T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GEÇİŞ METAL OKSİT İÇEREN TELLÜRİT VE ANTİMONAT CAMLARIN ELEKTRİKSEL VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Onat BAŞAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Programı

Danışman

Doç. Dr. Ali Erçin ERSUNDU

Aralık, 2019

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GEÇİŞ METAL OKSİT İÇEREN TELLÜRİT VE ANTİMONAT CAMLARIN ELEKTRİKSEL VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Onat BAŞAK tarafından hazırlanan tez çalışması 25.12.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Üretim Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Ali Erçin ERSUNDU
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Ali Erçin ERSUNDU, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Metin GENÇTEN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Dr. Öğr. Üyesi Saffettin YILDIRIM, Üye
İstanbul Üniversitesi _____

Danışmanım Doç. Dr. Ali Erçin ERSUNDU sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Geçiş Metal Oksit İçeren Tellürit ve Antimonat Camların Elektriksel ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Onat BAŞAK

İmza

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun (TÜBİTAK) 116M210 numaralı projesi ve Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FYL-2019-3537 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Pursue happiness with diligence.

Sebat ederek mutluluğa ulaşmaya çalış.

Mastodon- The Sparrow

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans çalışmalarım sürecinde değerli bilgi, birikim ve tecrübelerini benimle paylaşan, sistematik çalışmanın ne demek olduğunu daha iyi anlamamı sağlayan, bana olan inancını hiçbir zaman yitirmeyerek kişisel gelişimimde çok büyük katkısı olan ve bu zorlu yolda ayakta kalmamı sağlayan çok sevgili ve değerli hocam Doç. Dr. Ali Erçin ERSUNDU'ya,

Lisans ve yüksek lisans çalışmalarım sürecinde değerli bilgi, birikim ve tecrübelerini benimle paylaşan, olaylara olan farklı yaklaşımı ile hayata geniş bir perspektiften bakmamı sağlayan çok sevgili ve değerli hocam Doç. Dr. Miray ÇELİKBİLEK ERSUNDU'ya,

Yüksek lisans tez çalışmam sürecinde benden yardımlarını esirgemeyen İstanbul Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyesi değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Saffettin YILDIRIM'a,

Yüksek lisans tez çalışmam sürecinde çalışma imkanı bulduğum, zorlandığım zamanlarda bana sürekli destek olan Yük. Met. Müh. Orhan KIBRISLI'ya,

Yüksek lisans tez çalışmam sürecinde huzurlu bir çalışma ortamı sağlayan Nuşik GEDİKOĞLU, Naji VAHEDIGHAREHCHOPOGH, Erdinç EROL, Volkan AKILLI, Cennet YILDIRIM ve diğer Y.T.Ü Cam Araştırma Grubu üyelerine,

Lisansüstü çalışmalarım sırasında 116M210 ve FYL-2019-3537 numaralı projelerle sağladığı maddi destekler için TÜBİTAK ve Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'ne,

Son olarak, beni koşulsuz ve şartsız sevip; bana sürekli destek olan ve verdikleri emekleri için haklarını asla ödeyemeyeceğim babam ve annem İsmail ve Gülay BAŞAK başta olmak üzere tüm aile fertlerine,

Sonsuz teşekkürlerimle

Onat BAŞAK

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ viii

KISALTMA LİSTESİ ix

ŞEKİL LİSTESİ x

TABLO LİSTESİ xv

ÖZET xviii

ABSTRACT xx

1 Giriş 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 2
1.3 Orijinal Katkı 3

2 Teorik Bilgi 4

2.1 Malzemelerin Elektriksel Özellikleri 4
2.1.1 İletkenler 5
2.1.2 Yarı İletkenler 6
2.1.3 Yalıtkanlar 9
2.2 Amorf Yarı İletkenler 10
2.3 Ağır Metal Oksit Esaslı Camların Elektriksel Özellikleri 13
2.3.1 Ağır Metal Oksit Esaslı Camların DC İletkenlik Davranışları 14
2.3.2 Ağır Metal Oksit Esaslı Camların AC İletkenlik Davranışları 18
2.3.3 Ağır Metal Oksit Esaslı Camların Dielektrik Davranışları 20

3 Deneysel Çalışmalar 22

3.1 İncelenen Numuneler 22
3.2 Numunelerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi 23
3.2.1 Numunelerin DC İletkenlik Özelliklerinin İncelenmesi 23
3.2.2 Numunelerin AC İletkenlik Özelliklerinin İncelenmesi 28
3.3 Numunelerin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi 29

3.3.1 Raman Spektroskopisi Analizleri 29
3.3.2 XPS Analizleri 29
4 Deneysel Sonuçlar **32**
4.1 WO_3-MoO_3-TeO_2 (WMT) Sistemi 32
4.1.1 W10M10T80 Cam Numunesi 33
4.1.2 W10M20T70 Cam Numunesi 41
4.1.3 W10M30T60 Cam Numunesi 48
4.2 WO_3-MoO_3-Sb_2O_3 (WMS) Sistemi 56
4.2.1 W10M10S80 Cam Numunesi 57
4.2.2 W10M20S70 Cam Numunesi 65
4.2.3 W10M30S60 Cam Numunesi 72
5 Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi **81**
5.1 WMT Sisteminin Elektriksel ve Yapısal Özelliklerinin Yorumlanması 81
5.2 WMS Sisteminin Elektriksel ve Yapısal Özelliklerinin Yorumlanması 94
6 Sonuç ve Öneriler **106**
Kaynakça **110**
Tezden Üretilmiş Yayınlar **117**

SİMGE LİSTESİ

σ_{AC}	AC İletkenlik
ω	Açısal Frekans
k_B	Boltzmann Sabiti
ε_0	Boşluğun Geçirgenlik Katsayısı
T_g	Cam Geçiş Sıcaklığı
σ_{DC}	DC İletkenlik
θ_o	Debye Sıcaklığı
eV	Elektron Volt
σ_o	Eksponansiyel Faktör
E_f	Fermi Enerji Seviyesi
s	Frekans Katsayısı
$\acute{\varepsilon}$	Gerçek Dielektrik Geçirgenlik (Dielektrik Katsayısı)
C	Kapasitans
ε^*	Karmaşık Dielektrik Geçirgenlik
tanδ	Kayıp Faktörü
A	Kesit Alan
$\acute{\varepsilon}''$	Sanal Dielektrik Geçirgenlik (Dielektrik Kayıp)
E_g	Yasak Bant Aralığı

KISALTMA LİSTESİ

AC	Alternatif Akım
BO	Bağlanmış O_2
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
DC	Doğru Akım
MYTG	Maksimum Yarısı Tam Genişlik
NBO	Bağlanmamış O_2
PVD	Fiziksel Buhar Biriktirme
tbp	Üçgensel Çift Piramit
TFT	İnce Film Transistör
tp	Üçgensel Piramit
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-Işını Difraksiyonu

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Malzemelerdeki bant aralıklarının oluşumu 5

Şekil 2.2 Bant aralıklarına göre malzemeler 5

Şekil 2.3 a) Özgün b) n-tipi c) p-tipi yarı iletkenlerin Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu ile ilişkisi 8

Şekil 2.4 a) Direkt b) indirekt bant aralıklı yarı iletkenler 9

Şekil 2.5 a) kristalin b) amorf malzemelerdeki atomik dizilimin temsili gösterimi 10

Şekil 2.6 Amorf yarı iletkenlere ait temsili elektronik durum yoğunluğu grafiği 11

Şekil 2.7 Kristalin ve cam malzemelerin sıcaklığa bağlı spesifik hacim değişimi 12

Şekil 2.8 Tellürit camlarda görülen yapısal birimler 17

Şekil 2.9 Valentinit yapısındaki Sb^{3+} iyonları 17

Şekil 2.10 AC iletkenliğin frekansa göre değişiminin temsili gösterimi 18

Şekil 3.1 Yüksek gerilim altındaki DC ölçümleri için tasarlanmış sistem 24

Şekil 3.2 Yüksek gerilim altındaki DC ölçümleri için gümüş boya ile kaplanmış örnek numune 25

Şekil 3.3 Yüksek gerilim altındaki DC ölçümleri için tasarlanan Faraday kafesi 25

Şekil 3.4 Yüksek gerilim altındaki DC ölçümleri için tasarlanan numune tutucu mekanizma 26

Şekil 3.5 Yüksek gerilim altındaki DC ölçümleri için kullanılan a) fişek tipi ısıtıcılar ve ısıl çift kablosu b) fişek tipi ısıtıcılar ve ısıl çift kablosunun geçirildiği poliamid parça 26

Şekil 3.6 Yüksek gerilim altındaki DC ölçümleri için kullanılan BNC konnektörlerin yerleştirildiği flanş 27

Şekil 4.1 WMT sistemine ait numunelerin makro görüntüleri 32

Şekil 4.2 WMT sistemine ait numunelerin XRD analiz sonuçları a) W10M10T80 b) W10M20T70 c) W10M30T60 33

Şekil 4.3 W10M10T80 numunesinin sıcaklığa bağlı DC iletkenlik değerleri a) yüksek gerilim b) düşük gerilim altında 34

Şekil 4.4 W10M10T80 numunesinin sıcaklığa bağlı DC aktivasyon enerjisi değerleri a) yüksek gerilim b) düşük gerilim altında 35

Şekil 4.5 W10M10T80 numunesinin farklı sıcaklıklardaki frekansa bağlı AC iletkenlik değişimleri 35

Şekil 4.6 W10M10T80 numunesinin farklı frekanslarda sıcaklığa bağlı AC iletkenlik değişimleri 36

Şekil 4.7 W10M10T80 numunesinin farklı sıcaklıklardaki frekansa bağlı a) έ, b) ε̋ ve c) tanδ değişimleri 37

Şekil 4.8 W10M10T80 numunesinin çözümlenmiş Raman spektrumu 37

Şekil 4.9 W10M10T80 numunesinin çözümlenmiş O1s spektrumu 38

Şekil 4.10 W10M10T80 numunesinin çözümlenmiş Mo3d spektrumu 39

Şekil 4.11 W10M10T80 numunesinin a) Te3d spektrumu b) çözümlenmiş Te3d 5/2 piki 40

Şekil 4.12 W10M10T80 numunesinin W4f spektrumu 41

Şekil 4.13 W10M20T70 numunesinin sıcaklığa bağlı DC iletkenlik değerleri a) yüksek gerilim b) düşük gerilim altında 42

Şekil 4.14 W10M20T70 numunesinin sıcaklığa bağlı DC aktivasyon enerjisi değerleri a) yüksek gerilim b) düşük gerilim altında 42

Şekil 4.15 W10M20T70 numunesinin farklı sıcaklıklardaki frekansa bağlı AC iletkenlik değişimleri 43

Şekil 4.16 W10M20T70 numunesinin farklı frekanslarda sıcaklığa bağlı AC iletkenlik değişimleri 43

Şekil 4.17 W10M20T70 numunesinin farklı sıcaklıklardaki frekansa bağlı a) έ, b) ε̋ ve c) tanδ değişimleri 44

Şekil 4.18 W10M20T70 numunesinin çözümlenmiş Raman spektrumu 45

Şekil 4.19 W10M20T70 numunesinin çözümlenmiş O1s spektrumu 45

Şekil 4.20 W10M20T70 numunesinin çözümlenmiş Mo3d spektrumu 46

Şekil 4.21 W10M20T70 numunesinin a) Te3d spektrumu b) çözümlenmiş Te3d 5/2 piki 47

Şekil 4.22 W10M20T70 numunesinin W4f Spektrumu 48

Şekil 4.23 W10M30T60 numunesinin sıcaklığa bağlı DC iletkenlik değerleri a) yüksek gerilim b) düşük gerilim altında 49

Şekil 4.24 W10M30T60 numunesinin sıcaklığa bağlı DC aktivasyon enerjisi değerleri a) yüksek gerilim b) düşük gerilim altında 50

Şekil 4.25 W10M30T60 numunesinin farklı sıcaklıklardaki frekansa bağlı AC iletkenlik değişimleri 50

Şekil 4.26 W10M30T60 numunesinin farklı frekanslarda sıcaklığa bağlı AC iletkenlik değişimleri 51

Şekil 4.27 W10M30T60 numunesinin farklı sıcaklıklardaki frekansa bağlı a) ε', b) ε'' ve c) tanδ değişimleri 52

Şekil 4.28 W10M30T60 numunesinin çözümlenmiş Raman spektrumu 52

Şekil 4.29 W10M30T60 numunesinin çözümlenmiş O1s spektrumu 53

Şekil 4.30 W10M30T60 numunesinin çözümlenmiş Mo3d spektrumu 54

Şekil 4.31 W10M30T60 numunesinin a) Te3d spektrumu b) çözümlenmiş Te3d 5/2 piki 55

Şekil 4.32 W10M30T60 numunesinin W4f Spektrumu 56

Şekil 4.33 WMS sistemine ait numunelerin makro görüntüleri 56

Şekil 4.34 WMS sistemine ait numunelerin XRD analiz sonuçları a) W10M10S80 b) W10M20S70 c) W10M30S60 cam numunesi 57

Şekil 4.35 W10M10S80 numunesinin sıcaklığa bağlı DC iletkenlik değerleri a) yüksek gerilim b) düşük gerilim altında 58

Şekil 4.36 W10M10S80 numunesinin sıcaklığa bağlı DC aktivasyon enerjisi değerleri a) yüksek gerilim b) düşük gerilim altında 59

Şekil 4.37 W10M10S80 numunesinin farklı sıcaklıklardaki frekansa bağlı AC iletkenlik değişimleri 59

Şekil 4.38 W10M10S80 numunesinin farklı frekanslarda sıcaklığa bağlı AC iletkenlik değişimleri 60

Şekil 4.39 W10M10S80 numunesinin farklı sıcaklıklardaki frekansa bağlı a) ε', b) ε'' ve c) tanδ değişimleri 61

Şekil 4.40 W10M10S80 numunesinin çözümlenmiş Raman spektrumu 61

Şekil 4.41 W10M10S80 numunesinin çözümlenmiş O1s spektrumu 62

Şekil 4.42 W10M10S80 numunesinin çözümlenmiş Mo3d spektrumu 63

Şekil 4.43 W10M10S80 numunesinin a) Sb3d b) çözümlenmiş Sb3d spektrumu 64

Şekil 4.44 W10M10S80 numunesinin W4f Spektrumu 65

Şekil 4.45 W10M20S70 numunesinin sıcaklığa bağlı DC iletkenlik değerleri a) yüksek gerilim b) düşük gerilim altında 66

Şekil 4.46 W10M20S70 numunesinin sıcaklığa bağlı DC aktivasyon enerjisi değerleri a) yüksek gerilim b) düşük gerilim altında 66

Şekil 4.47 W10M20S70 numunesinin farklı sıcaklıklardaki frekansa bağlı AC iletkenlik değişimleri 67

Şekil 4.48 W10M20S70 numunesinin farklı frekanslarda sıcaklığa bağlı AC iletkenlik değişimleri 67

Şekil 4.49 W10M20S70 numunesinin farklı sıcaklıklardaki frekansa bağlı a) ε', b) ε'' ve c) tanδ değişimleri 68

Şekil 4.50 W10M20S70 numunesinin çözümlenmiş Raman spektrumu 69
Şekil 4.51 W10M20S70 numunesinin çözümlenmiş O1s spektrumu 69
Şekil 4.52 W10M20S70 numunesinin çözümlenmiş Mo3d spektrumu 70
Şekil 4.53 W10M20S70 numunesinin a) Sb3d b) çözümlenmiş Sb3d spektrumu 71
Şekil 4.54 W10M20S70 numunesine ait W4f Spektrumu 72
Şekil 4.55 W10M30S60 numunesinin sıcaklığa bağlı DC iletkenlik değerleri a) yüksek gerilim b) düşük gerilim altında 73
Şekil 4.56 W10M30S60 numunesinin sıcaklığa bağlı DC aktivasyon enerjisi değerleri a) yüksek gerilim b) düşük gerilim altında 74
Şekil 4.57 W10M30S60 numunesinin farklı sıcaklıklardaki frekansa bağlı AC iletkenlik değişimleri 74
Şekil 4.58 W10M30S60 numunesinin farklı frekanslarda sıcaklığa bağlı AC iletkenlik değişimleri 75
Şekil 4.59 W10M30S60 numunesinin farklı sıcaklıklardaki frekansa bağlı a) έ, b) ε̋ ve c) tanδ değişimleri 76
Şekil 4.60 W10M30S60 numunesinin çözümlenmiş Raman spektrumu 76
Şekil 4.61 W10M30S60 numunesinin çözümlenmiş O1s spektrumu 77
Şekil 4.62 W10M30S60 numunesinin çözümlenmiş Mo3d spektrumu 78
Şekil 4.63 W10M30S60 numunesinin a) Sb3d b) çözümlenmiş Sb3d spektrumu 79
Şekil 4.64 W10M30S60 numunesinin W4f Spektrumu 80
Şekil 5.1 WMT sistemine ait numunelerin a) yüksek b) düşük gerilim altındaki sıcaklığa bağlı DC iletkenlik değişimleri 82
Şekil 5.2 WMT sistemine ait numunelerin a) yüksek b) düşük gerilimdeki DC aktivasyon enerjisi değişimleri 83
Şekil 5.3 WMT sistemine ait numunelerin a) 150 °C b) 200 °C sıcaklıklarındaki frekansa bağlı AC iletkenlik değişimleri 84
Şekil 5.4 WMT sistemine ait numunelerin 1 ve 100 kHz frekans altında AC iletkenlik değerlerinin sıcaklıkla değişimi 84
Şekil 5.5 WMT sistemine ait numunelerin 150 °C'deki a) έ b) ε̋ c) tanδ değişimleri 85
Şekil 5.6 WMT sistemine ait numunelerin 200 °C'deki a) έ b) ε̋ c) tanδ değişimleri 86
Şekil 5.7 WMT sistemine ait numunelerin Raman spektrumları 87
Şekil 5.8 WMT sistemine ait numunelerin O1s spektrumları a) W10M10T80 b) W10M20T70 c) W10M30T60 89

Şekil 5.9 WMT sistemine ait numunelerin Mo3d spektrumları a) W10M10T80 b) W10M20T70 c) W10M30T60 90

Şekil 5.10 WMT sistemine ait numunelerin Te3d 5/2 spektrumları a) W10M10T80 b) W10M20T70 c) W10M30T60 92

Şekil 5.11 WMT sistemine ait numunelerin W4f spektrumları a) W10M10T80 b) W10M20T70 c) W10M30T60 93

Şekil 5.12 WMS sistemine ait numunelerin a) yüksek b) düşük gerilim altındaki sıcaklığa bağlı DC iletkenlik değişimleri 94

Şekil 5.13 WMS sistemine ait numunelerin a) yüksek b) düşük gerilimdeki DC aktivasyon enerjisi değişimleri 95

Şekil 5.14 WMS sistemine ait numunelerin a) 150 °C b) 200 °C sıcaklıklarındaki frekansa bağlı AC iletkenlik değişimleri 96

Şekil 5.15 WMS sistemine ait toplu 1 ve 100 kHz frekanslarındaki AC iletkenlik değerlerin sıcaklık ile değişimi 96

Şekil 5.16 WMS sistemine ait numunelerin 150 °C'deki a) έ b) ε̋ c) tanδ değerleri 97

Şekil 5.17 WMS sistemine ait numunelerin 200 °C'deki a) έ b) ε̋ c) tanδ değerleri 98

Şekil 5.18 WMS sistemine ait numunelerin Raman spektrumları 99

Şekil 5.19 WMS sistemine ait numunelerin O1s spektrumları a) W10M10S80 b) W10M20S70 c) W10M30S60 100

Şekil 5.20 WMS sistemine ait numunelerin Mo3d spektrumları a) W10M10S80 b) W10M20S70 c) W10M30S60 102

Şekil 5.21 WMS sistemine ait numunelerin Sb3d spektrumları a) W10M10S80 b) W10M20S70 c) W10M30S60 103

Şekil 5.22 WMS sistemine ait numunelerin W4f spektrumları a) W10M10S80 b) W10M20S70 c) W10M30S60 105

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Bazı iletken malzemelerin oda sıcaklığındaki elektriksel iletkenlik değerleri 6

Tablo 2.2 Bazı yarı iletken malzemelerin oda sıcaklığındaki elektriksel iletkenlik değerleri 7

Tablo 2.3 Bazı yalıtkan malzemelerin oda sıcaklığındaki elektriksel iletkenlik değerleri 9

Tablo 3.1 Cam numuneler, bileşimleri ve numune kodları 23

Tablo 3.2 WMT ve WMS cam sistemlerinde incelenen XPS spektrumları ve bağlanma enerjisi değerleri 30

Tablo 4.1 W10M10T80 numunesinin özdirenç ve DC iletkenlik değerleri 34

Tablo 4.2 W10M10T80 numunesinin O1s spektrumuna ait NBO ve BO piklerinin bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve yüzde alan değerleri..... 38

Tablo 4.3 W10M10T80 numunesinin Mo3d 5/2 ve 3/2 spektrumuna ait Mo^{6+} ve Mo^{5+} piklerinin bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve Mo^{5+}/Mo^{6+} yüzde oranları 39

Tablo 4.4 W10M10T80 numunesinin Te3d spektrumuna ait TeO_3, TeO_4, TeO_{3+1} piklerinin bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve yüzde alan değerleri..... 40

Tablo 4.5 W10M20T70 numunesinin özdirenç ve DC iletkenlik değerleri 41

Tablo 4.6 W10M20T70 numunesinin O1s spektrumuna ait NBO ve BO piklerinin bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve yüzde alan değerleri..... 46

Tablo 4.8 W10M20T70 numunesinin Te3d spektrumuna ait TeO_3, TeO_4, TeO_{3+1} piklerinin bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve yüzde alan değerleri..... 48

Tablo 4.9 W10M30T60 numunesinin özdirenç ve DC iletkenlik değerleri 49

Tablo 4.10 W10M30T60 numunesinin O1s spektrumuna ait NBO ve BO piklerinin bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve yüzde alan değerleri..... 53

Tablo 4.11 W10M30T60 numunesinin Mo3d 5/2 ve 3/2 spektrumuna ait Mo^{6+} ve Mo^{5+} piklerinin bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve Mo^{5+}/Mo^{6+} yüzde oranları 54

Tablo 4.12 W10M30T60 numunesinin Te3d spektrumuna ait TeO_3, TeO_4, TeO_{3+1} piklerinin bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve yüzde alan değerleri..... 55

Tablo 4.13 W10M10S80 numunesinin özdirenç ve DC iletkenlik değerleri 58

Tablo 4.14 W10M10S80 numunesinin O1s spektrumuna ait NBO ve BO piklerinin bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve yüzde alan değerleri..... 62

Tablo 4.15 W10M10S80 numunesinin Mo3d 5/2 ve 3/2 spektrumuna ait Mo^{6+} ve Mo^{5+} piklerinin bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve Mo^{5+}/Mo^{6+} yüzde oranları 63

Tablo 4.16 W10M10S80 numunesinin Sb3d spektrumuna ait Sb^{3+} ve Sb^{5+} piklerinin bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlik (MYTG) ve Sb^{5+} pikinin yüzde alan değerleri..... 64

Tablo 4.17 W10M20S70 numunesinin özdirenç ve DC iletkenlik değerleri 65

Tablo 4.18 W10M20S70 numunesinin O1s spektrumuna ait NBO ve BO piklerinin bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve yüzde alan değerleri..... 70

Tablo 4.19 W10M20S70 numunesinin Mo3d 5/2 ve 3/2 spektrumuna ait Mo^{6+} ve Mo^{5+} piklerinin bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve Mo^{5+}/Mo^{6+} yüzde oranları 71

Tablo 4.20 W10M20S70 numunesinin Sb3d spektrumuna ait Sb^{3+} ve Sb^{5+} piklerinin bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlik (MYTG) ve Sb^{5+} pikinin yüzde alan değerleri..... 72

Tablo 4.21 W10M30S60 numunesinin özdirenç ve DC iletkenlik değerleri 73

Tablo 4.22 W10M30S60 numunesinin O1s spektrumuna ait NBO ve BO piklerinin bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve yüzde alan değerleri..... 77

Tablo 4.23 W10M30S60 numunesinin Mo3d 5/2 ve 3/2 spektrumuna ait Mo^{6+} ve Mo^{5+} piklerinin bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve Mo^{5+}/Mo^{6+} yüzde oranları 78

Tablo 4.24 W10M30S60 numunesinin Sb3d spektrumuna ait Sb^{3+} ve Sb^{5+} piklerinin bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlik (MYTG) ve Sb^{5+} pikinin yüzde alan değerleri..... 79

Tablo 5.1 WMT sistemine ait numunelerin Raman spektrumları sonuçlarından elde edilen titreşim modları 88

Tablo 5.2 WMT sistemine ait numunelerin yeniden çözümlenmiş O1s spektrumlarının toplu sonuçları..... 89

Tablo 5.3 WMT sistemine ait numunelerin yeniden çözümlenmiş Mo3d spektrumlarının toplu sonuçları..... 91

Tablo 5.4 WMT sistemine ait numunelerin yeniden çözümlenmiş Te3d 5/2 piklerinin toplu sonuçları 92

Tablo 5.5 WMT sistemine ait numunelerin W4f spektrumlarının toplu sonuçları 93

Tablo 5.6 WMS sistemine ait numunelerin Raman spektrumları sonuçlarından elde edilen titreşim modları 99

Tablo 5.7 WMS sistemine ait numunelerin yeniden çözümlenmiş O1s spektrumlarının toplu sonuçları 100

Tablo 5.8 WMS sistemine ait numunelerin yeniden çözümlenmiş Mo3d spektrumlarının toplu sonuçları 102

Tablo 5.9 WMS sistemine ait numunelerin yeniden çözümlenmiş Sb3d spektrumlarının toplu sonuçları 104

Tablo 5.10 WMS sistemine ait numunelerin W4f spektrumlarının toplu sonuçları 105

ÖZET

Geçiş Metal Oksit İçeren Tellürit ve Antimonat Camların Elektriksel ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

Onat BAŞAK

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Ali Erçin ERSUNDU

Herhangi bir ağır metalin oksidini bünyesinde ağ yapıcı olarak bulunduran camlar ağır metal oksit camlar olarak adlandırılır. Geleneksel camlara kıyasla ağır metal oksit esaslı camlar, iyi doğrusal olmayan optik özellik, yüksek geçirgenlik ve kırılma indisi, düşük ergime ve cam geçiş sıcaklığı değerlerine sahiptir. Tellürit ve antimonat camlar ise düşük fonon enerjileri ve yüksek dielektrik katsayıları sayesinde diğer ağır metal oksit camlar arasında ön plana çıkmaktadır. Geçiş metal oksitleri, sahip oldukları farklı değerlikleriyle camların optik ve elektriksel özelliklerini geliştirmektedir. Geçiş metal oksit katkılı tellürit ve antimonat camların elektriksel ve dielektriksel özelliklerinin geleneksel camlara oranla daha üstün olduğu tespit edilmiştir. Bu avantajlı özellikleriyle geçiş metal oksit içeren tellürit ve antimonat camların opto-elektronik uygulamalarda amorf yarı iletken malzemeler olarak kullanım potansiyelleriyle ilgili çalışmalar yapılmaktadır. Tellürit ve antimonat esaslı camların optik ve elektriksel özelliklerini iyileştirmek amacıyla geçiş metalleri olarak, WO_3 iyi bir cam ağ modifiye edici olmasıyla, MoO_3 ise yüksek kristalizasyon direnci sağlama özelliğiyle öne çıkmaktadır.

Bu tez çalışmasında, WO_3-MoO_3-TeO_2 (WMT) ve WO_3-MoO_3-Sb_2O_3 (WMS) sistemlerine ait camların artan geçiş metal oksit miktarıyla değişen elektriksel ve yapısal özellikleri incelenmiş ve değişen bileşimle gerçekleşen yapısal dönüşümlerin elektriksel özelliklere etkisi araştırılmıştır. Elektriksel incelemeler kapsamında numunelerin özdirenç, DC iletkenlik ve aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanmıştır. Frekansa ve sıcaklığa bağlı ölçülen AC akım değerlerinden yola çıkarak AC iletkenlik, gerçek (έ), sanal (ε̋) dielektrik geçirgenlik ve kayıp faktörü (tanδ) değerleri belirlenmiştir. Yapısal incelemeler kapsamında, Raman spektroskopisi yöntemiyle numunelerin bağ yapısı analizleri, XPS yöntemiyle ise bağlanmış O_2 (BO) ve bağlanmamış O_2 (NBO) oranları, cam yapıda bulunan geçiş metal oksitlerin değerlikleri ve ağ yapıcı oksitlerde görülen yapısal değişimler incelenmiştir.

DC iletkenliklerinin incelenmesi sonucu artan geçiş metal oksit katkısı, sıcaklık ve NBO oranıyla birlikte camların DC iletkenlik değerlerinde WMT sistemi için 10^{-14} $(ohm.m)^{-1}$ mertebesinden 10^{-7} $(ohm.m)^{-1}$ mertebesine, WMS sistemi için ise 10^{-14} $(ohm.m)^{-1}$ mertebesinden 10^{-8} $(ohm.m)^{-1}$ mertebesine kadar artış gözlemlenmiştir. Her iki sistem için W10M30T60 numunesi hariç DC iletkenliğin ısıyla aktifleşen atlama mekanizmasına, W10M30T60 numunesinde ise küçük polaron atlaması mekanizmasına uyduğu düşünülmektedir. Her iki sistemde frekans artışıyla birlikte AC iletkenlik değerlerinin arttığı ve bunun iletkenliğe katkıda bulunan taşıyıcı sayısının artışından kaynaklandığı belirlenmiştir. Her iki sisteme ait numunelerin AC iletkenlik davranışının korelasyonlu bariyer atlama mekanizmasına uyduğu düşünülmektedir. Yapısal incelemeler sonucunda, artan geçiş metal oksit katkısı ile WMT sisteminde TeO_4 yapısının TeO_3/TeO_{3+1} yapısına, WMS sisteminde ise Sb^{5+} iyonlarının Sb^{3+} iyonlarına dönüştüğü tespit edilmiştir ve bu yapısal dönüşümlerin her iki sistemde NBO oranını arttırdığı belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında, incelenen camların gaz sensörü ve güneş pilleri gibi çeşitli opto-elektronik uygulamalarda amorf yarı iletken olarak kullanılabileceği değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Cam, amorf yarı iletken, elektriksel özellik, yapısal özellik

ABSTRACT

Investigation of Electrical and Structural Properties in Transition Metal Oxide Containing Tellurite and Antimonite Glasses

Onat BAŞAK

Department of Metallurgical and Materials Engineering

M. Sc. Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Ali Erçin ERSUNDU

Glasses that contain the oxides of any heavy metal as a glass former are called heavy metal oxide (HMO) glasses. Compared to conventional glasses, HMO glasses have good nonlinear optical properties, high transmittance and refractive index, low melting and glass transition temperature values. Tellurite and antimonate glasses stand out among other HMO glasses due to their low phonon energy and high dielectric constant. Owing to different valance states, transition metal oxides enhance the optical and electrical properties of HMO glasses. Hence, it has been determined that the electrical and dielectric properties of tellurite and antimonate glasses containing transition metal oxide are superior to conventional glasses. According to these advantageous properties, tellurite and antimonate glasses containing transition metal oxides have attracted much attention for amorphous semiconductor materials in various opto-electronic applications. WO_3 and MoO_3 were selected as transition metal oxide compounds in order to enhance optical and electrical properties of tellurite and antimonate-based glasses due to their good network modifying ability and high resistance against crystallization, respectively.

In this thesis work, electrical and structural properties were investigated in the WO_3-MoO_3-TeO_2 (WMT) and WO_3-MoO_3-Sb_2O_3 (WMS) systems, respectively with respect to the increasing transition metal oxide concentration and structural transformations affecting the electrical properties were determined. In the scope of electrical analyzes of glasses of WMT and WMS systems, resistivity, DC conductivity and activation energy values were determined from DC current values. AC conductivity, dielectric constant (ε̇), dielectric loss (ε̈) and loss factor (tanδ) values were determined from frequency and temperature dependent AC current values. In the context of structural analyzes, structural units were determined by Raman spectroscopy method. Bridging O_2 (BO) and non-bridging O_2 (NBO) ratios, valence states of transition metal oxides and structural transformations that occurred in glass formers were examined with XPS method.

As a result of the investigation of DC conductivities for WMT and WMS systems, it was observed that DC conductivity values increased to 10^{-7} $(ohm.m)^{-1}$ for WMT system and 10^{-6} $(ohm.m)^{-1}$ for WMS system. DC conductivities for both glass systems obey thermally activated hopping mechanism except W10M30T60 sample. The DC conductivity of W10M30T60 sample obeys small polaron hopping mechanism. For both systems, charge carriers that contributed to AC conductivity increased with frequency and AC conductivities obey correlated barrier hopping mechanism. In WMT glasses, TeO_4 units transformed into TeO_3 or TeO_{3+1} unit and in WMS glasses Sb^{5+} ions transformed into Sb^{3+} ions with increasing transition metal oxide concentration. According to these modifications in glass network the number of NBO sites were increased. Consequently, tellurite and antimonate glasses containing transition metal oxides are found to be promising materials as amorphous semiconductors for several opto-electronic applications such as gas sensors, solar cells.

Keywords: Glass, amorphous semiconductor, electrical property, structural property.

1
Giriş

1.1 Literatür Özeti

Amorf yarı iletkenlerle ilgili ilk çalışmalar Kolomiets ve Goryunova tarafından 1955 yılında yapılmıştır. Genellikle amorf silisyum ve alaşımları üzerine olan bu çalışmalar, 1960'ların sonuna doğru amorf yarı iletkenlerin yapısal incelemelerini de kapsayacak şekilde yoğunlaşmıştır. İlerleyen dönemlerde ise amorf silisyum ve germanyum, amorf yarı iletkenlerin ince film olarak sentezlenmesi, kalkojenler ve oksit esaslı camların yarı iletken özellikleri ile ilgili çok sayıda araştırma yürütülmüştür. Bu araştırmalarla elde edilen bilgi ve birikimler neticesinde, amorf yarı iletkenler sahip oldukları elektriksel özellikler ile fotovoltaik piller, saydam ince film transistörler gibi birçok opto-elektronik uygulamada kullanılmaya başlanmıştır.

Ağır metal oksit esaslı camlar geleneksel camlara (silika, borat, fosfat vb.) kıyasla sahip oldukları yüksek mekanik, ısıl ve kimyasal kararlılıkları, yüksek kırılma indisi, dielektrik katsayısı, kızılötesi iletim değerleri ve nadir toprak elementleriyle kolay katkılandırılabilme özellikleriyle amorf yarı iletken malzeme olarak opto-elektronik uygulamalar için avantajlı özelliklere sahiptir. Ağır metal oksit esaslı camlar arasında tellürit ve antimonat esaslı camlar ise yüksek kimyasal kararlılıkları ve düşük fonon enerjisi değerleriyle öne çıkmaktadır. TeO_2 ve Sb_2O_3 koşullu cam yapıcıdır. Bu sebeple tellürit ve antimonat camların ağ yapılarının stabilizasyonu amacıyla alkaliler, halojenürler ve geçiş metal oksitleri gibi çeşitli bileşenler modifiye edici olarak cam ağ yapısına katılmaktadır. Bu bileşenler arasında geçiş metal oksitleri sahip oldukları farklı valans değerlikleri sayesinde tellürit ve antimonat esaslı camların optik ve elektriksel özelliklerini iyileştirmekte ve bu nedenle sıklıkla kullanılmaktadır.

Geçiş metal oksit içeren ağır metal oksit esaslı camlarda elektriksel iletkenlik mekanizması genellikle geçiş metal oksitlerdeki düşük valans değerlikli atomların

yüksek valans değerlikli atomlara olan elektron geçişine dayanan "küçük polaron atlaması" teorisiyle açıklanmaktadır. İletkenlik mekanizmasının bu teori ile açıklanmasının sebebi geçiş metallerinin yarattığı düzensiz atomik formasyonların polaron yerleşimi için uygun bir ortam sağlamasından kaynaklanmaktadır. Böylelikle elektriksel iletime katkıda bulunan taşıyıcıların hareketi kolaylaşacağından elektriksel iletkenlik değerleri artış göstermektedir. Geçiş metal oksitleri camların elektriksel iletkenliklerini iyileştirirken cam ağ yapıda bağlanmamış O_2 birimleri oluşturmaktadır. Bu birimlerin oluşumu nedeniyle cam yapıcı oksitlerde bazı yapısal dönüşümler gerçekleşmektedir.

Bu doğrultuda geçiş metal oksit içeren tellürit ve antimonat esaslı camların elektriksel özellikleriyle ilgili literatürde birtakım çalışmalar yürütülmekte olup; bu çalışmalar genellikle bu camların elektriksel iletkenlik mekanizmalarının belirlenmesi, geçiş metallerinin katkılandırılmasıyla cam yapıda gerçekleşen yapısal dönüşümlerin belirlenmesi ve bu yapısal dönüşümlere bağlı olarak değişen elektriksel özelliklerin opto-elektronik alanlarda kullanım açısından incelenmesi ile ilgilidir.

Bu tez çalışmasıyla WO_3-MoO_3-TeO_2 ve WO_3-MoO_3-Sb_2O_3 cam sistemlerine ait numunelerin elektriksel ve yapısal incelemeleri literatürde ilk defa gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte geçiş metal oksit katkılı ağır metal oksit esaslı camların elektriksel özelliklerinin incelendiği çalışmaların mevcudiyetine rağmen literatürde farklı ağır metal oksit esaslı cam yapıcıların karşılaştırılmalı olarak elektriksel özelliklere etkisinin incelendiği herhangi bir çalışma yoktur. Elde edilen bilgiler doğrultusunda, WO_3-MoO_3-TeO_2 ve WO_3-MoO_3-Sb_2O_3 cam sistemlerine ait numunelerin çeşitli opto-elektronik uygulamalarda amorf yarı iletken malzemeler olarak kullanım potansiyelleri değerlendirilmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının amacı, WO_3-MoO_3-TeO_2 (WMT) ve WO_3-MoO_3-Sb_2O_3 (WMS) sistemlerine ait geçiş metal oksit içeren tellürit ve antimonat camlarda, değişen bileşime bağlı olarak meydana gelen yapısal dönüşümlerin camların iletkenlik özelliklerine etkisinin incelenmesi, camlarda elektriksel ve yapısal özelikler arasındaki ilişkinin belirlenmesi, tellürit ve antimonat esaslı camların opto-

elektronik uygulamalarda amorf yarı iletken olarak kullanım potansiyellerinin değerlendirilmesidir.

1.3 Orijinal Katkı

Geçiş metal oksit içeren ağır metal oksit esaslı camlar sahip oldukları üstün elektriksel özellikler sayesinde geleneksel camlara kıyasla çeşitli opto-elektronik uygulamalarda yüksek kullanım potansiyeline sahiptir. Geçiş metal oksit içeren ağır metal oksit camların elektriksel ve yapısal özelliklerinin incelenmesi konusunda literatürde az sayıda çalışma mevcuttur. Bu camların elektriksel özelliklerinin incelendiği az sayıdaki çalışmada değişen geçiş metal oksit miktarının DC ve AC iletkenlikleri ile dielektrik özelliklere etkisi incelenmiştir. Bununla birlikte, literatürde farklı ağır metal oksit esaslı cam yapıcıların karşılaştırılmalı olarak elektriksel özelliklere etkisinin incelendiği herhangi bir çalışma yoktur. Bu tez çalışmasında, TeO_2 ve Sb_2O_3 esaslı farklı ağ yapıcı oksitler içeren camların, değişen cam yapıcı türüne ve cam yapıdaki geçiş metal oksit oranına bağlı olarak elektriksel özelliklerindeki değişimler ile bu değişimlere bağlı olarak yapılarında meydana gelen yapısal dönüşümler ve bu özellikler arasındaki ilişkiler literatürde ilk kez incelenmiştir.

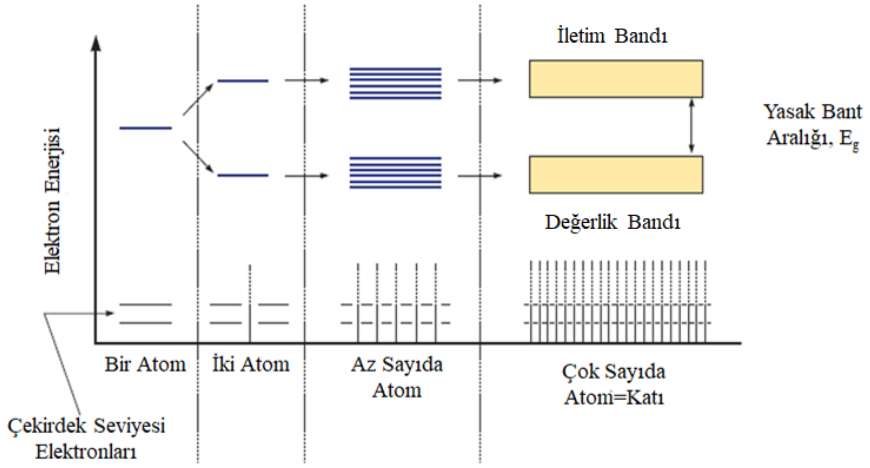
Bu tez çalışması sonucunda elde edilen bilgi birikimi ile, geçiş metal oksit içeren ağır metal oksit camların amorf yarı iletkenler olarak farklı opto-elektronik uygulamalarda kullanım potansiyellerinin değerlendirilmesi ve böylece ilgili literatüre ve bilim topluluğuna önemli bir katkı sağlaması hedeflenmektedir.

2
Teorik Bilgi

2.1 Malzemelerin Elektriksel Özellikleri

Malzemeler, elektriksel özelliklerine göre sınıflandırılırken elektrik akımını iletme yeteneklerine göre değerlendirilir. Bu kabiliyet elektriksel iletkenlik olarak ifade edilmekle beraber elektronik ve iyonik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır [1]. Elektronik iletkenlik, elektrik alan altında serbest elektronların akışıyla oluşan elektrik akımını, iyonik iletkenlik ise katyon veya anyonların difüzyonu ile meydana gelen elektrik akımını ifade eder [1], [2].

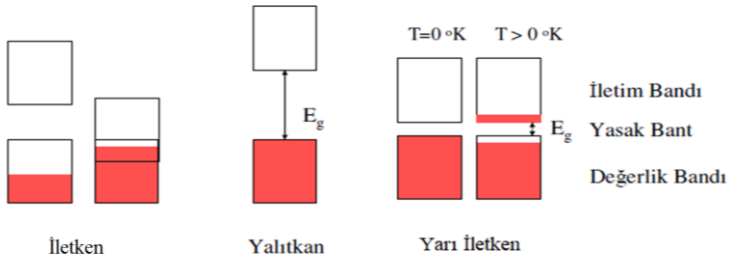
Malzemeler elektriksel özelliklerine göre incelenirken yasak bant aralığından da yararlanılır. Katılarda bant teorisi açıklanırken elektronların yerleşimi esas alınır. Elektronların bantlarda yerleşimi Pauli dışlanma kuralı ile açıklanır [1], [3]. Pauli dışlanma ilkesi uyarınca, iki elektron bir katıda aynı tanımlı enerji seviyesinde bulunamadığından dolayı orbitallerde yer alan elektronlar zıt yönde olmak zorundadır [4]. Atomların arasındaki mesafenin büyük olduğu durumlarda, her bir atom kendine ait atomik enerji seviyesine ve dizilişine sahiptir. Atomların arasındaki mesafe azaldığı zaman, komşu atomlardan etkilenerek atomların konumu çok kısa mesafeli seri elektron konumlarına ayrılarak elektron enerji bant konumlarını oluşturur (Şekil 2.1) [1]. En dıştaki veya kısmen doldurulmuş enerji bandı valans bandı olarak adlandırılır. 0 K'de boş olan valans bandının üzerindeki enerji bandı ise iletim bandı olarak adlandırılır [5]. Valans bandında bulunan elektronların iletim bandına aktarılması sonucu elektriksel iletkenlik meydana gelir. Elektronlar, valans bandının üst enerji seviyesinden iletim bandının alt enerji seviyesine doğru hareket ederler. E_g ise yasak bant aralığını tanımlar.



Şekil 2.1 Malzemelerdeki bant aralıklarının oluşumu [6]

Elektronların valans bandından iletim bandına geçişi için serbestleşmesi gerekmektedir. Elektronların serbestleşmesi için Fermi enerji seviyesi üzerindeki boş enerji seviyelerine uyarılması gerekir. Fermi enerji seviyesi, 0 K'deki dolu olan yörüngelerin en üst seviyesi olarak adlandırılır [1], [7], [8].

Şekil 2.2'de malzemeler, yasak bant aralık enerjisi mesafelerine göre temsili olarak gruplandırılmıştır. Elektriksel iletkenlik ile yasak bant aralığı enerji mesafeleri esas alınarak malzemeler elektriksel iletim özelliklerine göre; iletkenler, yarı iletkenler ve yalıtkanlar olmak üzere üçe ayrılmaktadır.



Şekil 2.2 Bant aralıklarına göre malzemeler [9]

2.1.1 İletkenler

Bu gruba ait malzemeler genellikle metal esaslıdır. İletkenlerin elektriksel iletkenlik değerleri Tablo 2.1'de gösterildiği üzere oda sıcaklığında yaklaşık olarak 10^7 $(ohm.m)^{-1}$ mertebelerindedir [7]. Metallerin elektriksel özellikleri göz önüne

alındığında, iyi iletkenlik davranışı göstermelerinin sebebinin serbest elektron teorisi gereğince bütün valans elektronlarının iletkenliğe katkıda bulunmasından kaynaklandığı görülür [4]. Serbest elektron teorisinde iletkenliğe katkıda bulunan elektronların gaz molekülleriyle benzer bir şekilde herhangi bir engele çarpmadan hareket ettiği varsayılmaktadır [4]. Ancak iletkenlerde sıcaklık artışıyla birlikte elektriksel iletkenlik değerleri düşmektedir. Bu durum metalik malzemelerin kristal yapılarındaki kusurlara ait saçılmaların artışıyla açıklanır [6], [7].

Tablo 2.1 Bazı iletken malzemelerin oda sıcaklığındaki elektriksel iletkenlik değerleri [7]

Malzeme	**İletkenlik Değeri $(ohm.m)^{-1}$**
Al (tavlanmış)	$3{,}54\times10^{7}$
Fe (99,99 + %)	$1{,}03\times10^{7}$
Çelik (tel)	$5{,}71\text{-}9{,}35\times10^{6}$

İletkenleri yasak bant aralıklarına göre inceleyecek olursak, iletkenlerin E_g değeri 1 eV'den küçüktür [8]. Şekil 2.2'de gösterildiği üzere, iletkenlere ait E_g değerinin yarı iletken ve yalıtkanlardan küçük olması sonucu elektronların valans bandından iletim bandına geçişi daha kolay olmaktadır.

2.1.2 Yarı İletkenler

Yarı iletkenler oda sıcaklığında 10^{-4} ile 10^{4} $(ohm.m)^{-1}$ aralığında elektriksel iletkenlik değerlerine sahiptir [7]. Bazı yarı iletken malzemelerin oda sıcaklığındaki elektriksel iletkenlik değerleri Tablo 2.2'de verilmiştir. Yarı iletkenler sınıflandırılırken katkılı olup olmama durumları dikkate alınır. Herhangi bir katkı maddesi içermeyen yarı iletkenler özgün, katkı maddesi içeren yarı iletkenler ise katkılı yarı iletkenler olarak adlandırılır [4]. Özgün yarı iletkenlerde iletim bandındaki elektronların konsantrasyonu ile valans bandındaki elektronların konsantrasyonu eşittir [10]. Bundan dolayı, özgün yarı iletkenlerde iletkenliğe katkıda bulunan taşıyıcıların valans bandından iletim bandına geçişinin sağlanması için çok yüksek elektrik alan (yaklaşık olarak $0{,}7\times10^{10}$ V/m) uygulanması

gerekmektedir [5], [8]. Bu dezavantaj neticesinde ticari uygulamalarda özgün yarı iletkenlerden daha çok katkılı yarı iletkenler kullanılmaktadır. Katkılı yarı iletkenler ise n ve p tipi olmak üzere ikiye ayrılır. İletkenliğe katkıda bulunan taşıyıcılarda elektronların konsantrasyonunun daha yüksek olduğu katkılı yarı iletkenler n tipi yarı iletkenler olarak adlandırılırken boşlukların konsantrasyonunun daha yüksek olduğu katkılı yarı iletkenler p tipi yarı iletkenler olarak adlandırılır. n tipi yarı iletkenlerde dopant olarak periyodik cetvelde 5A grubuna ait elementler, p tipi yarı iletkenlerde ise 3A grubuna ait elementler kullanılır. Özgün yarı iletkenlere Si ve Ge örnek olarak gösterilebilir. n tipi yarı iletkenlere örnek olarak Sb veya P katkılı Si ve Ge, p tipi yarı iletkenlere örnek olarak ise Al veya Ga ile katkılandırılmış Si ve Ge gösterilebilir [5].

Tablo 2.2 Bazı yarı iletken malzemelerin oda sıcaklığındaki elektriksel iletkenlik değerleri [7]

Malzeme	**İletkenlik Değeri $(ohm.m)^{-1}$**
Ge (yüksek saflıkta)	2
Si (yüksek saflıkta)	$0{,}4\times10^{-3}$
PbS	38,4

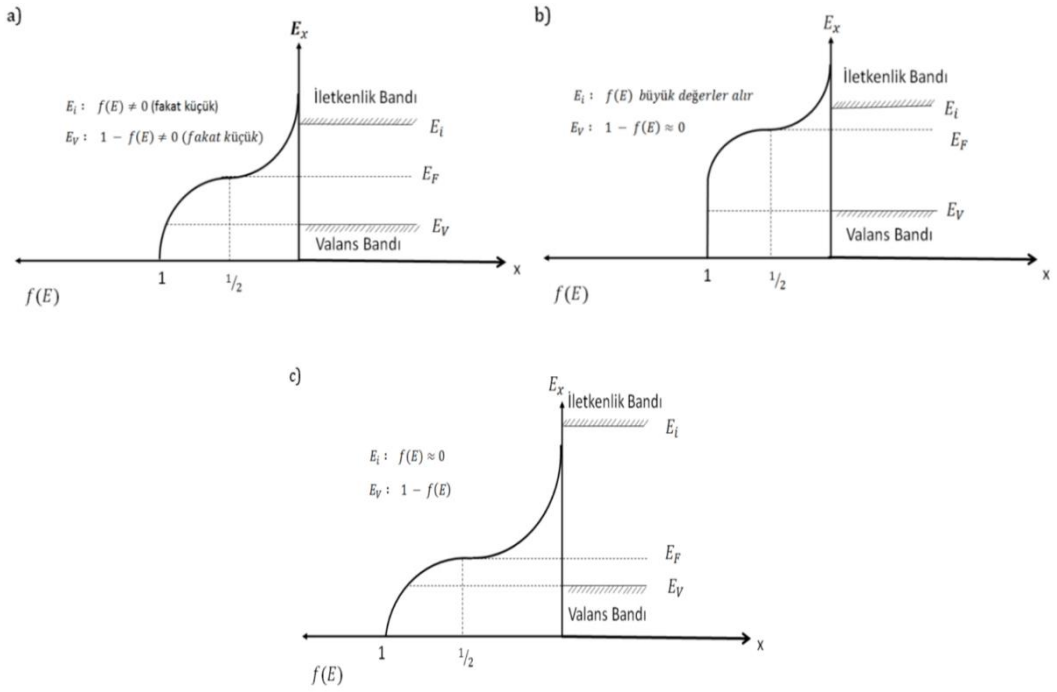
Yarı iletkenlerin elektriksel iletkenlik değerleri sıcaklık artışıyla beraber artmaktadır [3]. Bu artış, elektronların iletim bandının en alt bölgesine geçecek şekilde uyarılması sonrası valans bandının en üst bölgesinde oluşan boşlukların elektrik alandan etkilenmesi sonucu elektriksel iletkenliğe katkıda bulunmasıyla açıklanabilir [4]. Yarı iletkenlerde, iletkenliğe katkıda bulunan taşıyıcıların sıcaklık ile ilişkisi Denklem 2.1'de belirtilen Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu ile açıklanmaktadır

$$f(E,T) = \frac{1}{(e^{(E-E_f)/(k_BT)}+1)} \tag{2.1}$$

Denklem 2.1'de E elektronlar tarafından işgal edilen enerji seviyesini, E_f Fermi enerji seviyesi; T sıcaklığı ve k_B ise Boltzmann sabitini belirtmektedir. Fonksiyon gereği

sıcaklık artışı ile yüksek enerjili bölgelerin işgal edilme oranı artmaktadır [4]. Denklem 2.1'e göre elektronların Fermi enerji seviyesini işgal etme olasılığı %50'dir [8].

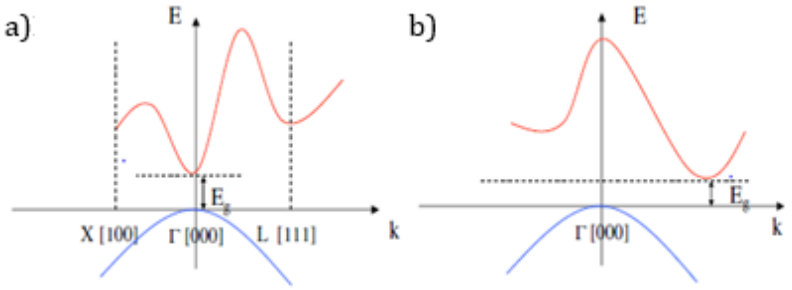
Şekil 2.3'te özgün ve katkılı yarı iletkenlerin Fermi-Dirac dağılım fonksiyonuna göre ilişkisi verilmiştir. Şekil 2.3a'da görüldüğü üzere herhangi bir katkı içermeyen özgün yarı iletkenlerde, Fermi enerji seviyesi, iletim ve valans bandının tam ortasında yer almaktadır [5]. Katkılı yarı iletkenlerde ise iletim bandındaki elektron konsantrasyonuna göre Fermi enerji seviyesinin pozisyonu değişmektedir. İletim bandındaki elektron yoğunluğu daha yüksek olan n-tipi yarı iletkenlerde, Fermi enerji seviyesi iletim bandına daha yakındır (Şekil 2.3b). p-tipi yarı iletkenlerde ise valans bandındaki elektron yoğunluğu iletim bandından daha yüksek olduğundan Fermi enerji seviyesi valans bandına daha yakındır (Şekil 2.3c)[10].



Şekil 2.3 a) Özgün b) n-tipi c) p-tipi yarı iletkenlerin Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu ile ilişkisi [10]

Yarı iletkenler bant çeşitlerine göre gruplandırılırken E-k diyagramlarından yararlanılır. Bu diyagramlara göre yarı iletkenler bant çeşidine göre indirekt ve direkt olarak ikiye ayrılır [8]. Şekil 2.4'te E-k diyagramları esas alınarak direkt ve indirekt geçiş gösterilmiştir. Bir yarı iletkende iletim ve valans bandı arasındaki

minimum enerji farkı değeri k=0'da ise bu yarı iletken direkt bant aralıklı yarı iletken olarak adlandırılır. Bu durumun tersi geçerli ise, bu yarı iletken indirekt bant aralıklı yarı iletken olarak adlandırılır [8], [11].



Şekil 2.4 a) Direkt b) indirekt bant aralıklı yarı iletkenler [9]

Yarı iletkenler ayrıca yasak enerji bant aralıklarına göre dar ve geniş bant aralıklı olarak ikiye ayrılır. Genellikle yasak enerji bant değeri 0,5 eV'nin altında olan yarı iletkenler dar bant aralıklı yarı iletkenler olarak adlandırılır. Geniş bant aralıklı yarı iletkenler ise 2,5 eV ile 3 eV aralığında yasak bant aralığı değerine sahiptir [5].

2.1.3 Yalıtkanlar

Yalıtkanlar, yük taşıyıcılarının elektrik alan uygulandığında yeterli hareket alanına sahip olmamasından ötürü oda sıcaklığında en düşük iletkenlik değerlerine sahip olan malzemelerdir. Yalıtkanlar, oda sıcaklığında yaklaşık olarak 10^{-10} ile 10^{-16} $(ohm.m)^{-1}$ aralığında iletkenlik değerlerine sahiptir [7]. Tablo 2.3'te bazı yalıtkan malzemelerin elektriksel iletkenlik değerleri verilmiştir.

Tablo 2.3 Bazı yalıtkan malzemelerin oda sıcaklığındaki elektriksel iletkenlik değerleri [7]

Malzeme	**İletkenlik Değeri $(ohm.m)^{-1}$**
Al_2O_3	$10^{-10} – 10^{-12}$
Borosilikat Camlar	$1×10^{-13}$
Polietilen	$10^{-13} – 10^{-15}$

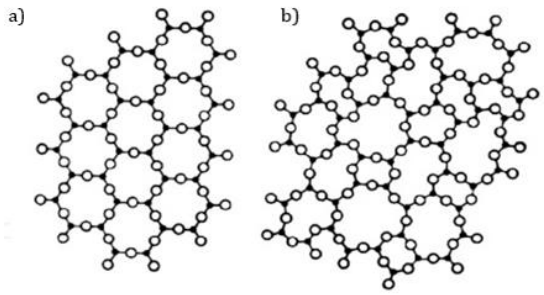
Yalıtkanların yasak bant aralıkları 3 eV değerinden büyüktür [5]. Elektrik akımından etkilenmeyip elektrik alan altında polarize olan malzemeler ise dielektrik malzemeler olarak adlandırılır [12]. Bu tanımdan hareketle bütün dielektrik malzemelerin yalıtkan olabileceği ancak bütün yalıtkanların dielektrik özellik gösteremeyeceği açıklanabilir. Gerçek dielektrik geçirgenlik, Denklem 2.2'de verilen eşitlik ile açıklanır.

$$\dot{\varepsilon} = Cd/\varepsilon_0 A \tag{2.2}$$

Denklem 2.2'ye göre ε̇ gerçek dielektrik geçirgenliği (dielektrik katsayısı), C kapasitansı, ε_0 boşluğun geçirgenlik katsayısını, d numunenin kalınlığını, A ise kesit alanı ifade etmektedir. Dielektrik malzemeler genellikle seramik ve polimer esaslıdır. İyi bir dielektrik malzeme, yüksek dielektrik sabitine ve düşük dielektrik kayıp değerlerine sahip olmalıdır.

2.2 Amorf Yarı İletkenler

Amorf malzemeler sahip oldukları potansiyel uygulama alanları ve yapısal özelliklerinin halen keşfedilecek öğeler içermesinden ötürü ilgi çekici bir araştırma alanıdır [13]. Amorf malzemelerdeki atomların düzenli olarak yerleşimi kristalin malzemelerdeki atomların dizilimine oranla Şekil 2.5'te gösterildiği gibi daha kısa mesafelidir. Bu durum amorf yarı iletkenlerde yer alan elektronların davranışlarının kristalin yarı iletkenlere kıyasla farklılıklar göstermesine sebebiyet vermektedir [14].

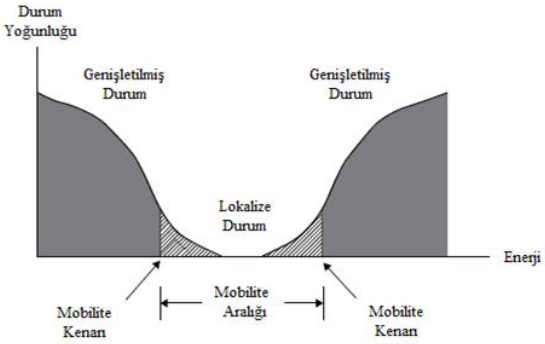


Şekil 2.5 a) kristalin b) amorf malzemelerdeki atomik dizilimin temsili gösterimi [15]

Amorf yarı iletkenlerdeki elektronların davranışlarının kristalin yarı iletkenlerdeki elektron davranışların farklılığı olarak E-k diyagramlarında bulunan k dalga

vektörüyle açıklanamaması gösterilebilir. Bu sebepten ötürü, amorf yarı iletkenler direkt ve indirekt bant aralıklı yarı iletkenler olarak sınıflandırılamaz [2].

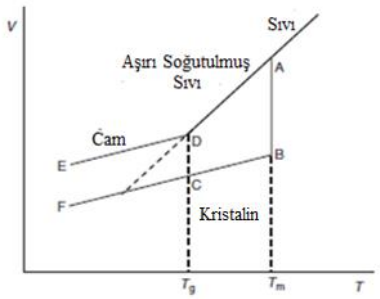
Amorf yarı iletkenlerdeki kısa mesafeli atomik düzen, kristalin yarı iletkenlere benzer şekilde iletim ve valans bantlarını ayıran bir yasak bant aralığının varlığına sebebiyet vermektedir. Bu bant aralığı Şekil 2.6'da görüldüğü üzere mobilite aralığı olarak adlandırılabilir [14]. Anderson lokalizasyon teorisine göre, elektronlar saçılarak lokalize duruma geçer [16]. Böylece dalga fonksiyonlarının daha küçük hacime sıkışmasıyla Şekil 2.7'deki amorf yarı iletkenlere ait temsili elektronik durum grafiği oluşur [17]. Kristalin yarı iletkenler benzer şekilde amorf yarı iletkenlerde de genişletilmiş durumlar mevcudiyetine rağmen amorf yarı iletkenlerdeki genişletilmiş durumlarda yer alan elektronların davranışları kristalin yarı iletkenlerdekilere oranla oldukça farklıdır. Bu farklılığın sebebi, amorf yarı iletkenlerde yer alan atomların kristalin yarı iletkenlerdeki atomlara oranla daha düşük atomik düzene sahip olması sonucunda elektron dalgalarının periyodikliğini yitirmesinden kaynaklanmaktadır [11].



Şekil 2.6 Amorf yarı iletkenlere ait temsili elektronik durum yoğunluğu grafiği [14]

Amorf yarı iletkenlerin potansiyel kullanım alanları güneş pilleri, ışık sensörleri, ince film transistörleri, optik hafıza cihazları, X-ışını resim sensörleri, elektrostatik baskı gibi alanlar [2] ve çeşitli opto-elektronik uygulamalar [13] olarak gösterilebilir. Amorf malzemeler, melt-quenching (ergitme döküm), sol-jel, PVD (fiziksel buhar biriktirme) veya CVD (kimyasal buhar biriktirme) gibi yöntemler ile sentezlenebilir. [13]. Amorf yarı iletken olarak yüksek kullanım potansiyeline sahip olan amorf kalkojenler ve oksit esaslı camlar [13] ile cam fiberler [18] ergitme-

döküm yöntemiyle sentezlenmektedir. Bu yöntemin esası Şekil 2.7'de gösterilen spesifik hacim-sıcaklık değişimine dayanmaktadır.



Şekil 2.7 Kristalin ve cam malzemelerin sıcaklığa bağlı spesifik hacim değişimi [13]

Şekil 2.7'ye göre ergime sıcaklığındaki malzeme yeteri kadar hızlı soğutulamaz ise ABCF yolunu takip ederek kristalin formda katılaşır. Eğer malzeme yeterince hızlı soğutulur ise, AD yolunu takip ederek aşırı soğutulmuş sıvı formuna gelir. D noktasından daha düşük sıcaklıklara soğutulması durumunda ise viskozite değeri yaklaşık olarak 10^{13}-10^{14} Pa.s değerinden 10^{15} Pa.s değerine yükselir ve cam formuna geçer. D noktası cam geçiş sıcaklığı (T_g) olarak adlandırılır. Malzemeler cam geçiş sıcaklığının altında cam olarak adlandırılır [19].

Amorf kalkojenler (kalkojen camlar), sahip oldukları optik ve elektriksel özellikleriyle bellek depolama diskleri ve fiber optik gibi uygulamalarda kullanım potansiyeline sahiptir [13]. Bununla birlikte, kalkojen camların düşük nadir toprak elementi çözünürlüğü ve cam stabilitesinin düşüklüğü gibi dezavantajları vardır. Oksit camları grubuna mensup olan ağır metal oksit esaslı camlar kalkojen camlara kıyasla daha yüksek nadir toprak elementi çözünürlüğü ve cam stabilitesine sahip olduğundan fiber optik uygulamalar için potansiyel bir malzeme grubu olma özelliği taşımaktadır [20]. Ayrıca ağır metal oksit esaslı camlar, Gedikoğlu ve diğ. (2018) çalışmasında belirtildiği üzere geniş bant aralıklı yarı iletkenler ile karşılaştırılabilecek yasak bant aralığı enerjisi değerlerine sahiptir [21]. Bu sebeplerden ötürü ağır metal oksit esaslı camlar elektriksel ve optik özellikler açısından çeşitli opto-elektronik uygulamalarda yüksek kullanım potansiyeline sahiptir.

2.3 Ağır Metal Oksit Esaslı Camların Elektriksel Özellikleri

Herhangi bir ağır metalin (bizmut, tellür, antimon vb.) oksidini bünyesinde cam yapıcı olarak bulunduran camlar ağır metal oksit camlar olarak adlandırılır [22]. Ağır metal oksit camlar, diğer geleneksel camlara oranla daha yüksek yoğunluğa, iyi optik geçirgenlik ve yüksek dielektrik katsayısına, düşük fonon enerjisi ve cam geçiş sıcaklığı değerlerine sahiptir [22], [23], [24].

Tellürit esaslı camlar ağır metal oksit camlar arasında kolay sentezlenebilmeleri, yüksek kimyasal ve ısıl kararlılık, yüksek mukavemete [25] ve yüksek korozyon direncine [26] sahip olmasıyla öne çıkmaktadır. Son yıllarda antimonat camlar, tellürit camlara benzer özellikler sergilemeleri nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Antimonat camlar ve tellürit camlar benzer fiziksel özelliklere sahiptir ve buna bağlı olarak uygulama alanları da benzerlik göstermektedir [27]. Antimonat esaslı camlar tellürit esaslı camlar ile karşılaştırıldığında yüksek buharlaşma özelliğine [28] sahip olmakla beraber daha düşük toksisite [29] ve daha yüksek kimyasal kararlılığa sahiptir [30]. Antimonat esaslı camların yüksek buharlaşma özelliğinden ötürü sentezlenmesi esnasında yaşanan zorluklar neticesine antimonat esaslı camlar ile yapılan çalışmaların sayısı tellürit esaslı camlara oranla daha azdır.

Tellürit ve antimonat esaslı camların elektriksel özelliklerinin yapılarına eklenen diğer bileşenler neticesinde geliştirilme potansiyelleri yapısal özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Tellürit esaslı camlarda bu yapısal özellik TeO_4 (tbp) yapısına ait bağlanmamış paylaşılmayan elektron çiftiyle [31], [32], antimonat esaslı camlarda ise bu yapısal özellik 5s2 orbitalinde yer alan bir çift elektronun SbO_3 üçgensel çift piramit yapı birimlerinin tepesinden kaymasıyla [33] açıklanmaktadır.

Ağır metal oksit esaslı camların geleneksel camlara kıyasla sahip oldukları daha yüksek elektriksel potansiyellerine Murawski (1982) tarafından yapılan çalışma örnek gösterilebilir [34]. Bu çalışmada silika, borat, fosfat ve tellürit esaslı ve Fe_2O_3 içeren ikili sistemlerde camlar sentezlenmiş olup, en iyi elektriksel davranışlar tellürit esaslı cam sisteminde gözlemlenmiştir. 70 % mol (SiO_2, B_2O_3, P_2O_5, TeO_2)-15 %mol Fe_2O_3-15 %mol BaO cam sistemlerinde cam yapıcı bileşen TeO_2 olduğunda oda sıcaklığındaki DC iletkenlik değerinin $1{,}8\times10^{-7}$ $(ohm.m)^{-1}$; SiO_2, B_2O_3, P_2O_5

bileşenlerinin cam yapıcı olduğu sistemlerdeki elektriksel iletkenlik değerlerinin ise 10^{-10} $(ohm.m)^{-1}$ mertebelerinde olduğu gözlemlenmiştir [34].

Ağır metal oksit esaslı camlar, geleneksel camlar ile karşılaştırıldığında elektriksel ve dielektriksel uygulamalar için daha yüksek bir potansiyele sahip olduğundan dolayı son dönemlerde ilgi çekici bir araştırma konusu haline gelmiştir. Literatürde ağır metal oksit esaslı camların elektriksel özellikleri kapsamında DC ve AC iletkenlik mekanizmalarının incelenmesi üzerine bir takım çalışmalar mevcuttur. Dielektrik özellikler kapsamında ise dielektrik katsayıları ile kayıp faktörleri değerleri incelenmektedir.

2.3.1 Ağır Metal Oksit Esaslı Camların DC İletkenlik Davranışları

Ağır metal oksit esaslı camlarda elektriksel özellikleri geliştirmek amacıyla genellikle cam yapıya geçiş metal oksitler sahip oldukları değerliklerinden dolayı ilave edilmektedir. Geçiş metal oksit içeren camların iletkenlik özellikleri ilk olarak Denton tarafından (1954) incelenmiştir [35]. Geçiş metal oksit katkılı ağır metal oksit esaslı camlardaki DC iletkenlik mekanizması genellikle düşük ve yüksek değerlikli atomlar arasındaki elektron geçişine dayanan iletkenlik modeli olan küçük polaron atlaması (small polaron hopping) ile açıklanır [36], [37], [38]. Küçük polaron atlaması mekanizması artan sıcaklık ile aktifleşen bir mekanizma [39] olduğundan bir iletkenlik aktivasyon enerjisine sahiptir. Küçük polaron atlama mekanizmasına ait iletkenlik aktivasyon enerjisi Denklem 2.3'te [40] gösterildiği üzere Arrhenius eşitliğinden [41] türetilmiştir. Bu noktada polaronlar iletkenliğe katkıda bulunan elektron veya boşlukların iyonlar ile etkileşimini açıklayan bir parçacık olarak adlandırılabilir [42].

$$\sigma_{DC} = (\sigma_0/T)\, exp(-E_A/k_B T) \tag{2.3}$$

Denklem 2.3'te E_A, DC aktivasyon enerjisini, k_B Boltzmann sabitini, σ_0 eksponansiyel faktörü ve T ise sıcaklığı ifade etmektedir. İletkenlik aktivasyon enerjisi aynı zamanda Denklem 2.4 [40] ve Denklem 2.5 [40] eşitlikleri ile de ifade edilmektedir.

$$E_A = W_a + W_{d/2}\ (T > \theta_2) \tag{2.4}$$

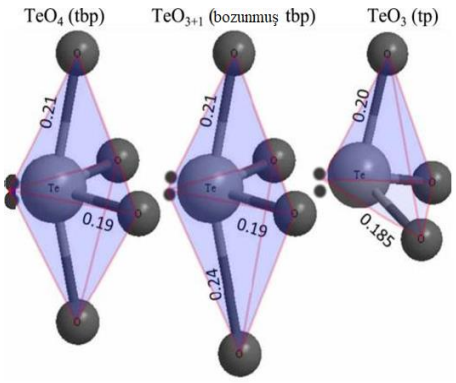
$$E_A = W_d\ (T < \theta_4) \tag{2.5}$$

Denklem 2.4 ve 2.5'te W_a atlama enerjisini, W_d düzensizlik enerjisini (iki atlama alanı arasındaki elektronik enerji farkını), θ ise Debye sıcaklığını ifade etmektedir. Sıcaklığın yüksek ($T>\theta_2$) olduğu durumlarda küçük polaron atlaması [43], sıcaklığın düşük olduğu durumlarda ($T<\theta_4$) ise varyasyon aralıklı atlama (variable range hopping) mekanizması geçerlidir. ($T<\theta_4$) ile belirtilen sıcaklık aralığında düzensiz yapılardaki ısıl enerjinin düşmesi ile fonon sayısı azalması sonucu taşıyıcıların atlaması gereken mesafenin artışıyla polaronların atlaması zorlaşacağından varyasyonlu mesafe atlama mekanizması devreye girmektedir [3], [44].

Geçiş metal oksit içeren ağır metal oksit esaslı camların yüksek sıcaklıklardaki iletkenlik mekanizmasının belirlenmesi için DC iletkenlik aktivasyon enerjisi önemli parametrelerden biridir. Yüksek sıcaklıklarda, artan sıcaklıkla birlikte iletkenlik artışı lineer karaktere sahip ise sıcaklıkla aktifleşen atlama mekanizması geçerlidir [40]. Küçük polaron atlaması, sıcaklıkla aktifleşen atlama mekanizmasının modifiye edilmiş halidir [43]. Tipik polaron atlama mekanizmasına ait DC iletkenlik aktivasyon enerjisi aralığı Kupracz ve diğ. (2015) tarafında yapılan çalışmada 0,3 ile 0,8 eV olarak belirlenmiştir [45]. Yüksek sıcaklıklardaki DC iletkenlik aktivasyon enerjisi 0,3 eV değerinin altında ise, Souri ve Elahi'nin (2007) çalışmasında belirtildiği gibi küçük polaron atlaması ve varyasyon aralıklı atlama mekanizması birlikte gerçekleşmektedir [39]. DC aktivasyon enerjisini geçiş metal oksit yoğunluğu ve yerleşim aralığı parametreleri doğrudan etkilemektedir [46], [47].

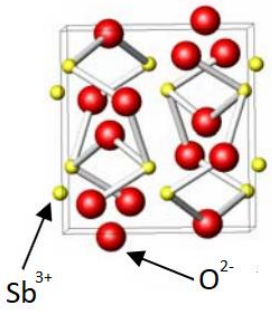
Geçiş metal oksit katkılı tellürit ve antimonat esaslı camların DC davranışlarını inceleyen çalışmalarda, bugüne kadar geçiş metal oksitleri olarak genellikle MoO_3, WO_3 ve V_2O_5 bileşenleri kullanılmıştır. Geçiş metal oksit olarak MoO_3 içeren tellürit camlarla ilgili olarak Ghosh (1990), El-Mallawany (1994), Singh ve Chakravarthi (1995), Pal ve diğ. (2001) tarafından yapılan çalışmalarda, TeO_2-MoO_3 sisteminde değişen MoO_3 oranının elektriksel ve yapısal özelliklere etkisi incelenmiştir. Bu çalışmalara göre, artan MoO_3 oranı ile camların DC iletkenlik değerleri artmakta ve DC iletkenlik aktivasyon enerjileri düşmektedir [38], [48], [49], [50]. Bununla beraber Souri ve Elahi (2007) tarafından yapılan çalışmada TeO_2-V_2O_5-MoO_3 sisteminde artan MoO_3 oranı ile oksijen iyon yoğunluğunun artışına bağlı olarak DC iletkenlik değerlerinde düşüş ve DC iletkenlik aktivasyon enerjilerinde artış tespit

edilmiştir [39]. WO_3 içeren tellürit camlarla ilgili olarak ise, Upender ve Chandra Mouri (2011) $60TeO_2–(40\text{-}x)WO_3–(x)PbO$ sisteminde (x=0-40 % mol) yaptığı çalışmada, x=0-10 % mol bileşiminde DC iletkenlik değerlerinde düşüş ve DC iletkenlik aktivasyon enerjisinde artış gözlemlerken; artan WO_3 oranı ile, x=20-40 % mol bileşiminde DC iletkenlik değerlerinde artış ve elektriksel aktivasyon enerjisinde düşüş tespit etmiştir [51]. Upender ve diğ. (2012) ise $(90\text{-}x)TeO_2–10GeO_2–(x)WO_3$ (x=7,5-30 % mol) sisteminde yaptıkları çalışmada, x=7,5-15 % mol aralığında DC iletkenlik değerlerinde düşüş ve elektriksel aktivasyon enerjisinde artış gözlemlemiş olup; artan WO_3 oranı ile, x=15-30 % mol aralığında DC iletkenlik değerlerinde artış ve DC iletkenlik aktivasyon enerjisinde düşüş tespit etmiştir [52]. V_2O_5 içeren tellürit camların DC iletkenlik ile aktivasyon enerjisi arasındaki ilişki WO_3 ve MoO_3 içeren tellürit camlarla benzerlik göstermektedir. V_2O_5 içeren tellürit camların oda sıcaklığındaki iletkenlik değeri yaklaşık olarak 10^{-5} S/cm gibi yüksek bir değere kadar ulaşabilmektedir [53], [54]. Salehizadeh ve. diğ. (2016) tarafından TeO_2-V_2O_5-K_2O sistemi ile yapılan çalışmadaki gibi V_2O_5 içeren tellürit camların alkali iyonları tarafından katkılandırılmasıyla hem iyonik hem de elektronik iletkenlik gözlemlendiği tespit edilmiştir. Böylelikle tellürit camlarda alkali oksit ilavesi ile iletkenlik değerlerinin oda sıcaklığında daha yüksek değerlere ulaşabildiği belirlenmiştir [55]. Bu çalışmalarda, elektriksel özelliklerde gözlemlenen değişimlerin sebebi olarak cam yapıda bağlanmış O_2 (BO) azalması ile artan bağlanmamış O_2 (NBO) sayısı gösterilmiştir [51], [52]. Bu durum, tellürit esaslı camlarda, modifiye edici oksit oranının artışıyla Te–O–Te bağlarının kırılması ve Şekil 2.8'de gösterildiği üzere TeO_4 (tbp) yapısının, TeO_3 (tp) ve TeO_{3+1} (tp) yapısına dönüşerek NBO sayısının artmasından kaynaklanmaktadır [56].



Şekil 2.8 Tellürit camlarda görülen yapısal birimler (bant uzunlukları nm cinsinden verilmiştir.) [57]

Geçiş metal oksit katkılı antimonat esaslı camların DC özelliklerini inceleyen çalışmalarda, Kubliha ve diğ. (2015) Sb_2O_3-Li_2O-MoO_3 sisteminde, Labaš ve diğ. (2013) ise Sb_2O_3-$PbCl_2$-MoO_3 sisteminde artan MoO_3 oranı ile beraber DC iletkenlik değerlerinde artış ve elektriksel aktivasyon enerjisinde düşüş tespit etmiştir [58], [59]. Kalužný ve diğ. (2009) tarafından yapılan çalışmada ise diğer çalışmalara benzer şekilde Sb_2O_3-V_2O_5-K_2O sisteminde artan V_2O_5 oranı ile DC iletkenlik değerlerinde artış ve DC iletkenlik aktivasyon enerjilerinde düşüş tespit edilmiştir [60]. Bu çalışmalarda, tellürit esaslı camlarla benzer olarak antimonat esaslı camlarda da DC iletkenliklerde gözlemlenen değişimlerin cam ağ yapısındaki NBO sayısının artışı sonucu meydana geldiği ve antimonat esaslı camlarda bu artışın Sb^{3+} iyonlarının artışıyla meydana geldiği belirlenmiştir [33], [61]. Şekil 2.9'da ise Sb^{3+} iyonları, antimonat esaslı camların ağ yapısının benzerlik gösterdiği [28], [29] valentinit yapısı aracılığı ile gösterilmiştir.



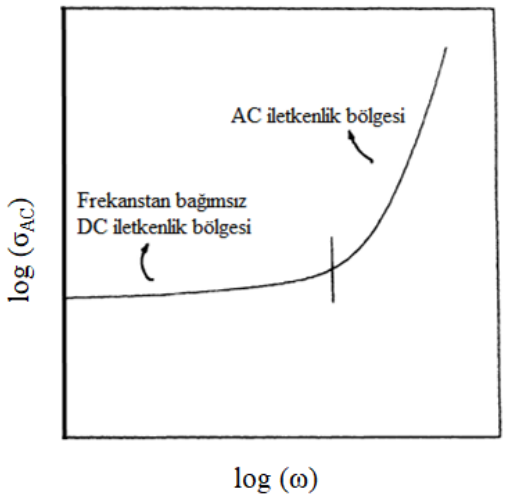
Şekil 2.9 Valentinit yapısındaki Sb^{3+} iyonları [62]

2.3.2 Ağır Metal Oksit Esaslı Camların AC İletkenlik Davranışları

Geçiş metal oksit içeren ağır metal oksit esaslı camların AC iletkenlikleri Denklem 2.6'da ifade edilen Jonscher güç kanunu [63] ile açıklanmaktadır.

$$\sigma_{AC}(\omega) = \sigma_0(o) + A\omega^s \qquad (2.6)$$

Bu kanuna göre, $\sigma_{AC}(\omega)$ toplam AC iletkenliği, $\sigma_0(o)$ frekanstan bağımsız DC iletkenliği, A ön eksponansiyel sayıyı, ω açısal frekansı ve s ise frekansın üssel bağlılığını belirtmektedir [63]. Şekil 2.10'da Jonscher güç kanununa göre toplam AC iletkenliğin frekanstan bağımsız DC iletkenlik ve AC iletkenlik bölgesi gösterilmiştir.



Şekil 2.10 AC iletkenliğin frekansa göre değişiminin temsili gösterimi [63]

Şekil 2.10'da görüldüğü üzere AC iletkenliğin yüksek frekans bölgesinde üssel olarak değiştiği görülmektedir. Bu bölge AC iletkenlik bölgesi olarak adlandırılmakta olup, Denklem 2.6'daki toplam AC iletkenliğin $A\omega^s$ bölümünü ifade etmektedir. Grafikten düşük frekans bölgesinde ise AC iletkenlik değerlerinin belirli bir iletkenlik değerine doğru sabitlenmeye başladığı görülmektedir. Bu bölge frekanstan bağımsız DC iletkenlik bölgesi olarak adlandırılmaktadır ve Denklem 2.6'da yer alan $\sigma_0(o)$ bölümünü ifade etmektedir. Frekanstan bağımsız DC iletkenlik, düşük frekanslardaki AC iletkenlik değerlerinin frekanstan bağımsız olduğunu göstermektedir. Frekanstan bağımsız DC iletkenlik artışının AC iletkenliğinin frekansa olan bağlılığı azalttığı görülmektedir. Düşük frekanslardaki AC iletkenlik değerleri, frekansa oranla sıcaklıktan daha çok etkilenmektedir [3], [63]. Frekans

artışıyla beraber AC iletkenlik değerlerinde artan sıcaklık ile lineer bir ilişki gözlemlenmektedir. Bu ilişkiden yola çıkılarak DC iletkenlik aktivasyon enerjisine benzer bir şekilde AC iletkenlik aktivasyon enerjisinden söz edilebilir. Geçiş metal oksitleri içeren camlar için yüksek AC aktivasyon enerjisi, DC aktivasyon enerjisine benzer şekilde, geçiş metal oksit iyonları arasındaki mesafenin artışı ile beraber elektronların atlama olasılığının zorlaştığını göstermektedir [64]. Frekansın üssel bağlılığını ifade eden s değeri ise 0 ile 1 arasındadır [65], [66]. s değerinin sıcaklık ile değişiminden kuantum mekanik tünelleme veya korelasyonlu bariyer atlaması gibi AC iletkenlik modelleri geliştirilmiştir [67], [68]. Kuantum mekanik tünelleme modelinde s değeri ile sıcaklık doğru orantılı bir biçimde artmalıdır. Korelasyonlu bariyer atlaması modelinde ise s değeri sıcaklık ile doğru orantılı bir biçimde azalmaktadır [68].

Geçiş metal oksit katkılı tellürit esaslı camların AC özelliklerini inceleyen çalışmalarda, Elkholy ve El-Mallawany (1995) TeO_2-MoO_3 sisteminde artan MoO_3 oranı ile AC iletkenlikteki elektronik iletkenlik katkısının arttığını belirlemiştir. Bu çalışmada, TeO_2-MoO_3 sistemindeki bütün cam numuneler için s değeri oda sıcaklığında 0,65 ile 0,91 değerleri arasında bulunmuştur. Aynı zamanda artan sıcaklık ile azalan s değerleri sonucunda, AC iletkenlik davranışının korelasyonlu atlama modeli ile uyum sağladığı tespit edilmiştir [69]. Sankarappa ve diğ. (2008) ise, TeO_2-V_2O_5 sisteminde artan V_2O_5 oranı, TeO_2-CoO-V_2O_5 sisteminde ise artan CoO oranı ile AC iletkenlik değerlerinde artış, AC aktivasyon enerjilerinde ise düşüş tespit etmiştir. AC aktivasyon enerjilerinin düşüşünün polaronların atlama mesafesinin azaldığının göstergesi olduğu belirtilmiştir. Yine aynı çalışmada, TeO_2-V_2O_5 ve TeO_2-CoO-V_2O_5 sistemlerindeki bütün cam numuneler için s değeri 0,64 ile 1,31 arasında bulunmuş olup, geçiş metal oksit oranı ile s değeri arasında doğrudan bir ilişki kurulamamıştır [70].

Geçiş metal oksit içeren antimonat esaslı camlarda ise, Kubliha ve diğ. (2015) Sb_2O_3-Li_2O-MoO_3 sisteminde, Labaš ve diğ. (2013) ise Sb_2O_3-$PbCl_2$-MoO_3 sisteminde artan MoO_3 oranı ile birlikte frekanstan bağımsız DC iletkenlik değerlerinin artış gösterdiği gözlemlenmiştir [58], [59]. Bu durum, Sb_2O_3-$PbCl_2$-MoO_3 sisteminde MoO_3 artışı ile birlikte AC iletkenliğin frekansa bağlılığının azaldığını

göstermektedir. Flower ve diğ (2007) $PbO–P_2O_5–Sb_2O_3$ sisteminde ve Padmanabham ve diğ. (2009) $PbO–Sb_2O_3–As_2O_3$ sisteminde, Bala Murali Krisnhna ve diğ. (2010) $ZnO–As_2O_3–Sb_2O_3$ sisteminde artan MoO_3 oranıyla AC aktivasyon değerlerinde düşüş tespit etmiştir. Bu çalışmalarda, AC aktivasyon enerjisi değerlerinde gözlemlenen düşüşün sebebi olarak yapıda artan kusur miktarı gösterilmiştir [71], [72], [73].

2.3.3 Ağır Metal Oksit Esaslı Camların Dielektrik Davranışları

Malzemelerin dielektrik özelliklerini, elektrik alan etkisinde kalan malzemede gerçekleşen elektrik yükleri ve dipollerin hareketleri belirlemektedir. Elektrik alan etkisindeki dielektrik malzemelerde meydana gelen yük ve dipollerin hareketleri ise kutuplanmaya yani polarizasyona sebebiyet vermektedir. Ayrıca malzemelerin dielektrik tepkisi kimyasal bağ yapısı ve uzun veya kısa atomik düzene sahip olmalarına göre değişkenlik göstermektedir [74]. Elektrik alan etkisindeki bir dielektrik malzemede meydana gelen polarizasyon çeşitleri şu şekildedir:

- Elektronik polarizasyon: elektron bulutlarında yer alan elektronların atom çekirdeğine kayması sonucu meydana gelir [44].
- İyonik polarizasyon: katyon veya anyonların hareketiyle oluşmaktadır [8].
- Dipolar polarizasyon: kalıcı elektrik dipollerin hareketiyle meydana gelir [44].
- Ara yüzey polarizasyonu: elektrotların yüzeyinde meydana gelen yüklerin birikimi sonucu oluşan bir polarizasyon çeşididir. Ara yüzey polarizasyonu aynı zamanda uzay yükü polarizasyonu olarak da adlandırılmaktadır [8].

Gerçek dielektrik geçirgenlik, sıcaklık ve frekanstan da etkilenmektedir. Artan sıcaklık ile gerçek dielektrik geçirgenlikte gözlemlenen artış uzay yük polarizasyon miktarını arttırmakla beraber bu durum yapıdaki bağ enerjilerinin zayıfladığını göstermektedir [75], [76]. Uzay yük polarizasyon miktarı artışının sebebi olarak da artan NBO miktarı sonucu yük taşıyıcıların yer değiştirmesi için gerekli alanların oluşması gösterilebilir. Oksit esaslı camlarda genel olarak frekans düşüşü ile gerçek dielektrik geçirgenlik artış göstermektedir [75].

Geçiş metal oksit katkılı tellürit esaslı camların dielektrik özellikleri ve bağ yapılarını inceleyen çalışmalarda, El-Mallawany ve diğ. (1996) TeO_2-MoO_3 sisteminde artan sıcaklık ile gerçek dielektrik geçirgenlikte yükseliş, artan MoO_3 oranı ile gerçek dielektrik geçirgenlikte düşüş tespit etmiştir [77]. Bu sonuç artan MoO_3 oranı ile polarizasyon miktarındaki elektronik etkinin arttığını göstermektedir [77], [78]. Sankarappa ve diğ. (2008) TeO_2-V_2O_5 ve TeO_2-CoO-V_2O_5 sistemlerinde artan V_2O_5 ve CoO oranı ile gerçek dielektrik geçirgenlikte artış tespit etmiştir [70]. Bu çalışmanın sonuçları, El-Mallawany ve diğ. (1996) yaptığı çalışma ile farklılık göstermiş ve artan geçiş metal oranıyla polarizasyon miktarındaki elektronik etkinin azaldığı tespit edilmiştir.

Geçiş metal oksit katkılı antimonat esaslı camların dielektrik özelliklerini inceleyen çalışmalarda ise, Flower ve diğ (2007) $PbO–P_2O_5–Sb_2O_3$ sisteminde ve Padmanabham ve diğ. (2009) $PbO–Sb_2O_3–As_2O_3$ sisteminde, Bala Murali Krisnhna ve diğ. (2010) $ZnO–As_2O_3–Sb_2O_3$ sisteminde artan MoO_3 oranıyla dielektrik katsayısında artış tespit etmiştir. Gözlemlenen bu durumun sebebi olarak artan Mo^{5+} iyonlarının yapıda düzensizlik yaratması gösterilmiştir [71], [72], [73]. Kubliha ve diğ. (2015) Sb_2O_3-Li_2O-MoO_3 sisteminde ve Labaš ve diğ. (2013) ise Sb_2O_3-$PbCl_2$-MoO_3 sisteminde artan MoO_3 oranı ile statik dielektrik katsayısı arasında herhangi bir sistematik ilişki tespit edememiştir [58], [59].

Bu tez çalışmasıyla WO_3-MoO_3-TeO_2 ve WO_3-MoO_3-Sb_2O_3 cam sistemlerine ait numunelerin elektriksel ve yapısal incelemeleri literatürde ilk defa gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte geçiş metal oksit katkılı ağır metal oksit esaslı camların elektriksel özelliklerinin incelendiği çalışmaların mevcudiyetine rağmen literatürde farklı ağır metal oksit esaslı cam yapıcıların karşılaştırılmalı olarak elektriksel özelliklere etkisinin incelendiği herhangi bir çalışma yoktur. Elde edilen bilgiler ışığında WO_3-MoO_3-TeO_2 ve WO_3-MoO_3-Sb_2O_3 cam sistemlerine ait numunelerin çeşitli opto-elektronik uygulamalarda amorf yarı iletken malzemeler olarak kullanım potansiyelleri değerlendirilmiştir.

3
Deneysel Çalışmalar

Bu tez çalışması kapsamında WO_3-MoO_3-TeO_2 (WMT) ve WO_3-MoO_3-Sb_2O_3 (WMS) sistemlerine ait geçiş metal oksit içeren tellürit ve antimonat camların elektriksel ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla, cam numunelere doğru (DC) ve alternatif (AC) akım uygulanarak cam yapıdaki geçiş metal oksit oranına bağlı olarak elektriksel özelliklerde meydana gelen değişimler tespit edilmiştir. Elektriksel incelemeler amacıyla, numunelerin DC akım altında sıcaklığa bağlı özdirenç, iletkenlik ve DC aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca, numunelerin AC akım altında frekans ve sıcaklığa bağlı AC iletkenlik, gerçek (έ) ve sanal dielektrik sayısı (ε̋), kayıp faktörü değerleri (tanδ) belirlenmiştir. Cam yapıda değişen geçiş metal oksit oranına bağlı olarak meydana gelen yapısal dönüşümleri incelemek amacıyla numunelerin bağ yapısı analizleri Raman spektroskopisi yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, XPS (X-ışınları fotoelektron spektroskopisi) yöntemiyle cam yapıda bulunan geçiş metal oksitlerin değerlikleri, BO ve NBO oranları ve ağ yapıcı oksitlerde görülen yapısal değişimler incelenmiştir.

3.1 İncelenen Numuneler

Deneysel çalışmalar kapsamında WO_3-MoO_3-TeO_2 (WMT) ve WO_3-MoO_3-Sb_2O_3 (WMS) sistemlerine ait incelenen tellürit ve antimonat esaslı cam numunelerin bileşimleri ve isimlendirilmesi Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1 Cam numuneler, bileşimleri ve numune kodları

Numune Sistemi	Numune Bileşimi (mol %)	Numune Kodu
WMT	$10WO_3$-$10MoO_3$-$80TeO_2$	W10M10T80
	$10WO_3$-$20MoO_3$-$70TeO_2$	W10M20T70
	$10WO_3$-$30MoO_3$-$60TeO_2$	W10M30T60
WMS	$10WO_3$-$10MoO_3$-$80Sb_2O_3$	W10M10S80
	$10WO_3$-$20MoO_3$-$70Sb_2O_3$	W10M20S70
	$10WO_3$-$30MoO_3$-$60Sb_2O_3$	W10M30S60

WMT ve WMS sistemlerine ait numunelerin amorf yapıda olduklarının doğrulanması amacıyla XRD (X-ışınları difraksiyonu) yöntemi kullanılmıştır. XRD analizleri Philips X'pert Pro cihazı ile Cu-Kα radyasyonu kullanılarak 10° - 80° aralığında, 0,02° adım aralığı ile gerçekleştirilmiştir.

Elektriksel ölçümler öncesi camların eş boyuta ve düzgün yüzeylere sahip hale getirilmesi için zımparalama ve parlatma işlemleri uygulanmıştır. Yüzey hazırlama işlemleri sonucunda, tüm numunelerin kalınlıkları 1,4 mm seviyesine getirilmiştir. Numune geometrilerinin düzgün kare ya da daire şeklinde olmasına dikkat edilmiştir. Kare şeklindeki numunelerin kenar uzunluğu ve daire şeklindeki numunelerin çapı 2 cm olacak şekilde ayarlanmıştır.

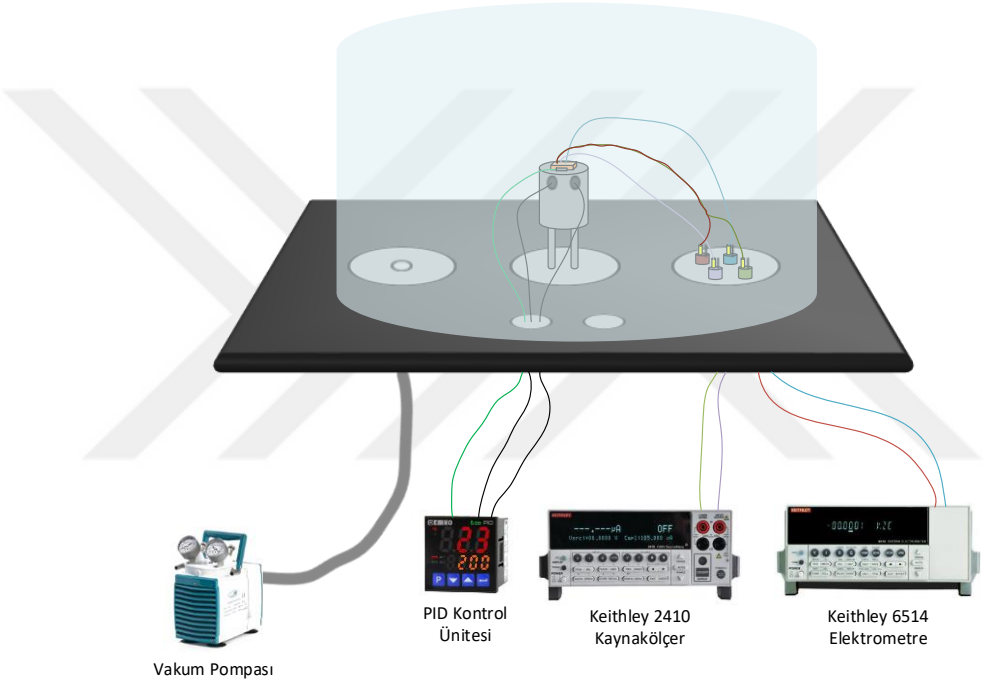
3.2 Numunelerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi

Numunelerin elektriksel özelliklerinin incelenmesi amacıyla DC ve AC akım altında deneysel çalışmalar yürütülmüştür. DC akım altında gerçekleştirilen çalışmalarda sıcaklığa bağlı iletkenlik, AC akım altında yürütülen çalışmalarda ise frekans ve sıcaklığa bağlı iletkenlik özelliklerindeki değişimler incelenmiştir.

3.2.1 Numunelerin DC İletkenlik Özelliklerinin İncelenmesi

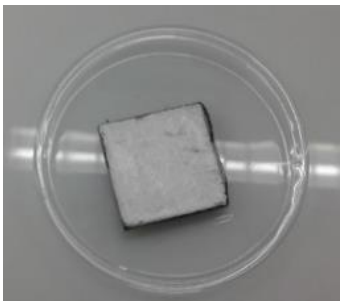
WMT ve WMS cam sistemlerine ait numunelerin DC iletkenlik ölçümleri yüksek (400 V) ve düşük (10 V) gerilim altında gerçekleştirilmiştir. Bu sayede, numunelerin

sıcaklığa bağlı DC iletkenlik özelliklerinin farklı gerilim koşulları altında karşılaştırılabilmesi mümkün olmuştur. Yüksek gerilim altında numunelerin sıcaklığa bağlı DC iletkenlik incelemeleri çift prob esaslı özel tasarım bir ölçüm sistemi ile gerçekleştirilmiş olup, sistemin detayları Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Bu sistemde Keithley 2410 1100V kaynak ölçer cihazı ile numunelere gerilim uygulanmış olup, akım değerleri Keithley 6514 elektrometre cihazı ile pA (10^{-12} A) hassasiyetle kaydedilmiştir. Sıcaklık kontrolü ise PID kontrol ünitesi ile gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sırasında vakum pompası sisteme bağlanarak ölçüm sistemi içindeki hava vakumlanmıştır.



Şekil 3.1 Yüksek gerilim altındaki DC ölçümleri için tasarlanmış sistem

Elektriksel ölçümler öncesi yapılan hazırlıklar kapsamında, Keithley 2410 kaynak ölçer ve Keithley 6514 elektrometre cihazları birer saat boş olarak çalıştırılarak ölçüm sisteminin kararlılığının sağlanması amaçlanmıştır. Her ölçüm öncesi probların zımparalanmasıyla prob yüzeylerinde oluşabilecek oksit tabakası giderilmiştir. Ayrıca, ölçümler için numunelerin yüzeyi Şekil 3.2'de gösterildiği gibi iletken gümüş boya ile kaplanmıştır.



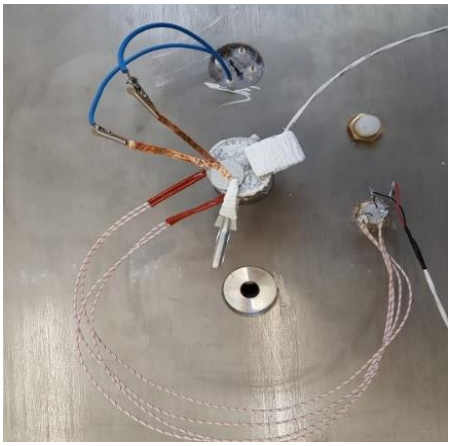
Şekil 3.2 Yüksek gerilim altındaki DC ölçümleri için gümüş boya ile kaplanmış örnek numune

Sistemin nem ve ışık gibi dış faktörlerden yalıtılması ve çevresindeki elektriksel alanlardan korunması amacıyla paslanmaz çelik bir kap ile sistemi dış ortamdan izole edecek Faraday kafesi tasarlanmıştır (Şekil 3.3).



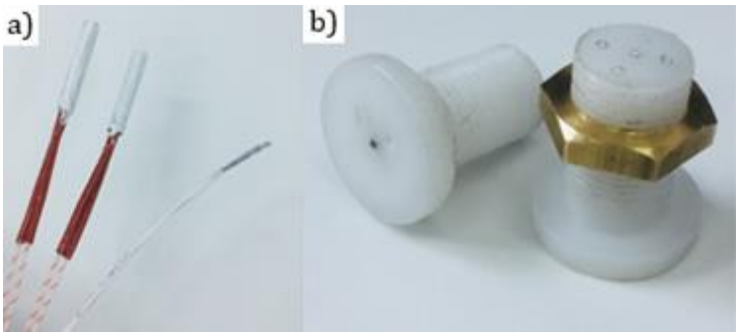
Şekil 3.3 Yüksek gerilim altındaki DC ölçümleri için tasarlanan Faraday kafesi

Yüksek gerilim altında gerçekleştirilen DC ölçüm sisteminde numunelerin sisteme yerleştirilmesi amacıyla tasarlanan mekanizma ise Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4 Yüksek gerilim altındaki DC ölçümleri için tasarlanan numune tutucu mekanizma

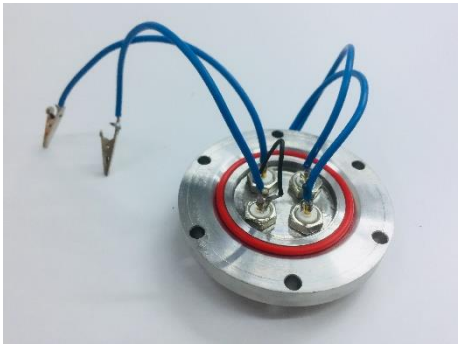
Şekil 3.4'te görüldüğü gibi, Faraday kafesi içinde bulunan havanın vakumlanması sonucu numune ile probların temasının sağlanması amacıyla teflon kaplı bir tutucu kullanılmıştır. Numunelerin yerleştirildiği platformun ısıl iletkenliğinin arttırılması amacıyla platform ısıl macun ile kaplanmıştır. Isıl macun kaplanması sonrası platformun üst yüzeyine kuvars cam plaka yerleştirilmiştir. Şekil 3.5'te sıcaklığa bağlı ölçümler amacıyla kullanılan fişek tipi ısıtıcılar, ısıl çift kabloları ve bu ısıtıcılar ile kabloların geçirildiği elektrik iletkenliği düşük ve ısıl açıdan yalıtkan poliamid parçalar gösterilmiştir.



Şekil 3.5 Yüksek gerilim altındaki DC ölçümleri için kullanılan a) fişek tipi ısıtıcılar ve ısıl çift kablosu b) fişek tipi ısıtıcılar ve ısıl çift kablosunun geçirildiği poliamid parça

Ölçümler öncesi Faraday kafesi içinde bulunan havanın vakumlanması sonucu oluşan ortamda ısıl çift kabloları ile numunelerin yerleştirildiği platform arasındaki temasın sağlanması amacıyla teflon kaplı tutucular kullanılmıştır. Şekil 3.4'te

gösterilen mekanizmada probların bağlantısı BNC konektörler ile sağlanmıştır. Şekil 3.6'da BNC konektörlerin konumlandırıldığı flanş gösterilmiştir.



Şekil 3.6 Yüksek gerilim altındaki DC ölçümleri için kullanılan BNC konnektörlerin yerleştirildiği flanş

Cam numunelerin elektriksel özelliklerinin incelenmesi amacıyla yüksek gerilim altında gerçekleştirilen ölçümler 25 °C'den 200 °C'ye kadar 25 °C'lik ısıtma adımlarıyla gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, sistem sıcaklığının akım değerlerinin kaydedileceği ölçüm sıcaklığına ulaştığı değer ısıl çift yardımıyla okunarak bu sıcaklıkta birer dakika aralıklarla 5 adet ölçüm alınmıştır. Daha sonra, belirlenen ölçüm sıcaklığında elde edilen sonuçlar ölçülen akım değerlerinin ortalaması esas alınarak belirlenmiştir.

Düşük gerilim altında gerçekleştirilen elektriksel ölçümlerde, numunelere çift prob esaslı Novocontrol Concept 90 cihazı ile 10V gerilim uygulanmış olup, okunan akım değerleri Keithley 6517B elektrometre cihazı ile pA (10^{-12} A) hassasiyetle kaydedilmiştir. Ölçümler öncesi yapılan hazırlıklar kapsamında numunelerin yüzeyleri iletken grafit katman ile kaplanmıştır. Ölçümlerin başlangıç sıcaklığı -50 °C olarak belirlenmiş olup, bitiş sıcaklığı ise numunelerin cam geçiş sıcaklığına göre değişkenlik göstermiştir. Sıcaklığa bağlı ölçümlerde ısıtma adımları 0,5 °C olarak uygulanmıştır. Düşük gerilim altındaki DC ölçümleri her numune için iki defa tekrarlanmış olup, sıcaklığa bağlı DC özellikleri belirlenirken ölçümlerden elde edilen değerlerin ortalaması kullanılmıştır.

WMT ve WMS cam sistemlerine ait numunelerin DC akım uygulandığında gösterdikleri elektriksel davranışların yorumlanması amacıyla iletkenlik, özdirenç ve sıcaklığa bağlı DC aktivasyon enerji değerleri hesaplanmıştır. Bu amaçla, Ohm

kanunu (Denklem 3.1) [79] gereğince numuneden geçen akım değerleri belirlenmiştir.

$$V = I \times R \tag{3.1}$$

Ohm kanunu'nda R akımın geçtiği numunenin direncini, V numuneye uygulanan gerilimi, I ise numuneden geçen akımı belirtmektedir. Numune geometrisinden bağımsız olup, numunelerin direnç değerleriyle ilişkili olan elektriksel özdirenç değerleri ise Denklem 3.2 [44] aracılığıyla hesaplanmıştır.

$$\rho = (R \times A) / l \tag{3.2}$$

Denklem 3.2'de A numunenin akım geçen yöne olan dik kesit alanını, l numunenin kalınlığını, ρ ise numunenin özdirencini belirtmektedir. İletkenlik ile özdirenç arasındaki ilişki Denklem 3.3 [44] ile ifade edilmiştir.

$$\sigma = 1/\rho \tag{3.3}$$

Numunelerin artan sıcaklığa bağlı DC iletkenlik değişimi Denklem 3.4'te ifade edilen Arrhenius eşitliği [41] ile açıklanmaktadır.

$$\sigma_{DC} = (\sigma_0) exp(-E_A/k_B T) \tag{3.4}$$

Denklem 3.4'te E_A DC aktivasyon enerjisini, k_B Boltzmann sabitini, σ_o eksponansiyel faktörü ve T ise sıcaklığı ifade etmektedir.

3.2.2 Numunelerin AC İletkenlik Özelliklerinin İncelenmesi

WMT ve WMS cam sistemlerine ait numunelerin AC iletkenlik ölçümleri 20 °C 'den 200 °C' ye kadar 10 °C'lik ısıtma adımlarıyla LCR Hi-Tester Hioki 3522-50 cihazı kullanılarak 0,1-10^5 Hz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir.

Numunelerin AC akım uygulandığında gösterdikleri elektriksel davranışların yorumlanması amacıyla frekans ile sıcaklığa bağlı AC iletkenlik, dielektrik sabiti ve kayıp faktörü değerleri belirlenmiştir. Denklem 3.5 [76] AC iletkenlik değerlerinin hesaplanması amacıyla kullanılmıştır.

$$\sigma_{AC} = \omega \varepsilon_0 \varepsilon' tan\delta = \varepsilon'' \omega \varepsilon_0 \tag{3.5}$$

Denklem 3.5'te ε_o boşluğun dielektrik geçirgenlik sabitini, ω açısal frekansı, tanδ kayıp faktörünü, $\acute{\varepsilon}$ ve $\acute{\acute{\varepsilon}}$ ise gerçek ve sanal dielektrik geçirgenlikleri ifade etmektedir. Elektrik alan uygulanmış dielektrik malzemelerdeki polarizasyon miktarı, gerçek dielektrik geçirgenlik, kaybolan enerji miktarı ise sanal dielektrik geçirgenlik olarak tanımlanmaktadır. Karmaşık bir sayı olan kompleks dielektrik geçirgenlik Denklem 3.6'da [60] $\acute{\varepsilon}$ kompleks dielektrik geçirgenliğin gerçek (reel) kısmı, $\acute{\acute{\varepsilon}}$ ise sanal (imajiner) kısmı olacak şekilde ifade edilmiştir.

$$\varepsilon^* = \acute{\varepsilon} - j\acute{\acute{\varepsilon}} \tag{3.6}$$

Denklem 3.7 aracılığıyla [76] ise $\acute{\varepsilon}$ ve $\acute{\acute{\varepsilon}}$ ile kayıp faktörü (tanδ) arasındaki ilişki açıklanmıştır.

$$\acute{\acute{\varepsilon}} = \acute{\varepsilon} tan\delta \tag{3.7}$$

3.3 Numunelerin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

WMT ve WMS sistemlerine ait cam numunelerin yapısal incelemeleri kapsamında bağ analizleri, cam yapıda bulunan geçiş metal oksitlerin değerlikleri, BO ve NBO oranları ve ağ yapıcı oksitlerde meydana gelen yapısal değişimleri Raman ve XPS yöntemleri aracılığı ile incelenmiştir.

3.3.1 Raman Spektroskopisi Analizleri

Numunelerin yapısal özelliklerinin incelenmesi kapsamında numunelerin bağ analizleri Raman spektroskopisi yöntemiyle incelenmiştir. Ölçümler, Perkin Elmer Raman Station 400F cihazı ile oda sıcaklığında ve 95-3500 cm^{-1} dalga numarası aralığında incelenmiştir. Pik çözünürlüğü 4 cm^{-1} maksimum yarısı tam genişliği (MYTG) değerindedir.

3.3.2 XPS Analizleri

XPS (X-ışını fotoelektron spektroskopisi) yöntemiyle cam yapıdaki BO ve NBO oranları, geçiş metal oksitlerin değerlikleri ve cam yapıcı oksitlerde meydana gelen yapısal değişiklikler incelenmiştir. XPS analizleri Thermo K-alpha X-ışını fotoelektron spektrometre cihazıyla alüminyum monokromatik anot (Al Kα=1468,3 eV) kullanılarak gerçekleştirilmiş olup, ölçüm aralığı 0-1350 eV olarak

belirlenmiştir. Geçiş enerjisi 50 eV olmakla beraber ölçüm kademesi 0,1 eV değerindedir. Numunelerin yüzeyi ile analizör lensi arasındaki açı olarak tanımlanan analizör açısı ise 90°'dir. Numunelerin bağlanma enerjisi değerleri 284,8 eV C1s referans çizgisi esas alınarak belirlenmiştir. Cam yapıdaki BO ve NBO oranlarının belirlenmesi için O1s spektrumu, geçiş metal oksitlerin değerliklerinin tespiti için Mo3d ve W4f; cam yapıcı oksitlerde görülen yapısal değişimlerin incelenmesi amacıyla ise Te3d ve Sb3d spektrumları incelenmiştir. Tablo 3.2'de WMT ve WMS cam sistemlerinde bulunan bileşenlerin incelenen XPS spektrumlarındaki pik çiftleri ve bu piklerin bağlanma enerjisi değerleri verilmiştir.

Tablo 3.2 WMT ve WMS cam sistemlerinde incelenen XPS spektrumları ve bağlanma enerjisi değerleri [80], [81], [82]

İncelenen Öğe	**İncelenen spektrumlar ve pik çiftleri**	**Bağlanma enerjileri (eV)**
NBO BO	O1s	~ 529 (NBO) ~ 530-531 eV (BO)
WO_3	W4f (W4f 7/2–W4f 5/2)	35,80 (W4f 7/2) 37,98 (W4f 5/2)
MoO_3	Mo3d (Mo3d 5/2-Mo3d 3/2)	232,60 (Mo3d 5/2) 235,73 (Mo3d 3/2)
TeO_2	Te3d (Te3d 5/2-Te3d 3/2)	576,10 (Te3d 5/2) 586,49 (Te3d 3/2)
Sb_2O_3	Sb3d (Sb3d 5/2-Sb3d 3/2)	530,10 (Sb3d 5/2) 539,44 (Sb3d 3/2)

Cam numunelerin yapısında bulunan BO ve NBO oranları, geçiş metal oksitlerin değerlikleri ve cam yapıcı oksitlerde meydana gelen yapısal değişiklikler tespit edilirken aşağıda belirtilen kurallar dikkate alınmıştır.

- Cam yapıdaki BO ve NBO oranlarının saptanması amacıyla incelenen O1s spektrumlarında BO piklerine ait bağlanma enerjisi değerleri 530-531 eV aralığında belirlenmiş olup, NBO piklerine ait bağlanma enerjisi değerleri yaklaşık olarak 529 eV olarak belirlenmiştir [81], [82].
- W4f spektrumu incelemelerinde, pik çiftlerinin bağlanma enerjisi farkı 2,1 eV ve pik alanları arasındaki oran 1,3 olarak alınmıştır [83].
- Mo3d spektrumu incelemelerinde, pik çiftlerinin bağlanma enerjisi farkı 3,13-3,33 eV aralığında ve pik şiddetleri arasındaki oran 1,5 olarak alınmıştır [81], [82], [84], [85].
- Te3d spektrumu incelemelerinde, Te3d 5/2 piki esas alınarak TeO_{3+1} yapısına ait olan piklerin bağlanma enerjisi yaklaşık 574 eV, TeO_3 piklerine ait bağlanma enerjisi yaklaşık 576 eV ve TeO_4 yapısına ait olan piklerin bağlanma enerjisi ise yaklaşık 578 eV olarak belirlenmiştir [86].
- Sb3d spektrumu incelemelerinde, Sb^{3+} iyonları Sb3d 5/2 ve Sb3d 3/2 pik çiftinde tespit edilmiş olup, Sb^{5+} iyonları ise sadece Sb3d 5/2 piki üzerinden incelenmiştir [33], [87].

4
Deneysel Sonuçlar

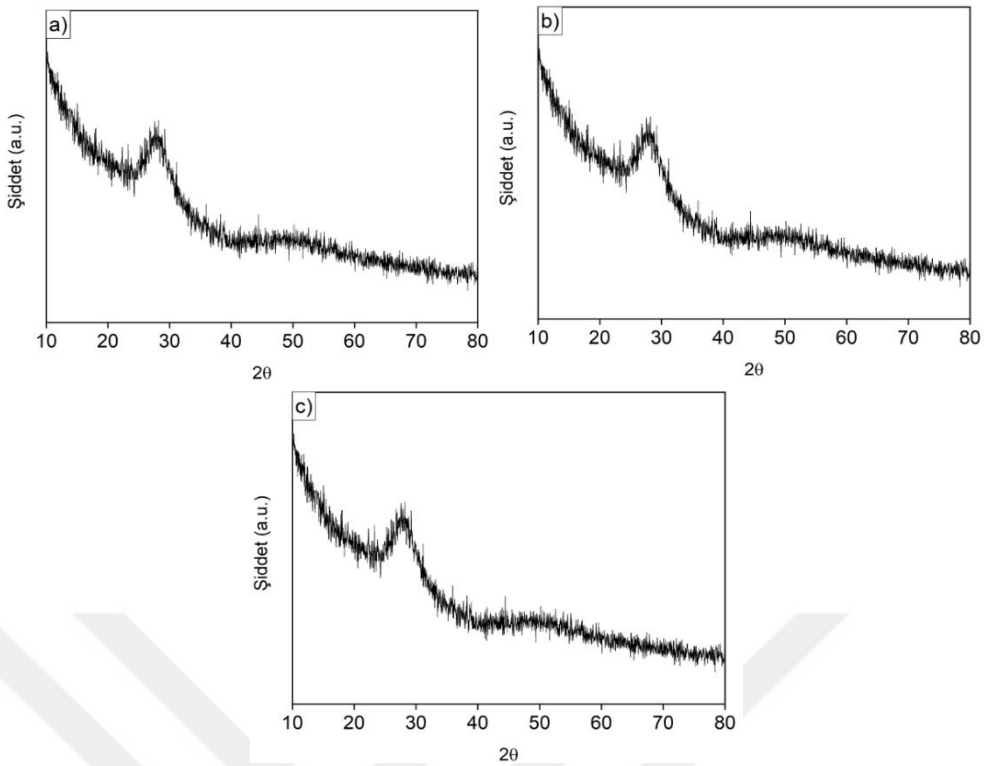
4.1 WO_3-MoO_3-TeO_2 (WMT) Sistemi

WMT sisteminde incelenen numunelere ait makro görüntüler Şekil 4.1'de verilmiştir. Şekil 4.1'de görüldüğü üzere cam bileşiminde artan MoO_3 oranı ile beraber numunelerin renginin koyu sarıdan koyu kahverengiye doğru değiştiği gözlemlenmektedir.



Şekil 4.1 WMT sistemine ait numunelerin makro görüntüleri

Buna bağlı olarak WMT sistemindeki numunelerde MoO_3 oranı artışıyla birlikte saydamlığın azaldığı belirlenmiştir. WMT sisteminde incelenen numunelerin amorf yapıda olduğunun doğrulanması için uygulanan XRD analizi sonucu Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2 WMT sistemine ait numunelerin XRD analiz sonuçları a) W10M10T80 b) W10M20T70 c) W10M30T60

Şekil 4.2'de görüldüğü gibi, WMT sisteminde incelenen numunelerde kristalin yapıya ait herhangi bir pike rastlanmamış ve numunelerin amorf yapıda olduğu belirlenmiştir. Bu bölümde WMT sistemine ait numunelerin elektriksel ve yapısal özelliklerine ilişkin sonuçlar verilecektir.

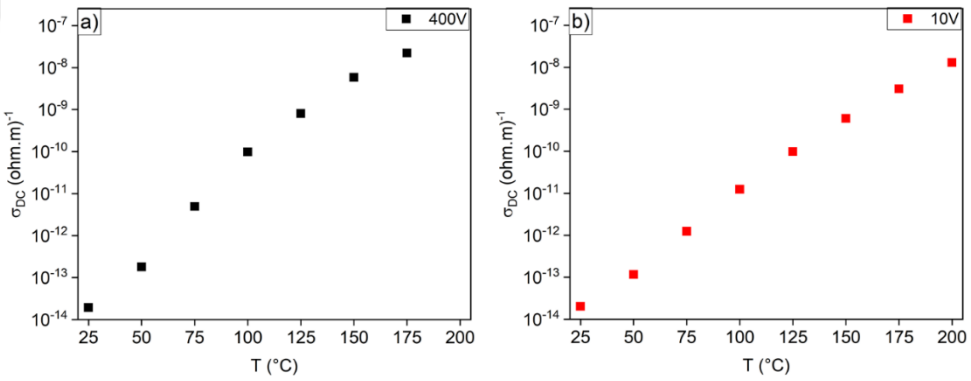
4.1.1 W10M10T80 Cam Numunesi

W10M10T80 cam numunesinin sıcaklığa bağlı DC iletkenlik özelliklerinin saptanması için özdirenç, iletkenlik ve aktivasyon enerjisi değerleri belirlenmiştir. Tablo 4.1'de yüksek (400V) ve düşük gerilim (10V) altında gerçekleştirilen elektriksel ölçümlerden elde edilen 25 °C ve 175 °C'deki özdirenç (ρ) ve DC iletkenlik (σ_{DC}) değerleri verilmiştir. Tablo 4.1'de özdirenç değerlerinin sıcaklık artışıyla beraber azaldığı, iletkenlik değerlerinin ise arttığı görülmektedir.

Tablo 4.1 W10M10T80 numunesinin özdirenç ve DC iletkenlik değerleri

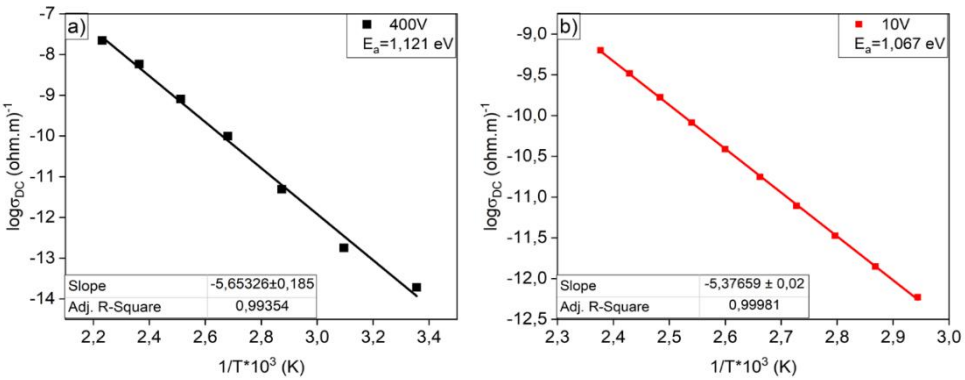
Numune	Uygulanan gerilim (V)	ρ (ohm.m)		σ_{DC} $(ohm.m)^{-1}$	
		25 °C	175 °C	25 °C	175 °C
W10M10T80	400	$5,3\times10^{13}$	$4,5\times10^{7}$	$1,9\times10^{-14}$	$2,2\times10^{-8}$
	10	5×10^{13}	$3,3\times10^{8}$	2×10^{-14}	3×10^{-8}

Şekil 4.3'te W10M10T80 numunesinin sıcaklığa bağlı DC iletkenlik değişimi verilmiştir. Şekil 4.3'ten sıcaklığa bağlı olarak elektriksel iletkenlikte meydana gelen artışın hem düşük gerilim hem de yüksek gerilim altında lineere yakın bir karaktere sahip olduğu görülmektedir.



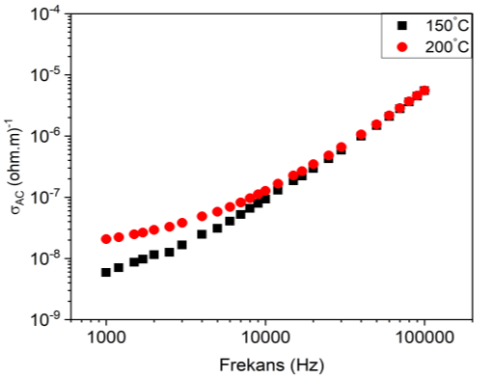
Şekil 4.3 W10M10T80 numunesinin sıcaklığa bağlı DC iletkenlik değerleri a) yüksek gerilim b) düşük gerilim altında

W10M10T80 numunesinin Şekil 4.3'te gösterilen DC iletkenlik değerlerinin sıcaklıkla ilişkisinden hareketle numuneye ait DC iletkenlik aktivasyon enerjisi Şekil 4.4'te gösterildiği şekilde hesaplanmıştır. W10M10T80 numunesinin aktivasyon enerjisi yüksek gerilim altında 1,121 eV, düşük gerilim altında ise 1,067 eV olarak belirlenmiştir. W10M10T80 numunesinin düşük gerilim altındaki iletkenlik aktivasyon enerjisi değeri, ölçülen iletkenlik sonuçlarının Arrhenius eşitliğine en çok uyum gösteren sıcaklık aralığı olan 67 °C ile 150 °C arasındaki iletkenlik sonuçlarından belirlenmiştir.



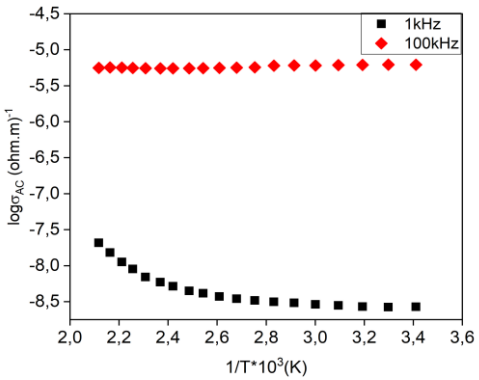
Şekil 4.4 W10M10T80 numunesinin sıcaklığa bağlı DC aktivasyon enerjisi değerleri a) yüksek gerilim b) düşük gerilim altında

W10M10T80 numunesinin AC iletkenlik özelliklerinin incelenmesi kapsamında 150 °C ve 200 °C'deki frekansa bağlı AC iletkenlik sonuçları Şekil 4.5'te verilmiştir. Şekil 4.5'te görüldüğü üzere 150 °C ve 200 °C'de 10^4-10^5 Hz aralığındaki AC iletkenlik değerleri birbirine yakın olmakla beraber, 10^3-10^4 Hz aralığında 150 °C ve 200 °C'deki AC iletkenlik değerleri arasındaki fark artmış ve yüksek sıcaklıkta daha yüksek AC iletkenlik değerleri tespit edilmiştir.



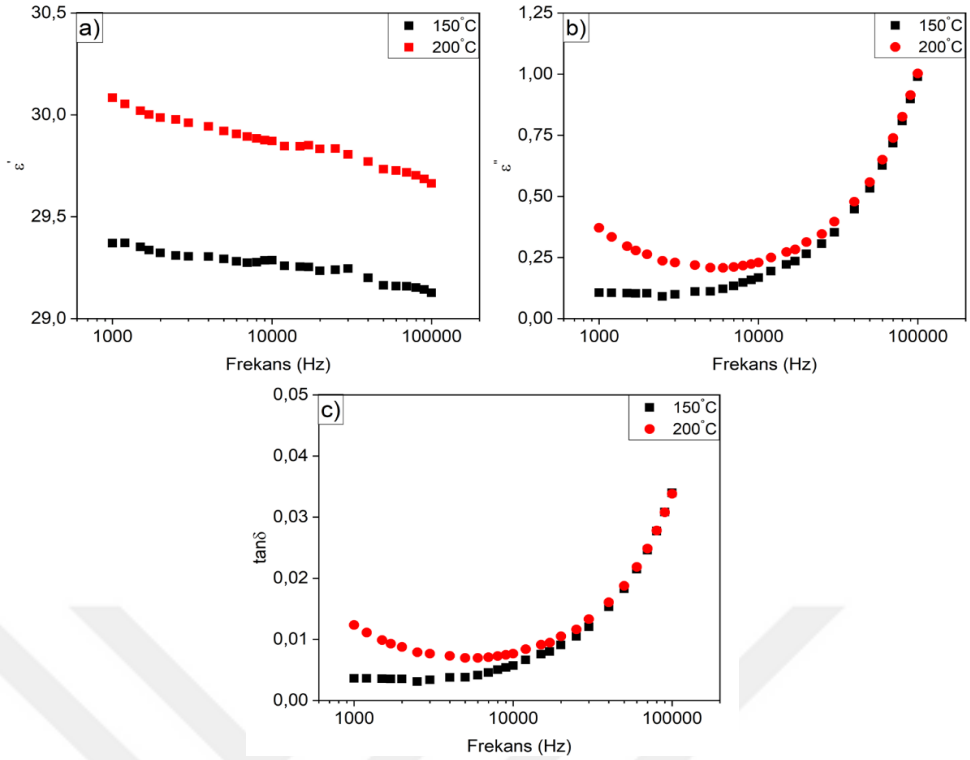
Şekil 4.5 W10M10T80 numunesinin farklı sıcaklıklardaki frekansa bağlı AC iletkenlik değişimleri

W10M10T80 numunesinin 1 ve 100 kHz frekanslarında sıcaklığa bağlı AC iletkenlik değişimleri ise Şekil 4.6'da verilmiştir. Frekansın 100 kHz'ye artışı ile AC iletkenlik değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Bu durum artan frekansla birlikte AC iletkenliğe katkıda bulunan taşıyıcı sayısının arttığını göstermektedir [88].



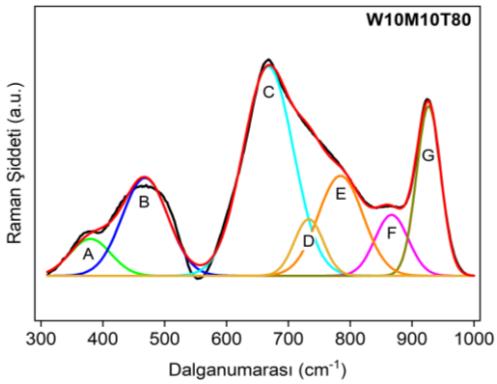
Şekil 4.6 W10M10T80 numunesinin farklı frekanslarda sıcaklığa bağlı AC iletkenlik değişimleri

W10M10T80 numunesinin 150 °C ve 200 °C'deki frekansa bağlı έ (gerçek dielektrik geçirgenlik), ε̋ (sanal dielektrik geçirgenlik) ve tanδ (kayıp faktörü) değerleri Şekil 4.7'de verilmiştir. έ değerleri artan sıcaklık ile artış göstermekte olup, her iki sıcaklıkta da έ değerleri frekans artışı ile bir miktar düşüş göstermektedir. ε̋ değerleri ise 150 °C'de 10^3-10^4 Hz aralığında yaklaşık olarak 0,1 mertebelerinde iken, 10^4-10^5 Hz aralığında 0,99 değerine kadar artış göstermektedir. 200 °C'de ise 10^3-10^4 Hz aralığında yaklaşık 0,37 değerinden 0,21 değerine doğru bir azalma gösterip, 10^4-10^5 Hz aralığında 1 değerine kadar artış göstermiştir. Genel olarak, her iki sıcaklık değeri için de frekans artışı ile beraber ε̋ değerlerinde küçük bir miktar artış gözlenmiştir. tanδ değerleri 150 °C'de 10^3-10^4 Hz aralığında yaklaşık olarak 0,005 mertebelerinde iken, 10^4-10^5 Hz aralığında 0,033 değerine kadar artış göstermektedir. 200 °C'de ise 10^3-10^4 Hz aralığında yaklaşık 0,012 değerinden 0,007 değerine doğru bir azalma gösterip, 10^4-10^5 Hz aralığında 0,33 değerine kadar artış göstermiştir.



Şekil 4.7 W10M10T80 numunesinin farklı sıcaklıklardaki frekansa bağlı a) ε̇, b) ε̈ ve c) tanδ değişimleri

W10M10T80 numunesinin yapısal özelliklerinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen Raman spektroskopisi analiz sonuçları Şekil 4.8'de verilmiştir.

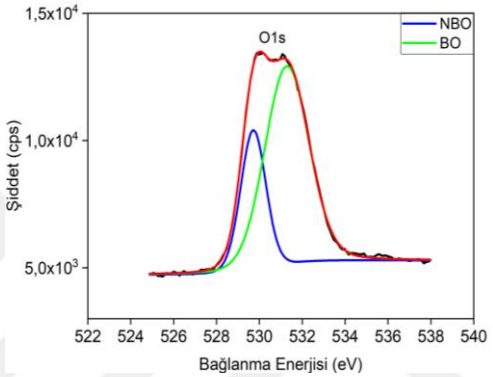


Şekil 4.8 W10M10T80 numunesinin çözümlenmiş Raman spektrumu

Elde edilen Raman spektrumunda 379, 468, 668, 733, 784, 867 ve 927 cm^{-1} dalga numaralarında 7 adet pik tespit edilmiştir. Bu pikler alfabetik sıra esas alınarak A-G harfleriyle isimlendirilmiştir. Buna göre, 379 cm^{-1}'deki A pikinin W–O–W bağının, 468 cm^{-1}'deki B pikinin ise Te–O–Te ve/veya Te–O–W bağlarının titreşiminden kaynaklandığı belirlenmiştir [89]. 668 cm^{-1}'deki C pikinin TeO_4 üçgen çift piramit

(tbp), 733 cm^{-1}'deki D pikinin TeO_3/TeO_{3+1} üçgen piramit (tp), 784 cm^{-1}'deki E pikinin ise TeO_4 tbp veya TeO_3/TeO_{3+1} tp birimlerinden kaynaklandığı belirlenmiştir [56]. Aynı zamanda 784 cm^{-1}'deki E pikinin Te–O–Mo bağının titreşiminden de kaynaklanabileceği düşünülmektedir [90]. 867 cm^{-1}'deki F pikinin Mo–O–Mo ve/veya W–O–W, 927 cm^{-1}'deki G pikinin ise $Mo–O^-$ veya Mo═O ile $W–O^-$ veya W═O bağlarından kaynaklandığı tespit edilmiştir [58], [93], [94].

W10M10T80 numunesinin XPS analizi sonucu elde edilen O1s spektrumu Şekil 4.9'da verilmiştir. Şekil 4.9 incelendiğinde cam numunedeki bağlanma enerjisi değeri NBO'lar için 529,71 eV, BO'lar için ise 531,28 eV olarak tespit edilmiştir.



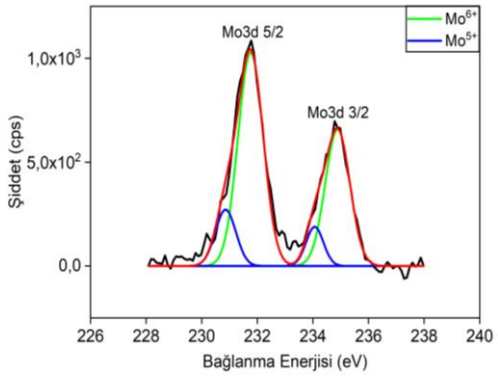
Şekil 4.9 W10M10T80 numunesinin çözümlenmiş O1s spektrumu

Şekil 4.9'da verilmiş olan O1s spektrumunun literatürdeki diğer cam sistemlere ait O1s spektrumları ile karşılaştırılması sonucu belirlenen NBO ve BO bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve yüzde alan değerleri Tablo 4.2'de toplu olarak verilmiştir [81], [82].

Tablo 4.2 W10M10T80 numunesinin O1s spektrumuna ait NBO ve BO piklerinin bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve yüzde alan değerleri

Numune	**NBO bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)**	**BO bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)**	**NBO alanı (%)**	**BO alanı (%)**
W10M10T80	529,71 (1,39)	531,28 (2,43)	28,99	71,01

W10M10T80 numunesine ait Mo3d XPS spektrumu Şekil 4.10'da verilmiştir. Mo3d 3/2 pikindeki Mo^{6+} ile Mo^{5+} iyonlarının bağlanma enerjisi değerleri sırasıyla 234,88 ve 234,07 eV; Mo3d 5/2 pikindeki Mo^{6+} ile Mo^{5+} iyonlarının bağlanma enerjisi değerleri ise sırasıyla 231,76 ve 230,85 eV olarak tespit edilmiştir. Mo^{6+} ile Mo^{5+} iyonlarına ait pik çiftlerinin bağlanma enerjilerinin farkı 3,12 ve 3,22 eV, şiddetleri ise 1,56 ve 1,44 olarak tespit edilmiştir.



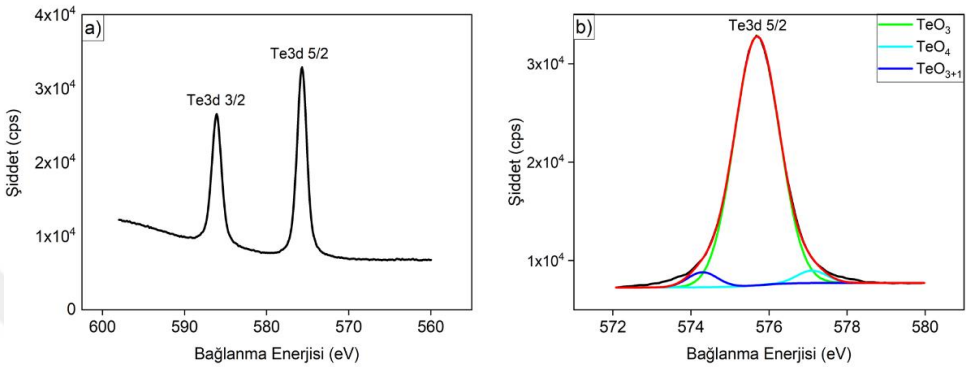
Şekil 4.10 W10M10T80 numunesinin çözümlenmiş Mo3d spektrumu

Şekil 4.10'da verilmiş olan Mo3d spektrumunun literatürdeki farklı MoO_3 esaslı filmler ve WMT sistemine benzer cam sistemlerine ait Mo3d spektrumları ile karşılaştırılması sonucu belirlenen Mo^{6+} ve Mo^{5+} bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve Mo^{5+}/Mo^{6+} yüzde oranları Tablo 4.3'te toplu olarak verilmiştir [81], [82], [84], [85].

Tablo 4.3 W10M10T80 numunesinin Mo3d 5/2 ve 3/2 spektrumuna ait Mo^{6+} ve Mo^{5+} piklerinin bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve Mo^{5+}/Mo^{6+} yüzde oranları

Numune	**Mo3d 5/2 Mo^{6+} bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)**	**Mo3d 5/2 Mo^{5+} bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)**	**Mo3d 3/2 Mo^{6+} bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)**	**Mo3d 3/2 Mo^{5+} bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)**	**Mo^{5+}/Mo^{6+} oranı (%)**
W10M10T80	231,76 (1,07)	230,85 (0,87)	234,88 (1,04)	234,07 (0,73)	0,18

W10M10T80 numunesine ait Te3d XPS spektrumu ve Te3d 5/2 pikinin çözümlenmiş hali Şekil 4.11'de verilmiştir. Te3d 3/2 pikinin bağlanma enerjisi değeri 586,08 eV, Te3d 5/2 pikinin bağlanma enerjisi değeri ise 575,69 eV olarak tespit edilmiştir. Te3d piklerinin bağlanma enerjisi farkından yararlanılarak Te3d 3/2 ile Te3d 5/2 pikleri arasındaki bağlanma enerjisi farkının 10,30 eV olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.11 W10M10T80 numunesinin a) Te3d spektrumu b) çözümlenmiş Te3d 5/2 piki

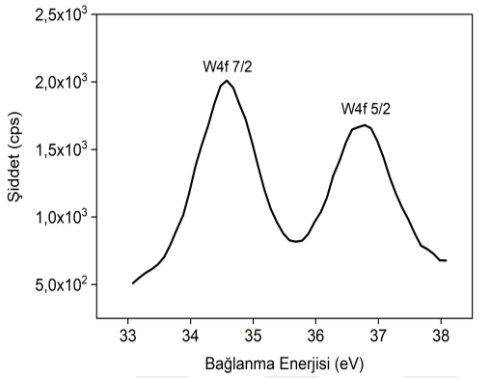
Şekil 4.11a'da verilmiş olan Te3d spektrumu Lakshminarayana ve diğ. (2017) çalışmasına göre sadece Te3d 5/2 piki esas alınarak yeniden çözümlenmiştir [86]. W10M10T80 numunesine ait Te3d 5/2 pikinin yeniden çözümlenmesiyle belirlenen belirlenen TeO_3, TeO_4, TeO_{3+1} bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve yüzde alan değerleri Tablo 4.4'te toplu olarak verilmiştir.

Tablo 4.4 W10M10T80 numunesinin Te3d spektrumuna ait TeO_3, TeO_4, TeO_{3+1} piklerinin bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve yüzde alan değerleri

Numune	**TeO_3 bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)**	**TeO_3 alanı (%)**	**TeO_4 bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)**	**TeO_4 alanı (%)**	**TeO_{3+1} bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)**	**TeO_{3+1} alanı (%)**
W10M10T80	575,69 (1,37)	93,19	577,02 (0,90)	3,73	574,30 (0,90)	3,07

Şekil 4.12'de W10M10T80 numunesine ait W4f XPS spektrumu verilmiştir. W4f spektrumunda elde edilen pikler ölçüm kaynaklı sorunlar nedeniyle XPS çözümleme

kuralları gereğince çözümlenememiştir [83]. Bu nedenle W4f spektrumunda WO_3 yapısına ait W^{5+} iyonları tespit edilememiş, yapıda sadece W^{6+} iyonları belirlenmiştir. Spektrumda W4f 7/2 pikinin bağlanma enerjisi değeri 34,58 eV ve W4f 5/2 pikinin bağlanma enerjisi ise 36,77 eV olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.12 W10M10T80 numunesinin W4f spektrumu

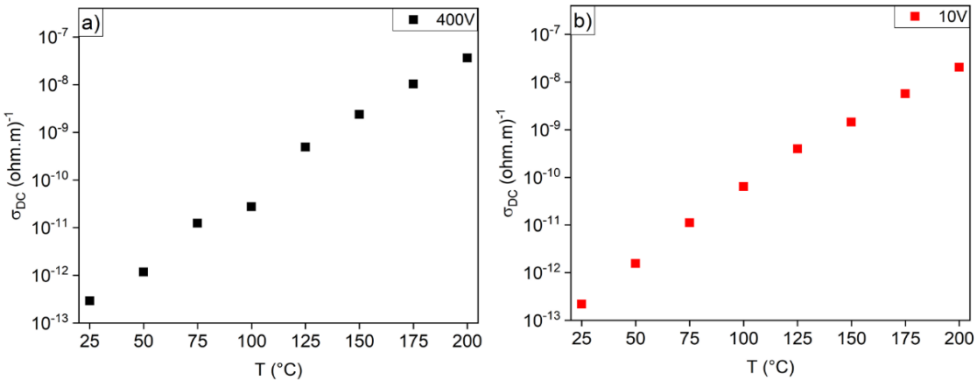
4.1.2 W10M20T70 Cam Numunesi

W10M20T70 cam numunesinin sıcaklığa bağlı DC iletkenlik özelliklerinin saptanması için özdirenç, iletkenlik ve aktivasyon enerjisi değerleri belirlenmiştir. Tablo 4.5'te yüksek (400V) ve düşük gerilim (10V) altında gerçekleştirilen elektriksel ölçümlerden elde edilen özdirenç (ρ) ve DC iletkenlik (σ_{DC}) değerleri verilmiştir. Tablo 4.5'te özdirenç değerlerinin sıcaklık artışıyla beraber azaldığı, iletkenlik değerlerinin ise arttığı görülmektedir.

Tablo 4.5 W10M20T70 numunesinin özdirenç ve DC iletkenlik değerleri

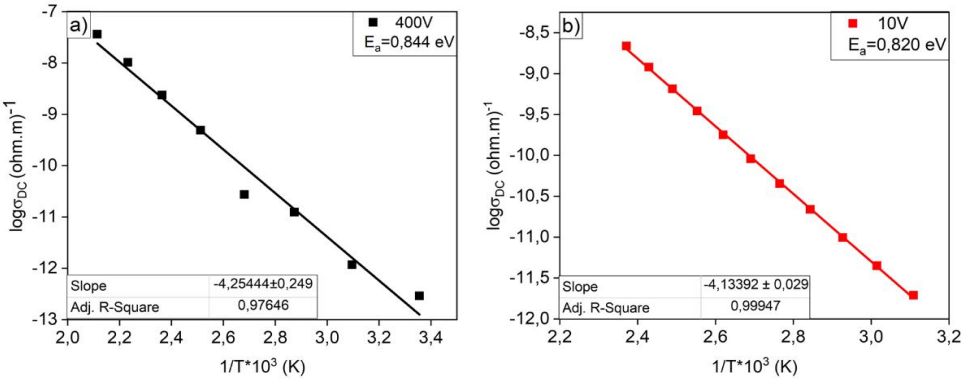
Numune	**Uygulanan gerilim (V)**	**ρ (ohm.m)**		**σ_{DC} (ohm.m)$^{-1}$**	
		25 °C	**200 °C**	**25 °C**	**200 °C**
W10M20T70	400	$3{,}3\times10^{12}$	3×10^{7}	3×10^{-13}	$3{,}6\times10^{-8}$
	10	$4{,}5\times10^{12}$	5×10^{7}	$2{,}2\times10^{-13}$	$2{,}1\times10^{-8}$

Şekil 4.13'te W10M20T70 numunesinin sıcaklığa bağlı DC iletkenlik değişimi verilmiştir. Şekil 4.13'ten sıcaklık artışıyla iletkenlikte meydana gelen artışın hem düşük gerilim hem de yüksek gerilim altında lineere bir karaktere sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.13 W10M20T70 numunesinin sıcaklığa bağlı DC iletkenlik değerleri a) yüksek gerilim b) düşük gerilim altında

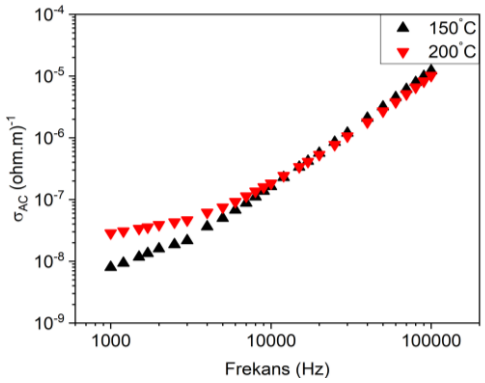
W10M20T70 numunesinin Şekil 4.13'te gösterilen DC iletkenlik değerlerinin sıcaklıkla ilişkisinden hareketle numuneye ait DC iletkenlik aktivasyon enerjisi Şekil 4.14'te gösterildiği şekilde hesaplanmıştır. W10M20T70 numunesinin aktivasyon enerjisi değeri yüksek gerilim altında 0,844 eV, düşük gerilim altında ise 0,820 eV olarak belirlenmiştir. W10M20T70 numunesinin düşük gerilim altındaki iletkenlik aktivasyon enerjisi ölçülen iletkenlik sonuçlarının Arrhenius eşitliğine en çok uyum gösteren sıcaklık aralığı olan 48 °C ile 150 °C arasındaki iletkenlik sonuçlarından belirlenmiştir.



Şekil 4.14 W10M20T70 numunesinin sıcaklığa bağlı DC aktivasyon enerjisi değerleri a) yüksek gerilim b) düşük gerilim altında

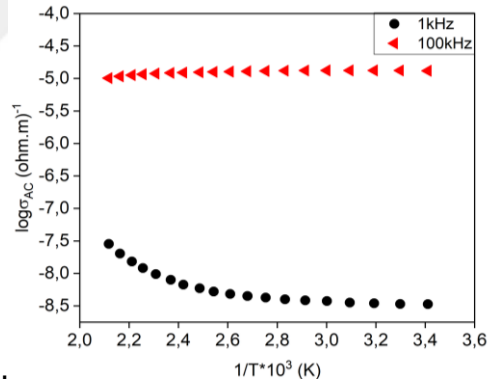
W10M20T70 numunesinin AC iletkenlik özelliklerinin incelenmesi kapsamında 150 °C ve 200 °C'deki frekansa bağlı AC iletkenlik sonuçları Şekil 4.15'te verilmiştir. Şekil 4.15'te görüldüğü üzere 150 °C ve 200 °C'de 10^4-10^5 Hz aralığındaki AC iletkenlik değerleri birbirine yakın olmakla beraber, 10^3-10^4 Hz aralığında 150 °C ve 200

°C'deki AC iletkenlik değerleri arasındaki fark artmış ve yüksek sıcaklıkta daha yüksek AC iletkenlik değerleri tespit edilmiştir.



Şekil 4.15 W10M20T70 numunesinin farklı sıcaklıklardaki frekansa bağlı AC iletkenlik değişimleri

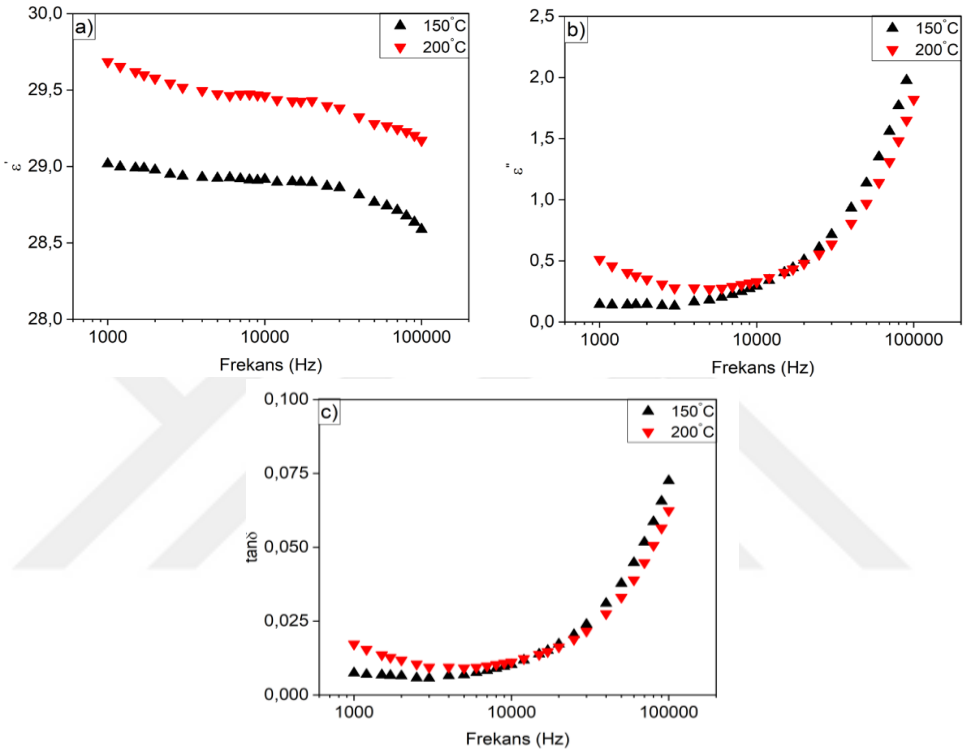
W10M20T70 numunesinin 1 ve 100 kHz frekanslarında sıcaklığa bağlı AC iletkenlik değişimleri Şekil 4.16'da verilmiştir. Frekansın 100 kHz'ye artışı ile AC iletkenlik değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Bu durum artan frekansla birlikte AC iletkenliğe katkıda bulunan taşıyıcı sayısının arttığını göstermektedir [88].



Şekil 4.16 W10M20T70 numunesinin farklı frekanslarda sıcaklığa bağlı AC iletkenlik değişimleri

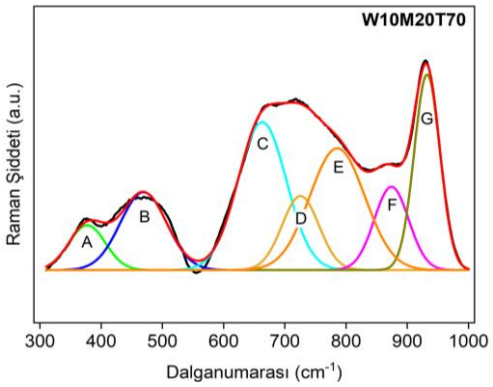
W10M20T70 numunesinin 150 °C ve 200 °C'deki frekansa bağlı έ (gerçek dielektrik geçirgenlik), ε̋ (sanal dielektrik geçirgenlik) ve tanδ (kayıp faktörü) değerleri Şekil 4.17'de verilmiştir. έ değerleri artan sıcaklık ile artış göstermekte olup, her iki sıcaklıkta da έ değerleri frekans artışı ile bir miktar düşüş göstermektedir. ε̋ değerleri ise 150 °C'de 10^3-10^4 Hz aralığında yaklaşık olarak 0,14 değerinden 0,29 değerine artmış olup, 10^4-10^5 Hz aralığında 2,18 değerine kadar artış

göstermektedir. 200 °C'de ise 10^3-10^4 Hz aralığında 0,51 değerinden 0,33 değerine bir düşüş gösterip, 10^4-10^5 Hz aralığında 1,82 değerine kadar artış göstermiştir. tanδ değerleri 150 °C'de 10^3-10^4 Hz aralığında yaklaşık olarak 0,007 değerinden 0,01 değerine artmış olup, 10^4-10^5 Hz aralığında ise 0,072 değerine kadar artış göstermektedir. 200 °C'de ise 10^3-10^4 Hz aralığında 0,017 değerinden 0,010 değerine bir düşüş gösterip, 10^4-10^5 Hz aralığında 0,06 değerine kadar artış göstermiştir.



Şekil 4.17 W10M20T70 numunesinin farklı sıcaklıklardaki frekansa bağlı a) έ, b) ε̋ ve c) tanδ değişimleri

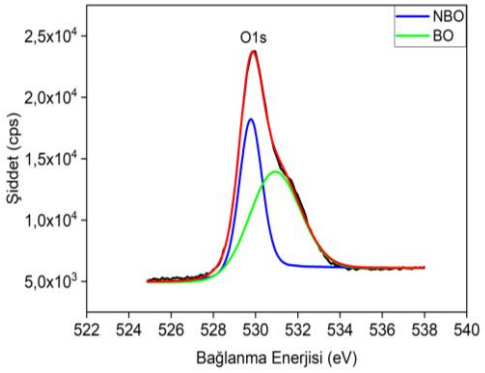
W10M20T70 numunesinin yapısal özelliklerinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen Raman spektroskopisi analiz sonuçları Şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.18 W10M20T70 numunesinin çözümlenmiş Raman spektrumu

Elde edilen Raman spektrumunda 377, 468, 653, 726, 786, 874 ve 933 cm^{-1} dalga numaralarında 7 adet pik tespit edilmiştir. Buna göre, 377 cm^{-1}'deki A pikinin W–O–W bağının, 468 cm^{-1}'deki B pikinin ise Te–O–Te ve/veya Te–O–W bağlarının titreşiminden kaynaklandığı belirlenmiştir [89]. 663 cm^{-1}'deki C pikinin TeO_4 üçgen çift piramit (tbp), 726 cm^{-1}'deki D pikinin TeO_3/TeO_{3+1} üçgen piramit (tp), 786 cm^{-1}'deki E pikinin ise TeO_4 tbp veya TeO_3/TeO_{3+1} tp birimlerinden kaynaklandığı belirlenmiştir [56]. Aynı zamanda 786 cm^{-1}'deki E pikinin Te–O–Mo bağının titreşiminden de kaynaklanabileceği düşünülmektedir [90]. 874 cm^{-1}'deki F pikinin Mo–O–Mo ve/veya W–O–W, 933 cm^{-1}'deki G pikinin ise $Mo–O^-$ veya Mo═O ile $W–O^-$ veya W═O bağlarından kaynaklandığı tespit edilmiştir [56], [91], [92].

W10M20T70 numunesinin XPS analizi sonucu elde edilen O1s spektrumu Şekil 4.19'da verilmiştir. Şekil 4.19 incelendiğinde cam numunedeki bağlanma enerjisi değeri NBO'lar için 529,70 eV, BO'lar için ise 531,89 eV olarak tespit edilmiştir.



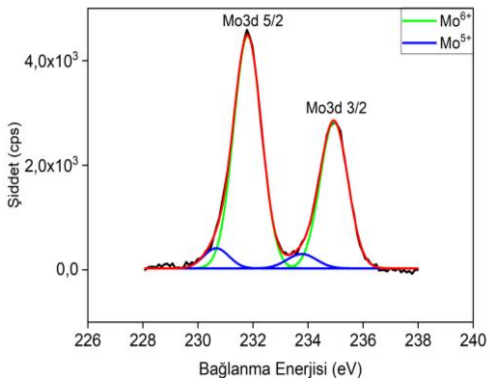
Şekil 4.19 W10M20T70 numunesinin çözümlenmiş O1s spektrumu

Şekil 4.19'da verilmiş olan O1s spektrumunun literatürdeki diğer cam sistemlere ait O1s spektrumları ile karşılaştırılması sonucu belirlenen NBO ve BO bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve yüzde alan değerleri Tablo 4.6'da toplu olarak verilmiştir [81], [82].

Tablo 4.6 W10M20T70 numunesinin O1s spektrumuna ait NBO ve BO piklerinin bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve yüzde alan değerleri

Numune	NBO bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)	BO bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)	NBO alanı (%)	BO alanı (%)
W10M20T70	529,70 (1,29)	530,89 (2,43)	44,09	55,91

W10M20T70 numunesine ait Mo3d XPS spektrumu Şekil 4.20'de verilmiştir. Mo3d 3/2 pikindeki Mo^{6+} ile Mo^{5+} iyonlarının bağlanma enerjisi değerleri sırasıyla 234,94 ve 233,78 eV; Mo3d 5/2 pikindeki Mo^{6+} ile Mo^{5+} iyonlarının bağlanma enerjisi değerleri ise sırasıyla 231,80 ve 230,66 eV olarak tespit edilmiştir. Mo^{6+} ile Mo^{5+} iyonlarına ait pik çiftlerinin bağlanma enerjilerinin farkı 3,14 ve 3,12 eV, şiddetleri ise 1,58 ve 1,40 olarak tespit edilmiştir.



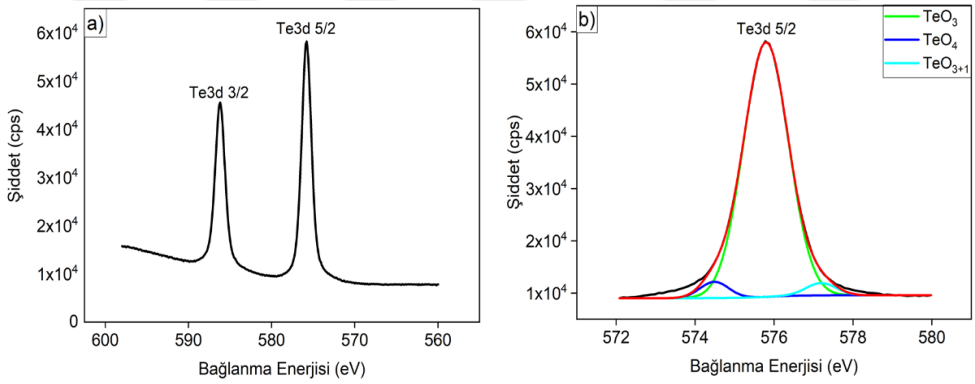
Şekil 4.20 W10M20T70 numunesinin çözümlenmiş Mo3d spektrumu

Şekil 4.20'de verilmiş olan Mo3d spektrumunun literatürdeki farklı MoO_3 esaslı filmler ve WMT sistemine benzer cam sistemlerine ait Mo3d spektrumları ile karşılaştırılması sonucu belirlenen Mo^{6+} ve Mo^{5+} bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve Mo^{5+}/Mo^{6+} yüzde oranları Tablo 4.7'de toplu olarak verilmiştir [81], [82], [84], [85].

Tablo 4.7 W10M20T70 numunesinin Mo3d 5/2 ve 3/2 spektrumuna ait Mo^{6+} ve Mo^{5+} piklerinin bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve Mo^{5+}/Mo^{6+} yüzde oranları

Numune	Mo3d 5/2 Mo^{6+} bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)	Mo3d 5/2 Mo^{5+} bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)	Mo3d 3/2 Mo^{6+} bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)	Mo3d 3/2 Mo^{5+} bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)	Mo^{5+}/Mo^{6+} oranı (%)
W10M20T70	231,80 (1,19)	230,66 (1,08)	234,94 (1,19)	233,78 (1,27)	0,07

W10M20T70 numunesine ait Te3d XPS spektrumu ve Te3d 5/2 pikinin çözümlenmiş hali Şekil 4.21'de verilmiştir. Te3d 3/2 pikinin bağlanma enerjisi değeri 586,18 eV, Te3d 5/2 pikinin bağlanma enerjisi değeri ise 575,72 eV olarak tespit edilmiştir. Te3d piklerinin bağlanma enerjisi farkından yararlanılarak Te3d 3/2 ile Te3d 5/2 pikleri arasındaki bağlanma enerjisi farkının 10,36 eV olduğu tespit edilmiştir.



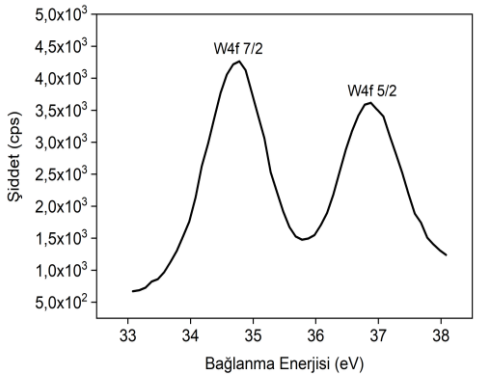
Şekil 4.21 W10M20T70 numunesinin a) Te3d spektrumu b) çözümlenmiş Te3d 5/2 piki

Şekil 4.21a'da verilmiş olan Te3d spektrumu Lakshminarayana ve diğ. (2017) çalışmasına göre sadece Te3d 5/2 piki esas alınarak yeniden çözümlenmiştir [86]. W10M20T70 numunesi ait Te3d 5/2 pikinin yeniden çözümlenmesiyle belirlenen belirlenen TeO_3, TeO_4, TeO_{3+1} bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve yüzde alan değerleri Tablo 4.8'de toplu olarak verilmiştir.

Tablo 4.8 W10M20T70 numunesinin Te3d spektrumuna ait TeO_3, TeO_4, TeO_{3+1} piklerinin bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve yüzde alan değerleri

Numune	TeO_3 bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)	TeO_3 alanı (%)	TeO_4 bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)	TeO_4 alanı (%)	TeO_{3+1} bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)	TeO_{3+1} alanı (%)
W10M20T70	575,80 (1,35)	93,21	577,19 (0,90)	3	574,50 (0,85)	3,79

Şekil 4.22'de W10M20T70 numunesine ait W4f XPS spektrumu verilmiştir. W4f spektrumunda elde edilen pikler ölçüm kaynaklı sorunlar nedeniyle XPS çözümleme kuralları gereğince çözümlenememiştir [83]. Bu nedenle W4f spektrumunda WO_3 yapısına ait W^{5+} iyonları tespit edilememiş sadece W^{6+} iyonları belirlenmiştir. Spektrumda W4f 7/2 pikinin bağlanma enerjisi değeri 34,58 eV ve W4f 5/2 pikinin bağlanma enerjisi ise 36,77 eV olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.22 W10M20T70 numunesinin W4f Spektrumu

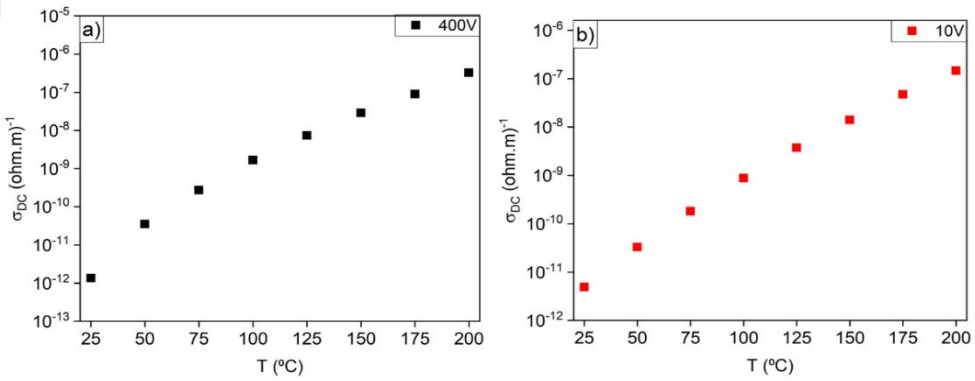
4.1.3 W10M30T60 Cam Numunesi

W10M30T60 cam numunesinin sıcaklığa bağlı DC iletkenlik özelliklerinin saptanması için özdirenç, iletkenlik ve aktivasyon enerjisi değerleri belirlenmiştir. Tablo 4.9'da yüksek (400V) ve düşük gerilim (10V) altında gerçekleştirilen elektriksel ölçümlerden elde edilen 25 °C ve 200 °C'deki özdirenç (ρ) ve DC iletkenlik (σ_{DC}) değerleri verilmiştir. Tablo 4.9'dan özdirenç değerlerinin sıcaklık artışıyla beraber azaldığı, iletkenlik değerlerinin ise arttığı görülmektedir.

Tablo 4.9 W10M30T60 numunesinin özdirenç ve DC iletkenlik değerleri

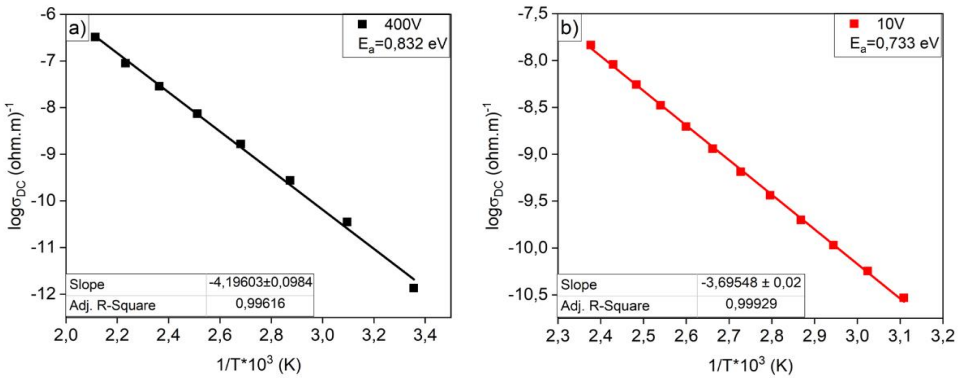
Numune	Uygulanan gerilim (V)	ρ (ohm.m)		σ_{DC} (ohm.m)$^{-1}$	
		25 °C	200 °C	25 °C	200 °C
W10M30T60	400	8×10^{11}	3×10^{6}	$1{,}2\times10^{-12}$	$3{,}11\times10^{-7}$
	10	2×10^{11}	3×10^{6}	$4{,}9\times10^{-12}$	$3{,}4\times10^{-7}$

Şekil 4.23'te W10M30T60 numunesinin sıcaklığa bağlı DC iletkenlik değişimi verilmiştir. Şekil 4.23'ten sıcaklığa bağlı olarak elektriksel iletkenlikte meydana gelen artışın hem düşük gerilim hem de yüksek gerilim altında lineere yakın bir karaktere sahip olduğu görülmektedir.



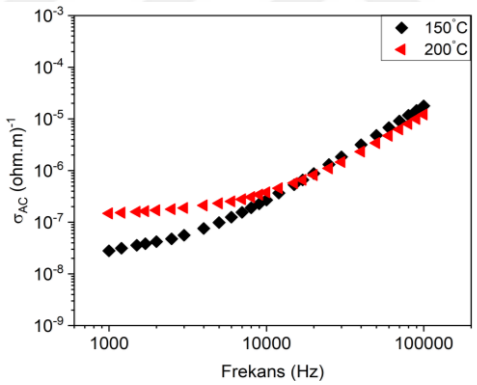
Şekil 4.23 W10M30T60 numunesinin sıcaklığa bağlı DC iletkenlik değerleri a) yüksek gerilim b) düşük gerilim altında

W10M30T60 numunesinin Şekil 4.23'te gösterilen DC iletkenlik değerlerinin sıcaklıkla ilişkisinden hareketle numuneye ait DC iletkenlik aktivasyon enerjisi Şekil 4.24'te gösterildiği şekilde hesaplanmıştır. W10M30T60 numunesinin aktivasyon enerjisi değeri yüksek gerilim altında 0,832 eV, düşük gerilim altında ise 0,733 eV olarak belirlenmiştir. W10M30T60 numunesinin düşük gerilim altındaki iletkenlik aktivasyon enerjisi ölçülen iletkenlik sonuçlarının Arrhenius eşitliğine en çok uyum gösteren sıcaklık aralığı olan 48 °C ile 150 °C arasındaki iletkenlik sonuçlarından belirlenmiştir.



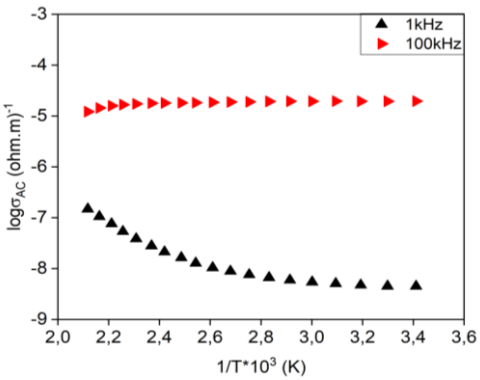
Şekil 4.24 W10M30T60 numunesinin sıcaklığa bağlı DC aktivasyon enerjisi değerleri a) yüksek gerilim b) düşük gerilim altında

AC iletkenlik özelliklerinin incelenmesi kapsamında W10M30T60 numunesinin 150 °C ve 200 ^{0}C'deki frekansa bağlı AC iletkenlik sonuçları Şekil 4.25'te verilmiştir. Şekil 4.30'da görüldüğü üzere 150 °C ve 200 °C'de 10^4-10^5 Hz aralığındaki AC iletkenlik değerleri birbirine yakın olmakla beraber, 10^3-10^4 Hz aralığında ise 150 °C ve 200 °C'deki AC iletkenlik değerleri arasındaki fark artmış ve yüksek sıcaklıkta daha yüksek AC iletkenlik değerleri tespit edilmiştir.



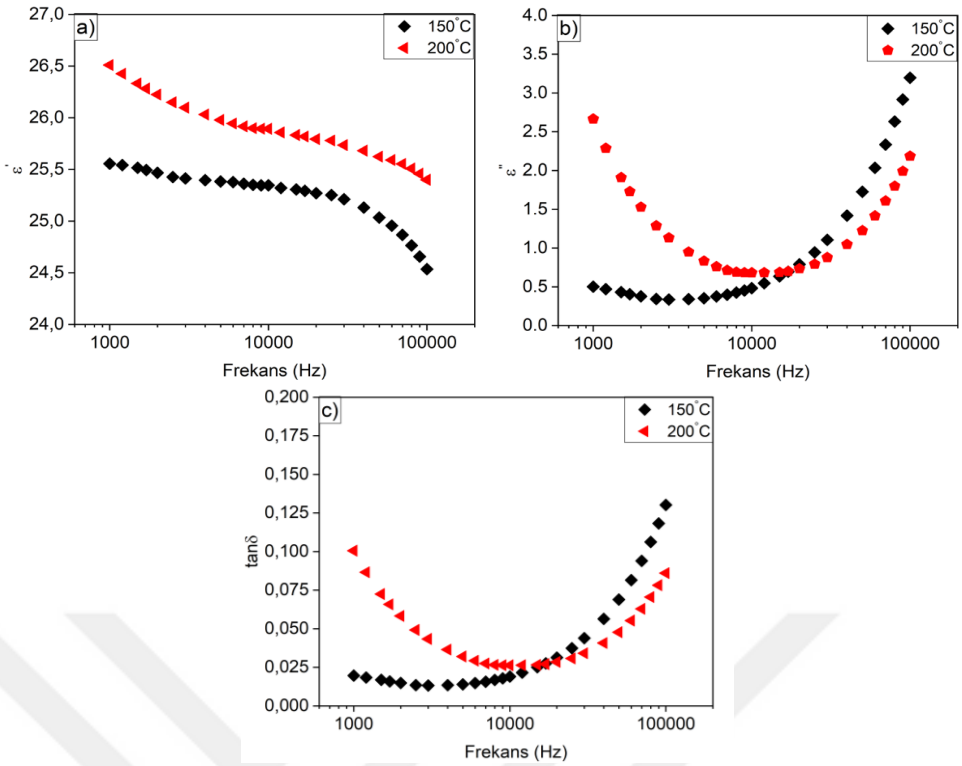
Şekil 4.25 W10M30T60 numunesinin farklı sıcaklıklardaki frekansa bağlı AC iletkenlik değişimleri

W10M30T60 numunesinin 1 ve 100 kHz frekanslarında sıcaklığa bağlı AC iletkenlik değişimleri Şekil 4.26'da verilmiştir. Frekansın 100 kHz'ye artışı ile AC iletkenlik değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Bu durum artan frekansla birlikte AC iletkenliğe katkıda bulunan taşıyıcı sayısının arttığını göstermektedir [88].



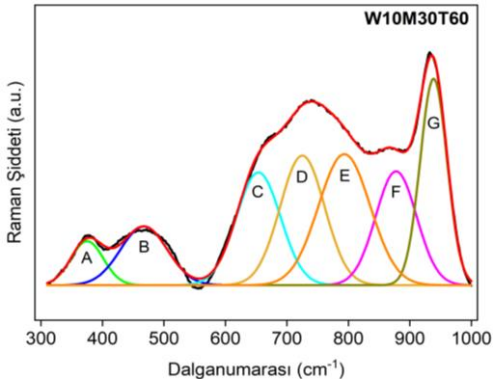
Şekil 4.26 W10M30T60 numunesinin farklı frekanslarda sıcaklığa bağlı AC iletkenlik değişimleri

W10M30T60 numunesinin 150 °C ve 200 °C'deki frekansa bağlı έ (gerçek dielektrik geçirgenlik), ε̋ (sanal dielektrik geçirgenlik) ve tanδ (kayıp faktörü) değerleri Şekil 4.27'de verilmiştir. έ değerleri artan sıcaklık ile artış göstermekte olup, her iki sıcaklıkta da έ değerleri frekans artışı ile bir miktar düşüş göstermektedir. 150 °C'deki düşüş miktarı 200 °C'ye oranla daha fazladır. ε̋ değerleri ise 150 °C'de 10^3-10^4 Hz aralığında yaklaşık olarak 0,50 değerinden 0,48 değerine azalma, 10^4-10^5 Hz aralığında 3,19 değerine kadar artış göstermektedir. 200 °C'de ise 10^3-10^4 Hz aralığında 2,66 değerinden 0,68 değerine bir düşüş gösterip, 10^3-10^4 Hz aralığında 2,18 değerine kadar artış göstermiştir. tanδ değerleri 150 °C'de 10^3-10^4 Hz aralığında yaklaşık olarak 0,02 değerinden 0,019 değerine azalma, 10^4-10^5 Hz aralığında ise 0,13 değerine kadar artış göstermektedir. 200 °C'de ise 10^3-10^4 Hz aralığında 0,1 değerinden 0,02 değerine bir azalma gösterip, 10^4-10^5 Hz aralığında ise 0,08 değerine kadar artış göstermiştir.



Şekil 4.27 W10M30T60 numunesinin farklı sıcaklıklardaki frekansa bağlı a) έ, b) ε̋ ve c) tanδ değişimleri

W10M30T60 numunesinin yapısal özelliklerinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen Raman spektroskopisi analiz sonuçları Şekil 4.28'de verilmiştir.

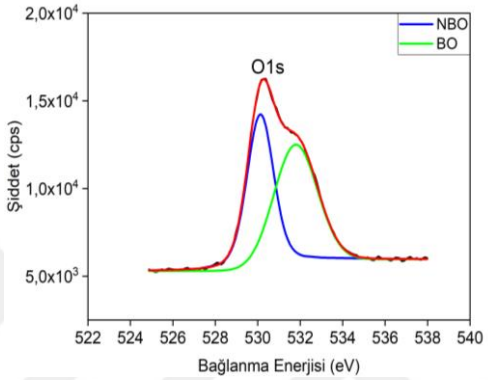


Şekil 4.28 W10M30T60 numunesinin çözümlenmiş Raman spektrumu

Elde edilen Raman spektrumunda 375, 467, 653, 725, 793, 878 ve 939 cm^{-1} dalga numaralarında 7 adet pik tespit edilmiştir. Buna göre, 375 cm^{-1}'deki A pikinin W–O–W bağının, 467 cm^{-1}'deki B pikinin ise Te–O–Te ve/veya Te–O–W bağlarının titreşiminden kaynaklandığı belirlenmiştir [89]. 653 cm^{-1}'deki C pikinin TeO_4 üçgen çift piramit (tbp), 725 cm^{-1}'deki D pikinin TeO_3/TeO_{3+1} üçgen piramit (tp), 793 cm-

^{1}'deki E pikinin ise TeO_4 tbp veya TeO_3/TeO_{3+1} tp birimlerinden kaynaklandığı belirlenmiştir [56]. 793 cm^{-1}'deki E pikinin Te–O–Mo bağının titreşiminden de kaynaklanabileceği düşünülmektedir [90]. 878 cm^{-1}'deki F pikinin Mo–O–Mo ve/veya W–O–W, 939 cm^{-1}'deki G pikinin ise $Mo–O^-$ veya Mo═O ile $W–O^-$ veya W═O bağlarından kaynaklandığı tespit edilmiştir [56], [91], [92].

W10M30T60 numunesinin XPS analizi sonucu elde edilen O1s spektrumu Şekil 4.29'da verilmiştir. Şekil incelendiğinde cam numunedeki bağlanma enerjisi değeri NBO'lar için 530,11 eV, BO'lar için ise 531,78 eV olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.29 W10M30T60 numunesinin çözümlenmiş O1s spektrumu

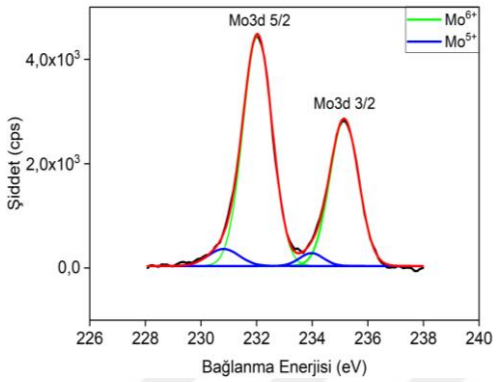
Şekil 4.29'da verilmiş olan O1s spektrumunun literatürdeki diğer cam sistemlere ait O1s spektrumları ile karşılaştırılması sonucu belirlenen NBO ve BO bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve yüzde alan değerleri Tablo 4.10'da toplu olarak verilmiştir [81], [82].

Tablo 4.10 W10M30T60 numunesinin O1s spektrumuna ait NBO ve BO piklerinin bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve yüzde alan değerleri

Numune	NBO bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)	BO bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)	NBO alanı (%)	BO alanı (%)
W10M30T60	530,11 (1,29)	531,78 (2,39)	47,11	52,89

W10M30T60 numunesine ait Mo3d XPS spektrumu Şekil 4.30'da verilmiştir. Mo3d 3/2 pikindeki Mo^{6+} ile Mo^{5+} iyonlarının bağlanma enerjisi değerleri sırasıyla 235,15

ve 233,97 eV; Mo3d 5/2 pikindeki Mo^{6+} ile Mo^{5+} iyonlarının bağlanma enerjisi değerleri ise sırasıyla 232,03 ve 230,81 eV olarak tespit edilmiştir. Mo^{6+} ile Mo^{5+} iyonlarına ait pik çiftlerinin bağlanma enerjilerinin farkı 3,12 ve 3,16 eV, şiddetleri ise 1,57 ve 1,32 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.30 W10M30T60 numunesinin çözümlenmiş Mo3d spektrumu

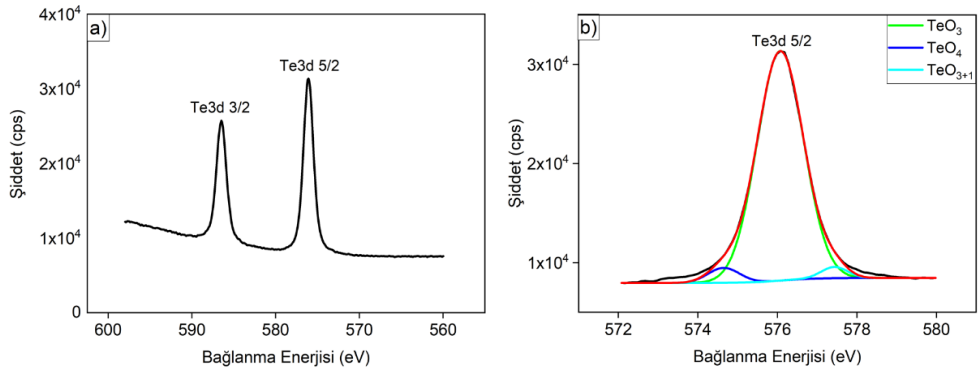
Şekil 4.30'da verilmiş olan Mo3d spektrumunun literatürdeki farklı MoO_3 esaslı filmler ve WMT sistemine benzer cam sistemlerine ait Mo3d spektrumları ile karşılaştırılması sonucu belirlenen Mo^{6+} ve Mo^{5+} bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve Mo^{5+}/Mo^{6+} yüzde oranları Tablo 4.11'te toplu olarak verilmiştir [81], [82], [84], [85].

Tablo 4.11 W10M30T60 numunesinin Mo3d 5/2 ve 3/2 spektrumuna ait Mo^{6+} ve Mo^{5+} piklerinin bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve Mo^{5+}/Mo^{6+} yüzde oranları

Numune	**Mo3d 5/2 Mo^{6+} bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)**	**Mo3d 5/2 Mo^{5+} bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)**	**Mo3d 3/2 Mo^{6+} bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)**	**Mo3d 3/2 Mo^{5+} bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)**	**Mo^{5+}/Mo^{6+} oranı (%)**
W10M30T60	232,03 (1,24)	230,81 (1,31)	235,14 (1,22)	233,97 (1,01)	0,07

W10M30T60 numunesine ait Te3d XPS spektrumu ve Te3d 5/2 pikinin çözümlenmiş hali Şekil 4.31'de verilmiştir. Te3d 3/2 pikinin bağlanma enerjisi değeri 586,48 eV, Te3d 5/2 pikinin bağlanma enerjisi değeri ise 576,06 eV olarak

tespit edilmiştir. Te3d piklerinin bağlanma enerjisi farkından yararlanılarak Te3d 3/2 ile Te3d 5/2 pikleri arasındaki bağlanma enerjisi farkının 10,41 eV olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.31 W10M30T60 numunesinin a) Te3d spektrumu b) çözümlenmiş Te3d 5/2 piki

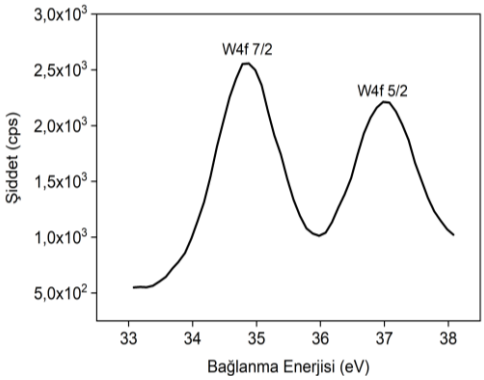
Şekil 4.31a'da verilmiş olan Te3d spektrumu Lakshminarayana ve diğ. (2017) çalışmasına göre sadece Te3d 5/2 piki esas alınarak yeniden çözümlenmiştir [86]. W10M30T60 numunesine ait Te3d 5/2 pikinin yeniden çözümlenmesiyle belirlenen belirlenen TeO_3, TeO_4, TeO_{3+1} bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve yüzde alan değerleri Tablo 4.12'de toplu olarak verilmiştir.

Tablo 4.12 W10M30T60 numunesinin Te3d spektrumuna ait TeO_3, TeO_4, TeO_{3+1} piklerinin bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve yüzde alan değerleri

Numune	**TeO_3 bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)**	**TeO_3 alanı (%)**	**TeO_4 bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)**	**TeO_4 alanı (%)**	**TeO_{3+1} bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)**	**TeO_{3+1} alanı (%)**
W10M30T60	576,07 (1,38)	93,35	577,43 (0,77)	2,57	574,65 (0,93)	4,08

Şekil 4.32'de W10M30T60 numunesine ait W4f XPS spektrumu verilmiştir. W4f spektrumunda elde edilen pikler ölçüm kaynaklı sorunlar nedeniyle XPS çözümleme kuralları gereğince çözümlenememiştir [83]. Bu nedenle W4f spektrumunda WO_3

yapısına ait W^{5+} iyonları tespit edilememiş, yapıda sadece W^{6+} iyonları belirlenmiştir. Spektrumda W4f 7/2 pikinin bağlanma enerjisi değeri 34,88 eV ve W4f 5/2 pikinin bağlanma enerjisi ise 36,98 eV olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.32 W10M30T60 numunesinin W4f Spektrumu

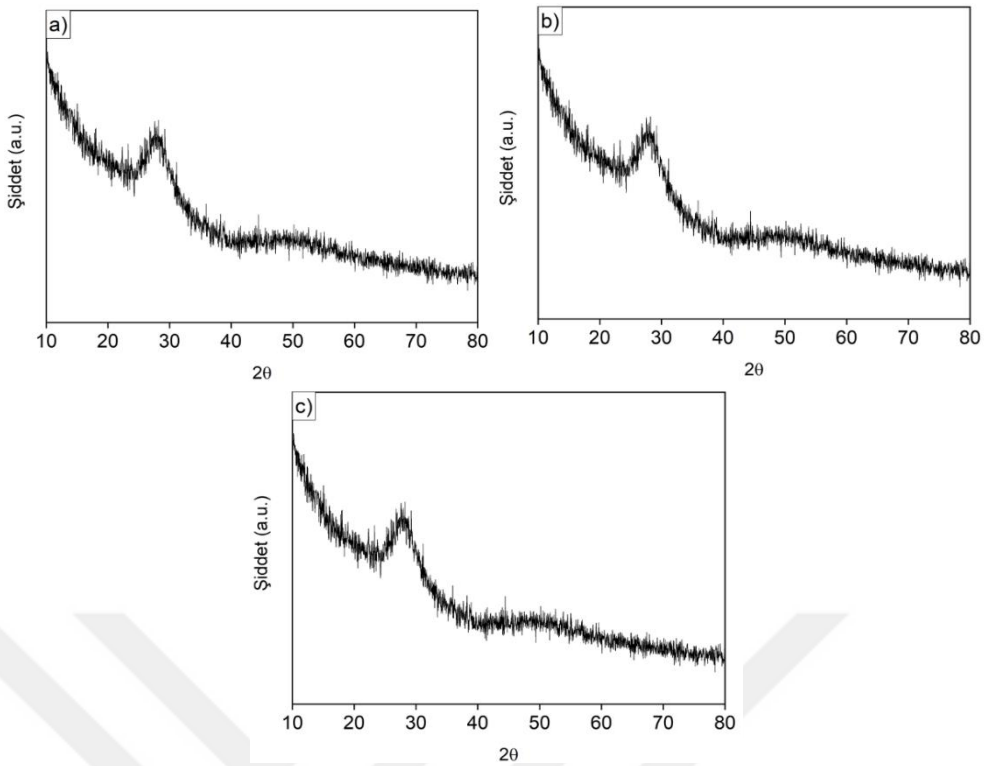
4.2 WO_3-MoO_3-Sb_2O_3 (WMS) Sistemi

WMS sisteminde incelenen numunelere ait makro görüntüler Şekil 4.33'te verilmiştir. Şekil 4.33'te görüldüğü üzere cam bileşiminde artan MoO_3 oranı ile beraber numunelerin renginin turuncudan koyu kahverengiye doğru değiştiği gözlemlenmektedir.



Şekil 4.33 WMS sistemine ait numunelerin makro görüntüleri

Buna bağlı olarak WMS sistemindeki numunelerde MoO_3 oranı artışıyla birlikte saydamlığın azaldığı belirlenmiştir. WMS sisteminde incelenen numunelerin amorf yapıda olduğunun doğrulanması için uygulanan XRD analizi sonucu Şekil 4.34'te verilmiştir.



Şekil 4.34 WMS sistemine ait numunelerin XRD analiz sonuçları a) W10M10S80 b) W10M20S70 c) W10M30S60 cam numunesi

Şekil 4.34'te görüldüğü gibi, WMS sisteminde incelenen numunelerde kristalin yapıya ait herhangi bir pike rastlanmamış ve numunelerin amorf yapıda olduğu belirlenmiştir. Bu bölümde WMS sistemine ait numunelerin elektriksel ve yapısal özelliklerine ilişkin sonuçlar verilecektir.

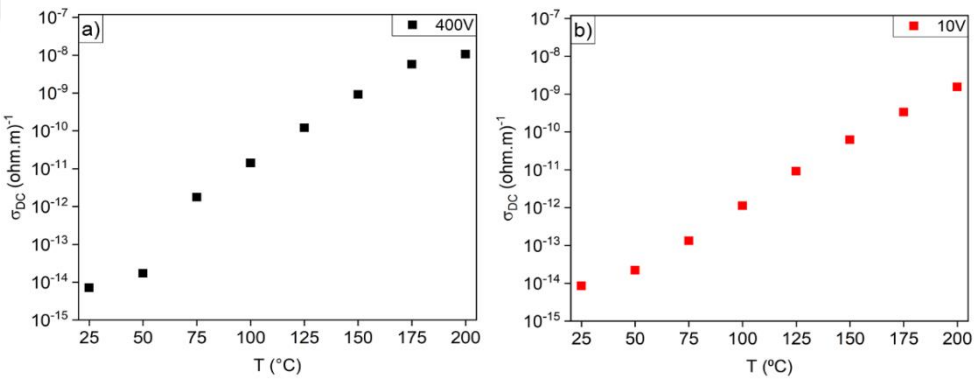
4.2.1 W10M10S80 Cam Numunesi

W10M10S80 cam numunesinin sıcaklığa bağlı DC iletkenlik özelliklerinin saptanması için özdirenç, iletkenlik ve aktivasyon enerjisi değerleri belirlenmiştir. Tablo 4.13'te yüksek (400V) ve düşük gerilim (10V) altında gerçekleştirilen elektriksel ölçümlerden elde edilen 25 °C ve 200 °C'deki özdirenç (ρ) ve DC iletkenlik (σ_{DC}) değerleri verilmiştir. Tablo 4.13'te özdirenç değerlerinin sıcaklık artışıyla beraber azaldığı, iletkenlik değerlerinin ise arttığı görülmektedir.

Tablo 4.13 W10M10S80 numunesinin özdirenç ve DC iletkenlik değerleri

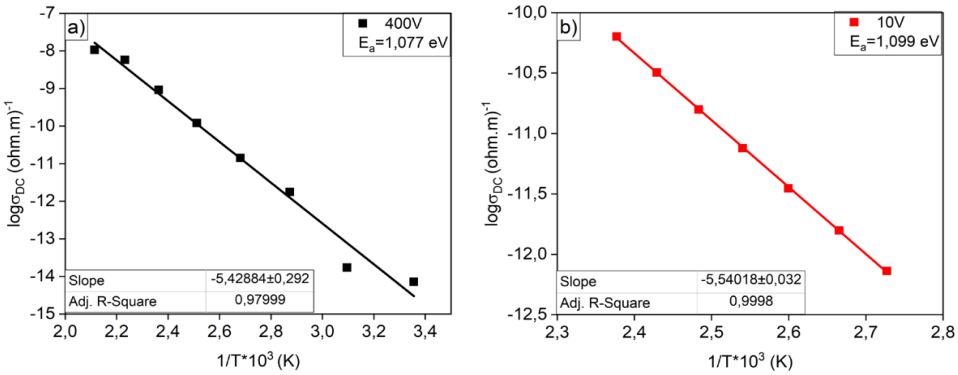
Numune	Uygulanan gerilim (V)	ρ (ohm.m)		σ_{DC} (ohm.m)$^{-1}$	
		25 °C	200 °C	25 °C	200 °C
W10M10S80	400	$1,4\times10^{14}$	9×10^{7}	$7,1\times10^{-15}$	$1,1\times10^{-8}$
	10	$1,2\times10^{14}$	7×10^{8}	$8,5\times10^{-15}$	$1,5\times10^{-9}$

Şekil 4.35'te W10M10S80 numunesinin sıcaklığa bağlı DC iletkenlik değişimi verilmiştir. Şekil 4.35'ten sıcaklığa bağlı olarak elektriksel iletkenlikte meydana gelen artışın hem düşük gerilim hem de yüksek gerilim altında lineere yakın bir karaktere sahip olduğu görülmektedir.



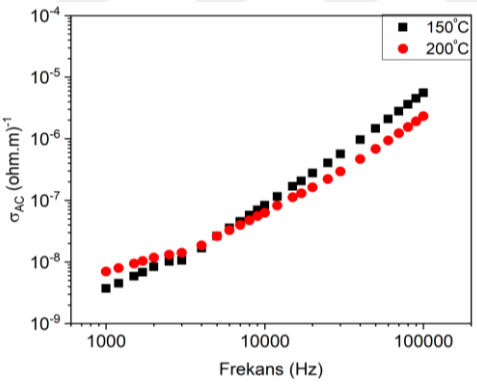
Şekil 4.35 W10M10S80 numunesinin sıcaklığa bağlı DC iletkenlik değerleri a) yüksek gerilim b) düşük gerilim altında

W10M10S80 numunesinin Şekil 4.35'te gösterilen DC iletkenlik değerlerinin sıcaklıkla ilişkisinden hareketle numuneye ait DC iletkenlik aktivasyon enerjisi Şekil 4.36'da gösterildiği şekilde hesaplanmıştır. W10M10S80 numunesinin aktivasyon enerjisi yüksek gerilim altında 1,077 eV, düşük gerilim altında ise 1,099 eV olarak belirlenmiştir. W10M10S80 numunesinin düşük gerilim altındaki iletkenlik aktivasyon enerjisi değeri, ölçülen iletkenlik sonuçlarının Arrhenius eşitliğine en çok uyum gösteren sıcaklık aralığı olan 95 °C ile 150 °C arasındaki iletkenlik sonuçlarından belirlenmiştir.



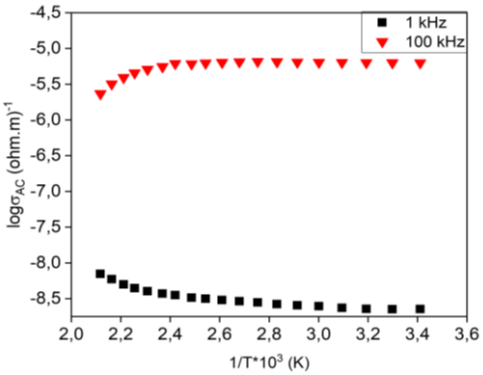
Şekil 4.36 W10M10S80 numunesinin sıcaklığa bağlı DC aktivasyon enerjisi değerleri a) yüksek gerilim b) düşük gerilim altında

AC iletkenlik özelliklerinin incelenmesi kapsamında W10M10S80 numunesinin 150 °C ve 200 °C'deki frekansa bağlı AC iletkenlik sonuçları Şekil 4.37'de verilmiştir. Şekil 4.37'de görüldüğü üzere 10^3-10^4 Hz aralığında 150 °C'deki AC iletkenlik değerleri 200 °C'deki AC iletkenlik değerlerine oranla daha düşük iken 10^4-10^5 aralığında ise bu durumun tam tersi geçerlidir.



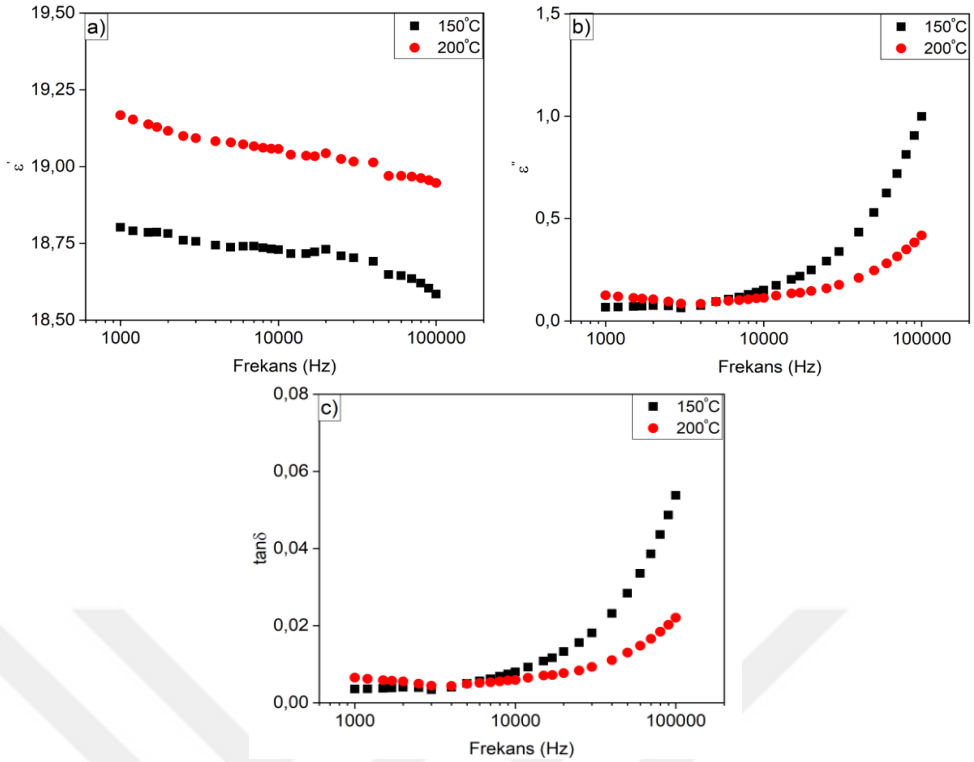
Şekil 4.37 W10M10S80 numunesinin farklı sıcaklıklardaki frekansa bağlı AC iletkenlik değişimleri

W10M10S80 numunesinin 1 ve 100 kHz frekanslarında sıcaklığa bağlı AC iletkenlik değişimleri Şekil 4.38'de verilmiştir. Frekansın 100 kHz'ye artışı ile AC iletkenlik değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Bu durum artan frekansla birlikte AC iletkenliğe katkıda bulunan taşıyıcı sayısının arttığını göstermektedir [88].



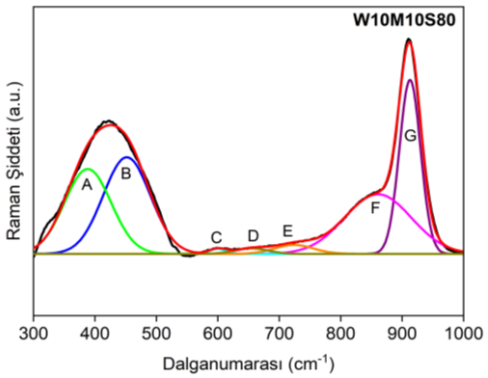
Şekil 4.38 W10M10S80 numunesinin farklı frekanslarda sıcaklığa bağlı AC iletkenlik değişimleri

W10M10S80 numunesinin 150 °C ve 200 °C'deki frekansa bağlı έ (gerçek dielektrik geçirgenlik), ε̋ (sanal dielektrik geçirgenlik) ve tanδ (kayıp faktörü) değerleri Şekil 4.39'da verilmiştir. έ değerleri artan sıcaklık ile artış göstermekte olup, her iki sıcaklıkta da έ değerleri frekans artışı ile bir miktar düşüş göstermiştir. ε̋ değerleri 150 °C'de 10^3-10^4 Hz aralığında yaklaşık olarak 0,06 değerinden 0,15 değerine artış gösterirken, 10^4-10^5 Hz aralığında 0,99 değerine kadar artış göstermektedir. 200 °C'de ise 10^3-10^4 Hz aralığında yaklaşık olarak 0,12 değerinde sabit kalırken, 10^4-10^5 Hz aralığında 0,42 değerine kadar artış göstermiştir. Buna göre, frekans artışı ile beraber ε̋ değerleri artış göstermiştir. tanδ değerleri 150 °C'de 10^3-10^4 Hz aralığında yaklaşık olarak 0,003 değerinden 0,008 değerine artış gösterirken, 10^4-10^5 Hz aralığında0,05 değerine kadar artış göstermektedir. 200 °C'de ise 10^3-10^4 Hz aralığında yaklaşık olarak 0,005 değerinde sabit kalırken, 10^4-10^5 Hz aralığında 0,022 değerine kadar artış göstermiştir. Genel olarak bakıldığında frekans artışı ile beraber tanδ değerleri artış göstermiştir.



Şekil 4.39 W10M10S80 numunesinin farklı sıcaklıklardaki frekansa bağlı a) ε̇, b) ε̈ ve c) tanδ değişimleri

W10M10S80 numunesinin yapısal özelliklerinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen Raman spektroskopisi analiz sonuçları Şekil 4.40'ta verilmiştir.

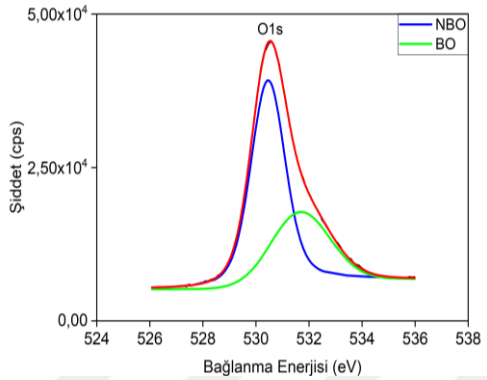


Şekil 4.40 W10M10S80 numunesinin çözümlenmiş Raman spektrumu

Elde edilen Raman spektrumunda 388, 452, 599, 655, 724, 861 ve 913 cm^{-1} dalga numaralarında 7 adet pik tespit edilmiştir. Buna göre, 388 cm^{-1}'deki pikin W–O–W bağının titreşiminden kaynaklandığı belirlenmiştir [89]. 452, 599, 655, 724 cm^{-1} dalga numaralarındaki piklerin Sb_2O_3 yapısındaki valentinit (SbO_3) fazına ait v_4, v_2, v_3, v_1 titreşim gruplarına ait olduğu tespit etmiştir [93], [94], [95]. 861 cm^{-1}'deki F

pikinin Mo–O–Mo ve/veya W–O–W, 913 cm^{-1}'deki G pikinin ise Mo–O^- veya Mo═O ile W–O^- veya W═O bağlarından kaynaklandığı tespit edilmiştir [56], [90], [91].

W10M10S80 numunesinin XPS analizi sonucu elde edilen O1s spektrumu Şekil 4.41'de verilmiştir. Şekil 4.11 incelendiğinde cam numunedeki bağlanma enerjisi değeri NBO'lar için 530,45 eV, BO'lar için ise 531,66 eV olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.41 W10M10S80 numunesinin çözümlenmiş O1s spektrumu

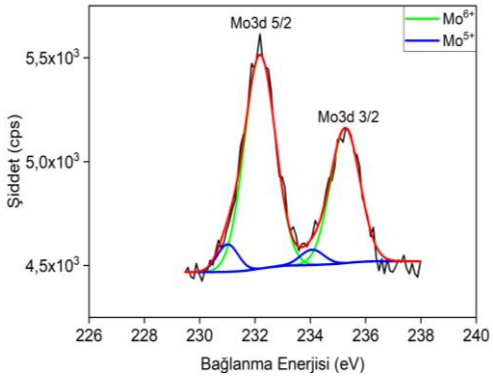
Şekil 4.11'de verilmiş olan O1s spektrumunun literatürdeki diğer cam sistemlere ait O1s spektrumları ile karşılaştırılması sonucu belirlenen NBO ve BO bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve yüzde alan değerleri Tablo 4.14'te toplu olarak verilmiştir [81], [82].

Tablo 4.14 W10M10S80 numunesinin O1s spektrumuna ait NBO ve BO piklerinin bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve yüzde alan değerleri

Numune	**NBO bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)**	**BO bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)**	**NBO alanı (%)**	**BO alanı (%)**
W10M10S80	530,45 (1,53)	531,66 (2,60)	65,70	34,30

W10M10S80 numunesine ait Mo3d XPS spektrumu Şekil 4.42'de verilmiştir. Mo3d 3/2 pikindeki Mo^{6+} ile Mo^{5+} iyonlarının bağlanma enerjisi değerleri sırasıyla 235,27 ve 234,14 eV; Mo3d 5/2 pikindeki Mo^{6+} ile Mo^{5+} iyonlarının bağlanma enerjisi değerleri ise sırasıyla 232,17 ve 230,99 eV olarak tespit edilmiştir. Mo^{6+} ile Mo^{5+}

iyonlarına ait pik çiftlerinin bağlanma enerjilerinin farkı 3,12 ve 3,16 eV, şiddetleri ise 1,59 ve 1,69 olarak tespit edilmiştir.



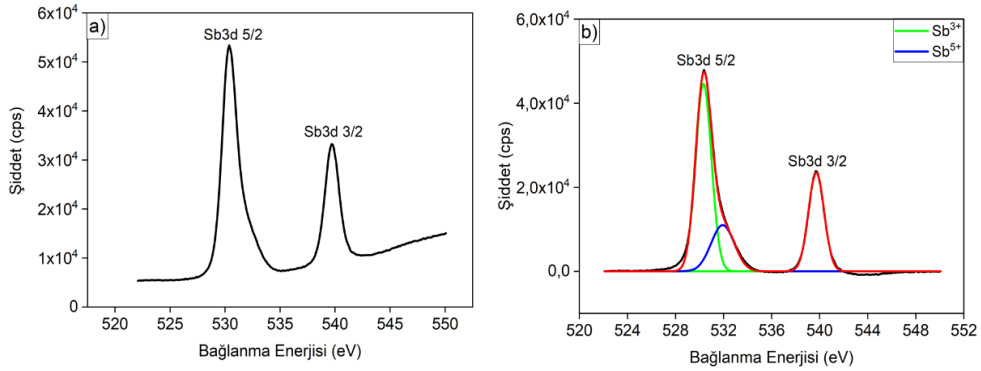
Şekil 4.42 W10M10S80 numunesinin çözümlenmiş Mo3d spektrumu

Şekil 4.42'de verilmiş olan Mo3d spektrumunun literatürdeki farklı MoO_3 esaslı filmler ve WMS sistemine benzer cam sistemlerine ait Mo3d spektrumları ile karşılaştırılması sonucu belirlenen Mo^{6+} ve Mo^{5+} bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve Mo^{5+}/Mo^{6+} yüzde oranları Tablo 4.15'te toplu olarak verilmiştir [81], [82], [84], [85].

Tablo 4.15 W10M10S80 numunesinin Mo3d 5/2 ve 3/2 spektrumuna ait Mo^{6+} ve Mo^{5+} piklerinin bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve Mo^{5+}/Mo^{6+} yüzde oranları

Numune	**Mo3d 5/2 Mo^{6+} bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)**	**Mo3d 5/2 Mo^{5+} bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)**	**Mo3d 3/2 Mo^{6+} bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)**	**Mo3d 3/2 Mo^{5+} bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)**	**Mo^{5+}/Mo^{6+} oranı (%)**
W10M10S80	232,17 (1,32)	231,01 (0,89)	235,26 (1,25)	234,07 (1,00)	0,06

W10M10S80 numunesine ait Sb3d ve çözümlenmiş Sb3d XPS spektrumu Şekil 4.43'te verilmiştir. Sb3d 3/2 pikinin bağlanma enerjisi değeri 530,33 eV, Sb3d 5/2 pikinin bağlanma enerjisi değeri ise 539,72 eV olarak tespit edilmiştir. Sb3d piklerinin bağlanma enerjisi farkından yararlanılarak Sb3d 3/2 ile Sb3d 5/2 pikleri arasındaki bağlanma enerjisi farkının 9,39 eV olduğu tespit edilmiştir.



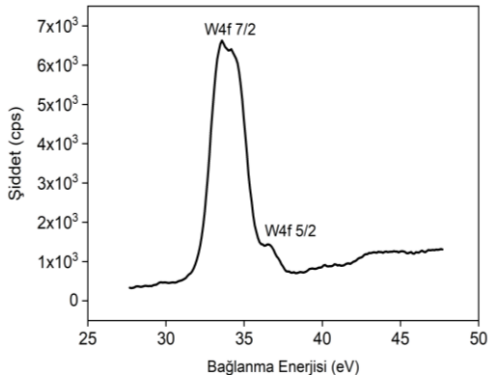
Şekil 4.43 W10M10S80 numunesinin a) Sb3d b) çözümlenmiş Sb3d spektrumu

Şekil 4.43'te verilmiş olan Sb3d spektrumunun literatürdeki WMS sistemiyle benzerlik gösteren cam sistemlerine ait Sb3d spektrumları ile karşılaştırılması sonucu belirlenen Sb^{3+} ve Sb^{5+} piklerinin bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlik (MYTG) ve Sb^{5+} pikinin yüzde alan değerleri Tablo 4.16'da toplu olarak verilmiştir [33], [87].

Tablo 4.16 W10M10S80 numunesinin Sb3d spektrumuna ait Sb^{3+} ve Sb^{5+} piklerinin bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlik (MYTG) ve Sb^{5+} pikinin yüzde alan değerleri

Numune	**Sb3d 5/2 Piklerinin Bağlanma Enerjileri (eV) ve MYTG (eV) Değerleri**		**Sb3d 3/2 Bağlanma Enerjisi ve MYTG (eV) Değerleri**	**Sb^{5+} Yüzde Alanı (%) Değeri**
W10M10S80	530,33 (Sb^{3+}) (1,56)	531,92 (Sb^{5+}) (2,26)	539,72 (Sb^{3+}) (1,54)	19,09

Şekil 4.44'te W10M10S80 numunesine ait W4f XPS spektrumu verilmiştir. W4f spektrumunda elde edilen pikler ölçüm kaynaklı olarak XPS çözümleme kuralları gereğince ayrıştırılamamıştır [83]. Bu nedenle W4f spektrumunda WO_3 yapısına ait W^{5+} iyonları tespit edilememiş, sadece W^{6+} iyonları belirlenmiştir. Spektrumda W4f 7/2 pikinin bağlanma enerjisi değeri 34,14 eV ve W4f 5/2 pikinin bağlanma enerjisi ise 36,27 eV olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.44 W10M10S80 numunesinin W4f Spektrumu

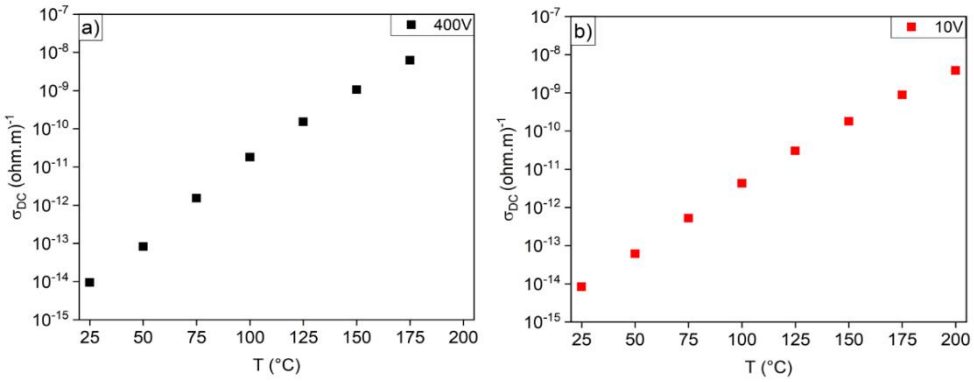
4.2.2 W10M20S70 Cam Numunesi

W10M20S70 cam numunesinin sıcaklığa bağlı DC iletkenlik özelliklerinin saptanması için özdirenç, iletkenlik ve aktivasyon enerjisi değerleri belirlenmiştir. Tablo 4.17'de yüksek (400V) ve düşük gerilim (10V) altında gerçekleştirilen elektriksel ölçümlerden elde edilen 25 °C ve 175 °C'deki özdirenç (ρ) ve DC iletkenlik (σ_{DC}) değerleri verilmiştir. Tablo 4.17'te özdirenç değerlerinin sıcaklık artışıyla beraber azaldığı, iletkenlik değerlerinin ise arttığı görülmektedir.

Tablo 4.17 W10M20S70 numunesinin özdirenç ve DC iletkenlik değerleri

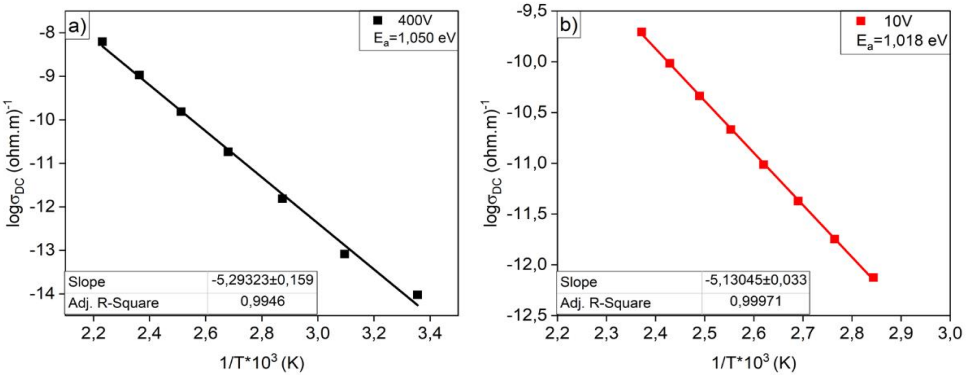
Numune	**Uygulanan gerilim (V)**	**ρ (ohm.m)**		**σ_{DC} (ohm.m)$^{-1}$**	
		25 °C	**200 °C**	**25 °C**	**200 °C**
W10M20S70	400	$1{,}5\times10^{14}$	2×10^{8}	$9{,}5\times10^{-15}$	$6{,}2\times10^{-9}$
	10	$1{,}2\times10^{14}$	1×10^{9}	$8{,}3\times10^{-15}$	$8{,}9\times10^{-10}$

Şekil 4.45'te W10M20S70 numunesinin sıcaklığa bağlı DC iletkenlik değişimi verilmiştir. Şekil 4.45'ten sıcaklığa bağlı olarak elektriksel iletkenlikte meydana gelen artışın hem düşük gerilim hem de yüksek gerilim altında lineere yakın bir karaktere sahip olduğu görülmektedir.



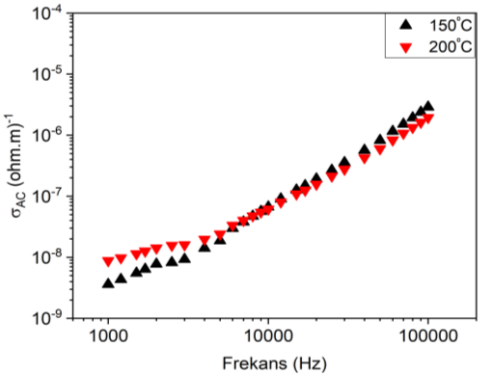
Şekil 4.45 W10M20S70 numunesinin sıcaklığa bağlı DC iletkenlik değerleri a) yüksek gerilim b) düşük gerilim altında

W10M20S70 numunesinin Şekil 4.45'te gösterilen DC iletkenlik değerlerinin sıcaklıkla ilişkisinden hareketle numuneye ait DC iletkenlik aktivasyon enerjisi Şekil 4.46'da gösterildiği şekilde hesaplanmıştır. W10M20S70 numunesinin aktivasyon enerjisi yüksek gerilim altında 1,050 eV, düşük gerilim altında ise 1,018 eV olarak belirlenmiştir. W10M20S70 numunesinin düşük gerilim altındaki iletkenlik aktivasyon enerjisi değeri ölçülen iletkenlik sonuçlarının Arrhenius eşitliğine en çok uyum gösteren sıcaklık aralığı olan 80 °C ile 150 °C arasındaki iletkenlik sonuçlarından belirlenmiştir.



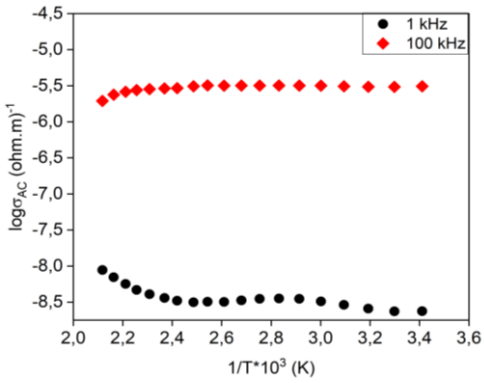
Şekil 4.46 W10M20S70 numunesinin sıcaklığa bağlı DC aktivasyon enerjisi değerleri a) yüksek gerilim b) düşük gerilim altında

AC iletkenlik özelliklerinin incelenmesi kapsamında W10M20S70 numunesinin 150 °C ve 200 ^{0}C'deki frekansa bağlı AC iletkenlik sonuçları Şekil 4.47'de verilmiştir. Şekil 4.47'de görüldüğü üzere 10^3-10^4 Hz aralığında 150 °C'deki AC iletkenlik değerleri 200 °C'deki AC iletkenlik değerlerine oranla daha düşük iken 10^4-10^5 aralığında ise AC iletkenlik değerleri birbirine oldukça yakındır.



Şekil 4.47 W10M20S70 numunesinin farklı sıcaklıklardaki frekansa bağlı AC iletkenlik değişimleri

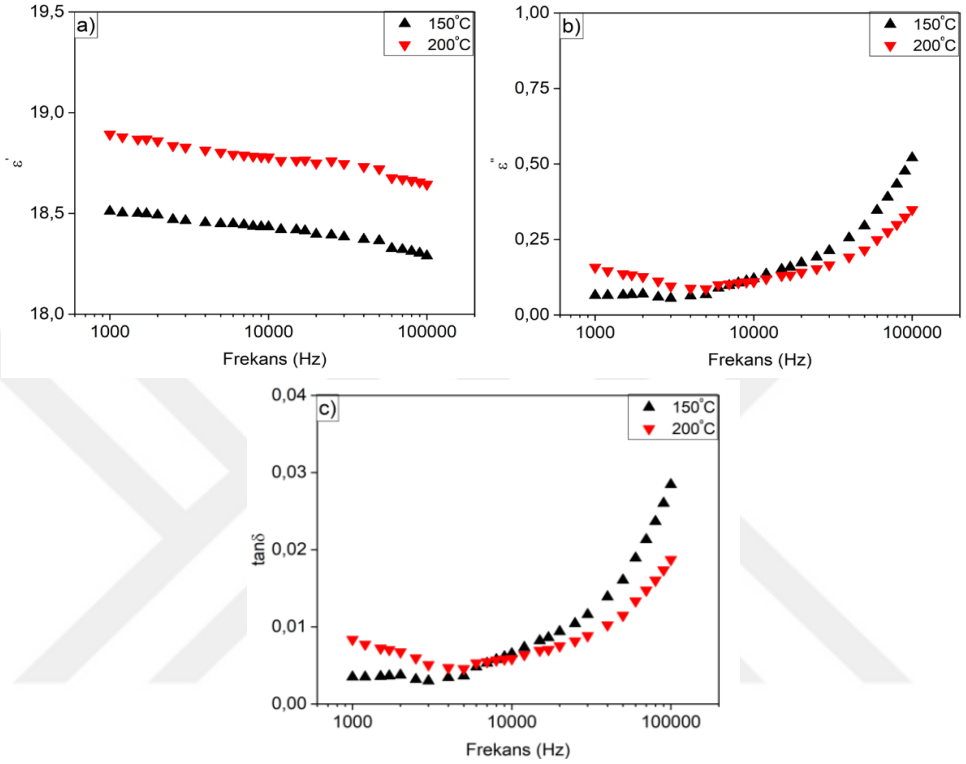
W10M20S70 numunesinin 1 ve 100 kHz frekanslarında sıcaklığa bağlı AC iletkenlik değişimleri Şekil 4.48'de verilmiştir. Frekansın 100 kHz'ye artışı ile AC iletkenlik değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Bu durum artan frekansla birlikte AC iletkenliğe katkıda bulunan taşıyıcı sayısının arttığını göstermektedir [88].



Şekil 4.48 W10M20S70 numunesinin farklı frekanslarda sıcaklığa bağlı AC iletkenlik değişimleri

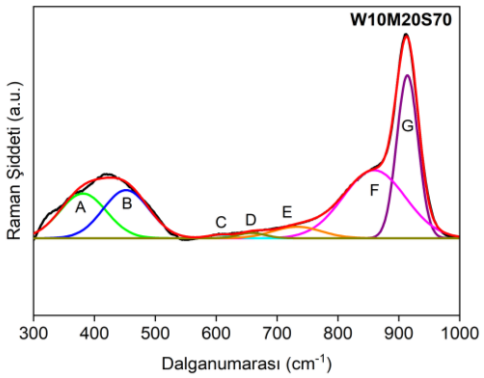
W10M20S70 numunesinin 150 °C ve 200 °C'deki frekansa bağlı έ (gerçek dielektrik geçirgenlik), ε̋ (sanal dielektrik geçirgenlik) ve tanδ (kayıp faktörü) değerleri Şekil 4.49'da verilmiştir. έ değerleri artan sıcaklık ile artış göstermekte olup, her iki sıcaklıkta da ε' değerleri frekans artışı ile bir miktar düşüş göstermiştir. ε̋ değerleri 150 °C'de 10^3-10^4 Hz aralığında yaklaşık olarak 0,06 değerinden 0,12 değerine artış gösterirken, 10^4-10^5 Hz aralığında 0,52 değerine kadar artış göstermektedir. 200 °C'de ise 10^3-10^4 Hz aralığında yaklaşık olarak 0,15 değerinden 0,11 değerine düşerken, 10^4-10^5 Hz aralığında 0,35 değerine kadar yükseliş göstermiştir. Buna göre, frekans artışı ile beraber ε̋ değerleri artış göstermiştir. tanδ değerleri 150 °C'de

10^3-10^4 Hz aralığında yaklaşık olarak 0,003 değerinden 0,006 değerine artış gösterirken, 10^4-10^5 Hz aralığında 0,028 değerine kadar artış göstermektedir. 200 °C'de ise 10^3-10^4 Hz aralığında yaklaşık olarak 0,008 değerinden 0,005 değerine düşerken, 10^4-10^5 Hz aralığında 0,018 değerine kadar artış göstermiştir. Genel olarak bakıldığında frekans artışı ile beraber tanδ değerleri artış göstermiştir.



Şekil 4.49 W10M20S70 numunesinin farklı sıcaklıklardaki frekansa bağlı a) έ, b) ε̋ ve c) tanδ değişimleri

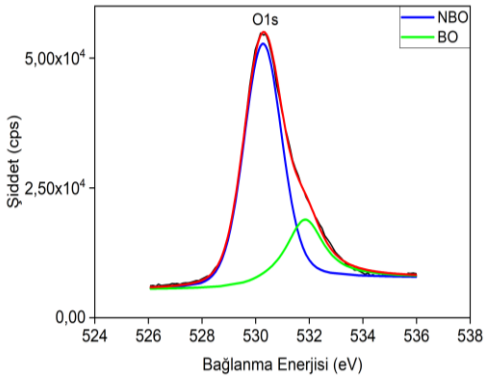
W10M20S70 numunesinin yapısal özelliklerinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen Raman spektroskopisi analiz sonuçları Şekil 4.50'de verilmiştir.



Şekil 4.50 W10M20S70 numunesinin çözümlenmiş Raman spektrumu

Elde edilen Raman spektrumunda 381, 452, 606, 658, 733, 860 ve 914 cm^{-1} dalga numaralarında 7 adet pik tespit edilmiştir. Buna göre, 381 cm^{-1}'deki pikin W–O–W bağının titreşiminden kaynaklandığı belirlenmiştir [89]. 452, 606, 658, 733 cm^{-1} dalga numaralarındaki piklerin Sb_2O_3 yapısındaki valentinit (SbO_3) fazına ait v_4, v_2, v_3, v_1 titreşim gruplarına ait olduğu tespit edilmiştir [93], [94], [95]. 860 cm^{-1}'deki F pikinin Mo–O–Mo ve/veya W–O–W, 914 cm^{-1}'deki G pikinin ise $Mo–O^-$ veya Mo═O ile $W–O^-$ veya W═O bağlarından kaynaklandığı tespit edilmiştir [56], [91], [92].

W10M20S70 numunesinin XPS analizi sonucu elde edilen O1s spektrumu Şekil 4.51'de verilmiştir. Şekil 4.51 incelendiğinde cam numunedeki bağlanma enerjisi değeri NBO'lar için 530,26 eV, BO'lar için ise 531,84 eV olarak tespit edilmiştir.



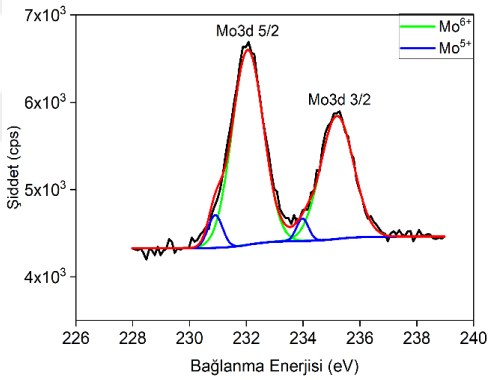
Şekil 4.51 W10M20S70 numunesinin çözümlenmiş O1s spektrumu

Şekil 4.51'de verilmiş olan O1s spektrumunun literatürdeki diğer cam sistemlere ait O1s spektrumları ile karşılaştırılması sonucu belirlenen NBO ve BO bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve yüzde alan değerleri Tablo 4.18'de toplu olarak verilmiştir [81], [82].

Tablo 4.18 W10M20S70 numunesinin O1s spektrumuna ait NBO ve BO piklerinin bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve yüzde alan değerleri

Numune	NBO bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)	BO bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)	NBO alanı (%)	BO alanı (%)
W10M20S70	530,26 (1,66)	531,84 (1,61)	77,57	22,43

W10M20S70 numunesine ait Mo3d XPS spektrumu Şekil 4.52'te verilmiştir. Mo3d 3/2 pikindeki Mo^{6+} ile Mo^{5+} iyonlarının bağlanma enerjisi değerleri sırasıyla 235,20 ve 233,97 eV; Mo3d 5/2 pikindeki Mo^{6+} ile Mo^{5+} iyonlarının bağlanma enerjisi değerleri ise sırasıyla 232,05 ve 230,89 eV olarak tespit edilmiştir. Mo^{6+} ile Mo^{5+} iyonlarına ait pik çiftlerinin bağlanma enerjilerinin farkı 3,15 ve 3,08 eV, pik şiddetleri oranları ise 1,58 ve 1,46 olarak tespit edilmiştir.



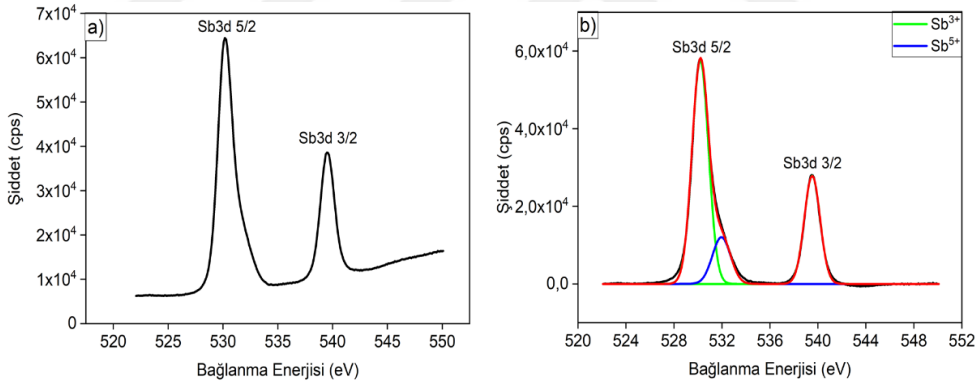
Şekil 4.52 W10M20S70 numunesinin çözümlenmiş Mo3d spektrumu

Şekil 4.52'te verilmiş olan Mo3d spektrumunun literatürdeki farklı MoO_3 esaslı filmler ve WMS sistemine benzer cam sistemlerine ait Mo3d spektrumları ile karşılaştırılması sonucu belirlenen Mo^{6+} ve Mo^{5+} bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve Mo^{5+}/Mo^{6+} yüzde oranları Tablo 4.19'da toplu olarak verilmiştir [81], [82], [84], [85].

Tablo 4.19 W10M20S70 numunesinin Mo3d 5/2 ve 3/2 spektrumuna ait Mo^{6+} ve Mo^{5+} piklerinin bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve Mo^{5+}/Mo^{6+} yüzde oranları

Numune	**Mo3d 5/2 Mo^{6+} bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)**	**Mo3d 5/2 Mo^{5+} bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)**	**Mo3d 3/2 Mo^{6+} bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)**	**Mo3d 3/2 Mo^{5+} bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)**	**Mo^{5+}/Mo^{6+} oranı (%)**
W10M20S70	232,05 (1,29)	230,89 (0,60)	235,20 (1,33)	233,97 (0,50)	0,07

W10M20S70 numunesine ait Sb3d ve çözümlenmiş Sb3d XPS spektrumu Şekil 4.53'te verilmiştir. Sb3d 3/2 pikinin bağlanma enerjisi değeri 530,20 eV, Sb3d 5/2 pikinin bağlanma enerjisi değeri ise 539,52 eV olarak tespit edilmiştir. Sb3d piklerinin bağlanma enerjisi farkından yararlanılarak Sb3d 3/2 ile Sb3d 5/2 pikleri arasındaki bağlanma enerjisi farkının 9,32 eV olduğu tespit edilmiştir.



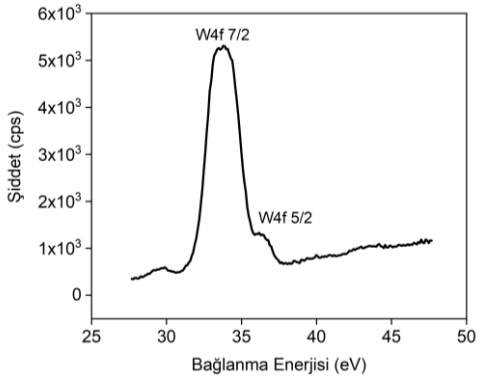
Şekil 4.53 W10M20S70 numunesinin a) Sb3d b) çözümlenmiş Sb3d spektrumu

Şekil 4.53'te verilmiş olan Sb3d spektrumunun literatürdeki WMS sistemiyle benzerlik gösteren cam sistemlerine ait Sb3d spektrumları ile karşılaştırılması sonucu belirlenen Sb^{3+} ve Sb^{5+} piklerinin bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlik (MYTG) ve Sb^{5+} pikinin yüzde alan değerleri Tablo 4.20'de toplu olarak verilmiştir [33], [87].

Tablo 4.20 W10M20S70 numunesinin Sb3d spektrumuna ait Sb^{3+} ve Sb^{5+} piklerinin bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlik (MYTG) ve Sb^{5+} pikinin yüzde alan değerleri

Numune	**Sb3d 5/2 Piklerinin Bağlanma Enerjileri (eV) ve MYTG (eV) Değerleri**		**Sb3d 3/2 Bağlanma Enerjisi ve MYTG (eV) Değerleri**	**Sb^{5+} Yüzde Alanı (%) Değeri**
W10M20S70	530,20 (Sb^{3+}) (1,61)	531,96 (Sb^{5+}) (1,78)	539,52 (Sb^{3+}) (1,54)	13,61

Şekil 4.54'te W10M20S70 numunesine ait W4f XPS spektrumu verilmiştir. W4f spektrumunda elde edilen pikler ölçüm kaynaklı olarak XPS çözümleme kuralları gereğince ayrıştırılamamıştır [83]. Bu nedenle W4f spektrumunda WO_3 yapısına ait W^{5+} iyonları tespit edilememiş sadece W^{6+} iyonları belirlenmiştir. Spektrumda W4f 7/2 pikinin bağlanma enerjisi değeri 33,89 eV ve W4f 5/2 pikinin bağlanma enerjisi ise 36,00 eV olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.54 W10M20S70 numunesine ait W4f Spektrumu

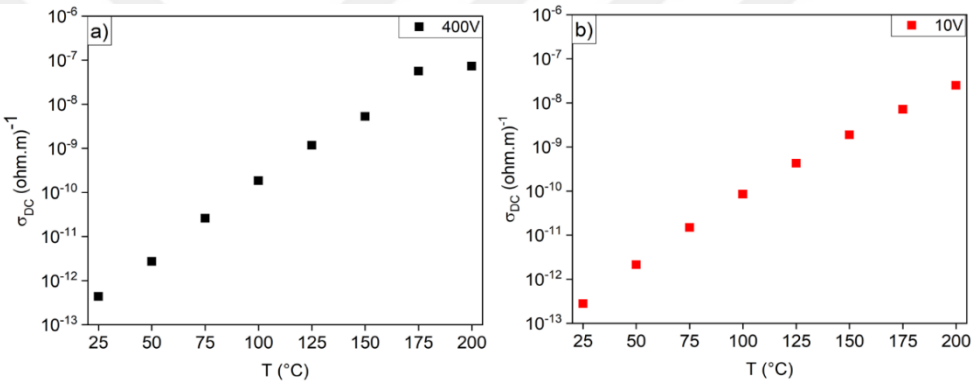
4.2.3 W10M30S60 Cam Numunesi

W10M30S60 cam numunesinin sıcaklığa bağlı DC iletkenlik özelliklerinin saptanması için özdirenç, iletkenlik ve aktivasyon enerjisi değerleri belirlenmiştir. Tablo 4.21'de yüksek (400V) ve düşük gerilim (10V) altında gerçekleştirilen elektriksel ölçümlerden elde edilen 25 °C ve 200 °C'deki özdirenç (ρ) ve DC iletkenlik (σ_{DC}) değerleri verilmiştir. Tablo 4.21'de özdirenç değerlerinin sıcaklık artışıyla beraber azaldığı, iletkenlik değerlerinin ise arttığı görülmektedir.

Tablo 4.21 W10M30S60 numunesinin özdirenç ve DC iletkenlik değerleri

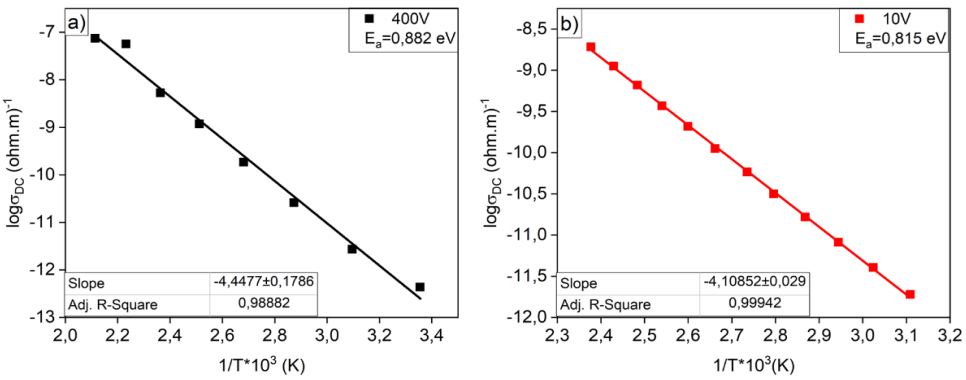
Numune	Uygulanan gerilim (V)	ρ (ohm.m)		σ_{DC} (ohm.m)$^{-1}$	
		25 °C	200 °C	25 °C	200 °C
W10M30S60	400	$2,3\times10^{12}$	1×10^{7}	$4,4\times10^{-13}$	$7,4\times10^{-8}$
	10	$3,6\times10^{12}$	4×10^{7}	$2,8\times10^{-13}$	$2,5\times10^{-8}$

Şekil 4.55'te W10M30S60 numunesinin sıcaklığa bağlı DC iletkenlik değişimi verilmiştir. Şekil 4.55'ten sıcaklığa bağlı olarak elektriksel iletkenlikte meydana gelen artışın hem düşük gerilim hem de yüksek gerilim altında lineere bir karaktere sahip olduğu görülmektedir.



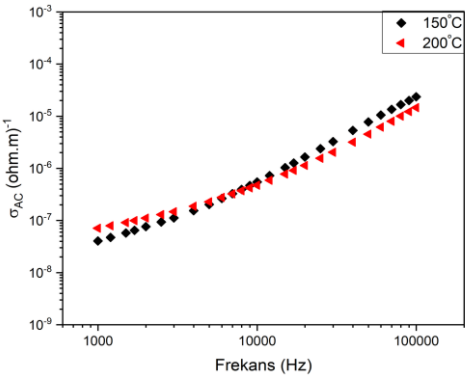
Şekil 4.55 W10M30S60 numunesinin sıcaklığa bağlı DC iletkenlik değerleri a) yüksek gerilim b) düşük gerilim altında

Şekil 4.55'te gösterilen W10M30S60 numunesinin DC iletkenlik değerinin sıcaklıkla ilişkisinden hareketle Şekil 4.56'da numuneye ait DC iletkenlik aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. W10M30S60 numunesinin aktivasyon enerjisi yüksek gerilim altında 0,882 eV, düşük gerilim altında ise 0,815 eV olarak belirlenmiştir. W10M30S60 numunesinin düşük gerilim altındaki iletkenlik aktivasyon enerjisi değeri ölçülen iletkenlik sonuçlarının Arrhenius eşitliğine en çok uyum gösteren sıcaklık aralığı olan 48 °C ile 150 °C arasındaki iletkenlik sonuçlarından belirlenmiştir.



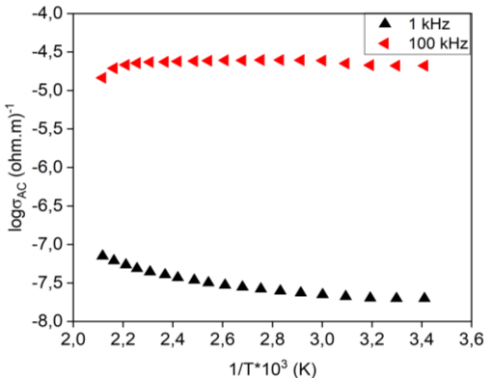
Şekil 4.56 W10M30S60 numunesinin sıcaklığa bağlı DC aktivasyon enerjisi değerleri a) yüksek gerilim b) düşük gerilim altında

AC iletkenlik özelliklerinin incelenmesi kapsamında W10M30S60 numunesinin 150 °C ve 200 ^{0}C'deki frekansa bağlı AC iletkenlik sonuçları Şekil 4,57'de verilmiştir. Şekil 4.57'de görüldüğü 10^{3}-10^{4} Hz aralığında 150 °C'deki AC iletkenlik değerleri 200 °C'deki AC iletkenlik değerlerine oranla daha düşük iken 10^{4}-10^{5} aralığında ise bu durumun tam tersi geçerlidir.



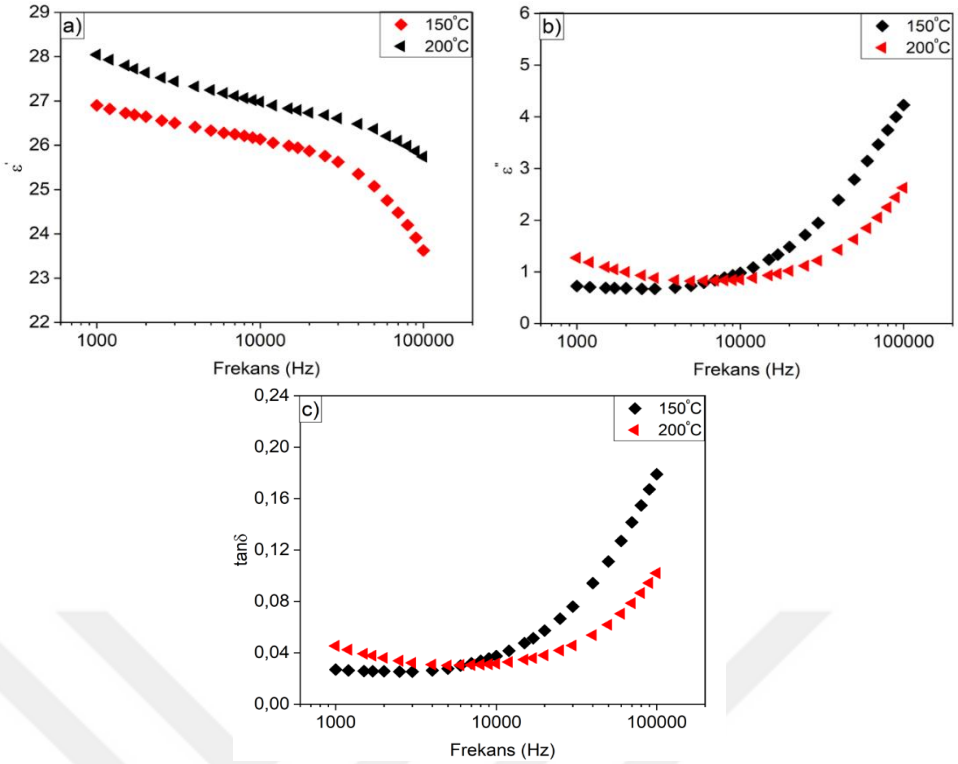
Şekil 4.57 W10M30S60 numunesinin farklı sıcaklıklardaki frekansa bağlı AC iletkenlik değişimleri

W10M30S60 numunesinin sıcaklığa bağlı 1 ve 100 kHz frekanslarında sıcaklığa bağlı AC iletkenlik değişimleri Şekil 4.58'de verilmiştir. Frekansın 100 kHz'ye artışı ile AC iletkenlik değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Bu durum artan frekansla birlikte AC iletkenliğe katkıda bulunan taşıyıcı sayısının arttığını göstermektedir [88].



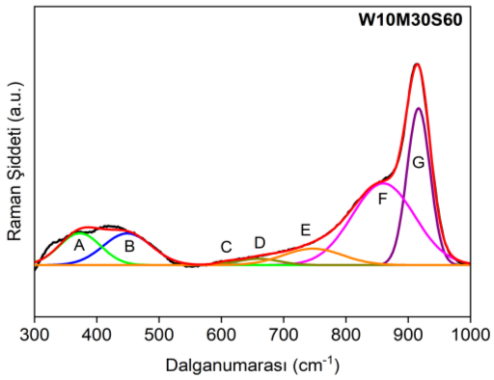
Şekil 4.58 W10M30S60 numunesinin farklı frekanslarda sıcaklığa bağlı AC iletkenlik değişimleri

W10M30S60 numunesinin numunesinin 150 °C ve 200 °C'deki frekansa bağlı έ (gerçek dielektrik geçirgenlik), έ́ (sanal dielektrik geçirgenlik) ve tanδ (kayıp faktörü) değerleri Şekil 4.59'da verilmiştir. έ ile artış göstermekte olup, her iki sıcaklıkta da έ değerleri frekans artışı ile bir miktar düşüş göstermiştir. έ́ değerleri 150 °C'de 10^3-10^4 Hz aralığında yaklaşık olarak 0,72 değerinden 0,98 değerine artış gösterirken, 10^4-10^5 Hz aralığında 4,22 değerine kadar artış göstermektedir. 200 °C'de ise 10^3-10^4 Hz aralığında yaklaşık olarak 1,27 değerinden 0,84 değerine düşüş gözlemlenirken, 10^4-10^5 Hz aralığında 2,62 değerine kadar artış göstermiştir. Buna göre, frekans artışı ile beraber έ́ değerleri artış göstermiştir. tanδ değerleri 150 °C'de 10^3-10^4 Hz aralığında yaklaşık olarak 0,027 değerinden 0,034 değerine doğru artış gösterirken, 10^4-10^5 Hz aralığında bu değerden 0,178 değerine kadar artış göstermektedir. 200 °C'de ise 10^3-10^4 Hz aralığında yaklaşık olarak 0,045 değerinden 0,031 değerine doğru düşüş gösterirken, 10^4-10^5 Hz aralığında bu değerden 0,102 değerine kadar artış göstermektedir. Genel olarak bakıldığında frekans artışı ile beraber tanδ değerleri artış göstermiştir.



Şekil 4.59 W10M30S60 numunesinin farklı sıcaklıklardaki frekansa bağlı a) ε̇, b) ε̈ ve c) tanδ değişimleri

W10M30S60 numunesinin yapısal özelliklerinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen Raman spektroskopisi analiz sonuçları Şekil 4.60'da verilmiştir.

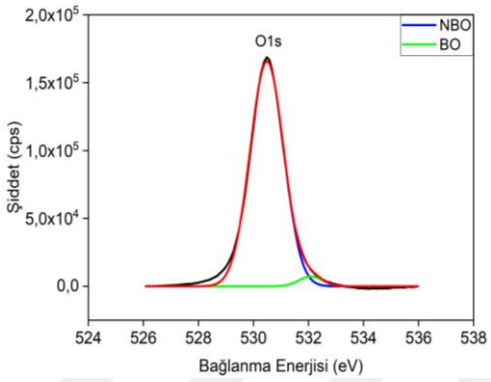


Şekil 4.60 W10M30S60 numunesinin çözümlenmiş Raman spektrumu

Elde edilen Raman spektrumunda 373, 449, 606, 660, 747, 860 ve 917 cm^{-1} dalga numaralarında 7 adet pik tespit edilmiştir. Buna göre, 373 cm^{-1}'deki pikin W–O–W bağının titreşiminden kaynaklandığı belirlenmiştir [89]. 449, 606, 660, 747 cm^{-1} dalga numaralarındaki piklerin Sb_2O_3 yapısındaki valentinit (SbO_3) fazına ait v_4, v_2, v_3, v_1 titreşim gruplarına ait olduğu tespit etmiştir [93], [94], [95]. 860 cm^{-1}'deki F

pikinin Mo–O–Mo ve/veya W–O–W, 917 cm^{-1}'deki G pikinin ise Mo–O^- veya Mo═O ile W–O^- veya W═O bağlarından kaynaklandığı tespit edilmiştir [56], [91], [92].

W10M30S60 numunesinin XPS analizi sonucu elde edilen O1s spektrumu Şekil 4.61'de verilmiştir. Şekil 4.61 incelendiğinde cam numunedeki bağlanma enerjisi değeri NBO'lar için 530,48 eV, BO'lar için ise 532,08 eV olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.61 W10M30S60 numunesinin çözümlenmiş O1s spektrumu

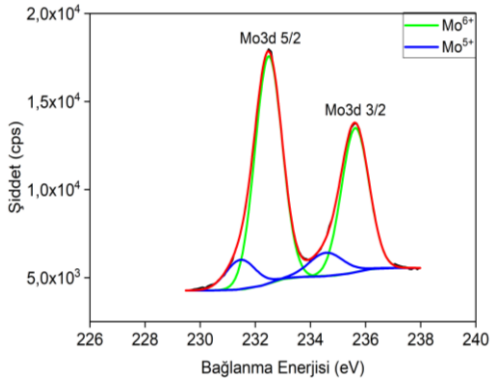
Şekil 4.61'de verilmiş olan O1s spektrumdan hareketle literatürdeki diğer cam sistemlerine ait O1s spektrumları ile karşılaştırılması sonucu elde edilen W10M30S60 numunesinin yeniden çözümlenmiş O1s spektrumunun toplu sonuçları Tablo 4.22'de verilmiştir [81], [82].

Tablo 4.22 W10M30S60 numunesinin O1s spektrumuna ait NBO ve BO piklerinin bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve yüzde alan değerleri

Numune	**NBO bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)**	**BO bağlanma enerjisi (eV) (MYTG)**	**NBO alanı (%)**	**BO alanı (%)**
W10M30S60	530,48 (1,44)	532,08 (0,99)	97,07	2,93

W10M30S60 numunesine ait Mo3d XPS spektrumu Şekil 4.62'de verilmiştir. Mo3d 3/2 pikindeki Mo^{6+} ile Mo^{5+} iyonlarının bağlanma enerjisi değerleri sırasıyla 235,62 ve 234,58 eV; Mo3d 5/2 pikindeki Mo^{6+} ile Mo^{5+} iyonlarının bağlanma enerjisi değerleri ise sırasıyla 232,48 ve 231,47 eV olarak tespit edilmiştir. Mo^{6+} ile Mo^{5+}

iyonlarına ait pik çiftlerinin bağlanma enerjilerinin farkı 3,14 ve 3,11 eV, pik şiddetleri oranları ise 1,57 ve 1,30 olarak tespit edilmiştir.



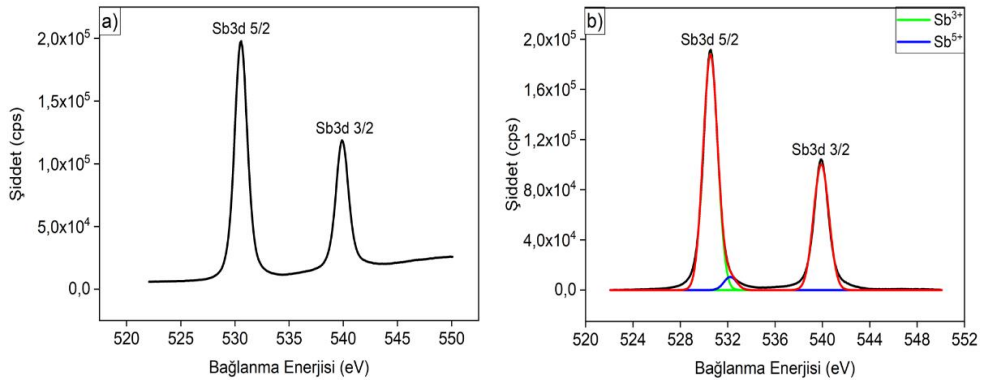
Şekil 4.62 W10M30S60 numunesinin çözümlenmiş Mo3d spektrumu

Şekil 4.62'de verilmiş olan spektrumdan hareketle literatürdeki MoO_3 esaslı filmler ile diğer cam sistemlerine ait Mo3d spektrumlarının karşılaştırılması sonucu elde edilen W10M30S60 numunesinin yeniden çözümlenmiş Mo3d spektrumunun toplu sonuçları Tablo 4.23'te verilmiştir [81], [83], [84], [85].

Tablo 4.23 W10M30S60 numunesinin Mo3d 5/2 ve 3/2 spektrumuna ait Mo^{6+} ve Mo^{5+} piklerinin bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlikleri (MYTG) ve Mo^{5+}/Mo^{6+} yüzde oranları

Numune	**Mo3d 5/2 Mo^{6+} Bağlanma Enerjisi (eV) ve MYTG (eV) Değerleri**	**Mo3d 5/2 Mo^{5+} Bağlanma Enerjisi (eV) ve MYTG (eV) Değerleri**	**Mo3d 3/2 Mo^{6+} Bağlanma Enerjisi (eV) ve MYTG (eV) Değerleri**	**Mo3d 3/2 Mo^{5+} Bağlanma Enerjisi (eV) ve MYTG (eV) Değerleri**	**Mo^{5+}/Mo^{6+} Yüzde Oranı (%)**
W10M30S60	232,48 (1,16)	231,47 (1,26)	235,62 (1,17)	234,58 (1,44)	0,12

W10M30S60 numunesine ait Sb3d ve çözümlenmiş Sb3d XPS spektrumu Şekil 4.63'te verilmiştir. Sb3d 5/2 pikinin bağlanma enerjisi değeri 530,54 eV, Sb3d 3/2 pikinin bağlanma enerjisi değeri 539,90 eV olarak tespit edilmiştir. Sb3d piklerinin bağlanma enerjisi farkından yararlanılarak Sb3d 5/2 ile Sb3d 3/2 pikleri arasındaki bağlanma enerjisi farkının 9,36 eV olduğu tespit edilmiştir.



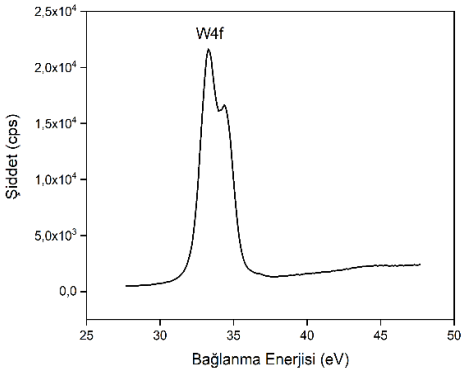
Şekil 4.63 W10M30S60 numunesinin a) Sb3d b) çözümlenmiş Sb3d spektrumu

Şekil 4.63'te verilmiş olan Sb3d spektrumunun literatürdeki WMS sistemiyle benzerlik gösteren cam sistemlerine ait Sb3d spektrumları ile karşılaştırılması sonucu belirlenen Sb^{3+} ve Sb^{5+} piklerinin bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlik (MYTG) ve Sb^{5+} pikinin yüzde alan değerleri Tablo 4.24'te toplu olarak verilmiştir [33], [87].

Tablo 4.24 W10M30S60 numunesinin Sb3d spektrumuna ait Sb^{3+} ve Sb^{5+} piklerinin bağlanma enerjileri, maksimum yarısı tam genişlik (MYTG) ve Sb^{5+} pikinin yüzde alan değerleri

Numune	**Sb3d 5/2 Piklerinin Bağlanma Enerjileri (eV) ve MYTG (eV) Değerleri**		**Sb3d 3/2 Bağlanma Enerjisi ve MYTG (eV) Değerleri**	**Sb^{5+} Yüzde Alanı (%) Değeri**
W10M30S60	530,54 (Sb^{3+}) (1,44)	532,22 (Sb^{5+}) (1,26)	539,90 (Sb^{3+}) (1,52)	3,02

Şekil 4.64'te W10M30S60 numunesine ait W4f XPS spektrumu verilmiştir. W4f spektrumunda elde edilen pikler ölçüm kaynaklı olarak XPS çözümleme kuralları gereğince ayrıştırılamamıştır [83].



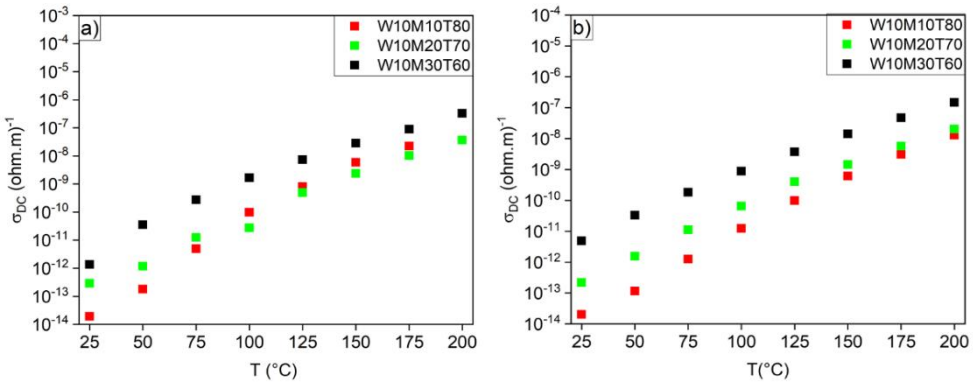
Şekil 4.64 W10M30S60 numunesinin W4f Spektrumu

5
Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi

Bu bölümde, WMT ve WMS sistemleri elektriksel ve yapısal özellikler açısından toplu olarak incelenmiş ve bileşime bağlı olarak elektriksel özelliklerde meydana gelen değişimler ile yapısal dönüşümler arasındaki ilişkiler değerlendirilmiştir.

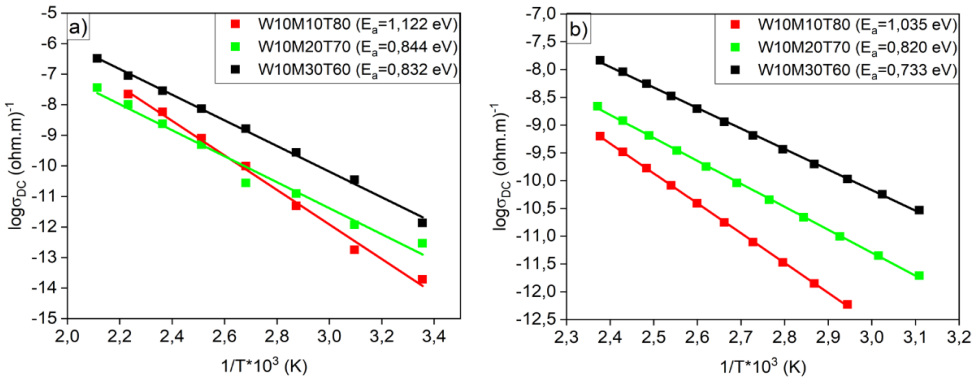
5.1 WMT Sisteminin Elektriksel ve Yapısal Özelliklerinin Yorumlanması

WMT sistemine ait cam numunelerin yüksek ve düşük gerilim altındaki sıcaklığa bağlı DC iletkenlik değişimleri Şekil 5.1'de toplu olarak verilmiştir. Bu sonuçlara göre, yüksek ve düşük gerilim altında elde edilen sonuçların birbirlerine çok yakın seviyelerde olduğu ve yarı iletkenler ile benzer bir şekilde yükselen sıcaklık ile DC iletkenlik değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. WMT sisteminde, cam bileşiminde artan MoO_3 oranına bağlı olarak iletkenlik değerlerinde meydana gelen değişim incelendiğinde, DC iletkenliğin oda sıcaklığında 10^{-14} $(ohm.m)^{-1}$ mertebelerinden cam yapıdaki geçiş metal oksit oranının artışıyla birlikte 10^{-11} $(ohm.m)^{-1}$ seviyelerine yükseldiği gözlemlenmiştir. 200 °C'de ise iletkenlik değerleri cam bileşiminde artan MoO_3 oranı ile 10^{-9} $(ohm.m)^{-1}$ mertebelerinden 10^{-7} $(ohm.m)^{-1}$ değerlerine artış göstermiştir. Buna göre, WMT sisteminde cam yapıda artan geçiş metal oksit (MoO_3) bileşiminin DC iletkenliği arttırdığı tespit edilmiştir.



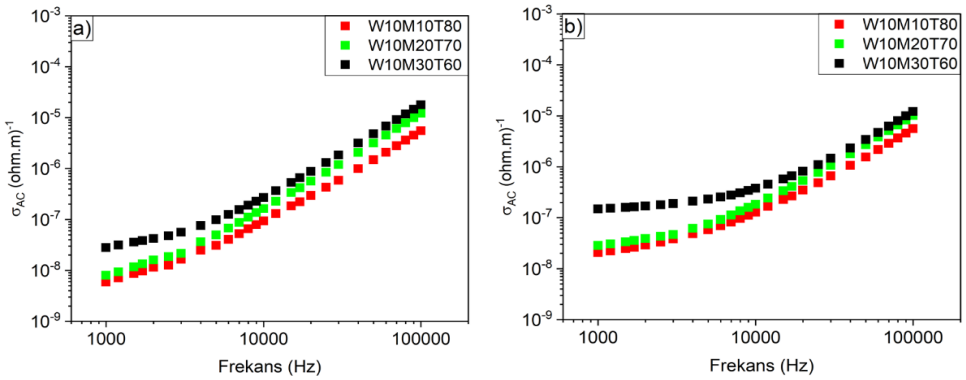
Şekil 5.1 WMT sistemine ait numunelerin a) yüksek b) düşük gerilim altındaki sıcaklığa bağlı DC iletkenlik değişimleri

WMT sistemine ait numunelerin hesaplanan DC aktivasyon enerjisi değerleri Şekil 5.2'de verilmiştir. Şekil 5.2'den hem yüksek hem de düşük gerilim altında cam yapıda artan MoO_3 oranı ile birlikte DC aktivasyon enerjisi değerlerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Yüksek ve düşük gerilim altındaki ölçüm sonuçları W10M20T70 numunesi için oldukça yakın değerlerde belirlenirken, W10M10T80 ve W10M30T60 numunelerinin DC aktivasyon enerjileri arasında yaklaşık olarak 0,1 eV değerinde fark tespit edilmiştir. Ortaya çıkan bu farkın ölçüm koşullarından kaynaklandığı düşünülmektedir. WMT sistemlerine ait numunelerin DC aktivasyon enerjisi değerlerinin Kupracz ve diğ. (2015) çalışmasında polaron atlaması için belirtilen DC aktivasyon enerjisi aralığı olan 0,3-0,8 eV aralığının üzerinde olduğu tespit edilmiştir [45]. Bu nedenle, WMT sistemine ait numunelerin iletkenlik mekanizmasının ısı ile aktifleşen atlama mekanizması olduğu düşünülmektedir [43], [96]. Ancak, W10M30T60 numunesinin düşük gerilim altındaki DC aktivasyon enerjisi değeri 0,736 eV olarak tespit edildiğinden W10M30T60 numunesinin iletim mekanizmasının küçük polaron atlaması esasına dayanma ihtimali de mevcuttur.



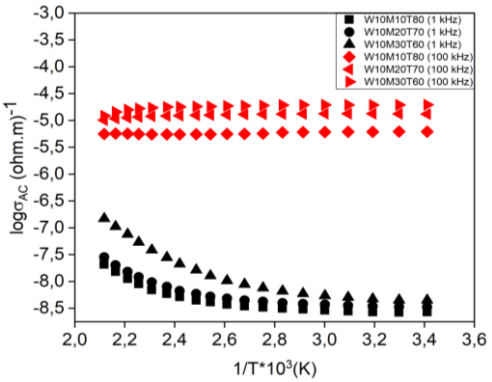
Şekil 5.2 WMT sistemine ait numunelerin a) yüksek b) düşük gerilimdeki DC aktivasyon enerjisi değişimleri

WMT sistemine ait numunelerin AC iletkenliklerinin toplu olarak değerlendirilmesi amacıyla 150 °C ve 200 °C'deki frekansa bağlı AC iletkenlik değişimleri Şekil 5.3'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlar neticesinde, cam yapıda artan MoO_3 oranı ve artan sıcaklıkla birlikte AC iletkenlik değerlerinin arttığı belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, WMT sistemindeki numunelerin AC iletkenliklerinin Şekil 2.10'daki AC iletkenliğin frekansa bağlı değişiminin temsili grafiğinde belirtilmiş olan değişim ile benzerlik gösterdiği belirlenmiştir. Buna bağlı olarak WMT sisteminin AC iletkenliklerinin frekanstan bağımsız DC iletkenlik bölgesi incelendiğinde artan MoO_3 ve sıcaklık ile AC iletkenlik değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Bu durum artan MoO_3 oranı ve sıcaklık ile birlikte AC iletkenliğin frekansa bağlılığının azaldığını göstermektedir. WMT sisteminin AC iletkenliklerinin AC iletkenlik bölgesi incelendiğinde ise bu bölgedeki doğruların eğimleri neticesinde toplam AC iletkenliğin korelasyonlu bariyer atlama mekanizmasına uyduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.3 WMT sistemine ait numunelerin a) 150 °C b) 200 °C sıcaklıklarındaki frekansa bağlı AC iletkenlik değişimleri

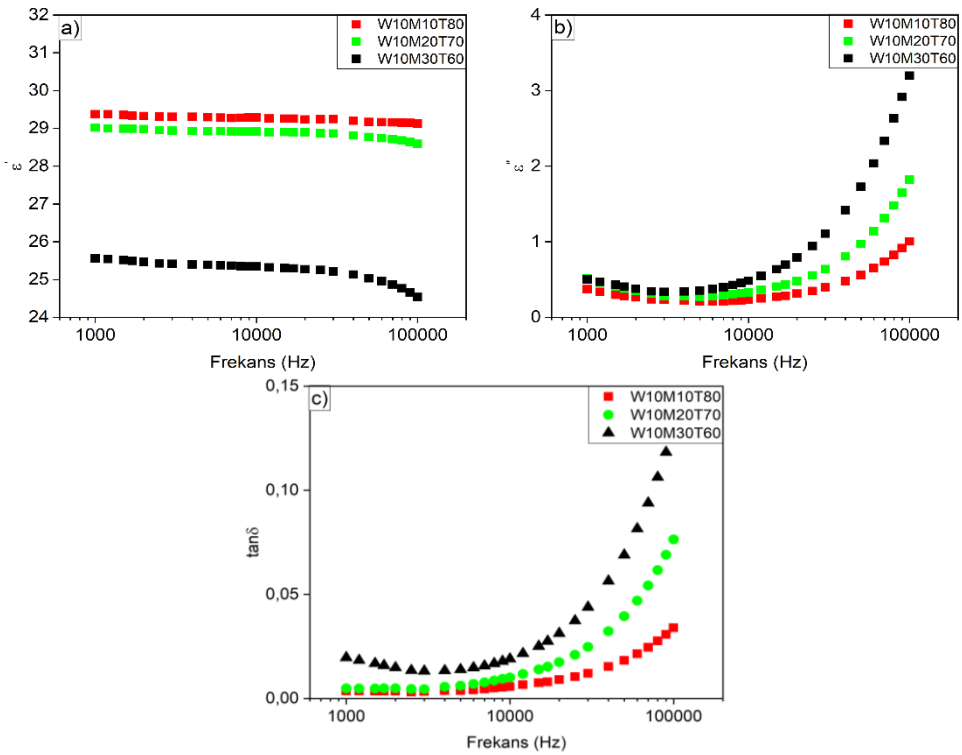
Farklı frekanslarda sıcaklığa bağlı olarak AC iletkenlikte meydana gelen değişimin irdelenmesi amacıyla, Şekil 5.4'te 1 ve 100 kHz'de AC iletkenlik değerlerinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. 1 kHz frekansında artan sıcaklıkla AC iletkenlik değerleri artış gösterirken, 100 kHz değerinde ise AC iletkenliğin sıcaklıkla belirgin bir değişim göstermediği gözlemlenmiştir. WMT sistemine ait numunelerde frekans artışıyla AC iletkenlik değerlerinde artış tespit edilmiştir. Şağban ve diğ. (2016) çalışmasında belirtildiği gibi bu durum frekans artışıyla azalan polarizasyon miktarının AC iletkenliğe katkıda bulunan taşıyıcı sayısının arttırmasıyla açıklanmaktadır [88].



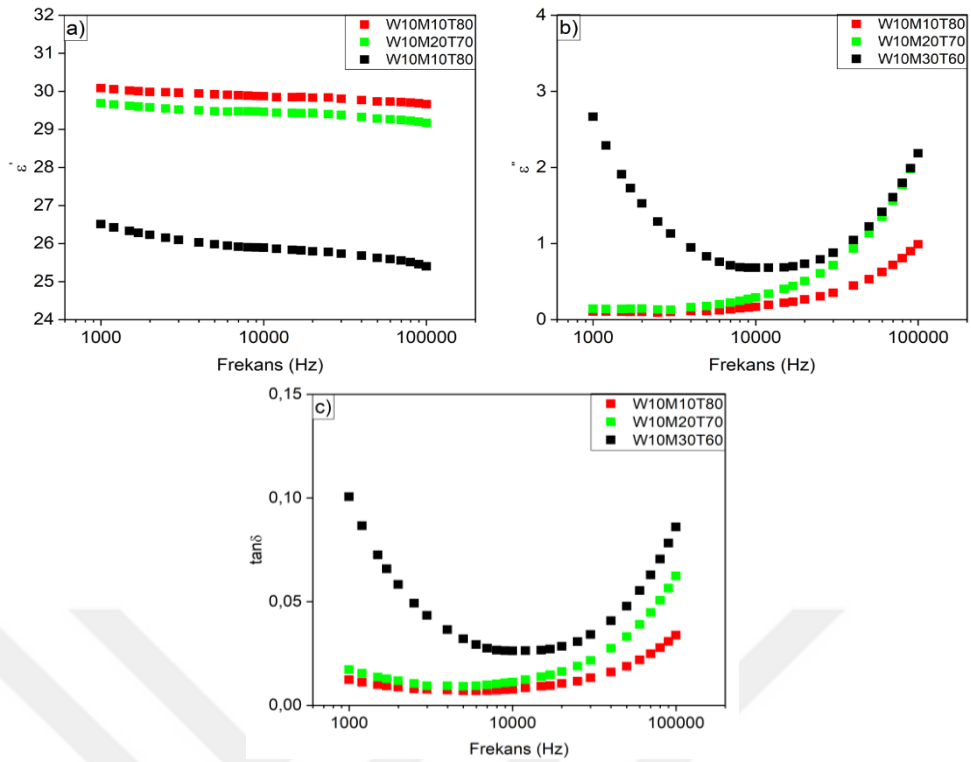
Şekil 5.4 WMT sistemine ait numunelerin 1 ve 100 kHz frekans altında AC iletkenlik değerlerinin sıcaklıkla değişimi

Şekil 5.5'te 150 °C 'deki ve Şekil 5.6'da ise 200 °C'deki gerçek (ε̇), sanal (ε̈) dielektrik geçirgenlik ve kayıp faktörü (tanδ) değerleri verilmiştir. Şekil 5.5a ve 5.6a'da görüldüğü üzere, artan sıcaklık ve cam yapıda azalan MoO_3 oranı ile birlikte ε̇ değerleri artış göstermiştir. WMT sisteminde gözlemlenen bu değişim El-Mallawany

ve diğ. (1996) tarafından TeO_2-MoO_3 sisteminde yapılan çalışma ile benzerlik göstermektedir [76]. Bu çalışmada MoO_3 bileşeninin TeO_2-MoO_3 sistemindeki polarizasyon miktarında pek bir etkisi olmadığı ve bu değişim neticesinde TeO_2-MoO_3 sisteminde polarizasyondan daha çok atlama mekanizmasının olduğu tespit edilmiştir [77]. W10M30T60 numunesinde artan frekans ile έ değerleri düşüş göstermiştir. Bu durum Bahgat ve diğ. (2001) çalışmasında belirtildiği üzere uzay yük polarizasyon miktarının artmasına sebep olmaktadır [75]. WMT sistemine ait tüm numunelerde artan sıcaklık ve frekans ile ε̋ ve tanδ değerleri düşüş göstermiştir. Bu sonuçlar da έ değerleri ile ilgili yapılan yorumları desteklemektedir. Ek olarak W10M30T60 numunesinin 200 °C'deki 10^3-10^4 Hz aralığındaki ε̋ değişimleri bu aralıkta iyonik iletkenliğin belirgin bir biçimde arttığını göstermektedir. Bu değişim aynı zamanda WMT sistemine ait numunelerin frekanstan bağımsız DC iletkenlik bölgeleri arasında W10M30T60 numunesinin en yüksek AC iletkenlik değerlerine sahip olmasını da açıklamaktadır.



Şekil 5.5 WMT sistemine ait numunelerin 150 °C'deki a) έ b) ε̋ c) tanδ değişimleri

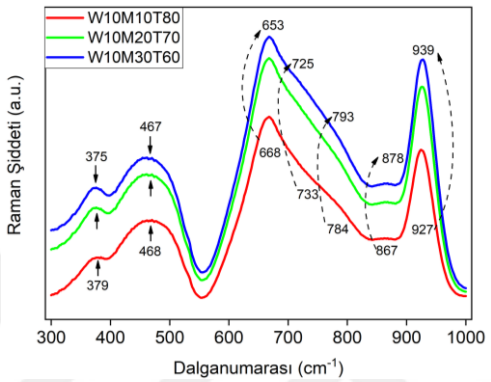


Şekil 5.6 WMT sistemine ait numunelerin 200 °C'deki a) έ b) ε̋ c) tanδ değişimleri

Şekil 5.7'de WMT sisteminde incelenen numunelere ait Raman spektrumları, Tablo 5.1'de ise Raman analizleri sonucu tespit edilen titreşim modları verilmiştir. Raman incelemeleri sonucu WMT sistemine ait numunelerde 7 adet pik tespit edilmiştir. Cam yapıda artan MoO_3 oranı ile birlikte W–O–W bağ titreşimlerine ait piklerin 379 cm^{-1}'den 375 cm^{-1}'ye, Te–O–Te ve Te–O–W bağlarının titreşimlerini ifade eden piklerin 468 cm^{-1}'den 462 cm^{-1}'ye, TeO_4 (tbp) birimlerine ait piklerin 668 cm^{-1}'den 646 cm^{-1}'ye, TeO_3/TeO_{3+1} (tp) birimlerinin titreşimlerini gösteren piklerin 733 cm^{-1}'den 720 cm^{-1}'ye, TeO_4 (tbp) veya TeO_3/TeO_{3+1} (tp) birimlerine veya Te–O–Mo bağının titreşimlerine ait piklerin 784 cm^{-1}'den 797 cm^{-1}'e, Mo–O–Mo, W–O–W bağlarının titreşimlerine ait olan piklerin 867 cm^{-1}'den 881 cm^{-1}'e ve son olarak Mo–O^- veya Mo═O, W–O^- veya W═O bağlarının titreşimlerine ait olan piklerin 927 cm^{-1}'den 943 cm^{-1}'ye ötelendiği tespit edilmiştir. 867 cm^{-1}'den 881 cm^{-1}'ye ve 927 cm^{-1}'den 943 cm^{-1}'ye ötelenen piklerde görülen titreşimlerin MoO_4/MoO_6 ve WO_4/WO_6 yapılarına ait olduğu tespit edilmiştir. WMT sistemine ait numunelerde, bileşimde artan MoO_3 oranı ile TeO_4 (tbp) birimlerine ait piklerin ötelenmesi ve şiddetinin azalmasıyla TeO_3/TeO_{3+1} (tp), TeO_4 (tbp) veya TeO_3/TeO_{3+1} (tp) birimleri ile Te–O–

Mo , Mo–O–Mo, W–O–W, Mo–O$^-$ veya Mo═O, W–O$^-$ veya W═O bağlarına ait piklerde ötelenme ve pik şiddetlerinde artış gözlemlenmiştir. Piklerde gözlemlenen ötelenmeler ve şiddetlerinde görülen değişimler neticesinde TeO_4 (tbp) yapısının TeO_3 (tp) ve TeO_{3+1} (tp) yapılarına dönüşümü tespit edilmiştir. Bu yapısal dönüşüm sonucu cam yapıdaki NBO sayısı artmaktadır.

927 cm^{-1}'den 943 cm^{-1}'ye ötelenen ve şiddeti artan piklerin WO_3 bileşiminde görülen yapısal değişimler olduğu varsayılırsa piklerde görülen bu değişimler neticesinde WO_4 yapısının WO_6 yapısına dönüştüğü söylenebilir [56].

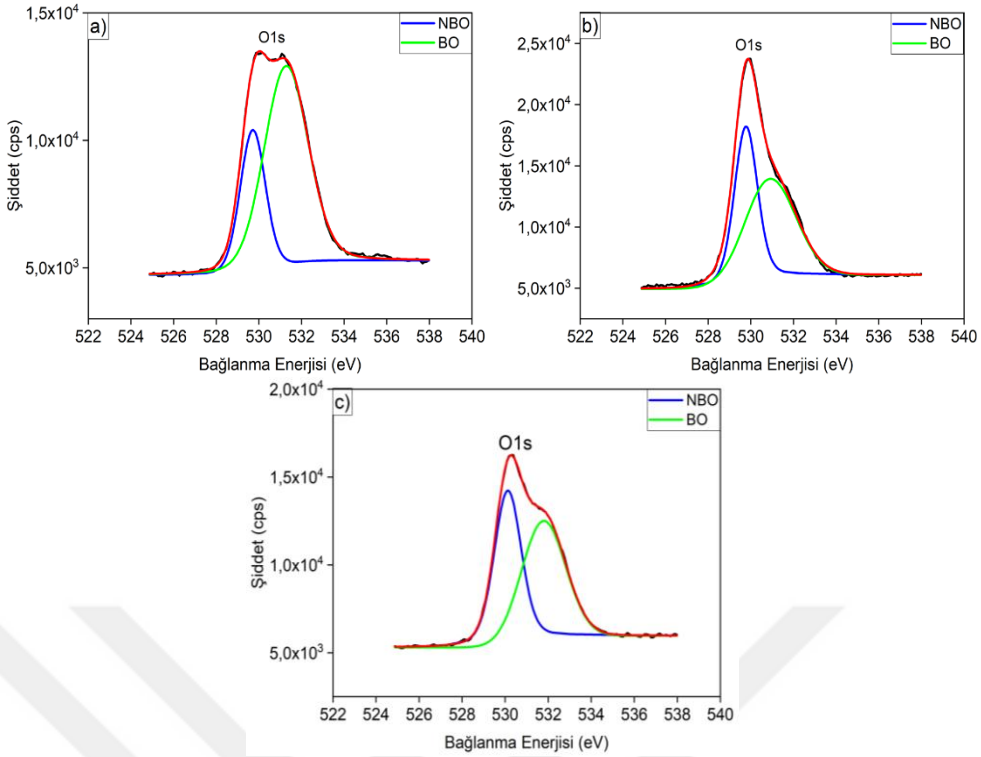


Şekil 5.7 WMT sistemine ait numunelerin Raman spektrumları

Tablo 5.1 WMT sistemine ait numunelerin Raman spektrumları sonuçlarından elde edilen titreşim modları

Dalganumarası (cm^{-1})	**Açıklama**
379-375	W–O–W
468-462	Te–O–Te ve Te–O–W
668-646	TeO_4 (tbp)
733-720	TeO_3/TeO_{3+1} (tp)
784-797	TeO_4 (tbp) veya TeO_3/TeO_{3+1} (tp) veya Te–O–Mo
867-881	Mo–O–Mo (MoO_4 veya MoO_6) W–O–W (WO_4 veya WO_6)
927-943	$Mo–O^-$ veya Mo═O(MoO_4 veya MoO_6) $W–O^-$ veya W═O (WO_4 veya WO_6)

WMT sistemine ait numunelerin XPS analizleri kapsamında elde edilen O1s spektrumları Şekil 5.8'de, spektrumlardan elde edilen sonuçlar ise Tablo 5.2'de verilmiştir. Tablo 5.2'den artan MoO_3 oranı ile cam yapıda NBO oranının arttığı ve BO oranının azaldığı görülmektedir. Elde edilen bu sonuç, WMT sistemine ait Raman spektrumlarında gözlemlenen TeO_4 (tbp) yapısının TeO_3 (tp) ve TeO_{3+1} (tp) yapılarına dönüşümünü neticesinde beklenen NBO oranı artışıyla paralellik göstermektedir.



Şekil 5.8 WMT sistemine ait numunelerin O1s spektrumları a) W10M10T80 b) W10M20T70 c) W10M30T60

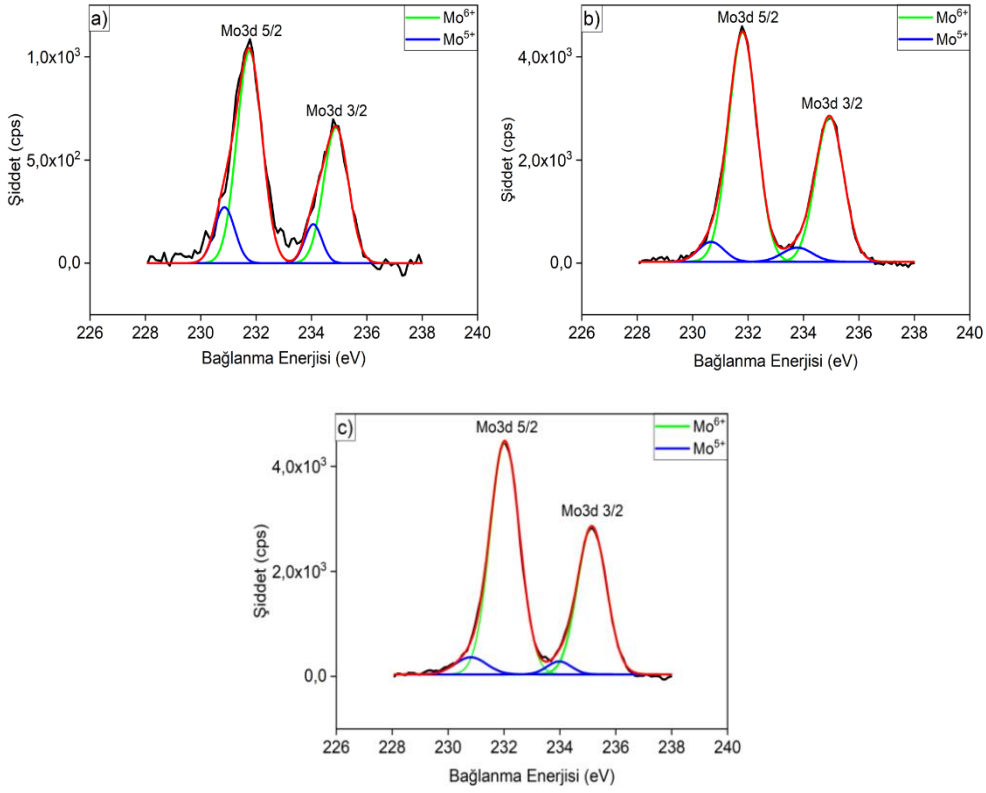
Tablo 5.2 WMT sistemine ait numunelerin yeniden çözümlenmiş O1s spektrumlarının toplu sonuçları

Numune	NBO Bağlanma Enerjisi (eV) (MYTG)	BO Bağlanma Enerjisi (eV) (MYTG)	NBO Alanı (%)	BO Alanı (%)
W10M10T80	529,71(1,39)	531,27(2,43)	28,99	71,01
W10M20T70	529,70(1,29)	530,89(2,82)	44,09	55,91
W10M30T60	530,11(1,49)	531,78(2,39)	47,11	52,89

WMT sisteminde cam bileşiminde artan MoO_3 oranı ile beraber numunelerin renginin koyu sarıdan koyu kahverengiye doğru değiştiği gözlemlenmektedir. Gözlemlenen bu değişim Padmanabham ve diğ. (2009) ile Vijay ve diğ. (2014) çalışmalarında artan MoO_3 oranı ile numune renklerinde gözlemlenen koyulaşma ile benzerlik göstermektedir [72], [97]. Bu çalışmalarda numunelerin renklerinde gözlemlenen koyulaşma Mo^{5+} iyonlarının varlığı ile açıklanmaktadır. Ayrıca MoO_3

bileşimi içeren camlarda elektriksel iletkenlik Mo^{5+} iyonlarından Mo^{6+} iyonlarına elektronların geçişine dayanmaktadır [59], [98]. Bütün bu veriler göz önüne alınarak WMT sistemine ait numunelerin Mo3d spektrumları Şekil 5.9'da, spektrumlardan elde edilen sonuçlar ise Tablo 5.3'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlardan MoO_3 içeren camlardaki molibden iyonlarının olası değerlikleri olan kararsız 3+, 4+ değerlikleriyle, kararlı 5+ ve 6+ değerliklerinden [99] sadece 5+ ve 6+ değerlikli molibden iyonlarının cam yapıdaki varlığı tespit edilmiştir [38], [80]. Camlarda, Mo^{6+} iyonlarının camlarda ağ yapıcı olarak $[MoO_4]^{2-}$ yapı biriminde bulunduğu belirtilmektedir [58]. Mo^{5+} iyonlarının ise $[Mo^{5+}O_3]^-$ yapı birimini oluşturarak cam ağ modifiye edici olarak davrandığı bilinmektedir [71].

WMT sisteminde artan MoO_3 oranı ile Mo^{5+}/Mo^{6+} oranında (%) gözlemlenen düşüş Gedikoğlu ve diğ. (2018) çalışmasında belirtildiği üzere cam ağ yapının daha sıkı hale gelmesiyle açıklanmaktadır [100].

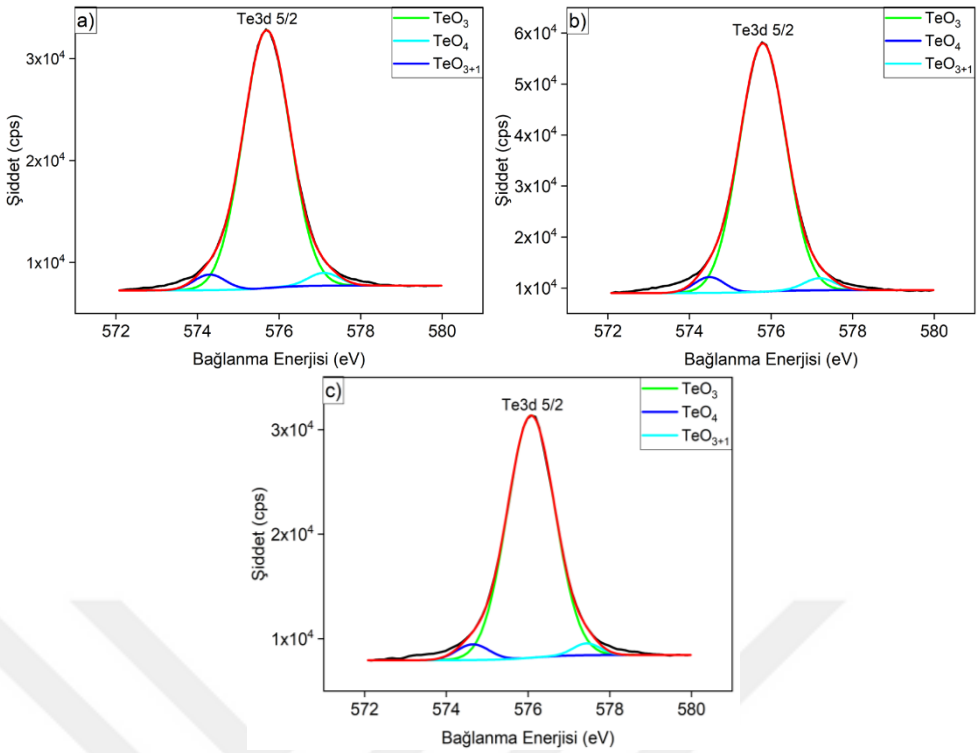


Şekil 5.9 WMT sistemine ait numunelerin Mo3d spektrumları a) W10M10T80 b) W10M20T70 c) W10M30T60

Tablo 5.3 WMT sistemine ait numunelerin yeniden çözümlenmiş Mo3d spektrumlarının toplu sonuçları

Numune	Mo3d 5/2 Mo^{6+} Bağlanma Enerjisi (eV) (MYTG)	Mo3d 5/2 Mo^{5+} Bağlanma Enerjisi (eV) (MYTG)	Mo3d 3/2 Mo^{6+} Bağlanma Enerjisi (eV) (MYTG)	Mo3d 3/2 Mo^{5+} Bağlanma Enerjisi (eV) (MYTG)	Mo^{5+}/Mo^{6+} Oranı (%)
W10M10T80	231,76 (1,07)	230,85 (0,87)	234,88 (1,04)	234,07 (0,73)	0,18
W10M20T70	231,80 (1,19)	230,66 (1,08)	234,94 (1,19)	233,78 (1,27)	0,07
W10M30T60	232,03 (1,24)	230,81 (1,31)	235,14 (1,22)	233,97 (1,01)	0,07

WMT sistemine ait numunelerin Te3d 5/2 spektrumları Şekil 5.10'da, spektrumlardan elde edilen sonuçlar ise Tablo 5.4'te verilmiştir. Tablo 5.4'teki sonuçlar Raman spektrumlarının yeniden çözümlenmesiyle gözlemlenen TeO_4 (tbp) yapısına ait pik şiddetinin düşmesi ve TeO_3 (tp) ile TeO_{3+1} (tp) yapılarına ait piklerin şiddetinin artışıyla paralel bir şekilde TeO_4 (tbp) yapısına ait piklerin alanlarının azaldığı, TeO_{3+1}(tp) veya TeO_3 (tp) yapılarına ait piklerin alanının arttığı görülmektedir. Böylelikle WMT sistemindeki numunelerin artan MoO_3 oranı ile, TeO_2 bileşiminde meydana gelen yapısal dönüşümler hem Raman hem de XPS yöntemiyle ispatlanmıştır.



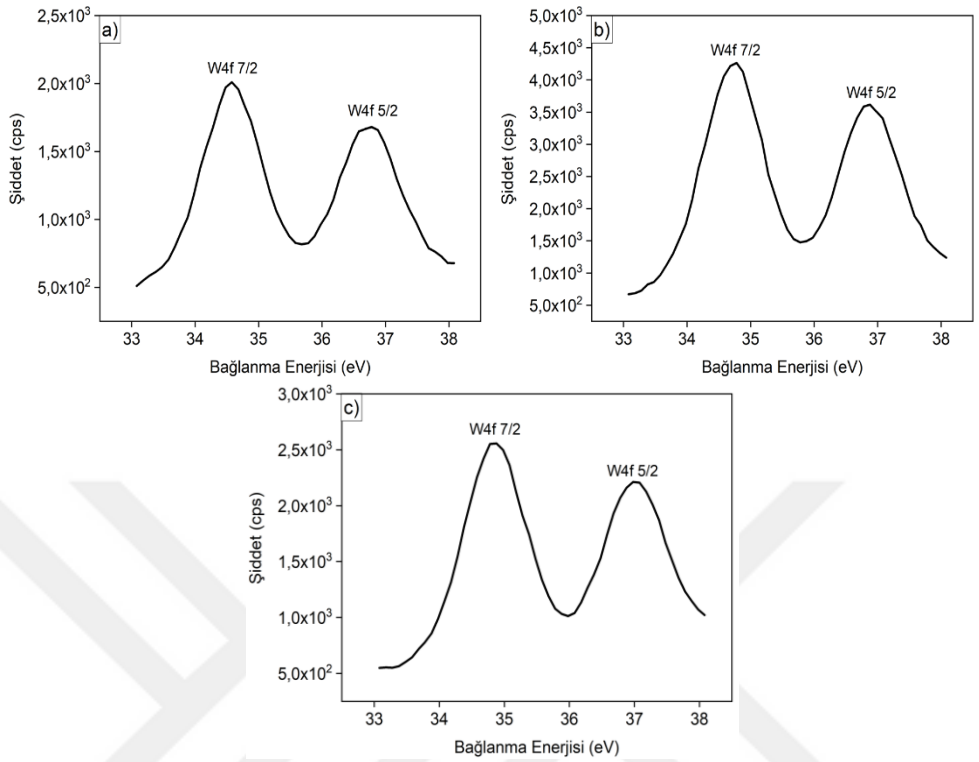
Şekil 5.10 WMT sistemine ait numunelerin Te3d 5/2 spektrumları a) W10M10T80 b) W10M20T70 c) W10M30T60

Tablo 5.4 WMT sistemine ait numunelerin yeniden çözümlenmiş Te3d 5/2 piklerinin toplu sonuçları

Numune	**TeO_3 Bağlanma Enerjisi (eV) (MYTG)**	**TeO_3 Alanı (%)**	**TeO_4 Bağlanma Enerjisi (eV) (MYTG)**	**TeO_4 Alanı (%)**	**TeO_{3+1} Bağlanma Enerjisi (eV) (MYTG)**	**TeO_{3+1} Alanı (%)**
W10M10T80	575,69 (1,37)	93,19	577,02 (0,90)	3,73	574,30 (0,90)	3,07
W10M20T70	575,80 (1,35)	93,21	577,19 (0,90)	3	574,50 (0,85)	3,79
W10M30T60	576,07 (1,38)	93,35	577,43 (0,77)	2,57	574,65 (0,93)	4,08

WMT sistemine ait numunelerin W4f spektrumları Şekil 5.11'de, spektrumlardan elde edilen sonuçlar ise Tablo 5.5'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında, cam yapıda değişen bileşim oranından bağımsız olarak tüm numuneler için yapıda

sadece W^{6+} iyonlarının varlığı tespit edilmiş, W^{5+} iyonlarının varlığı ise kanıtlanamamıştır.



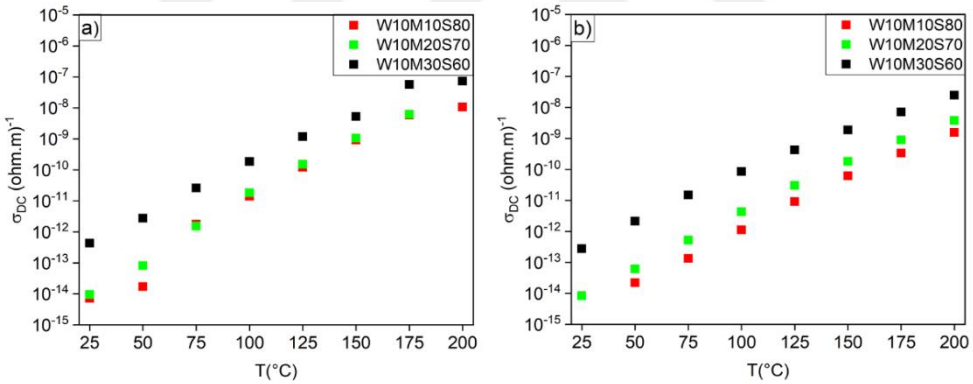
Şekil 5.11 WMT sistemine ait numunelerin W4f spektrumları a) W10M10T80 b) W10M20T70 c) W10M30T60

Tablo 5.5 WMT sistemine ait numunelerin W4f spektrumlarının toplu sonuçları

Numune	**W4f 7/2 Bağlanma Enerjisi (eV)**	**W4f 5/2 Bağlanma Enerjisi (eV)**	**ΔE (W4f 5/2 – W4f 7/2) (eV)**
W10M10T80	34,58	36,77	2,19
W10M20T70	34,78	36,88	2,1
W10M30T60	34,88	36,98	2,1

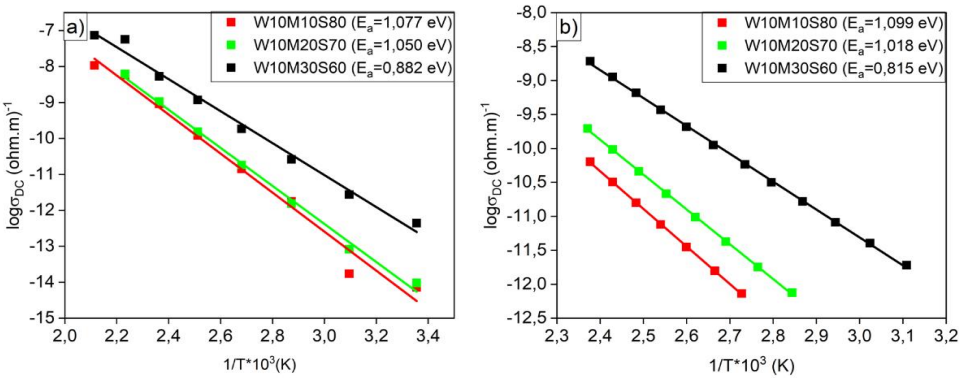
5.2 WMS Sisteminin Elektriksel ve Yapısal Özelliklerinin Yorumlanması

WMS sistemine ait cam numunelerin yüksek ve düşük gerilim altındaki sıcaklığa bağlı DC iletkenlik değişimleri Şekil 5.12'de toplu olarak verilmiştir. Bu sonuçlara göre, yüksek ve düşük gerilim altında elde edilen sonuçların birbirlerine çok yakın seviyelerde olduğu ve yarı iletkenler ile benzer bir şekilde yükselen sıcaklık ile DC iletkenlik değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. WMS sisteminde, cam bileşiminde artan MoO_3 oranına bağlı olarak iletkenlik değerlerinde meydana gelen değişim incelendiğinde, DC iletkenliğin oda sıcaklığında 10^{-14} $(ohm.m)^{-1}$ mertebelerinden cam yapıdaki geçiş metal oksit oranının artışıyla birlikte 10^{-12} $(ohm.m)^{-1}$ seviyelerine yükseldiği gözlemlenmiştir. 200 °C'de ise iletkenlik değerleri 10^{-10} $(ohm.m)^{-1}$ mertebelerinden 10^{-8} $(ohm.m)^{-1}$ değerlerine yükselmiştir. Buna göre, WMT sisteminde cam yapıda artan geçiş metal oksit (MoO_3) bileşiminin DC iletkenlik değerlerini arttırdığı tespit edilmiştir.



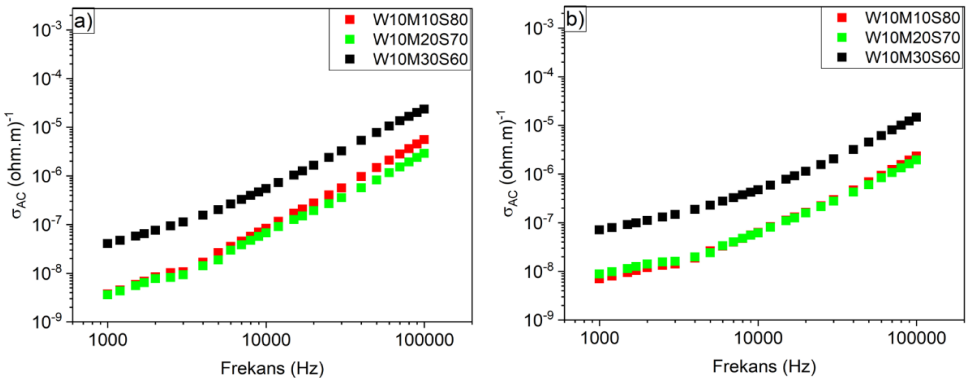
Şekil 5.12 WMS sistemine ait numunelerin a) yüksek b) düşük gerilim altındaki sıcaklığa bağlı DC iletkenlik değişimleri

WMS sistemine ait numunelerin hesaplanan DC aktivasyon enerjisi değerleri Şekil 5.13'te verilmiştir. Şekil 5.13'ten, cam yapıda artan MoO_3 oranı ile birlikte DC aktivasyon enerjisi değerlerinin azaldığı gözlemlenmiştir. WMS sistemlerine ait numunelerin DC aktivasyon enerjisi değerlerinin Kupracz ve diğ. (2015) çalışmasında polaron atlaması için belirtilen DC aktivasyon enerjisi aralığı olan 0,3-0,8 eV aralığının üzerinde olduğu tespit edilmiştir [45]. Böylelikle WMS sistemine ait numunelerin iletkenlik mekanizmasının ısı ile aktifleşen atlama mekanizması olduğu düşünülmektedir [43], [96]



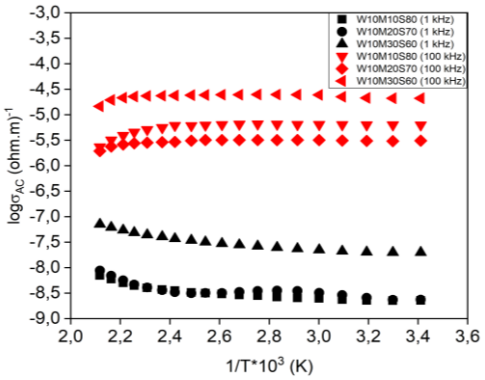
Şekil 5.13 WMS sistemine ait numunelerin a) yüksek b) düşük gerilimdeki DC aktivasyon enerjisi değişimleri

WMS sistemine ait numunelerin AC iletkenliklerinin toplu olarak değerlendirilmesi amacıyla 150 °C ve 200 °C'deki frekansa bağlı AC iletkenlik değişimleri Şekil 5.14'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlar neticesinde cam yapıda artan MoO_3 oranı ve artan sıcaklıkla birlikte AC iletkenlik değerlerinin arttığı belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, WMS sistemindeki numunelerin AC iletkenliklerinin Şekil 2.10'daki AC iletkenliğin frekansa bağlı değişiminin temsili grafiğinde belirtilmiş olan değişim ile benzerlik gösterdiği belirlenmiştir. Buna bağlı olarak WMS sisteminin AC iletkenliklerinin frekanstan bağımsız DC iletkenlik bölgesi incelendiğinde artan MoO_3 ve sıcaklık ile AC iletkenlik değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Bu durum artan MoO_3 oranı ve sıcaklık ile birlikte AC iletkenliğin frekansa bağlılığının azaldığını göstermektedir. Ancak WMT sistemine ait numunelerde bu değişimin daha belirgin olmasıyla WMS sistemindeki numunelerin AC iletkenliğin frekansa bağlığının WMT sistemindeki numunelere oranla daha fazla olduğu tespit edilmiştir. WMS sistemine ait numunelerin AC iletkenlik bölgesi incelendiğinde ise bu bölgedeki doğruların eğimleri neticesinde toplam AC iletkenliğin korelasyonlu bariyer atlama mekanizmasına uyduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.14 WMS sistemine ait numunelerin a) 150 °C b) 200 °C sıcaklıklarındaki frekansa bağlı AC iletkenlik değişimleri

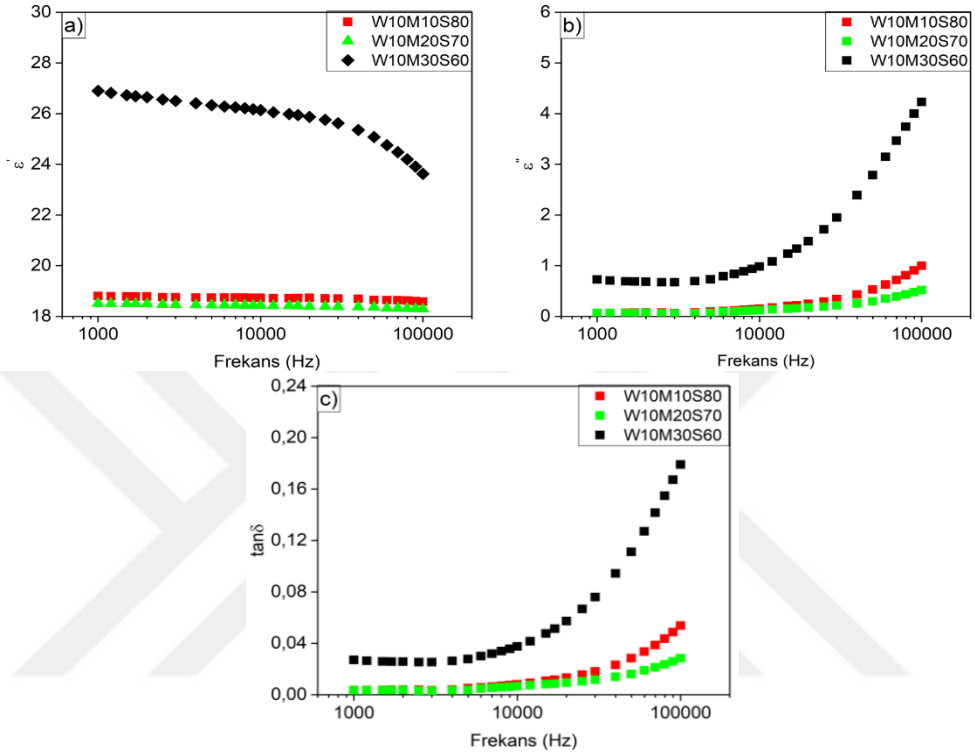
Farklı frekanslarda sıcaklığa bağlı olarak AC iletkenlikte meydana gelen değişimin irdelenmesi amacıyla, Şekil 5.15'te 1 ve 100 kHz'de AC iletkenlik değerlerinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. 1 kHz frekansında artan sıcaklıkla AC iletkenlik değerleri artış gösterirken, 100 kHz değerinde ise AC iletkenliğin sıcaklıkla belirgin bir değişim göstermediği gözlemlenmiştir. WMS sistemine ait numunelerde frekans artışıyla AC iletkenlik değerlerinde artış tespit edilmiştir. Şağban ve diğ. (2016) çalışmasında belirtildiği gibi bu durum frekans artışıyla azalan polarizasyon miktarının AC iletkenliğe katkıda bulunan taşıyıcı sayısının arttırmasıyla açıklanmaktadır [88].



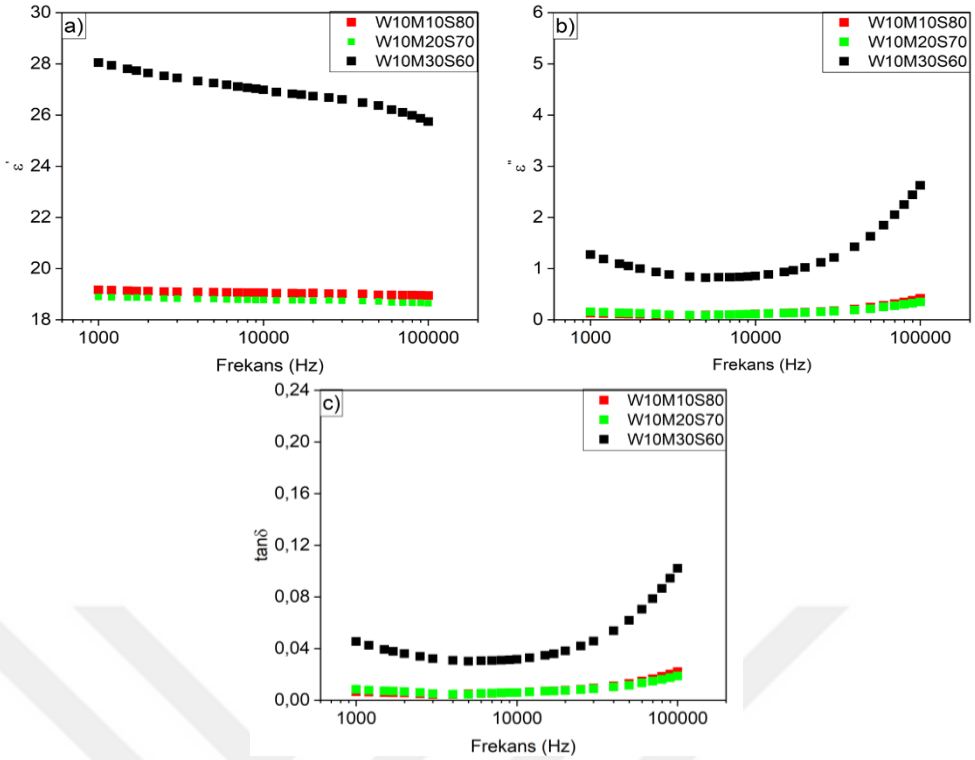
Şekil 5.15 WMS sistemine ait toplu 1 ve 100 kHz frekanslarındaki AC iletkenlik değerlerin sıcaklık ile değişimi

Şekil 5.16'da 150 °C, Şekil 5.17'de ise 200 °C'deki έ, ε̋ ve tanδ değerleri verilmiştir. Şekil 5.16a ve 5.17a'dan görüldüğü üzere artan sıcaklık ve MoO_3 oranı ile birlikte έ değerleri artış göstermiştir. Buna bağlı olarak, WMS sistemindeki artan MoO_3 oranıyla έ değerlerindeki artış ve W10M30T60 numunesinin 200 °C'deki ε̋

değişiminin W10M30S60 numunesinin ε̈ değişiminden daha belirgin olmasıyla WMS sistemindeki numunelerde WMT sistemindeki numunelere kıyasla atlama mekanizmasından daha çok polarizasyonun gerçekleştiği söylenebilir. [77]. Bu durum WMS sistemine ait numunelerin AC iletkenliklerinin WMT sistemine ait numunelere oranla daha fazla frekansa bağlı olmasını da açıklamaktadır.



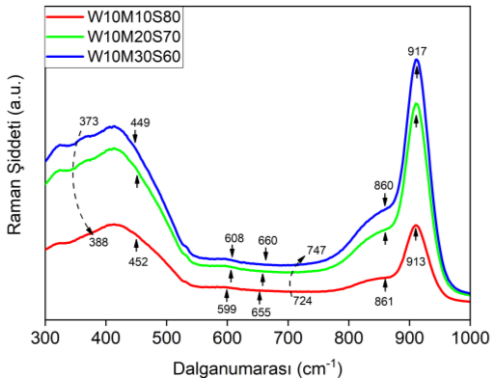
Şekil 5.16 WMS sistemine ait numunelerin 150 °C'deki a) ε̇ b) ε̈ c) tanδ değerleri



Şekil 5.17 WMS sistemine ait numunelerin 200 °C'deki a) έ b) ε̋ c) tanδ değerleri

Şekil 5.18'de WMS sisteminde incelenen numunelere ait Raman spektrumları, Tablo 5.6'da ise Raman analizleri sonucu tespit edilen titreşim modları verilmiştir. Raman incelemeleri sonucu WMS sistemine ait numunelerde 7 adet pik tespit edilmiştir. Artan MoO_3 oranı ile W–O–W bağ titreşimlerinin 388 cm^{-1}'den 373 cm^{-1}'ye, ν4 SbO_3 (valentinit) birimlerinin titreşimlerinin 452 cm^{-1}'den 449 cm^{-1}'ye, ν2 SbO_3 (valentinit) birimlerinin titreşimlerinin 599 cm^{-1}'den 608 cm^{-1}'ye, ν3 SbO_3 (valentinit) birimlerinin titreşimlerinin 655 cm^{-1}'den 660 cm^{-1}'ye, ν1 SbO_3 (valentinit) birimlerinin titreşimlerinin 724 cm^{-1}'den 747 cm^{-1}'ye, Mo–O–Mo, W–O–W bağlarının titreşimlerinin 861 cm^{-1}'den 860 cm^{-1}'ye, son olarak $Mo–O^-$ veya Mo═O, $W–O^-$ veya W═O bağlarına ait titreşimlerin 913 cm^{-1}'den 917 cm^{-1}'ye ötelendiği tespit edilmiştir. Mo–O–Mo, W–O–W ile $Mo–O^-$ veya Mo═O, $W–O^-$ veya W═O bağlarına ait titreşimlerin MoO_4 veya MoO_6 ile WO_4 veya WO_6 yapılarına ait olduğu tespit edilmiştir. 861 cm^{-1}'den 860 cm^{-1}'ye ve 913 cm^{-1}'den 917 cm^{-1}'ye ötelenen ve şiddetlerinde artış görülen pikler neticesinde WMS sisteminde artan MoO_3 ile yapıda NBO artışı beklenmiştir.

913 cm^{-1}'den 917 cm^{-1}'ye ötelenen ve şiddeti artan piklerin WO_3 bileşiminde görülen yapısal değişimler olduğu varsayılırsa piklerde görülen bu değişimler neticesinde WO_4 yapısının WO_6 yapısına dönüştüğü söylenebilir [56].



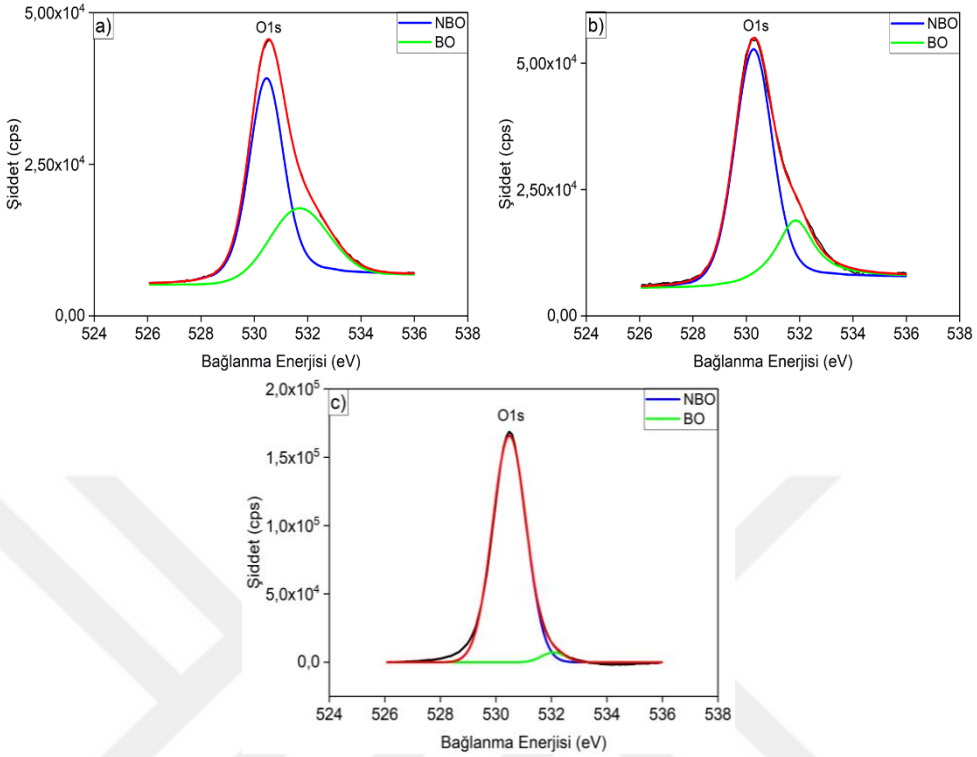
Şekil 5.18 WMS sistemine ait numunelerin Raman spektrumları

Tablo 5.6 WMS sistemine ait numunelerin Raman spektrumları sonuçlarından elde edilen titreşim modları

Dalganumarası (cm^{-1})	**Açıklama**
388-373 cm^{-1}	W–O–W
452-449 cm^{-1}	ν4 SbO_3 (valentinit)
599-608 cm^{-1}	ν2 SbO_3 (valentinit)
655-660 cm^{-1}	ν3 SbO_3 (valentinit)
724-747 cm^{-1}	ν1 SbO_3 (valentinit)
861-860 cm^{-1}	Mo–O–Mo (MoO_4 veya MoO_6) W–O–W (WO_4 veya WO_6)
913-917 cm^{-1}	$Mo–O^-$ ve Mo═O(MoO_4 veya MoO_6) $W–O^-$ ve W═O(WO_4 veya WO_6)

WMS sistemine ait numunelerin XPS analizleri kapsamında elde edilen O1s spektrumları Şekil 5.19'da, spektrumlardan elde edilen sonuçlar ise Tablo 5.7'de

verilmiştir. Tablo 5.7'den artan MoO_3 bileşimi ile cam yapıda NBO oranının arttığı ve BO oranının azaldığı görülmektedir.



Şekil 5.19 WMS sistemine ait numunelerin O1s spektrumları a) W10M10S80 b) W10M20S70 c) W10M30S60

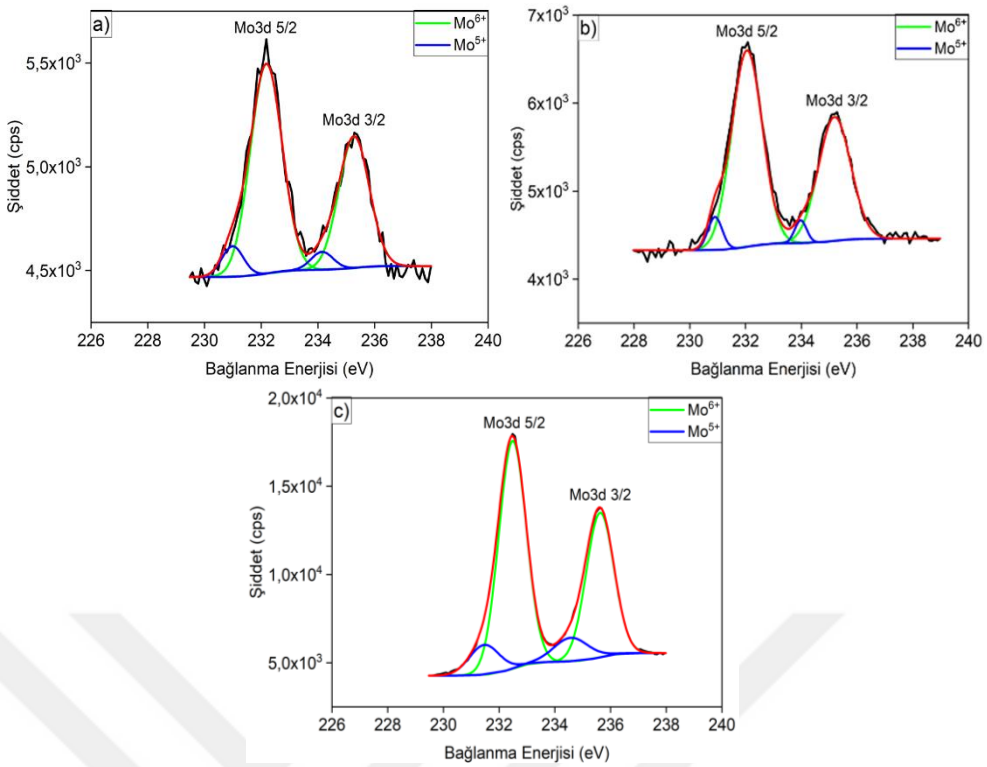
Tablo 5.7 WMS sistemine ait numunelerin yeniden çözümlenmiş O1s spektrumlarının toplu sonuçları

Numune	NBO Bağlanma Enerjisi (eV) (MYTG)	BO Bağlanma Enerjisi (eV) (MYTG)	NBO Alanı (%)	BO Alanı (%)
W10M10S80	530,45(1,53)	531,66(2,60)	65,70	34,30
W10M20S70	530,26(1,66)	531,84(1,61)	77,57	22,43
W10M30S60	530,48(1,44)	532,08(0,99)	97,07	2,93

WMS sisteminde cam bileşiminde artan MoO_3 oranı ile beraber numunelerin renginin koyu sarıdan koyu kahverengiye doğru değiştiği gözlemlenmektedir. Gözlemlenen bu değişim Padmanabham ve diğ. (2009) ile Vijay ve diğ. (2014)

çalışmalarında artan MoO_3 oranı ile numune renklerinde gözlemlenen koyulaşma ile benzerlik göstermektedir [71], [96]. Bu çalışmalarda numunelerin renklerinde gözlemlenen koyulaşma Mo^{5+} iyonlarının varlığı ile açıklanmaktadır. Ayrıca MoO_3 bileşimi içeren camlarda elektriksel iletkenlik Mo^{5+} iyonlarından Mo^{6+} iyonlarına elektronların geçişine dayanmaktadır [59], [98]. Bütün bu veriler göz önüne alınarak WMT sistemine ait numunelerin Mo3d spektrumları Şekil 5.20'de, spektrumlardan elde edilen sonuçlar ise Tablo 5.8'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlarda MoO_3 içeren camlardaki molibden iyonlarının olası değerlikleri olan kararsız 3+, 4+ değerlikleriyle, kararlı 5+ ve 6+ değerliklerinden [99] sadece 5+ ve 6+ değerlikli molibden iyonlarının cam yapıdaki varlığı tespit edilmiştir [38], [80]. Camlarda, Mo^{6+} iyonlarının camlarda ağ yapıcı olarak $[MoO_4]^{2-}$ yapı biriminde bulunduğu belirtilmektedir [58]. Mo^{5+} iyonlarının ise $[Mo^{5+}O_3]^-$ yapı birimini oluşturarak cam ağ modifiye edici olarak davrandığı bilinmektedir [71].

WMS sisteminde WMT sistemindeki durumun aksine artan MoO_3 oranıyla birlikte Mo^{5+}/Mo^{6+} oranında (%) artış gözlemlenmiştir. Bu durum Sb^{3+} (iyonunun sahip olduğu alan şiddeti değerinin (0,67) [22] Te^{4+} (0,95) iyonunun alan şiddeti değerine (0,95) [22] oranla daha düşük olmasından dolayı bozulan cam ağ yapısıyla ilişkilidir.



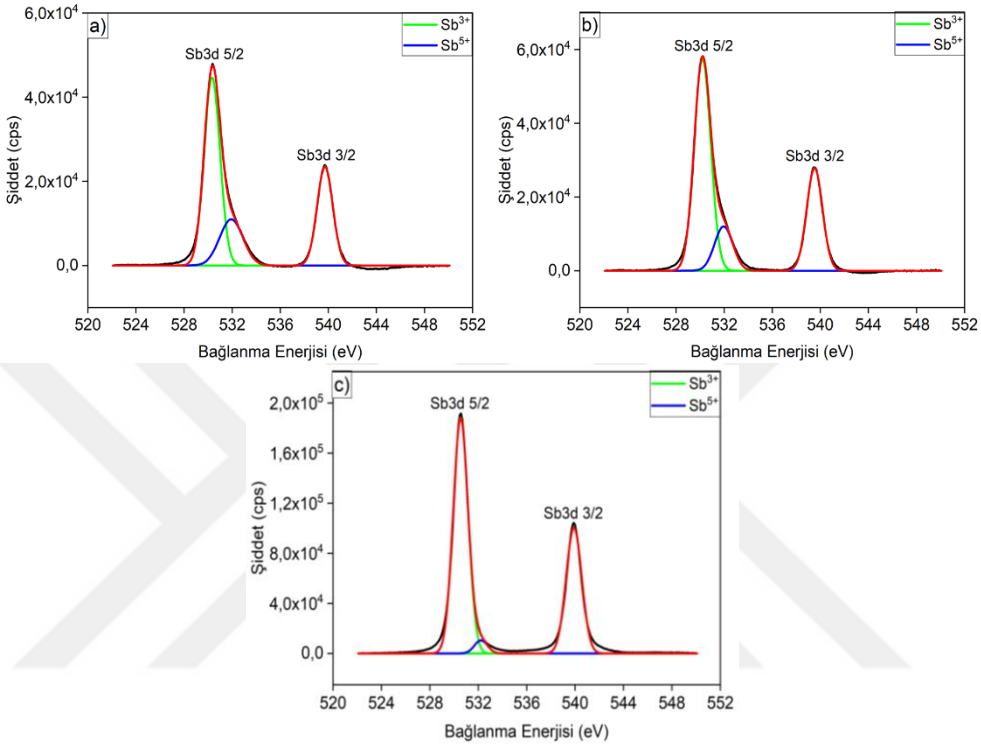
Şekil 5.20 WMS sistemine ait numunelerin Mo3d spektrumları a) W10M10S80 b) W10M20S70 c) W10M30S60

Tablo 5.8 WMS sistemine ait numunelerin yeniden çözümlenmiş Mo3d spektrumlarının toplu sonuçları

Numune	**Mo3d 5/2 Mo^{6+} Bağlanma Enerjisi (eV) (MYTG)**	**Mo3d 5/2 Mo^{5+} Bağlanma Enerjisi (eV) (MYTG)**	**Mo3d 3/2 Mo^{6+} Bağlanma Enerjisi (eV) (MYTG)**	**Mo3d 3/2 Mo^{5+} Bağlanma Enerjisi (eV) (MYTG)**	**Mo^{5+}/Mo^{6+} Oranı (%)**
W10M10S80	232,17 (1,32)	231,01 (0,89)	235,26 (1,25)	234,07 (1,00)	0,06
W10M20S70	232,05 (1,29)	230,89 (0,60)	235,20 (1,33)	233,97 (0,50)	0,07
W10M30S60	232,48 (1,16)	231,47 (1,26)	235,62 (1,17)	234,58 (1,44)	0,12

WMS sistemine ait numunelerin Sb3d spektrumları Şekil 5.21'de spektrumlardan elde edilen sonuçlar ise Tablo 5.9'da verilmiştir. WMS sisteminde, üzere artan MoO_3

ile Sb^{5+} iyon miktarı azalmaktadır. Artan NBO oranı (Tablo 5.9) ve dielektrik katsayısındaki değişiklerinin Sb^{5+} iyonlarının Sb^{3+} iyonlarına dönüşümünden kaynaklandığı tespit edilmiştir. Sb^{3+} iyonları cam ağ yapıyı modifiye edici rolde olmakla beraber yüksek polarizasyon değerine sahiptir [59]. Raman yöntemi ile gözlemlenen NBO artışı XPS yöntemi ile birlikte ispatlanmıştır.

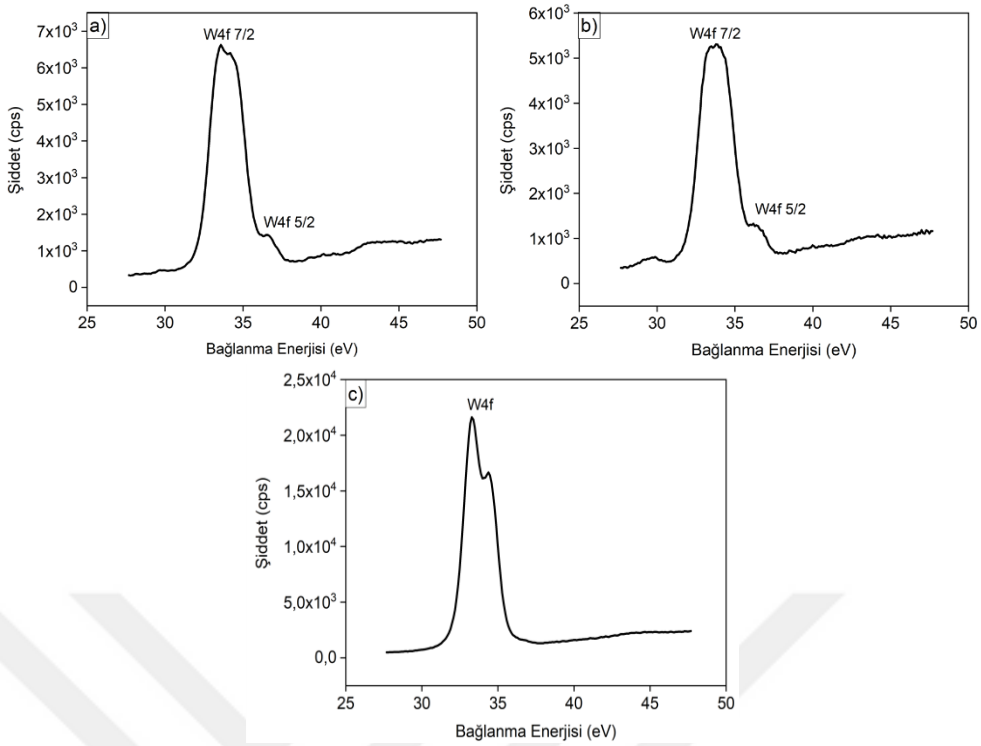


Şekil 5.21 WMS sistemine ait numunelerin Sb3d spektrumları a) W10M10S80 b) W10M20S70 c) W10M30S60

Tablo 5.9 WMS sistemine ait numunelerin yeniden çözümlenmiş Sb3d spektrumlarının toplu sonuçları

Numune	**Sb3d 5/2 Piklerinin Bağlanma Enerjileri (eV) ve MYTG (eV) Değerleri**		**Sb3d 3/2 Bağlanma Enerjisi ve MYTG (eV) Değerleri**	**Sb^{5+} Yüzde Alanı (%) Değeri**
W10M10S80	530,33 (Sb^{3+}) (1,56)	531,92 (Sb^{5+}) (2,26)	539,72 (Sb^{3+}) (1,54)	19,09
W10M20S70	530,20 (Sb^{3+}) (1,61)	531,96 (Sb^{5+}) (1,78)	539,52 (Sb^{3+}) (1,54)	13,61
W10M30S60	530,54 (Sb^{3+}) (1,44)	532,22 (Sb^{5+}) (1,26)	539,90 (Sb^{3+}) (1,52)	3,02

WMS sistemine ait numunelerin W4f spektrumları Şekil 5.22'de, spektrumlardan elde edilen sonuçlar ise Tablo 5.10'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında, cam yapıda değişen bileşim oranından bağımsız olarak W10M10S80 ile W10M20S70 numunelerinde yapıda sadece W^{6+} iyonlarının varlığı tespit edilmiş, W^{5+} iyonları ise kanıtlanamamıştır. W10M30S60 numunesi için gerekli çözümleme yapılamamıştır.



Şekil 5.22 WMS sistemine ait numunelerin W4f spektrumları a) W10M10S80 b) W10M20S70 c) W10M30S60

Tablo 5.10 WMS sistemine ait numunelerin W4f spektrumlarının toplu sonuçları

Numune	**W4f 7/2 Bağlanma Enerjisi Değerleri**	**W4f 5/2 Bağlanma Enerjisi Değerleri**	**ΔE (W4f 5/2 – W4f 7/2) (eV)**
W10M10S80	33,89	36,00	2,19
W10M20S70	34,14	36,27	2,1
W10M30S60	-	-	-

* - : tespit edilememiştir

6
Sonuç ve Öneriler

Bu tez çalışması kapsamında, WO_3-MoO_3-TeO_2 (WMT) ve WO_3-MoO_3-Sb_2O_3 (WMS) sistemlerine ait tellürit ve antimonat camların elektriksel ve yapısal özellikleri incelenmiş ve bu özellikler arasındaki ilişkiler belirlenmiştir. Bu incelemeler sonucu elde edilen genel sonuçlar aşağıda verilmiştir.

1. WMT ve WMS sistemlerinde sentezlenen camların Raman analizleri sonucunda:

- WMT sistemine ait Raman analizleri sonucunda, cam yapıda artan MoO_3 oranı ile TeO_4 (tbp) yapısına ait piklerin 668 cm^{-1}'den 646 cm^{-1}'ye ötelendiği ve şiddetinde düşüş meydana geldiği, TeO_{3+1}(tp) veya TeO_3 (tp) yapılarına ait piklerin ise 733 cm^{-1}'den 720 cm^{-1}'ye ve 784 cm^{-1}'den 797 cm^{-1}'ye ötelendiği ve şiddetlerinde artış meydana geldiği tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, artan MoO_3 oranı ile Mo–O–Mo, W–O–W, Mo–O^- ve Mo═O ile W–O^- ve W═O bağlarına ait piklerin 867 cm^{-1}'den 881 cm^{-1}'ye ve 927 cm^{-1}'den 943 cm^{-1}'ye ötelendiği ve şiddetlerinde artış meydana geldiği gözlemlenmiştir. Raman spektroskopisi ile tespit edilen bu yapısal değişimler neticesinde, cam yapıda artan MoO_3 oranıyla birlikte NBO oranının arttığı sonucuna varılmıştır.
- WMS sistemine ait Raman analizleri sonucu, cam yapıda SbO_3 (valentinit) birimine ait ν4, ν2, ν3, ν1 titreşim modları tespit edilmiştir. ν4 ve ν2 titreşim modlarına ait pikler 452 cm^{-1}'den 449 cm^{-1}'ye ve 599 cm^{-1}'den 608 cm^{-1}'ye ötelenmekte ve artan MoO_3 ile birlikte şiddetleri azalmaktadır. ν3 ve ν1 titreşim moduna ait pikler ise 655 cm^{-1}'den 660 cm^{-1}'ye ve 724 cm^{-1}'den 747 cm^{-1}'ye ötelenmekte ve artan MoO_3 ile birlikte şiddetleri artmaktadır. WMT sistemine ait sonuçlar ile benzer şekilde WMS sisteminde de cam yapıda artan MoO_3 oranı ile birlikte, Mo–O–Mo, W–O–W, Mo–O^- ve Mo═O ile W–O^- ve W═O bağlarına ait pik şiddetlerinde artış ve 861 cm^{-1}'den 860 cm^{-1}'ye ve 913 cm^{-1}'den 917 cm^{-1}'ye ötelenme tespit edilmiştir. Bu piklerin

şiddetlerinde görülen artış ve ötelenme ile birlikte cam yapıda NBO oranının arttığı sonucuna varılmıştır.

2. WMT ve WMS sistemlerinde sentezlenen camların XPS analizleri sonucunda:

- WMT sistemine ait numunelerin XPS analizlerinde, Raman analizi sonuçlarıyla benzer şekilde, cam yapıda artan MoO_3 oranıyla birlikte TeO_{3+1}(tp) veya TeO_3 (tp) yapılarına ait piklerin alanlarında artış, TeO_4 (tbp) yapısına ait pik alanlarında ise düşüş tespit edilmiştir. Bu durum Raman analizi sonuçlarında beklenildiği gibi, WMT sistemine ait cam numunelerde artan MoO_3 miktarı ile birlikte NBO oranında artış tespit edildiğini göstermektedir. XPS analizlerinde, cam yapıda MoO_3 yapısına ait Mo^{6+} ve Mo^{5+} değerliğindeki iyonların varlığı tespit edilmiştir. WMT sisteminde artan MoO_3 oranı ile cam ağ yapının daha sıkı hale gelmesiyle Mo^{5+}/Mo^{6+} oranında (%) düşüş tespit edilmiştir.
- WMS sistemine ait numunelerin XPS analizlerinde, Raman analizi sonuçlarıyla benzer şekilde, cam numunelerde artan MoO_3 miktarı ile gözlemlenen Sb^{5+} iyonlarının Sb^{3+} iyonlarına dönüşümü neticesinde NBO oranında artış tespit edilmiştir. XPS analizlerinde, cam yapıda MoO_3 yapısına ait Mo^{6+} ve Mo^{5+} değerliğindeki iyonların varlığı tespit edilmiştir. WMS sisteminde, MoO_3 artışıyla birlikte cam ağ yapının bozulmasından dolayı Mo^{5+}/Mo^{6+} oranında (%) artış tespit edilmiştir.

3. WMT ve WMS sistemlerinde sentezlenen camların elektriksel özelliklerinin incelenmesi sonucunda:

- WMT sistemine ait numunelerde DC iletkenlik değerlerinin oda sıcaklığında 10^{-14} ile 10^{-12} $(ohm.m)^{-1}$ aralığında olduğu belirlenmiştir. DC İletkenlik değerlerinin cam yapıda artan MoO_3 oranı ve sıcaklık ile birlikte 10^{-9} ile 10^{-7} $(ohm.m)^{-1}$ aralığına kadar yükseldiği tespit edilmiştir. Buna ek olarak, WMT sistemine ait numunelerde cam yapıda artan MoO_3 oranı ile birlikte DC iletkenlik aktivasyon enerjisi değerlerinde 1,079 eV mertebelerinden 0,783 eV seviyelerine azalma gözlemlenmiştir. Elde edilen DC aktivasyon enerjisi değerleri doğrultusunda, W10M10T80 ve W10M20T70 numunelerinde ısı ile aktifleşen atlama mekanizması (thermally activated hopping) olduğu düşünülmektedir. Ölçüm koşullarından dolayı W10M30T60 numunesinin

yüksek ve düşük gerilim altındaki DC aktivasyon enerjisi değerleri arasında 0,1 eV civarı bir fark mevcuttur. W10M30T60 numunesinin düşük gerilim altında 0,736 eV olarak tespit edilen DC aktivasyon enerjisi değeri, numunenin iletkenlik mekanizmasının küçük polaron atlama mekanizması olabileceğini göstermektedir. WMT sistemine ait cam numunelerin AC iletkenlik ölçümleri sonucunda, WMT sisteminde artan frekans ile AC iletkenlik değerlerinin arttığı ve bunun cam yapıdaki yük taşıyıcısı miktarlarındaki artıştan kaynaklandığı tespit edilmiştir. WMT sistemine ait tüm numunelerde toplam AC iletkenliğin, korelasyonlu bariyer atlama mekanizmasına uyduğu düşünülmektedir. W10M30T60 numunesinin 200 °C'de 10^3-10^4 Hz aralığındaki ε̈ değişimleri bu numunede düşük frekanslarda iyonik iletkenliğin belirgin biçimde arttığını göstermektedir. Bu değişim W10M30T60 numunesine ait frekanstan bağımsız DC iletkenlik bölgesinin WMT sistemlerine ait numuneler arasında en yüksek değerlere sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

- WMS sistemine ait numunelerde DC iletkenlik değerlerinin oda sıcaklığında 10^{-14} ile 10^{-12} $(ohm.m)^{-1}$ aralığında olduğu belirlenmiştir. DC İletkenlik değerlerinin cam yapıda artan MoO_3 oranı ve sıcaklık ile birlikte 10^{-10} ile 10^{-8} $(ohm.m)^{-1}$ aralığına kadar yükseldiği tespit edilmiştir. Buna ilaveten, WMS sistemine ait numunelerde, cam yapıda artan MoO_3 oranı ile birlikte DC iletkenlik aktivasyon enerjisi değerlerinde 1,088 eV mertebelerinden 0,848 eV seviyelerine azalma gözlemlenmiştir. Elde edilen DC aktivasyon enerjisi değerleri doğrultusunda WMS sistemindeki elektriksel iletim mekanizmasının, W10M10T80 ve W10M20T70 numunelerinde olduğu gibi, ısı ile aktifleşen atlama mekanizması (thermally activated hopping) olduğu düşünülmektedir. WMS sistemine ait cam numunelerin AC iletkenlik ölçümleri sonucunda WMS sisteminde artan frekans ile AC iletkenlik değerlerinin arttığı ve bu durumun cam yapıdaki yük taşıyıcısı miktarlarındaki artıştan kaynaklandığı tespit edilmiştir. Ek olarak, WMS sistemine ait numunelerin AC iletkenliğinin WMT sistemine ait numunelere oranla frekansa daha fazla bağımlı olduğu gözlemlenmiştir. WMS sistemine ait tüm numunelerde AC iletkenliğin korelasyonlu bariyer atlama

mekanizmasına uyduğu düşünülmektedir. WMS sistemine ait numunelerde artan MoO_3 oranıyla gözlemlenen frekans ve sıcaklığa bağlı gerçek dielektrik geçirgenlik değerlerinde gözlemlenen değişimler ve W10M30S60 numunesinin 200 °C'de 10^3-10^4 Hz aralığındaki ε̈ değişimlerinin W10M30T60 numunesine oranla daha az şiddetli olmasıyla WMS sisteminde WMT sistemine oranla atlama mekanizmasından daha çok polarizasyonun gerçekleştiği söylenebilir.

4. Yapısal ve elektriksel analizler birlikte değerlendirildiğinde, cam yapıda artan NBO oranının WMT ve WMS sistemlerine ait cam numunelerdeki elektriksel özellikleri geliştirdiği belirlenmiştir.
5. Elde edilen yapısal ve elektriksel sonuçlar neticesinde, WMT ve WMS sistemlerine ait cam numunelerin pek çok opto-elektronik alanda amorf yarı iletken malzeme olarak kullanım potansiyeline sahip olduğu görüşüne varılmıştır. Buna göre;

- Ağır metal oksit esaslı camların geçiş metalleri ile katkılandırıldıklarında, geçiş metallerinin oksijen difüzyonu ile yükseltgenmesi sonucu değişkenlik gösteren elektriksel iletkenlik değerleriyle gaz sensörü olarak kullanılabilme potansiyeli mevcuttur.
- MoO_3 bileşenin Raman spektrumlarındaki piklerin MYTG değerlerini arttırmasıyla, Raman yükselticisi olarak kullanım potansiyellerine sahip olduğu tespit edilmiştir.
- Sıcaklık ile değişen iletkenlik değerleri ve sahip oldukları geçiş metal oksitleriyle, güneş pillerinde soğutucu malzeme gibi termoelektrik uygulamalarda kullanım potansiyeline sahiptir.
- Sahip olduğu potansiyel dielektriksel özelliklerin daha da detaylı incelenmesiyle elektronik paketleme alanındaki altlık malzemesi olarak kullanım potansiyelleri ile ilgili araştırmalar yapılabilir.

6. Bundan sonra gerçekleştirilecek çalışmalarda hem WMT sistemine hem de WMS sistemine ait numunelerin elektriksel iletkenlik mekanizmasının daha iyi anlaşılabilmesi adına DC ölçümlerinin negatif sıcaklıklarda daha detaylı incelenmesi ve AC ölçümlerinin ise daha geniş bir frekans aralığında yapılması önerilmektedir.

Kaynakça

[1] Callister Jr, W. D., & Rethwisch, D. G. (2012). *Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach*. John Wiley & Sons.

[2] Kasap, S., & Capper, P. (Eds.). (2017). *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Springer.

[3] Çağlar, M. (1997). *Bazı Yarıiletkenlerin AC İletkenliği* (Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir).

[4] Omar, M. A. (1975). *Elementary Solid State Physics: Principles and Applications*. Pearson Education India.

[5] Gupta, K. M., & Gupta, N. (2016). *Advanced Semiconducting Materials and Devices*. Berlin: Springer.

[6] Askeland, D. R., Fulay, P. P., & Wright, W. J. (2011). *The Science and Engineering of Materials*. Nelson Education.

[7] Shackelford, J. F. (2016). *Introduction to Materials Science for Engineers.* Pearson.

[8] Gupta, K. M., & Gupta, N. (2015). *Advanced Electrical and Electronics Materials: Processes and Applications*. John Wiley & Sons.

[9] Kittel, C. (2005). Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons. *Inc., New York.*

[10] Koç, M. (2018). *$TlSbS_2$ Yariiletken Malzemesinin Elektriksel Özellikleri* (Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul).

[11] Kasap, S. O. (2006). *Principles of Electronic Materials and Devices* (Vol. 2). New York: McGraw-Hill.

[12] Martinez-Vega, J. (Ed.). (2013). *Dielectric Materials for Electrical Engineering*. John Wiley & Sons.

[13] Singh, J., & Shimakawa, K. (2003). *Advances in Amorphous Semiconductors*. CRC Press.

[14] Morigaki, K., Kugler, S., & Shimakawa, K. (2017). *Amorphous Semiconductors: Structural, Optical, and Electronic Properties*. John Wiley & Sons.

[15] Carter, C. B., & Norton, M. G. (2007). *Ceramic Materials: Science and Engineering* (Vol. 716, p. 712). New York: springer.

[16] Anderson, P. W. (1975). Model for the Electronic Structure of Amorphous Semiconductors. *Physical Review Letters*, *34*(15), 953.

[17] Alkaya, A. (2005). *Amorf Silikon Güneş Pillerinde Fototaşıyıcı Rekombinasyon Kinetiği* (Doctoral dissertation, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin).

[18] Kugler, S., & Shimakawa, K. (2015). *Amorphous Semiconductors*. Cambridge University Press.

[19] Madan, A., & Shaw, M. P. (2012). *The Physics and Applications of Amorphous Semiconductors*. Elsevier.

[20] Wang, J. S., Vogel, E. M., & Snitzer, E. (1994). Tellurite Glass: A New Candidate for Fiber Devices. *Optical Materials, 3(3)*, 187-203.

[21] Gedikoğlu, N., Ersundu, M. Ç., Kostka, P., Bašinová, N., & Ersundu, A. E. (2018). Investigating The Influence of Transition Metal Oxides on Temperature Dependent Optical Properties of $PbCl_2$–TeO_2 Glasses for Their Evaluation as Transparent Large Band Gap Semiconductors. *Journal of Alloys and Compounds*, 748, 687-693.

[22] Dumbaugh, W. H., & Lapp, J. C. (1992). Heavy-Metal Oxide Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, *75*(9), 2315-2326.

[23] Lezal, D., Pedlikova, J., Kostka, P., Bludska, J., Poulain, M., & Zavadil, J. (2001). Heavy Metal Oxide Glasses: Preparation and Physical Properties. J*ournal of Non-Crystalline Solids, 284*(1-3), 288-295.

[24] Soltani, M. T., Djouama, T., Boutarfaia, A., & Poulain, M. (2009). New Heavy Metal Oxide Glasses Based on Sb_2O_3. In *J. Optoelectron. Adv. Mater. Symp* (Vol. 1, pp. 339-342).

[25] de Araújo, C. B., & Kassab, L. R. (2017). Linear and Nonlinear Optical Properties of Some Tellurium Oxide Glasses. *In Technological Advances in Tellurite Glasses* (pp. 15-39). Springer, Cham.

[26] Bošák, O., Kostka, P., Minárik, S., Trnovcová, V., Podolinčiaková, J., & Zavadil, J. (2013). Influence of Composition and Preparation Conditions on Some Physical Properties of TeO_2–Sb_2O_3–$PbCl_2$ Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 377, 74-78.

[27] Poirier, G., Poulain, M., & Poulain, M. (2001). Copper and Lead Halogeno-Antimoniate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids, 284*(1-3), 117-122

[28] Som, T., & Karmakar, B. (2012). Antimony Oxide Glasses and Their Nanocomposites for Optical, Photonic and Nanophotonic Applications.

[29] Ersundu, A. E., Çelikbilek, M., Baazouzi, M., Soltani, M. T., Troles, J., & Aydin, S. (2014). Characterization of New Sb_2O_3-based Multicomponent Heavy Metal Oxide Glasses. *Journal of Alloys and Compounds, 615*, 712-718.

[30] Hamzaoui, M., Soltani, M. T., Baazouzi, M., Tioua, B., Ivanova, Z. G., Lebullenger, R., ... & Zavadil, J. (2012). Optical properties of erbium doped antimony based glasses: Promising visible and infrared amplifiers materials. *physica status solidi (b)*, *249*(11), 2213-2221.

[31] Chakraborty, S., Satou, H., & Sakata, H. (1997). Direct Current Conductivity and Oxygen Gas-Sensing Properties of Iron–Antimony–Tellurite Glasses. *Journal of Applied Physics, 82*(11), 5520-5525.

[32] Kumar, M. P., Sankarappa, T., & Awasthi, A. M. (2008). Thermal and Electrical Properties of Some Single and Mixed Transition-Metal Ions-Doped Tellurite glasses. *Physica B: Condensed Matter, 403*(21-22), 4088-4095.

[33] Ashok, J., Kostrzewa, M., Srinivasa Reddy, M., Ravi Kumar, V., Venkatramiah, N., Piasecki, M., & Veeraiah, N. (2019). Structural and Physical Characteristics of Au_2O_3-doped Sodium Antimonate Glasses–Part I. *Journal of the American Ceramic Society, 102*(4), 1628-1641.

[34] Murawski, L. (1982). Electrical Conductivity in Iron-Containing Oxide Glasses. *Journal of Materials Science, 17*(8), 2155-2163.

[35] Denton, E. P., Rawson, H., & Stanworth, J. E. (1954). Vanadate Glasses. *Nature, 173*(4413), 1030–1032.

[36] Murawski, L., Chung, C. H., & Mackenzie, J. D. (1979). Electrical Properties of Semiconducting Oxide Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids, 32*(1-3), 91-104.

[37] Sayer, M., & Mansingh, A. (1983). The Application of Small Polaron Theory to Transition Metal Oxide Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids, 58*(1), 91-98.

[38] Pal, M., Hirota, K., Tsujigami, Y., & Sakata, H. (2001). Structural and Electrical Properties of MoO_3-TeO_2 Glasses. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *34*(4), 459.

[39] Souri, D., & Elahi, M. (2007). The DC Electrical Conductivity of Semiconducting TeO_2–V_2O_5–MoO_3 Bulk Glasses. *Physica Scripta, 75*(2), 219.

[40] Mott, N. F., & Davis, E. A. (2012). *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials.* Oxford University Press.

[41] Arrhenius, S. (1889). Über Die Reaktionsgeschwindigkeit Bei Der Inversion Von Rohrzucker Durch Säuren. *Zeitschrift für Physikalische Chemie, 4*(1), 226-248.

[42] Holstein, T. (1959). Studies of Polaron Motion: Part I. The Molecular-Crystal Model. *Annals of Physics, 8*(3), 325-342.

[43] Abdel-Wahab, F., Aziz, M. S., Mostafa, A. G., & Ahmed, E. M. (2006). Electrical Conductivity and Dielectric Properties of Some Vanadium–Strontium–Iron Unconventional Oxide Glasses. *Materials Science and Engineering: B, 134*(1), 1-8.

[44] El-Mallawany, R. A. (2016). *Tellurite Glasses Handbook: Physical Properties and Data.* CRC Press.

[45] Kupracz, P., Karczewski, J., Prześniak-Welenc, M., Szreder, N. A., Winiarski, M. J., Klimczuk, T., & Barczy'nski, R. J. (2015). Microstructure and Electrical Properties of Manganese Borosilicate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids, 423,* 68-75.

[46] Pal, M., Tsujigami, Y., Yoshikado, A., & Sakata, H. (2000). Electrical and Optical Properties of MoO_3–TeO_2 Amorphous Films Prepared by PVD method. *Physica Status Solidi (A), 182*(2), 727-736.

[47] El-Desoky, M. M. (2005). Characterization and Transport Properties of V_2O_5–Fe_2O_3–TeO_2 Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids, 351*(37-39), 3139-3146.

[48] Ghosh, A. (1990). Electrical Transport Properties of Molybdenum Tellurite Glassy Semiconductors. *Philosophical Magazine B, 61*(1), 87-96.

[49] El-Mallawany, R. (1994). Theoretical Analysis of The Electrical Properties of Tellurite Glasses. *Materials Chemistry and Physics, 37*(4), 376-381.

[50] Singh, R., & Chakravarthi, J. S. (1995). DC Conductivity of Molybdenum Tellurite Glasses. *Physical Review B, 51*(22), 16396.

[51] Upender, G., & Mouli, V. C. (2011). Optical, Thermal and Electrical Properties of Ternary TeO_2–WO_3–PbO Glasses. *Journal of Molecular Structure, 1006*(1-3), 159-165.

[52] Upender, G., Devi, C. S., & Mouli, V. C. (2012). Role of WO_3 on DC Conductivity and Some Optical Properties of TeO_2 Based Glasses. *Materials Research Bulletin, 47*(11), 3764-3769.

[53] Dhawan, V. K., Mansingh, A., & Sayer, M. (1982). DC Conduvtivity of V_2O_5- TeO_2 Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids, 51*(1), 87-103.

[54] Lebrun, N., Levy, M., & Souquet, J. L. (1990). Electronic Conductivity in Glasses of the TeO_2-V_2O_5-MoO_3 System. *Solid State Ionics, 40*, 718-722.

[55] Salehizadeh, S. A., Melo, B. M. G., Freire, F. N. A., Valente, M. A., & Graça, M. P. F. (2016). Structural and Electrical Properties of TeO_2–V_2O_5–K_2O Glassy Systems. *Journal of Non-Crystalline Solids, 443*, 65-74.

[56] Ersundu, A. E., Çelikbilek, M., Solak, N., & Aydin, S. (2011). Glass Formation Area and Characterization Studies in the CdO–WO_3–TeO_2 Ternary System. *Journal of the European Ceramic Society, 31*(15), 2775-2781.

[57] Manning, S., Ebendorff-Heidepriem, H., & Monro, T. M. (2012). Ternary Tellurite Glasses for the Fabrication of Nonlinear Optical Fibres. *Optical Materials Express, 2*(2), 140-152.

[58] Labaš, V., Poulain, M., Kubliha, M., Trnovcová, V., & Goumeidane, F. (2013). Electrical, Dielectric and Optical Properties of Sb_2O_3–$PbCl_2$–MoO_3 glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids, 377*, 66-69.

[59] Kubliha, M., Soltani, M. T., Trnovcová, V., Legouera, M., Labaš, V., Kostka, P., Hamzaoui, M. (2015). Electrical, Dielectric, and Optical Properties of Sb_2O_3-Li_2O-MoO_3 glasses. *Journal of Non- Crystalline Solids, 428*, 42-48.

[60] Kalužný, J., Kubliha, M., Labaš, V., Poulain, M., & Taibi, Y. (2009). Electrical and Dielectric Properties of Sb_2O_3–V_2O_5–K_2O glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids, 355*(37-42), 2031-2034.

[61] Nie, H., Zhang, J., Qi, Y., Wang, Z., Lin, H., & Jiang, S. (2015). Influence of Composition on the Structure and Properties of SrO–Sb_2O_3–P_2O_5 Low-Melting Sealing Glasses. *Materials Science-Poland, 33*(4), 862-866.

[62] Orman, R. G. (2005). *Phase Transitions in Antimony Oxides and Related Glasses* (Doctoral dissertation, University of Warwick).

[63] Jonscher, A. K. (1999). Dielectric Relaxation in Solids. Journal of Physics D: Applied Physics, 32(14), R57.

[64] Moguš-Milanković, A., Šantić, A., Ličina, V., & Day, D. E. (2005). Dielectric Behavior and Impedance Spectroscopy of Bismuth Iron Phosphate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids, 351*(40-42), 3235-3245.

[65] Pike, G. E. (1972). AC conductivity of Scandium Oxide and a New Hopping Model for Conductivity. *Physical Review B, 6*(4), 1572.

[66] Elliott, S. R. (1977). A Theory of AC Conduction in Chalcogenide Glasses. *Philosophical Magazine, 36*(6), 1291-1304.

[67] Kumar, B. V., Sankarappa, T., Kumar, S., Kumar, M. P., Sadashivaiah, P. J., & Reddy, R. R. (2009). Dielectric Properties and Conductivity in CuO and MoO_3 doped Borophosphate Glasses. *Physica B: Condensed Matter, 404*(20), 3487-3492.

[68] Elliott, S. R. (1987). AC Conduction in Amorphous Chalcogenide and Pnictide Semiconductors. *Advances in Physics, 36*(2), 135-217.

[69] Elkholy, M. M., & El-Mallawany, R. A. (1995). Ac Conductivity of Tellurite Glasses. *Materials Chemistry and Physics, 40*(3), 163-167.

[70] Sankarappa, T., Kumar, M. P., Devidas, G. B., Nagaraja, N., & Ramakrishnareddy, R. (2008). AC Conductivity and Dielectric Studies in V_2O_5–TeO_2 and V_2O_5–CoO–TeO_2 Glasses. *Journal of Molecular Structure, 889*(1-3), 308-315.

[71] Flower, G. L., Baskaran, G. S., Reddy, M. S., & Veeraiah, N. (2007). The Structural Investigations of PbO–P_2O_5–Sb_2O_3 Glasses with MoO_3 as Additive by Means of Dielectric, Spectroscopic and Magnetic Studies. *Physica B: Condensed Matter, 393*(1-2), 61-72.

[72] Padmanabham, A., Kumar, V. R., Satyanarayana, T., & Veeraiah, N. (2009). Induced Crystallization and the Physical Properties of PbO–Sb_2O_3–As_2O_3: MoO_3 Glass System. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 70(3-4), 669-679.

[73] Krishna, S. B. M., Babu, A. R., Ch, R. S., & Rao, D. K. (2010). Influence of Molybdenum Ions on the Structure of ZnO–As_2O_3–Sb_2O_3 Glass System by Means of Spectroscopic and Dielectric Studies. J*ournal of Non-Crystalline Solids, 356*(35-36), 1754-1761.

[74] Delgado, A., García-Sánchez, M. F., M'Peko, J. C., Ruiz-Salvador, A. R., Rodríguez-Gattorno, G., Echevarría, Y., & Fernández-Gutierrez, F. (2003). An Elementary Picture of Dielectric Spectroscopy in Solids: Physical Basis. J*ournal of Chemical Education, 80*(9), 1062.

[75] Bahgat, A. A., & Abou-Zeid, Y. M. (2001). Mixed Alkali Effect in the K_2O–Na_2O–TeO_2 Glass System. *Physics and Chemistry of Glasses, 42*(6), 361-370.

[76] Ashwajeet, J. S., & Sankarappa, T. (2017). Dielectric and AC Conductivity Studies in Li_2O-CoO-B_2O_3-TeO_2 Glasses. *Ionics, 23*(3), 627-636.

[77] El-Mallawany, R. A., El-Deen, L. S., & Elkholy, M. M. (1996). Dielectric Properties and Polarizability of Molybdenum Tellurite Glasses. *Journal of Materials Science, 31*(23), 6339-6343.

[78] Shaaban, M. H., Ali, A. A., & El-Nimr, M. K. (2006). The AC Conductivity of Tellurite Glasses Doped with Ho_2O_3. *Materials Chemistry and Physics, 96*(2-3), 433-438.

[79] Ohm, G. S. (1827). *Die Galvanische Kette, Mathematisch Bearbeitet.* TH Riemann.

[80] NIST, "NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database" https://srdata.nist.gov/xps/main_search_menu.aspx, 28, 04, 2018

[81] Bachvarova-Nedelcheva, A., Iordanova, R., Kostov, K. L., & Ganev, V. (2012). Structure and Properties of a Non-Traditional Glass Containing TeO_2, SeO_2 and MoO_3. *Optical Materials, 34*(11), 1781-1787.

[82] Mekki, A., Khattak, G. D., & Wenger, L. E. (2005). Structural and Magnetic Properties of MoO_3–TeO_2 glasses. J*ournal of Non-Crystalline Solids, 351*(30-32), 2493-2500.

[83] Fleisch, T. H., & Mains, G. J. (1982). An XPS study of the UV Reduction and Photochromism of MoO_3 and WO_3. *The Journal of Chemical Physics, 76*(2), 780-786.

[84] Khattak, G. D., Salim, M. A., Al-Harthi, A. S., Thompson, D. J., & Wenger, L. E. (1997). Structure of Molybdenum-Phosphate Glasses by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). *Journal of Non-Crystalline Solids, 212*(2-3), 180-191.

[85] Morales-Luna, M., Tomás, S. A., Arvizu, M. A., Pérez-González, M., & Campos-Gonzalez, E. (2017). The Evolution of the Mo^{5+} Oxidation State in the Thermochromic Effect of MoO_3 Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering. *Journal of Alloys and Compounds, 722*, 938-945.

[86] Lakshminarayana, G., Baki, S. O., Lira, A., Sayyed, M. I., Kityk, I. V., Halimah, M. K., & Mahdi, M. A. (2017). X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Radiation Shielding Parameters Investigations for Zinc Molybdenum Borotellurite Glasses Containing Different Network Modifiers. J*ournal of Materials Science, 52*(12), 7394-7414.

[87] Shaji, S., Vinayakumar, V., Krishnan, B., Johny, J., Kanakkillam, S. S., Herrera, J. F., ... & Martinez, J. A. (2019). Copper Antimony Sulfide Nanoparticles by Pulsed Laser Ablation in Liquid and Their Thin Film for Photovoltaic Application. *Applied Surface Science, 476*, 94-106.

[88] Şağban, H. M., Karasu, S., Öztürk, A., & Özmen, Ö. T. Au/P3HT: PCBM/n-Si Schottky Bariyer Diyotlarda PCBM Konsantrasyonunun Kapasitans-Voltaj (CV) ve İletkenlik-Voltaj (G/wV) Karakteristiklerine Etkisi ve Dielektrik Özelliklerin İncelemesi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, 4*(1).

[89] Upender, G., Bharadwaj, S., Awasthi, A. M., & Mouli, V. C. (2009). Glass Transition Temperature-Structural Studies of Tungstate Tellurite Glasses. *Materials Chemistry and Physics, 118*(2-3), 298-302.

[90] Sekiya, T., Mochida, N., & Ogawa, S. (1995). Structural Study of MoO_3-TeO_2 Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids, 185*(1-2), 135-144.

[91] Kaur, A., Khanna, A., González, F., Pesquera, C., & Chen, B. (2016). Structural, Optical, Dielectric and Thermal Properties of Molybdenum Tellurite and Borotellurite Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids, 444*, 1-10.

[92] Kaur, A., Khanna, A., Kaur, A., Gonzàlez-Barriuso, M., & Gonzàlez, F. (2018). Effects of Annealing on Density, Glass Transition Temperature and Structure of Tellurite, Silicate and Borate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids, 500,* 443-452.

[93] Terashima, K., Hashimoto, T., Uchino, T., Kim, S. H., & Yoko, T. (1996). Structure and Nonlinear Optical Properties of Sb_2O_3-B_2O_3 Binary Glasses. *Journal of the Ceramic Society of Japan, 104*(1215), 1008-1014.

[94] Nalin, M., Poulain, M., Ribeiro, S. J. L., & Messaddeq, Y. (2008). Crystallization Study of the (1− x) Sb_2O_3–(x) $SbPO_4$ Glass System. *Materials Chemistry and Physics, 112*(3), 1069-1073.

[95] Kumar, G. R., Srikumar, T., Rao, M. C., Reddy, P. V., & Rao, C. S. (2018). Influence of Mn^{2+} ions on Optical and Electrical Properties of Sb_2O_3 mixed Lithium Fluoro Borophosphate Glasses. *Optik, 161*, 250-265.

[96] Abdel-Wahab, F., Merazga, A., & Montaser, A. A. (2017). Electrical Conductivity Mechanism in Unconventional Lead Vanadate Glasses. *Journal of Low Temperature Physics, 186*(5-6), 372-384.

[97] Vijay, R., Babu, P. R., Gandhi, Y., Piasecki, M., Rao, D. K., & Veeraiah, N. (2014). Molybdenum ion: a Structural Probe in Lithium–Antimony–Germanate Glass System by Means of Dielectric and Spectroscopic Studies. J*ournal of Materials Science, 49*(18), 6203-6216.

[98] Kishore, N., & Agarwal, A. (2009). Investigation of Structural, Optical and Transport Properties of MoO_3–PbO–B_2O_3 Glasses. *Journal of Alloys and Compounds, 487*(1-2), 52-57.

[99] Suciu, R. C., Rada, M., Culea, E., Biriş, A., Rada, S., Leostean, C., ... & Jing, Z. (2016). The Status of Molybdenum Ions in the Lead Dioxide-Lead Glasses and Vitroceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids, 453*, 36-41.

[100] Gedikoğlu, N., Ersundu, A. E., Aydin, S., & Ersundu, M. Ç. (2018). Crystallization Behavior of WO_3-MoO_3-TeO_2 Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids, 501*, 93-100.

Tezden Üretilmiş Yayınlar

İletişim Bilgisi: onatbasak94@gmail.com

Konferans Bildirileri

1. Başak O., Gedikoğlu N., Kıbrıslı O., Çelikbilek Ersundu M., Ersundu A.E., "Comparative Study on Structural and Electrical Properties of TeO_2 and Sb_2O_3-Based Glasses", 25th International Congress on Glass (ICG 2019), Boston, Masschusetts, 9-14 Haziran 2019

Projeler

1. Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK), "Yapısal Dönüşümlerin Geçiş Metal Oksit Katkılı Ağır Metal Oksit Camların Elektrik İletim Özelliklerine Etkisinin Araştırılması", 116M210

2. Geçiş Metal Oksit İçeren Tellürit ve Antimonat Camların Elektriksel ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi, BAP Y. Lisans, FYL-2019-3537