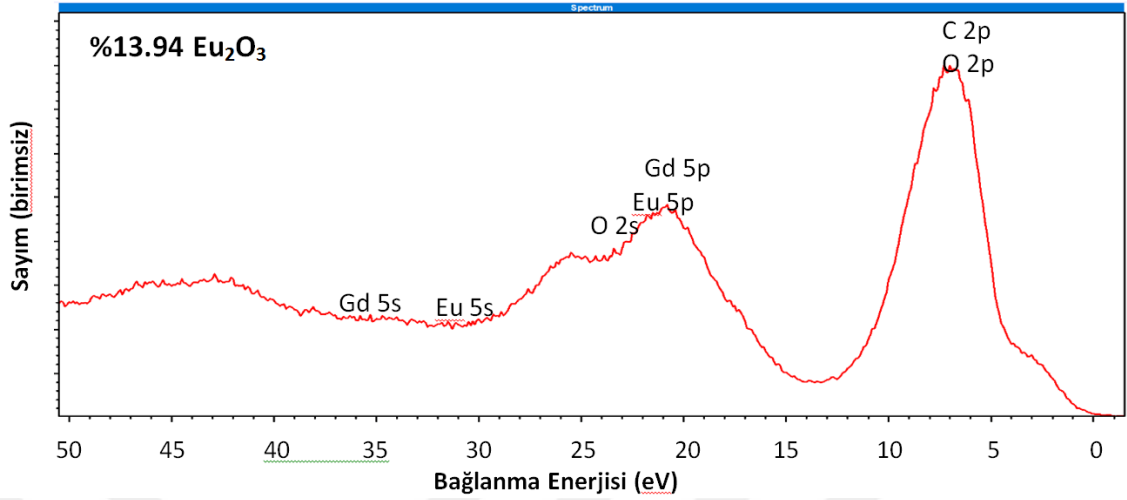


**Şekil 4.15.**  $\text{Eu}^{3+}$  katkılanmış  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  kaplamalara ait genel tarama spektrumları





Şekil 4.16.  $Eu^{3+}$  katkılanmış  $Gd_2O_3$  kaplamaların valans bandı bölgesine ait spektrumlar

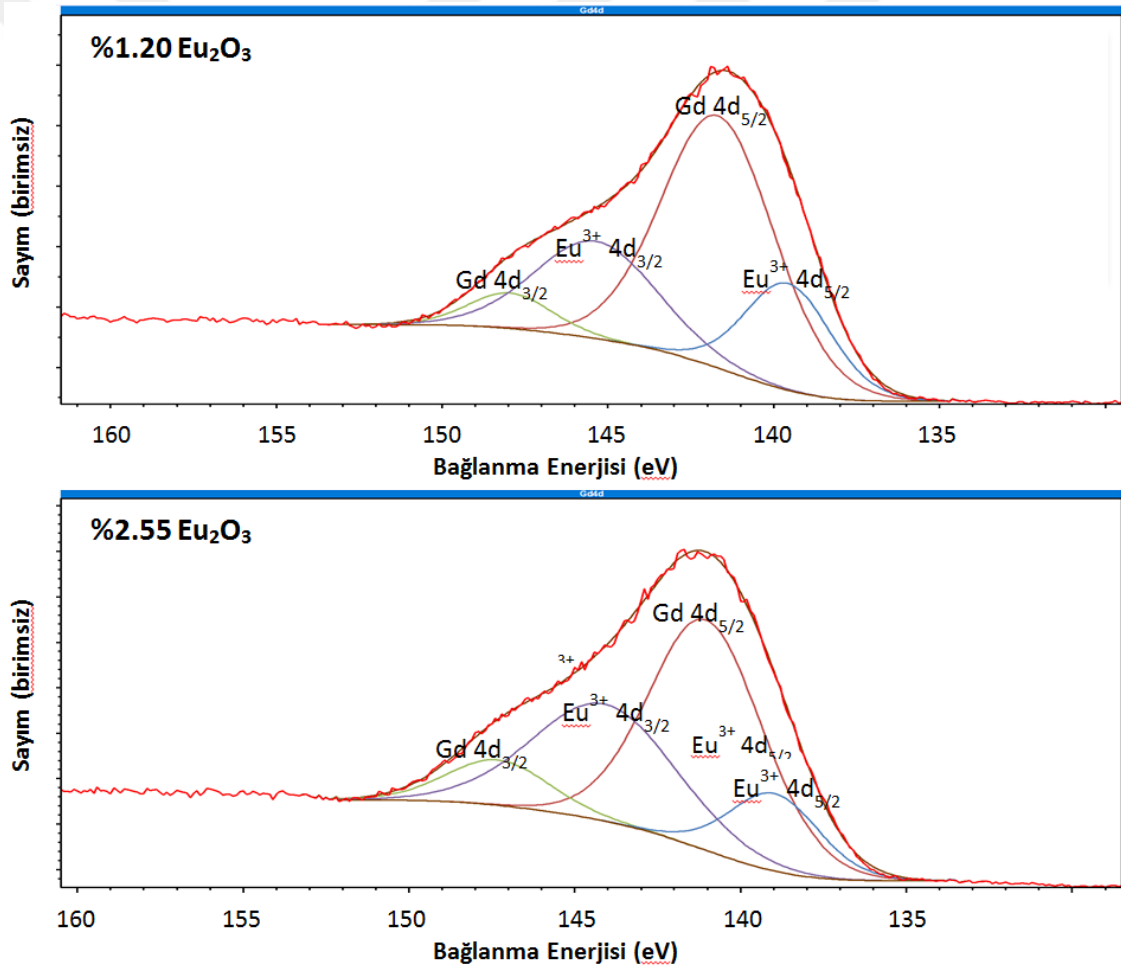


**Şekil 4.17.**  $\text{Eu}^{3+}$  katkılanmış  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  kaplamanın valans bandı bölgesine ait spektrum

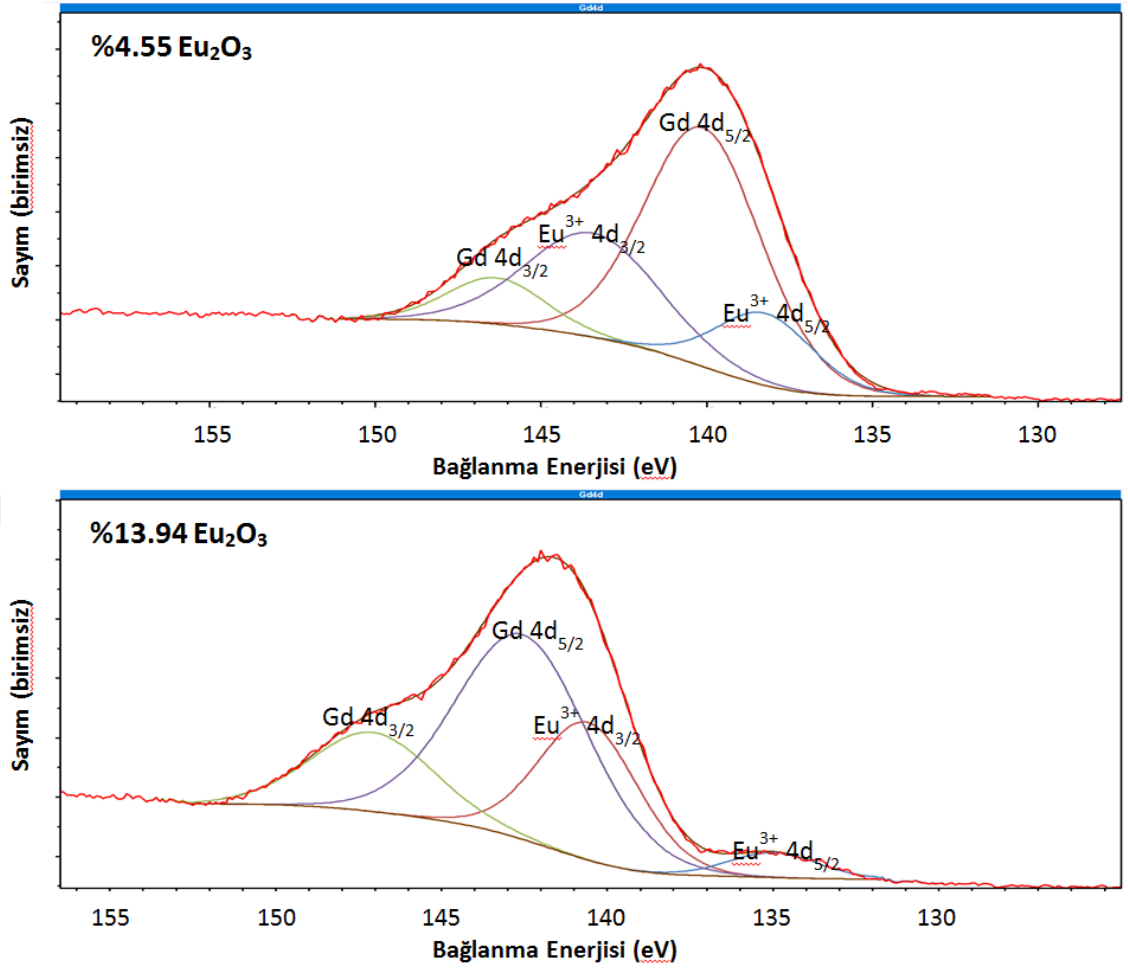
Farklı miktarlarda evropiyum katkılanmış gadolinyum oksit kaplamaların Gd 4d ve Eu 3d bölgesine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da verilmiştir. %1.20, %2.55, %4.55 ve %13.94 evropiyum içeren  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  numuneler için sırasıyla 141.68 eV, 141.04 eV, 140.11 eV ve 142.56 eV bağlanma enerjilerinde görülen pikler Gd  $4d_{5/2}$  seviyesine aittir. Aynı katkılama miktarları için sırasıyla 147.95 eV, 147.31 eV, 146.34 eV ve 147.08 eV bağlanma enerjilerinde görülen pikler ise Gd  $4d_{3/2}$  seviyesine aittir (Raiser and Deville 1991; Mickevičius *et al.* 2005; Lechevallier *et al.* 2012; Yang *et al.* 2014; Pokhrel *et al.* 2016). %5’den az evropiyum içeren gadolinyum oksit kaplamalarda, evropiyum katkısı miktarı arttıkça Gd 4d bağlanma enerjilerinde azalma görülmektedir. Ancak %13.94 evropiyum içeren  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  kaplamanın Gd 4d bağlanma enerjisinde artış görülmektedir.

Eu 4d bağlanma enerjileri, Gd 4d bağlanma enerjilerine çok yakın olduğundan pik ayrıştırma işlemi sonucunda Eu 4d pikleri de ortaya çıkmıştır. %1.20, %2.55, %4.55 ve %13.94 evropiyum içeren  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  kaplamalar için sırasıyla 139.57 eV, 138.98 eV, 138.25 eV ve 134.98 eV bağlanma enerjilerinde görülen pikler  $\text{Eu}^{3+}$   $4d_{5/2}$  seviyesine aittir. Aynı katkılama miktarlarında sırasıyla 145.37 eV, 144.11 eV, 143.44 eV ve 140.56 eV bağlanma enerjilerinde görülen pikler  $\text{Eu}^{3+}$   $4d_{3/2}$  seviyesine aittir (Mickevičius *et al.* 2005; Choi *et al.* 2011; Kumar *et al.* 2015; Kumar *et al.* 2016). %1.20, %2.55, ve %4.55 evropiyum içeren  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  kaplamalara ait Eu 4d bağlanma

enerjileri, literatürde  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  için verilen 135.5 eV ve 141.2 eV değerleriyle karşılaştırıldığında piklerin,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 'e göre yaklaşık olarak 3-4 eV daha yüksek değerlerde olduğu tespit edilmiştir. Gadolinyum oksit kaplamalardaki evropiyum katkısı miktarı arttıkça bağlanma enerjilerinde azalma meydana gelmiş ve pikler  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  için literatürde verilen değerlere doğru kayma göstermiştir. %13.94 evropiyum içeren numunenin Eu 4d pikleri incelendiğinde, literatürde  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  için verilen bağlanma enerjisi değerlerine çok yakın bağlanma enerjilerine sahip olduğu görülmektedir (Kumar *et al.* 2015; Kumar *et al.* 2016).



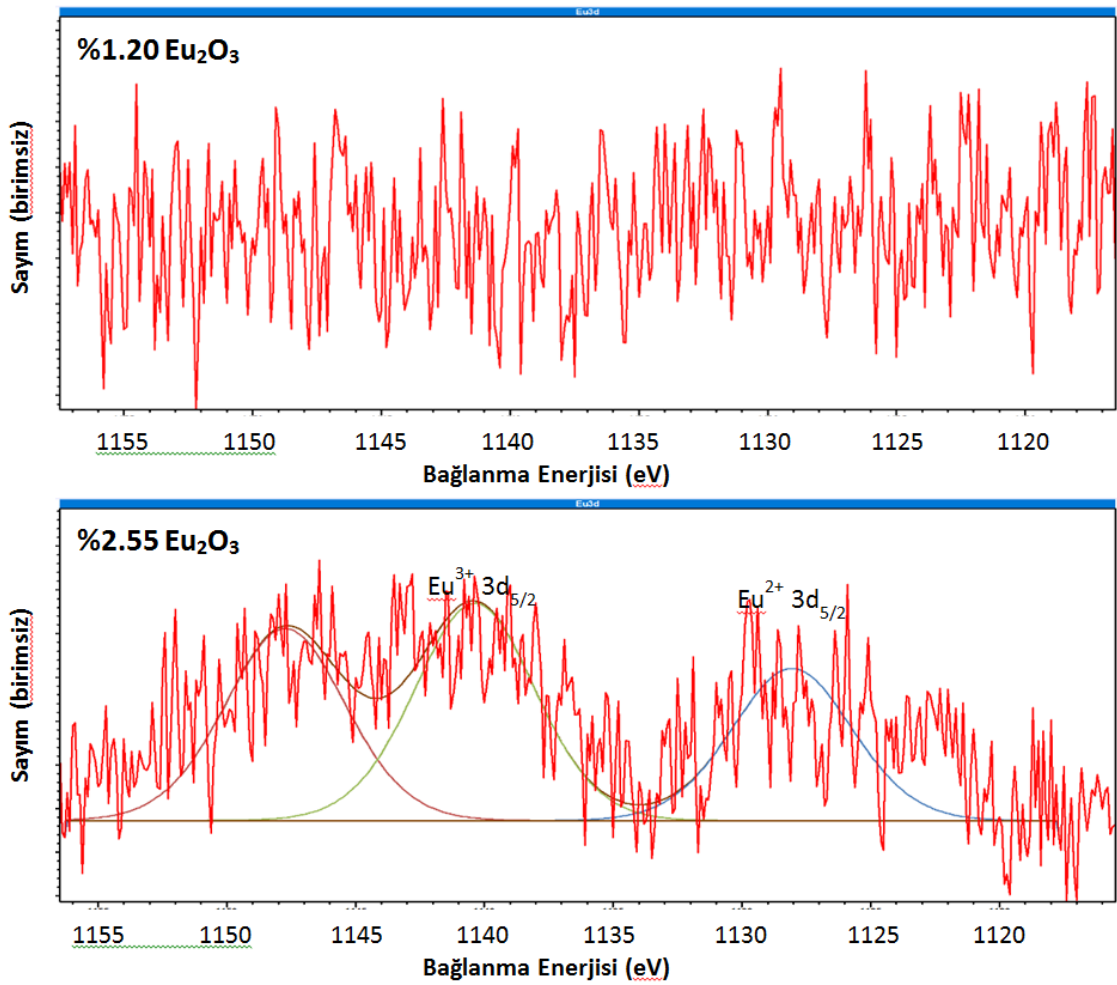
**Şekil 4.18.**  $\text{Eu}^{3+}$  katkılanmış  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  kaplamaların Gd 4d ve Eu 4d bölgesine ait spektrumlar



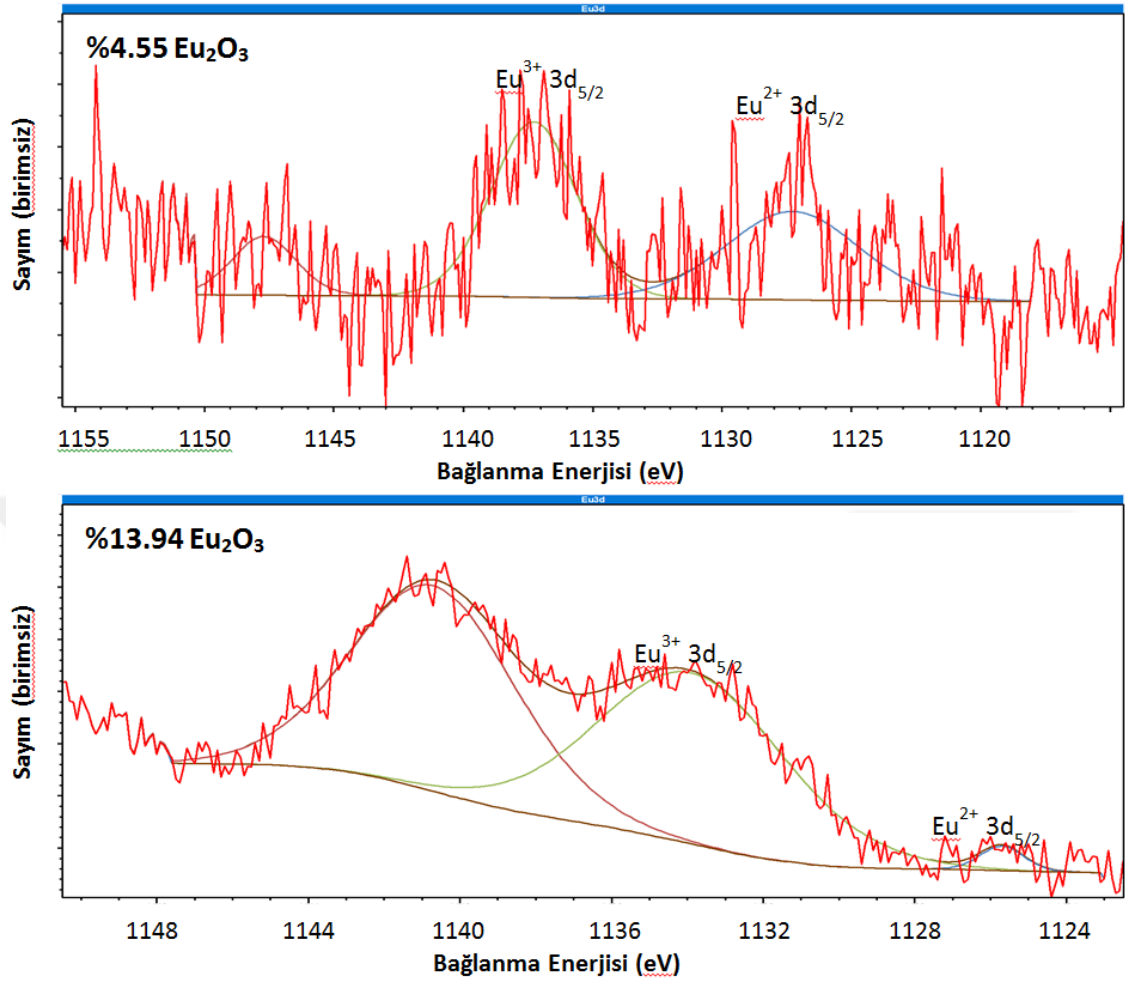
**Şekil 4.19.** Eu<sup>3+</sup> katkılanmış Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaplamaların Gd 4d ve Eu 4d bölgesine ait spektrumlar

Evropiyum katkılı gadolinyum oksit kaplamaların Eu 3d bölgesine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları Şekil 4.20 ve Şekil 4.21’de verilmiştir. %1.20 evropiyum içeren kaplamalara ait spektrum, cihazdan kaynaklanan gürültü nedeniyle çözümlenemeyecek durumdadır. Literatürde 1124 eV, 1133 eV, 1154 eV ve 1163 eV bağlanma enerjilerinde görülen pikler sırasıyla Eu<sup>2+</sup> 3d<sub>5/2</sub>, Eu<sup>3+</sup> 3d<sub>5/2</sub>, Eu<sup>2+</sup> 3d<sub>3/2</sub> ve Eu<sup>3+</sup> 3d<sub>3/2</sub>’ye atfedilmiştir (Li *et al.* 2010; Kumar *et al.* 2015). Bu bilgiye göre, %2.55, %4.55 ve %13.94 evropiyum içeren gadolinyum oksit numuneler için sırasıyla 1128.05 eV, 1127.28 eV ve 1125.69 eV bağlanma enerjilerinde görülen pikler Eu<sup>2+</sup> 3d<sub>5/2</sub>’ye aittir. %2.55, %4.55 ve %13.94 evropiyum içeren gadolinyum oksit numuneler için sırasıyla 1140.37 eV, 1137.28 eV ve 1133.91 eV bağlanma enerjilerinde görülen pikler Eu<sup>3+</sup>

$3d_{5/2}$ 'ye aittir. %2.55, %4.55 ve %13.94 evropiyum içeren gadolinyum oksit numuneler için sırasıyla 1147.73 eV, 1147.7 eV ve 1140.7 eV bağlanma enerjilerinde görülen pikler plazmonik etkiden kaynaklanmış olabilir (Cho and Oh 1999, Kumar *et al.* 2015). Gadolinyum oksit numunelere katılan evropiyum miktarı arttıkça Eu 3d'ye ait bağlanma enerjilerinin azalma yönünde kaydığı ve literatürde  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  için verilen bağlanma enerjileri değerlerine yaklaştığı görülmektedir (Kumar *et al.* 2015).



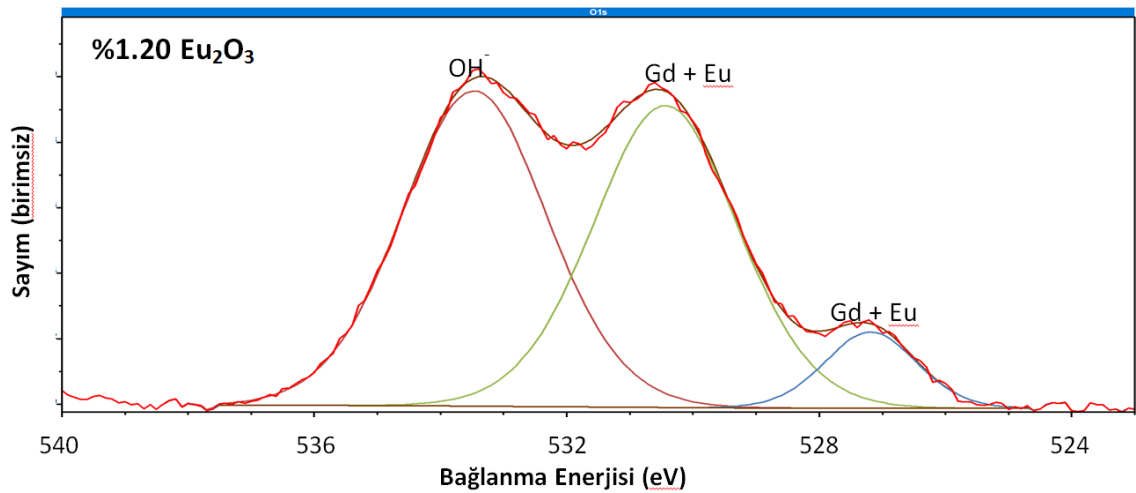
**Şekil 4.20.**  $\text{Eu}^{3+}$  katkılanmış  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  kaplamaların Eu 3d bölgesine ait spektrumlar



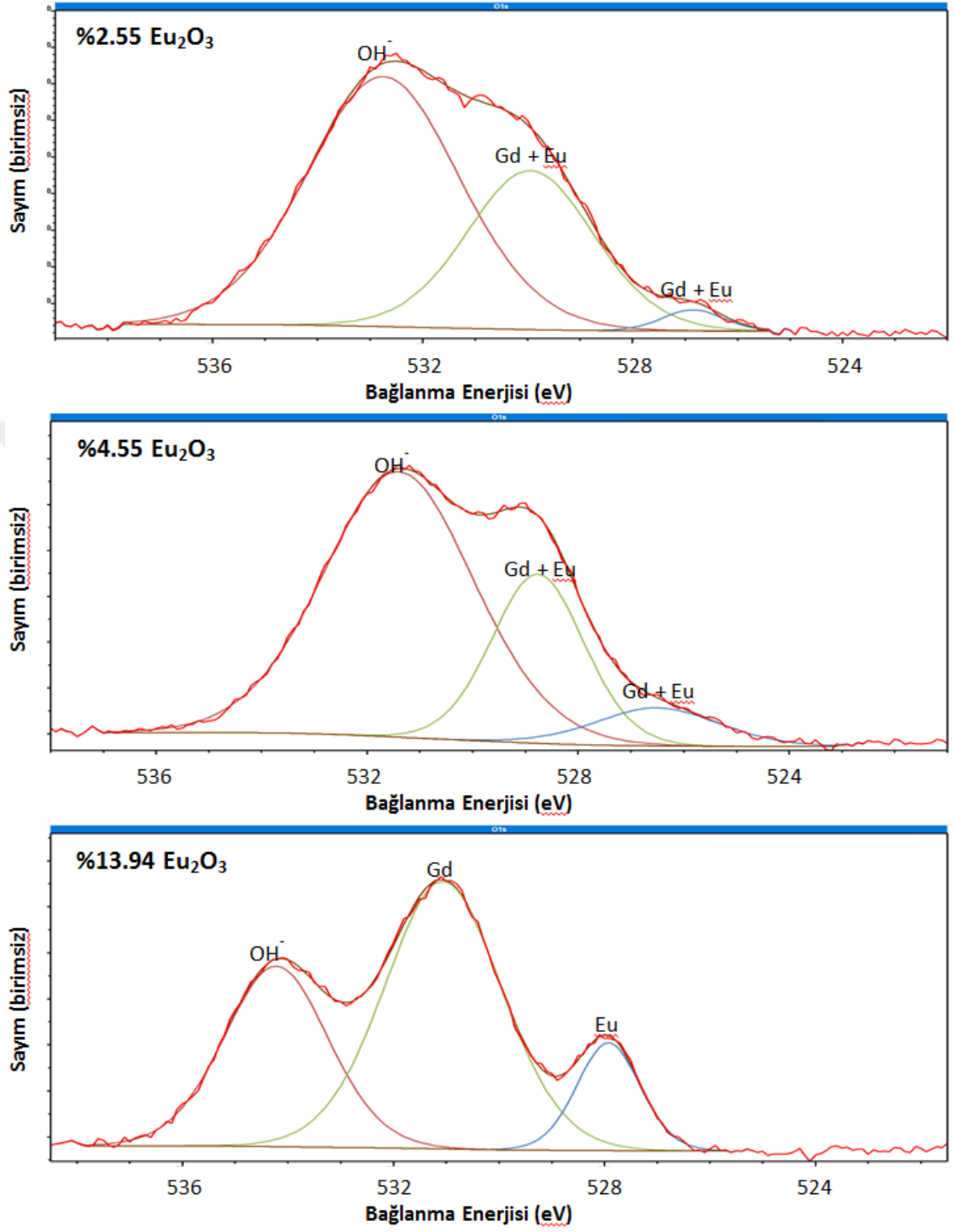
**Şekil 4.21.** Eu<sup>3+</sup> katkılanmış Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaplamaların Eu 3d bölgesine ait spektrumlar

Evropiyum katkılı Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaplamaların O 1s bölgesine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu Şekil 4.22 ve Şekil 4.23’de verilmiştir. Oksijen metalik iyonlara bağlandığında O 1s bağlanma enerjisi piki 528-531 eV aralığında yer alırken, 532-534 eV civarında görülen pik, parçacıkların en dış yüzey tabakası üzerinde bulunan OH<sup>-</sup> iyonlarından veya su moleküllerinden kaynaklanır. Oksijen elektron yoğunluğunun daha pozitif hale gelmesiyle, başka bir ifadeyle oksijenin elektron yoğunluğunun azalmasıyla elektronlar daha yüksek bir “bağlanma” enerjisine sahip olacaktır (Pokhrel *et al.* 2016). %1.20, %2.55 ve %4.55 evropiyum içeren Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> numuneler için sırasıyla 527.18 eV, 526.85 eV ve 526.5 eV bağlanma enerjilerindeki pikler gadolinyum ve evropiyum ile bağ yapan oksijen iyonlarına aittir. %1.20, %2.55 ve %4.55 evropiyum içeren Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> numuneler için sırasıyla 530.44 eV, 529.95 eV ve 528.77 eV bağlanma enerjilerinde

görülen pikler de gadolinyum ve evropiyum ile bağ yapan oksijen iyonlarına aittir. %13.94 evropiyum içeren  $Gd_2O_3$  numunede 527.92 eV bağlanma enerjisinde görülen pik evropiyum ile bağ yapan oksijen iyonlarına aittir. %13.94 evropiyum içeren  $Gd_2O_3$  kaplamanın 531.06 eV bağlanma enerjisinde görülen pik gadolinyum ile bağ yapan oksijen iyonlarına aittir (Raiser and Deville 1991; Söderlind *et al.* 2005; Majeed and Shivashankar 2014; Pokhrel *et al.* 2016). %1.20, %2.55, %4.55 ve %13.94 evropiyum içeren gadolinyum oksit kaplamalar için sırasıyla 533.46 eV, 532.75 eV, 531.4 eV ve 534.22 eV bağlanma enerjilerinde görülen pikler en dış yüzey tabakası üzerinde bulunan  $OH^-$  iyonlarından veya su moleküllerinden kaynaklanmaktadır (Pokhrel *et al.* 2016). %1.20, %2.55 ve %4.55 evropiyum katkılanmış  $Gd_2O_3$  kaplamalarda evropiyum katkısı miktarı arttıkça O 1s bağlanma enerjilerinin azaldığı görülmektedir. Ancak %13.94 evropiyum içeren gadolinyum oksit kaplamaya ait O 1s pikleri incelendiğinde bağlanma enerjilerinin arttığı görülmektedir. %5'den az evropiyum içeren kaplamaların XRD pikleri önemli ölçüde benzerlik gösterirken, %13.94 evropiyum katkısına sahip kaplamanın XRD pik şiddetlerinde diğer kaplamalara göre farklılıklar olduğu gibi belli bir yönlenmedeki kafesin oluşmadığı ve diğer numunelerden farklı yönlenmeye sahip bir kafes oluştuğu da görülmektedir. XRD ve XPS sonuçları birbirleriyle uyumaktadır (Baeissa 2016).



**Şekil 4.22.**  $Eu^{3+}$  katkılanmış  $Gd_2O_3$  kaplamanın O 1s bölgesine ait spektrum



Şekil 4.23. Eu<sup>3+</sup> katkılanmış Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaplamaların O 1s bölgesine ait spektrumlar



## 5. SONUÇ

Bu çalışmada RF-PVD yöntemi kullanılarak farklı miktarlarda Eu ile katkılanmış  $Gd_2O_3$  ve  $Lu_2O_3$  ince film kaplamalar üretilmiştir. Evropiyum katkılanmış lutesyum oksit kaplamaların XRD sonuçları incelendiğinde, tüm kaplamaların kübik kristal yapıda oldukları tespit edilmiştir. Evropiyum katkılanmış gadolinyum oksit kaplamaların ise monoklinik kristal yapıda oldukları belirlenmiştir. XRD analizleri sonucunda, üretilen kaplamaların büyük oranda kristal yapıda olduğu görülmüştür. Literatürde yapılan çalışmalarda amorf olarak üretilen ve daha sonra ısıl işlem yapılarak kristalin yapıya getirilen kaplamalar, bu çalışmada herhangi bir ısıl işlem uygulanmaksızın kristalin olarak büyütülmüştür.

Raman pikleri incelendiğinde kaplamaların tamamının lüminesans ışımaya yaptığı görülmektedir. Ancak %1.2 evropiyum içeren gadolinyum oksit kaplama beklenenin çok üstünde lüminesans ışımaya yapmıştır. Evropiyum katkılı lutesyum oksit ve gadolinyum oksit kaplamaların, sintilatör malzemelerden beklendiği gibi lüminesans ışımaya yaptıkları gözlemlenmiştir.

XPS analizlerine göre evropiyum katkılı lutesyum oksit kaplamaların tamamında evropiyum, lutesyum ve oksijen birlikte bağ yaparak, birbirlerinin bağlanma enerjilerini etkilemiştir. %13.94 evropiyum katkılı gadolinyum oksit kaplamanın XPS pikleri incelendiğinde yapıda evropiyum, gadolinyum ve oksijenin birlikte değil de, oksijenle ayrı ayrı bağ yaparak evropiyum oksit ve gadolinyum oksit yapıların oluştuğu görülmüştür. XRD pikleri de bu kaplamada, diğer kaplamalardan farklı yönlenmeye sahip bir kafes oluştuğunu göstermektedir. Bu durum XPS’de tespit edilen gadolinyum oksit ve evropiyum oksitin yapı içerisinde ayrı ayrı buldukları fikrini destekler niteliktedir. Bu kaplamaya ait Raman pikleri incelendiğinde, bu durumun lüminesansa engel olmadığı söylenebilir. %0.61 evropiyum içeren lutesyum oksit kaplamanın XPS pikleri incelendiğinde  $Eu^{2+}$  iyonunun  $Eu^{3+}$  iyonlarına kıyasla daha çok olduğu görülmektedir. Raman pikleri incelendiğinde bu durum lüminesansı engellememiştir.

Buna dayanarak  $\text{Eu}^{2+}$  iyonlarının da lüminesans yapma özelliğine sahip olduğu söylenebilir. Bu durum literatürdeki bilgilerle paralellik göstermektedir.



**KAYNAKLAR**

- Aina, A., Hargreaves, M. D., Matousek, P. and Burley, J. C., 2010. Transmission Raman spectroscopy as a tool for quantifying polymorphic content of pharmaceutical formulations. *Analyst*, 135(9), 2328-2333.
- Auger, P., 1925. Sur l'effet photoélectrique composé. *Journal de Physique et le Radium*, 6(6), 205-208.
- Baeissa, E. S., 2016. Environmental remediation of aqueous methyl orange dye solution via photocatalytic oxidation using Ag-GdFeO<sub>3</sub> nanoparticles. *Journal of alloys and compounds*, 678 267-272.
- Biljan, T., Rončević, S., Meić, Z. and Kovač, K., 2004. Non-vibrational features in NIR FT-Raman spectra of lanthanide sesquioxides. *Chemical Physics Letters*, 395(4-6), 246-252.
- Biljan, T., Rončević, S., Meić, Z., Jurčić, K. and Meštrović, E., 2006. Yb<sup>3+</sup> as an origin of the strong anti-Stokes luminescence in NIR FT-Raman spectra of some lanthanide sesquioxides. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Biomolecular Spectroscopy*, 63(2), 501-505.
- Blasse, G., 1979. Chemistry and physics of R-activated phosphors. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, 4 237-274.
- Bowie, B. T., Chase, D. B., Griffiths, P. R. and DuPont, 2000. Factors Affecting the Performance of Bench—Top Raman Spectrometers. Part II: Effect of Sample. *Applied spectroscopy*, 54(6), 200A-207A.
- Cao, M., Xu, J., Hu, C., Kou, H., Shi, Y., Chen, H., Dai, J., Pan, Y. and Li, J., 2017. Fabrication and characterizations of (Lu, Gd) 2O<sub>3</sub>: Eu scintillation ceramics. *Ceramics International*, 43(2), 2165-2169.
- Chan, M. Y., Lee, P. S. and Ho, V., 2007. Formation of Ge Nanocrystals in Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> High-k Dielectric and its Application in Non-Volatile Memory Device. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 997.
- Cho, E.-J. and Oh, S.-J., 1999. Surface valence transition in trivalent Eu insulating compounds observed by photoelectron spectroscopy. *J Physical Review B*, 59(24), R15613.
- Choi, J., Tseng, T.-K., Davidson, M. and Holloway, P. H., 2011. Enhanced photoluminescence from Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> nanocores with a Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin shell. *Journal of Materials Chemistry*, 21(9), 3113-3118.
- Dilawar, N., Mehrotra, S., Varandani, D., Kumaraswamy, B., Haldar, S. and Bandyopadhyay, A., 2008. A Raman spectroscopic study of C-type rare earth sesquioxides. *Materials Characterization*, 59(4), 462-467.
- Espinosa, J., Gonzalez-Eliphe, A. and Odriozola, J., 1987. XPS study of lutetium oxide samples with different hydration/carbonation degrees as a function of the preparation method. *Applied Surface Science*, 29(1), 40-48.
- Feng, J., Shan, G., Maquieira, A., Koivunen, M. E., Guo, B., Hammock, B. D. and Kennedy, I. M., 2003. Functionalized europium oxide nanoparticles used as a fluorescent label in an immunoassay for atrazine. *Analytical Chemistry*, 75(19), 5282-5286.

- Fleischmann, M., Hendra, P. J. and McQuillan, A. J., 1974. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chemical Physics Letters*, 26(2), 163-166.
- Fornasiero, P., Speghini, A., Di Monte, R., Bettinelli, M., Kašpar, J., Bigotto, A., Sergo, V. and Graziani, M., 2004. Laser-excited luminescence of trivalent lanthanide impurities and local structure in CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides. *Chemistry of materials*, 16(10), 1938-1944.
- Friedbacher, G. and Bubert, H., 2011. *Surface and thin film analysis: a compendium of principles, instrumentation, and applications*. John Wiley & Sons.
- Garcia-Murillo, A., Le Luyer, C., Pedrini, C. and Mugnier, J., 2001. Synthesis and properties of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel films. *Journal of alloys compounds*, 323 74-77.
- Grover, V., Banerji, A., Sengupta, P. and Tyagi, A., 2008. Raman, XRD and microscopic investigations on CeO<sub>2</sub>-Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub>-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems: A sub-solidus phase evolution study. *Journal of Solid State Chemistry*, 181(8), 1930-1935.
- Hobro, A. J. and Lendl, B., 2009. Stand-off Raman spectroscopy. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 28(11), 1235-1242.
- Jinqiu, Y., Lei, C., Huaqiang, H., Shihong, Y., Yunsheng, H. and Hao, W., 2014. Raman spectra of RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (RE= Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc and Y): laser-excited luminescence and trace impurity analysis. *Journal of rare earths*, 32(1), 1-4.
- Kaichev, V., Asanova, T., Erenburg, S., Perevalov, T., Shvets, V. and Gritsenko, V., 2013. Atomic and Electronic Structures of Lutetium Oxide Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Experimental Theoretical Physics*, 116(2), 323-329.
- Kneipp, K., Moskovits, M. and Kneipp, H., 2006. *Surface-Enhanced Raman Scattering Physics and Applications*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Heidelberg.
- Kumar, A., Babu, S., Karakoti, A. S., Schulte, A. and Seal, S., 2009. Luminescence properties of europium-doped cerium oxide nanoparticles: role of vacancy and oxidation states. *Langmuir*, 25(18), 10998-11007.
- Kumar, S., Prakash, R., Choudhary, R. J. and Phase, D. M., 2015. Structural, XPS and magnetic studies of pulsed laser deposited Fe doped Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film. *Materials Research Bulletin*, 70 392-396.
- Kumar, S., Prakash, R., Choudhary, R. J. and Phase, D. M., 2016. Resonant photoemission spectroscopic studies of Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film. *Journal of Applied Physics*, 120(12), 125309.
- Kwo, J., Hong, M., Kortan, A., Queeney, K., Chabal, Y., Mannaerts, J., Boone, T., Krajewski, J., Sergent, A. and Rosamilia, J., 2000. High  $\epsilon$  gate dielectrics Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for silicon. *Applied Physics Letters*, 77(1), 130-132.
- Laversenne, L., Guyot, Y., Goutaudier, C., Cohen-Adad, M. T. and Boulon, G., 2001. Optimization of spectroscopic properties of Yb<sup>3+</sup>-doped refractory sesquioxides: cubic Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and monoclinic Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Optical Materials*, 16(4), 475-483.
- Lebedinskii, Y., Zenkevich, A., Scarel, G. and Fanciulli, M., 2006. Film and Interface Layer Composition of Rare Earth (Lu, Yb) Oxides Deposited by ALD. *Rare Earth Oxide Thin Films*, M. Fanciulli and G. Scarel. Springer, 127-142.
- Lechevallier, S. v., Hammer, P., Caiut, J. M., Mazeret, S., Mauricot, R., Verelst, M., Dexpert, H., Ribeiro, S. J. and Dexpert-Ghys, J., 2012. APTES-modified

- RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> luminescent beads: structure and properties. *Langmuir*, 28(8), 3962-3971.
- Lecoq, P., Annenkov, A., Gektin, A., Korzhik, M. and Pedrini, C., 2006. Inorganic scintillators for detector systems: physical principles and crystal engineering (Particle acceleration and detection). *Journal*, (Issue), 251.
- Li, D., Zhang, X., Jin, L. and Yang, D., 2010. Structure and luminescence evolution of annealed Europium-doped silicon oxides films. *Optics express*, 18(26), 27191-27196.
- Lin, C.-M., Wu, K.-T., Hung, T.-L., Sheu, H.-S., Tsai, M.-H., Lee, J.-F. and Lee, J.-J., 2010. Phase transitions in Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under high pressure. *Solid State Communications*, 150(33-34), 1564-1569.
- Liu, Y.-C. and McCreery, R., 1997. Raman spectroscopic determination of the structure and orientation of organic monolayers chemisorbed on carbon electrode surfaces. *Analytical Chemistry*, 69(11), 2091-2097.
- Mahajan, S. V., 2010, Ultra-small rare-earth oxide nanocrystals: Development, film assembly, optical and dielectric studies. Nashville, Tennessee.
- Majeed, S. and Shivashankar, S. A., 2014. Rapid, microwave-assisted synthesis of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Eu: Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals: characterization, magnetic, optical and biological studies. *Journal of Materials Chemistry B*, 2(34), 5585-5593.
- Matousek, P. and Stone, N., 2009. Emerging concepts in deep Raman spectroscopy of biological tissue. *Analyst*, 134(6), 1058-1066.
- Matthews, A., 1991. *Advanced Surface Coatings: a Handbook of Surface Engineering*. Springer Netherlands.
- Mele, P., Artini, C., Ubaldini, A., Costa, G., Carnasciali, M. and Masini, R., 2009. Synthesis, structure and magnetic properties in the Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed system synthesized at 1200° C. *Journal of Physics Chemistry of Solids*, 70(2), 276-280.
- Mickevičius, S., Orlowski, B., Andrulevičius, M., Tamulevičius, S., Puišo, J., Baczewski, L. and Maneikis, A., 2005. X-ray photoelectron spectroscopy study of MBE-grown Gd/EuTe multilayers. *Journal of alloys and compounds*, 401(1-2), 150-154.
- Nichkova, M., Dosev, D., Gee, S. J., Hammock, B. D. and Kennedy, I. M., 2005. Microarray immunoassay for phenoxybenzoic acid using polymer encapsulated Eu: Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles as fluorescent labels. *Analytical Chemistry*, 77(21), 6864-6873.
- Nie, S. and Emory, S. R., 1997. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. *science*, 275(5303), 1102-1106.
- Perego, M., Seguini, G., Scarel, G. and Fanciulli, M., 2006. X-ray photoelectron spectroscopy study of energy-band alignments of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Ge. *Surface and interface analysis*, 38(4), 494-497.
- Pla-Dalmau, A., 2018. Explain it in 60 seconds: Scintillators. Retrieved, <https://www.symmetrymagazine.org/terms> (05.12.2018).
- Pokhrel, M., Wahid, K. and Mao, Y., 2016. Systematic studies on RE<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: 5% Eu<sup>3+</sup> (RE= Y, La, Pr, Gd, Er, and Lu) nanoparticles: effects of the A-site RE<sup>3+</sup> cation and calcination on structure and photoluminescence. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(27), 14828-14839.

- Raiser, D. and Deville, J., 1991. Study of XPS photoemission of some gadolinium compounds. *Journal of electron spectroscopy related phenomena*, 57(1), 91-97.
- Raman, C. V. and Krishnan, K. S., 1928. A new type of secondary radiation. *Nature*, 121(3048), 501.
- Reilman, R. F., Msezane, A. and Manson, S. T., 1976. Relative intensities in photoelectron spectroscopy of atoms and molecules. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 8(5), 389-394.
- Roy, S., Topping, S. and Sarin, V., 2013. Growth and Characterization of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> Thin Films on Single-Crystal Ytria-Doped Zirconia. *JOM*, 65(4), 557-561.
- Scofield, J. H., 1976. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 8(2), 129-137.
- Seah, M. P. and Dench, W., 1979. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and interface analysis*, 1(1), 2-11.
- Shionoya, S., Yen, W. M. and Yamamoto, H., 2007. *Phosphor handbook*. CRC press, Boca Raton, Florida.
- Siegbahn, K., Nordling, C., Fahlman, A., Nordberg, R., Hamrin, K., Hedman, J., Johansson, G., Bergmark, T., Karlsson, S.-E., Lindgren, I. and Lindberg, B., 1967. *ELECTRON SPECTROSCOPY FOR CHEMICAL ANALYSIS*. Almqvist and Wiksells, Uppsala.
- Söderlind, F., Pedersen, H., Petoral Jr, R. M., Käll, P.-O. and Uvdal, K., 2005. Synthesis and characterisation of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals functionalised by organic acids. *Journal of colloid interface science*, 288(1), 140-148.
- Tanner, P., Mak, C. and Siu, G., 2002. Additional bands in the FT-Raman spectra of lanthanide compounds. *Applied spectroscopy*, 56(5), 670-673.
- Tanuma, S., Powell, C. J. and Penn, D. R., 1987. Proposed formula for electron inelastic mean free paths based on calculations for 31 materials. *Surface Science*, 192(1), L849-L857.
- Tanuma, S., Powell, C. J. and Penn, D. R., 1993. Calculations of electron inelastic mean free paths (IMFPS). IV. Evaluation of calculated IMFPS and of the predictive IMFPS formula TPP-2 for electron energies between 50 and 2000 eV. *Surface and interface analysis*, 20(1), 77-89.
- Tanuma, S., Powell, C. J. and Penn, D. R., 1994. Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50–2000 eV range. *Surface and interface analysis*, 21(3), 165-176.
- Tonner, B., Droubay, T., Denlinger, J., Meyer-Ilse, W., Warwick, T., Rothe, J., Kneedler, E., Pecher, K., Nealson, K. and Grundl, T., 1999. Soft x-ray spectroscopy and imaging of interfacial chemistry in environmental specimens. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 27(4), 247-258.
- Trzhaskovskaya, M., Nefedov, V. and Yarzhevsky, V., 2001. Photoelectron angular distribution parameters for elements Z= 1 to Z= 54 in the photoelectron energy range 100–5000 eV. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 77(1), 97-159.
- Trzhaskovskaya, M., Nefedov, V. and Yarzhevsky, V., 2002. Photoelectron angular distribution parameters for elements Z= 55 to Z= 100 in the photoelectron

- energy range 100–5000 eV. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 82(2), 257-311.
- Tucker, L., Carney Jr, F., McMillan, P., Lin, S. and Eyring, L., 1984. Raman and resonance Raman spectroscopy of selected rare-earth sesquioxides. *Applied spectroscopy*, 38(6), 857-860.
- Ubal dini, A. and Carnasciali, M. M., 2008. Raman characterisation of powder of cubic RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (RE= Nd, Gd, Dy, Tm, and Lu), Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of alloys compounds*, 454(1-2), 374-378.
- Urban, M. W. and Cornilsen, B. C., 1987. Bonding anomalies in the rare earth sesquioxides. *Journal of Physics Chemistry of Solids*, 48(5), 475-479.
- Wakefield, G., Keron, H., Dobson, P. and Hutchison, J., 1999. Synthesis and properties of sub-50-nm europium oxide nanoparticles. *Journal of colloid and interface science*, 215(1), 179-182.
- Weaver, M. J., Zou, S. and Chan, H. Y. H., 2000. Peer reviewed: the new interfacial ubiquity of surface-enhanced Raman spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 72 38 A - 47 A.
- Werner, W. S. M., Smekal, W. and Powell, C. J., 2018. Simulation of Electron Spectra for Surface Analysis (SESSA). Retrieved, <https://srdata.nist.gov/> (04.12.2018).
- White, W. B. and Keramidis, V. G., 1972. Vibrational spectra of oxides with the C-type rare earth oxide structure. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 28(3), 501-509.
- Yang, M., Zhao, X., Ji, Y., Liu, F., Liu, W., Sun, J. and Liu, X., 2014. Hydrothermal approach and luminescent properties for the synthesis of orthoniobates GdNbO<sub>4</sub>: Ln<sup>3+</sup>(Ln= Dy, Eu) single crystals under high-temperature high-pressure conditions. *New Journal of Chemistry*, 38(9), 4249-4257.
- Yu, J., Cui, L., He, H., Hu, Y., Wu, H., Zeng, J. and Liu, Y., 2012. Laser-excited luminescence of trace Nd<sup>3+</sup> impurity in LaBr<sub>3</sub> revealed by Raman spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 549 32-38.

## ÖZGEÇMİŞ

1994 yılında İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2016 yılında Atatürk Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. 2017 yılında Atatürk Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisansa başladı.

