

**T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI KENDİLİĞİNDEN DÜZENLENMİŞ ORGANİK İNCE  
FİLMERİN HELYUM KİRİNİM METODUYLA  
İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Erol ALBAYRAK**

**Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Sıtkı DUMAN**

**EKİM 2012**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI KENDİLİĞİNDEN DÜZENLENMİŞ ORGANİK  
İNCE FİLMLEİN HELYUM KİRİNİM METODUYLA  
İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Erol ALBAYRAK

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK


Bu tez 05 / 10 /2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



Prof.Dr. H. Murat TÜTÜNCÜ  
Jüri Başkanı



Prof.Dr. Mahmut ÖZACAR  
Üye



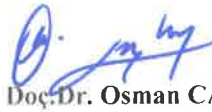
Prof.Dr. Zeynel YALÇIN  
Üye



Doç.Dr. Sılla DUMAN  
Üye



Doç.Dr. M. Fatih  
DANIŞMAN  
Üye



Doç.Dr. Osman CANKÖ  
Üye



Doç.Dr. Sadık BAĞCI  
Üye

## TEŞEKKÜR

Ne kadar inanmakta zorlansam da sanırım artık tezimin sonuna geldim. Bu zorlu araştırma sürecinde benden hiçbir desteğini eksik etmeyen sayın hocam Doç. Dr. Sıtkı DUMAN'a, bana laboratuvarında çalışma imkanı tanıyarak deneysel çalışmayı öğreten sayın hocam Doç. Dr. Mehmet Fatih DANIŞMAN'a, gerek İtalya'daki gerekse Türkiye'deki çalışmalarda bana birçok emeği geçen sayın hocam Gianangelo BRACCO namı diğer Nino'ya ve tüm bu araştırmalara destek sağlayan TÜBİTAK'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca doktora çalışmalarım boyunca bana maddi manevi her türlü desteği sağlayan sayın ağabeyim Mehmet Said DURMAZ'a ve babası sayın Hilmi DURMAZ'a da çok teşekkür eder yazdığım bu tezi kendilerine bir teşekkür vesilesi olarak ithaf ederim.

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	xv
TABLolar LİSTESİ.....	xxvi
ÖZET.....	xxvii
SUMMARY.....	xxviii

### BÖLÜM 1.

GİRİŞ.....	1
1.1. KDT Film Eldesi.....	2
1.2. KDT İnce Film Hazırlama Yöntemleri.....	4
1.3. KDT İnce Filmler ve Kullanım Alanları.....	4
1.4. KDT İnce Filmlerin Doğası.....	7
1.4.1. KDT ince film inceleme ve analiz yöntemleri .....	7
1.4.2. Kendiliğinden düzenlenme süreci.....	9
1.4.3. Au(111) alttaş üzerinde gözlemlenen fazlar.....	14
1.5. Organik Moleküler Demet Tekniği.....	17
1.6. Pentasen Organik İnce Film ve İnce Film Transistörler (TFT)....	18

### BÖLÜM 2.

HELİYUM ATOMİK KIRINIM METODU ve İÇERDİĞİ NİTELİKLER..	23
2.1. Giriş.....	23
2.2. Kristal Yapı, Örgü ve Birim Hücre Kavramları.....	24
2.3. Atomik Kırınım ve Ters Uzay Kavramı.....	29
2.3.1. Atomik kırınım.....	29

2.3.2. Ters uzay kavramı.....	31
2.3.3. Kırınım şartları.....	34
2.4. Kırınım Piklerinin Şiddetini Etkileyen Faktörler.....	40
2.5. Kırınım Pik Genişliği ile Domain Boyutu Analizi.....	46
2.6. Sıcaklığın Pik Şiddetine Olumsuz Etkisi, Debye-Waller Faktörü.....	51
<b>BÖLÜM 3.</b>	
<b>HAKC-T ve HAKC-İ DENEYSEL SİSTEMLERİ .....</b>	<b>54</b>
3.1. Giriş.....	54
3.2. Helyum Atomik Kırınım Cihazı, HAKC-T.....	54
3.2.1. Organik kaynak demet odacığı.....	56
3.2.2. Helyum demeti kaynağı odası.....	62
3.2.3. Kırınım odacığı .....	62
3.2.3.1. Dedektör.....	66
3.2.3.2. Kristal ve deneysel sistemin temizliği.....	67
3.2.4. Çözünürlük ve azimutal pik genişliği.....	69
3.2.5. Veri düzeltme.....	71
3.3. Helyum Atomik Kırınım Cihazı HAKC-İ.....	78
<b>BÖLÜM 4.</b>	
<b>DEKANTİYOL VE MUD KDT FİMLERİN İNCELENMESİ.....</b>	<b>85</b>
4.1. Giriş.....	85
4.2. Dekantiyol'ün LEHAD ile İncelenmesi.....	86
4.2.1. HAKC-T ile yapılan incelemeler.....	86
4.2.2. HAKC-İ ile yapılan incelemeler.....	105
4.2.3 Dekantiyol filmlere ait tartışma ve sonuç.....	111
4.3. MUD KDT Filmlerin LEHAD Metoduyla ile İncelenmesi.....	113
4.4. MUD filmlerin TPD analizleri.....	124
4.5. MUD filmlere ait tartışma ve sonuç.....	133

## BÖLÜM 5.

### PENTASEN MOLEKÜLÜNÜN LEHAD METODUYLA

İNCELENMESİ.....	142
5.1. GİRİŞ.....	142
5.2. Basamaklı ve Düz Gümüş Kristaller Üzerinde Pentasen Film Büyütülmesi.....	146
5.2.1. Düz Ag(111) kristali üzerinde oluşturulan filmler.....	146
5.2.2. Basamaklı Gümüş yüzeyi üzerinde oluşturulan filmler...	152
5.3. Pentasen Filmlere İçin Sonuç ve Tartışma.....	157

## BÖLÜM 6.

SONUÇ VE TARTIŞMA.....	159
6.1. Giriş.....	159
6.2. Sonuç ve Tartışma.....	160
KAYNAKLAR.....	163
ÖZGEÇMİŞ.....	178

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

$\vec{a}$	: Gerçek uzay örgü vektörü
$\vec{a}^*$	: Ters uzay örgü vektörü
$a$	: Gerçek uzaydaki koordinat eksenini
$a_i$ (i tam sayı)	: Referans koordinat sistemindeki tanımlı koordinat
$A_G$	: G kırınım kanalındaki pik şiddeti
$a_{\text{gümüş}}$	: Gümüş atomlarına ait örgü sabiti
Ag(111)	: (111) düzleminde kesilmiş gümüş kristal
Ag(11,12,12)	: (11,12,12) düzleminde kesilmiş basamaklı gümüş kristali
Au(111)	: (111) düzleminde kesilmiş altın kristal
$b$	: Gerçek uzaydaki koordinat eksenini
$\vec{b}$	: Gerçek uzay örgü vektörü
$\vec{b}^*$	: Ters uzay örgü vektörü
$\beta_b$	: Moleküler eksene karşılık gelen hidrokarbon zincirinin dönme (burulma) açısı
$\beta$	: Isıtıcının ısıtma hızı
B	: Bolometre
$\vec{c}$	: Gerçek uzay örgü vektörü
$C_G(z)$	: Bilinmeyen Fourier katsayılarını içinde barındıran dalga fonksiyonunun z eksenine bağlılığı
$c$	: Gerçek uzaydaki koordinat eksenini
$\vec{c}^*$	: Ters uzay örgü vektörü
$^{\circ}\text{C}$	: Sıcaklık ölçü birimi (santigrad derece)
CB	: Bakır örgü tel
CH	: Demet bölücü

CHM	: Demet bölücünün motoru
CR	: Bakır çubuk
CS	: Düzeltici yarık
C1	: HAKC-İ cihazının süpersonik demet kaynağı odacığı
C2	: HAKC-İ cihazının demet bölücüsünün bulunduğu odacık
C3	: HAKC-İ cihazının hızlandırılmış iyon kaynağı bölmesi
C4	: HAKC-İ cihazının kırınım odacığı
C5	: HAKC-İ cihazının helyum pompalama odacığı
C6	: HAKC-İ cihazının helyum pompalama (hızlandırma) odacığı
C7	: Helyum iyonizasyon bölmesi
C8	: HAKC-İ cihazının kütle spektrometrelı dedektörü
CTI21	: Kapalı devre helyum soğutma ünitesi 1
CTI22	: Kapalı devre helyum soğutma ünitesi 2
D	: Difüzyon pompası
$d_{hkl}$	: Basamaklı gümüş kristalin basamakları arası uzaklık
$D_a$	: Sıyırıcı-ayarlayıcı arası mesafe
$D_s$	: Sıyırıcı-hedef arası mesafe
$D_d$	: Hedef-dedektör arası mesafe
E	: Altaşa gönderilen He demetinin kinetik enerji
$\epsilon$	: Helyum – yüzey arası potansiyel kuyu derinliğı
$E_i$	: KDT filmlerin altaş yüzeyinden kopma enerjisi
$E_{if}$	: Moleküllerin film yüzeyine fiziksel tutunma enerjisi
$E_{iK}$	: Altaş üzerinde kimyasal tutunan film moleküllerinin yüzeyden kopma enerjileri
$E_{K Pen}$	: Pentasen moleküllerinin kinetik enerjisi
$\frac{\epsilon}{E}$	: Çekici helyum - yüzey arası etkileşim potansiyeli içerisindeki helyum atomlarından elde edilen momentumun yüzeye dik bileşenine eklenen Beeby düzeltmesi
F	: Faz faktörü
$F_e$	: Demet engelleyici
$F_{\Delta K}$	: Atomik şekillenim faktörü



$\vec{G}$	: Ters uzaydaki örgü öteleme vektörü
$G$	: Kırınım kanalları
$g$	: HAKC-İ cihazındaki vakum güvenliği mekanizması
$\vec{G}_{a\perp}$	: Ters uzaydaki örgü öteleme vektörünün $\vec{a}$ 'ya dik bileşeni
$\vec{G}_{b\perp}$	: Ters uzaydaki örgü öteleme vektörünün $\vec{b}$ 'ye dik bileşeni
$G_v$	: HAKC-İ cihazındaki bağlantı vanaları
$H$	: Hamiltonyen operatörü
$h$	: Basamaklı gümüş kristalin kesilme düzleminin indisi
$\hbar$	: Planck sabiti/ $2\pi$ ( $6.62 \times 10^{-34}$ Js/ $2\pi$ )
$H_a$	: Ayarlayıcı yüksekliği
$H_d$	: Dedektör yüksekliği
$I$	: Diagonal (köşegen) bir matris
$IA$	: Gelme açısı ayar cihazı
$IP$	: Düzlem ayarlayıcı $\chi$ motor çubuğu
$I_T$	: Herhangi bir T sıcaklığındaki pik şiddeti
$I_{Tref}$	: Soğutucu cihazların ulaşabildiği en düşük sıcaklık değeri
$K$	: HAKC-İ cihazındaki sıcaklık ölçmeye yarayan K tipi ısı çift
$k$	: Basamaklı gümüş kristalin kesilme düzleminin indisi
$\vec{k}_i$	: Altaş yüzeyine gelen demetin dalga vektörü
$\vec{k}_f$	: Altaş yüzeyinden saçılan demetin dalga vektörü
$\vec{k}_{f\perp}$	: Yüzeyden saçılan demetin demetin dalga vektörünün yüzeye dik bileşeni
$\vec{k}_{f//}$	: Yüzeyden saçılan demetin dalga vektörünün yüzeye paralel bileşeni
$\vec{k}_{i\perp}$	: Yüzeye gelen demetin dalga vektörünün yüzeye dik bileşeni
$\vec{k}_{i//}$	: Yüzeye gelen demetin dalga vektörünün yüzeye paralel bileşeni
$\vec{\Delta K}_{//}$	: Dalga vektörleri arası farkın yüzeye paralel bileşeni

$\overrightarrow{\Delta K}$	: Kristal yüzeyine gelen ve yüzeyden saçılan demetin dalga vektörleri arasındaki fark
$k_B$	: Boltzman sabiti, 8.3145472 kJ/mol.K
$\Delta K_{KIRINIM}$	: Altın moleküllerinin ters uzaydaki kırınım piki konumu
$\Delta K_{YY}$	: Yeniden yapılanmış altın moleküllerinin ters uzaydaki kırınım piki konumu
L	: Langmuir, KDT filmler için kaplanmanın bir ölçüsü
$l$	: Basamaklı gümüş kristalin kesilme düzleminin indisi
$L_d$	: Domain boyutu
$LN_2$	: Sıvı azot haznesi
$m$	: Elektronun veya protonun kütlesi
$m$	: Tam sayı
$m'$	: Tam sayı
$\bar{m}$	: Organik molekülün ortalama molar kütlesi
$m_{Or}$	: Organik bileşenin kütlesi
N	: Kristal içerisindeki birim hücre sayısı
$n$	: Karbon sayısı, tamsayı
$n'$	: Tam sayı
$n_0$	: Sayı yoğunluğu
$n(r)$	: Kristalin elektron yoğunluğu
$N_0$	: Dedektörün dönme eksenine göre kristal yüzeyinin normali
$N_{gerçek}$	: Kristal yüzeyinin normali
$N_i$	: Üç boyutlu uzay da kristal içerisinde ki birim hücre sayısı
Or	: O halka
R	: HAKC-İ cihazındaki rotari pompası
R - S - H	: Tiyol yapısı, radikal grup, kükürt ve hidrojen atomları
R - 30 <sup>0</sup>	: Altın moleküllerine göre 30 <sup>0</sup> dönmüş birim hücre yapısı
$r_b$	: Bolometrenin kristal yüzeyine uzaklığı
RS	: Radyasyon kalkanı
S	: Demet sıyırıcı

SS	: Süpersonik demet kaynağı
Si	: Silisyum
$S_G$	: Bir boyutta yapı faktörü
SM1	: Dedektörü döndüren motor
T	: Gerçek uzaydaki örgü öteleme vektörü
TB	: Turbo moleküler pompa
$t_0$	: $t_{DB}$ ve $t_{RS}$ 'yi içinde barındıran sabit
$T_0$	: İğne sıcaklığı
$t_{DB}$	: Demet bölücünün sağlanan referans sinyalinin ne kadar sonra demet yolundan çekildiğini gösteren sabit
$t_K$	: İyonlaşan parçacıkların kuadrupol içerisinde geçirdiği zaman
$t_{NP}$	: Şekil 3.5'teki A mesafesinin alınması için geçen süre
$T_{Pi}$	: Sıcaklığın zamana göre türevinin maksimum olduğu nokta
$t_{RS}$	: Optik bir anahtar devresinden sağlanan referans zaman sinyalinin ölçüm zaman cihazına gelmesinde ki gecikme
TS	: Termal anahtar
$\langle U_{//} \rangle$	: Kristal atomlarının yüzeye paralel ortalama yer değiştirmesi
$\langle U_Z \rangle$	: Kristaldeki atomların yüzeye dik ortalama yer değiştirmesi
$v_i$	: $10^{13} s^{-1}$ olan bir sabit
$V_G(z)$	: Fourier katsayılarını içerisinde barındıran He gazı ile yüzey arasındaki etkileşim potansiyelinin z eksenine bağlılığı
$V_{ki}$	: Kristalin örgü periyodunu içeren periyodik fonksiyon
$V_{G-G'}$	: Potansiyel matris elemanı
$V_{(r)}$	: Moleküler etkileşim potansiyeli
$V_\infty$	: Süpersonik genişlemeden sonra saf bir atomik ya da moleküler demet içerisindeki parçacıkların sürati
W	: Molar kütle
W	: Debye-waller etkisi
YY	: Altın atomlarının yeniden düzenlenerek alttaş yüzeyinin yapılanması

$Y_{00}$	: Aynasal yansıma pikinin gözlemlendiği y düzlemindeki konum
$Y_f$	: Yüzeyden saçılan demetin ölçüldüğü x düzlemindeki konum
$z$	: Gerçek uzaydaki hareket eksenini
$\theta_{00\text{-ölçülen}}$	: Aynasal yansımanın görüldüğü konum ile yüzey normali arasındaki açı
$\theta_{i\text{-ölçülen}}$	: Kristal yüzeyine gelen demetin yüzey normaliyle yaptığı açının ölçülen değeri
$\theta_{f\text{-ölçülen}}$	: Yüzeyden saçılan demetin yüzey normaliyle yaptığı açının ölçülen değeri
$\theta_i$	: Kristal yüzeyine gelen demetin yüzey normaliyle yaptığı açı
$\theta_f$	: Kristal yüzeyinden saçılan demetin yüzey normaliyle yaptığı açı
$\theta_{\max}$	: Gökkuşuğu açısı
$\theta_{f_{\text{gerçek}}}$	: Kristal yüzeyinden yansıyan demetin yüzey normaliyle yaptığı gerçek açı
$\theta_{f_{\text{ölç}}}$	: Kristal yüzeyinden yansıyan demetin yüzey normaliyle yaptığı ölçülen açı
$\alpha$	: Moleküler omurga ve yüzey normali arasındaki eğim açısı
$x$	: Gerçek uzaydaki hareket eksenini
$x$	: İki atom arası uzaklık
$X_{00}$	: Aynasal yansıma pikinin gözlemlendiği x düzlemindeki konum
$\chi_i$	: Eğilme yönündeki devinim açısı
$X_f$	: Yüzeyden saçılan demetin ölçüldüğü x düzlemindeki konum
$\phi$	: Kristali döndürmekte kullanılan fi motor
$\Delta\phi$	: Dedektörün boyutu yüzünden olan kutupsal açı pik görülme aralığı
$\rho$	: Gerçek uzaydaki çizgili faz yapısı
$\rho_j$	: j atomunun koordinatı
$\Psi$	: Dalga fonksiyonu
$\Psi(z)$	: Kare bir matris formunda ki dalga fonksiyonu

$\nabla$	: Nabla operatörü
$\Gamma_G(z)$	: $C_G(z)$ 'yi içinde barındıran üstel fonksiyon
$\delta$	: Düzeltme faktörü
$\delta_a$	: Ayarlayıcı genişliği
$\delta_d$	: Dedektör genişliği (kristal tarafı)
$\delta_r$	: İğne (nozzle) çapı
$\delta_s$	: Sıyırıcı çapı
$\lambda$	: Demetin dalga boyu
$\zeta_{\max}$	: Maksimum korigasyon genliği
$\zeta(R)$	: Korigasyon fonksiyonu
$\chi(r)$	: Düzlem dalga fonksiyonu
$\chi$	: Kristali döndürmekte kullanılan ki motor
$\Delta_I \theta_f$	: Cihazlar yüzünden kırınım pikindeki genişleme
$\Delta_S \theta_f$	: Kristal domaininin sınırlı olmasından dolayı kaynaklanan pik genişlemesi
$\frac{\Delta E^2}{E^2}$	: He demeti içerisindeki atomların enerji dağılımlarının sınırlılığından kaynaklanan pik genişlemesi
$(\Delta_E \theta_f)$	: Enerji dağılımının sınırlılığı
$\Delta_{\theta_f}$	: Ölçülen toplam pik genişliği
$\Delta V$	: Hızda ki kaymanın üst limiti
$\gamma$	: Gaz karışımının sabit hacimdeki sıcaklık kapasitesinin sabit basıçtaki sıcaklık kapasitesine oranı
$\mu_{ij}$	: İndirgenmiş kütle
$\sigma_{ij}$	: Çarpışma kesiti
$\Omega_{ij}$	: Çarpışma integrali
$\langle 1-10 \rangle$	: Altın alttaş üzerinde kristalografik bir yön
$\langle 11-2 \rangle$	: Altın alttaş üzerinde kristalografik bir yön
AES	: Atomik emisyon spektroskopisi
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
AG	: Dedektörün ayarlayıcısının genişliği

AI	: Kristal üzerine gelen ana He demetinin ayak izi ('footprint') olarak adlandırılıp ana demetin diverjansı
AY	: Aynasal yansıma
ÇF	: Çizgili fazlar
DFT	: Yoğunluk fonksiyon teorisi (density functional theory)
DSG	: Yüzeyle demetin sıyırıcıdaki genişliği
EXAFS	: Genişletilmiş x ışını ince yapı tutunma spektroskopisi (expanded x-ray adsorbtion fine structure)
FTIR	: Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (fourier transform infrared spectroscopy)
GDAG	: Yüzeyle gelen demetin ayarlayıcı içerisindeki sınırlı genişliğinin diverjansı
GIXD	: Yüzeyleden sıyırılmalı x ışını kırınımı (grazing incidence x-ray diffraction)
HAKC-İ	: Helyum atomik kırınım cihazı-İtalya
HAKC-T	: Helyum atomik kırınım cihazı-Türkiye
He	: Helyum
HREELS	: Yüksek çözünürlüklü elektron enerji kaybı spektroskopisi (high resolution electron energy losing spectroscopy)
IR	: Kıızıl ötesi spektroskopisi (infrared spectroscopy)
IRRAS	: İnfrared saçılma –tutunma spektroskopisi
ISS	: İyon saçılma spektroskopisi (ion scattering spectroscopy)
KDT	: Kendiliğinden düzenlenmiş tek tabaka
KKMT	: Kuvartz kristal mikro terazi
Kr	: Kripton
KS	: Kütle spektrometresi
LDA	: Lokal yoğunluk yaklaşımı (local density approach)
LED	: Işık yayan diyot (light emitting diot)
LEED	: Düşük enerjili elektron kırınımı ( low energy electron diffraction)
LEHAD	: Düşük enerjili helyum atomik kırınımı
LEIS	: Düşük enerjili iyon saçılması ( low energy ion scattering)

MBE	: Moleküler demet ile buharlaştırarak kaplama (molecular beam epitaxy)
MUD	: Merkaptoüdekanol
ODTÜ	: Orta doğu teknik üniversitesi
OM	: Organik molekül
OMBD	: Organik moleküler demet ile kaplama (organic molecular beam deposition)
OMBE	: Organik moleküler demet ile buharlaştırarak kaplama (organic molecular beam epitaxy)
RAMAN	: Raman spektroskopisi
SAM	: Kendiliğinden düzenlenmiş tek tabaka
SFG	: Toplam frekans üretme spektroskopisi
SMD	: Süpersonik moleküler demet kaynağı (supersonic molecular beam depositor)
SPM	: Taramalı inceleme mikroskopisi (scanning probe microscopy)
STM	: Taramalı tünelleme mikroskopu (scanning tunnelling microscope)
TEAS	: Termal enerjili atom saçılması
TFT	: İnce film transistör (thin film transistor)
TG	: Taşıyıcı gaz
TOF-DRS	: Geri tepmeli uçuş zamanı spektroskopisi
TPD	: Sıcaklık programlı kırınım spektroskopisi (temperature programmed diffraction spectroscopy)
UPS	: Ultraviyole fotoelektron spektroskopisi (ultraviolet photoelectron spectroscopy)
UZ	: Uçuş zamanı
VSP	: Hızdaki kayma parametresi (velocity slip parameter)
YY	: Yeniden yapılanma
XANES	: X-ışını yakın köşe tutunma spektroskopisi (X-ray Absorption Near Edge Structure)
XPD	: X-ışını fotoelektron kırınımı ( x-ray photoelectron diffraction)
XRD	: X-ışını kırınımı ( x-ray diffraction)
QMS	: Kuadropol kütle spektrometresi (quadrupole mass spectrometer)

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Bazı organik ince film hazırlama teknikleri.....	3
Şekil 1.2.	Alttaş üzerinde büyütülen bir filmin şekillenimi.....	5
Şekil 1.3.	KDT ince filmlerin nano teknolojideki bazı uygulamaları .....	7
Şekil 1.4.	(a) Alkantiyollerin Au(111) üzerine fiziksel tutunması (b) Au(111) üzerinde oluşan çizgili faz (c) Au(111) üzerinde oluşan yoğun faz oluşumu (d) Au(111) üzerinde oluşan yoğun faz yapısı.....	11
Şekil 1.5.	Yüksek vakum altında hekzantiyol'ün hidrojen DRS şiddeti-yüzey kaplanma oranı grafiği.....	12
Şekil 1.6.	(a) Au(111) alttaş üzerinde oluşan çizgili faz yapısı (b) Yüzey kaplamaya bağlı olarak uzun zincirli alkantiyollerin KDT filmlerinin oluşum süreçleri .....	13
Şekil 1.7.	Au (111) alttaş üzerinde büyütülen yoğun faz yapıları dekantiyol KDT filmin yönelimi .....	14
Şekil 1.8.	(a) Au(111) molekülleri üzerinde $23x\sqrt{3}$ yeniden düzenlenmiş moleküler yapısına uyum sağlamış film yapısı (b) Au(111) üzerinde oluşan $11.5x\sqrt{3}$ çizgili faz birim hücresi (c) Au(111) üzerinde yeniden yapılanma olmaksızın hesaplanan $11x\sqrt{3}$ çizgili faz birim hücresi .....	15
Şekil 1.9.	(a) Alttaş üzerinde oluşan $\sqrt{3}x\sqrt{3}$ R-30 yoğun faz yapısı (b) $\sqrt{3}x\sqrt{3}$ R-30 yoğun faz yapısı üzerinde oluşan c(4x2) süper örgü yapısı.....	17
Şekil 1.10.	Organik moleküler demet kaynağı ve demetin hareket yönündeki cihazlar.....	18
Şekil 1.11.	(a) Organik ince film transistör üst temas uygulaması (b) Organik ince film transistör alt temas uygulaması.....	19
Şekil 1.12.	Çok rastlanan yarıiletken organik moleküllerin moleküler yapısı..	20



Şekil 2.1.	Örgü, baz ve kristal yapısı.....	25
Şekil 2.2.	İki boyutlu uzayda örgü noktaları köşede olan hücreler .....	26
Şekil 2.3.	Wigner-Seitz hücresi .....	26
Şekil 2.4.	Kristal yapı içerisindeki örgünün düzlemler ailesi .....	28
Şekil 2.5.	Kübik bir kristale ait bazı önemli indisler .....	28
Şekil 2.6.	He atomlarının yüzeyden saçılmasının CCGM gösterimi.....	30
Şekil 2.7.	(a) Süpersonik He demetinin yüzeyden klasik saçılması (b) Saçılan He demetinin kuantum mekaniksel saçılma şiddeti.....	31
Şekil 2.8.	(a) İki boyutta seçilen bir örgü yapısı ve ters uzaydaki karşılığı (b) Dikdörtgen örgü ve ters uzaydaki karşılığı (c) Altıgen örgü ve ters uzaydaki karşılığı (d) Hacim merkezli dikdörtgen örgü ve ters uzaydaki karşılığı .....	34
Şekil 2.9.	Yüzeye gelen demetlerin yol farkı nedeniyle yapıcı girişime uğraması.....	37
Şekil 2.10.	İki boyutta Ewald küresinin gösterimi.....	38
Şekil 2.11.	(a) Gerçek uzaydaki örgü vektörleri (b) Ters uzaydaki örgü vektörleri.....	39
Şekil 2.12.	(a) Gerçek uzayda bir boyutta periyodik bir dizilime sahip atomlar (b) Gerçek uzayda aralarındaki mesafe a olan atomların ters uzayda örgü noktaları.....	42
Şekil 2.13.	Korigasyon potansiyeli.....	43
Şekil 2.14.	Bir boyutlu korigasyon potansiyelinin eğikonal yaklaşımla gösterimi .....	45
Şekil 2.15.	Sınırlı kristal domain boyutunun $\Delta k \cdot a$ fonksiyonuna bağlı şekli.....	48
Şekil 2.16.	Cihaz boyutlarının çizgi genişliğine etkisini gösteren G. Comsa modeli.....	50
Şekil 2.17.	G. Comsa ve P. V. Schwartz modellerinin deneysel verilerle kıyaslanması.....	51
Şekil 3.1.	HAKC-T deneysel sisteminin yukarıdan genel görünüşü .....	55
Şekil 3.2.	HAKC-T deneysel sisteminin fotoğrafı.....	56

Şekil 3.3.	(a) HAKC-T deneysel sisteminin organik demet kaynak odacığı (b) HAKC-T deneysel sisteminin organik demet kaynağı .....	57
Şekil 3.4.	HAKC-T deneysel sisteminin organik demet kaynak odacığı ve organik demet kaynağını bir arada gösteren resim.....	57
Şekil 3.5.	Pentasen buhar basıncının sıcaklıkla değişimi grafiği.....	60
Şekil 3.6.	Sıvı organik moleküller için hazırlanan vakumlu buharlaştırma tüpü.....	61
Şekil 3.7.	HAKC-T sisteminin örnek tutucusunun çeşitli yönlerdeki döndürme önyenleri ve açıları.....	63
Şekil 3.8.	HAKC-T'nin arakesitsel gösterimi.....	64
Şekil 3.9.	HAKC-T'nin kırınım odacığının iç kısmının şematik gösterimi.....	65
Şekil 3.10.	Au(111) yüzeyinden saçılan He atomlarının normalize edilmiş şiddetlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	66
Şekil 3.11.	Argon-iyon tabancasının şekli.....	69
Şekil 3.12.	Azimutal çözünürlük ve dedektörün geometrisi.....	70
Şekil 3.13.	Azimutal pik genişliğinin kutupsal $\theta$ açısı ile değişimi.....	71
Şekil 3.14.	Dedektör dönme merkezi ve kristal dönme merkezlerinin gösterimi.....	72
Şekil 3.15.	$X_{00}$ ve $Y_{00}$ 'ın geometrik ifadelerinin türetilmesi.....	73
Şekil 3.16.	$\theta_i$ gelme açısının $X_{00} - \delta < 0$ ve $X_{00} - \delta > 0$ değerlerine bağlı olarak geometrik türetilişi.....	74
Şekil 3.17.	$\theta_{fGerçek}$ 'in geometrik elde edilişi.....	75
Şekil 3.18.	(a) 275 K'de büyütölen dekantiyol filmin <11-2> yönündeki düzeltilmiş ve düzeltilmemiş verilerine ait kırınım eğrileri (b) 275 K'de büyütölen dekantiyol filmin <1-10> yönündeki düzeltilmiş ve düzeltilmemiş verilerine ait kırınım eğrileri.....	76
Şekil 3.19.	275 K'de büyütölen dekantiyol filme ait düzeltilmiş ve düzeltilmemiş verilerden elde edilen <11-2> ve <1-10> yönlerindeki periyodikliği gösteren kırınım eğrileri.....	77

Şekil 3.20.	(a) 200 K’de büyütülen MUD KDT ince filminin <11-2> yönündeki düzeltilmiş ve düzeltilmemiş verilere ait kırınım eğrileri (b) 200 K’de büyütülen MUD KDT ince filminin <1-10> yönündeki düzeltilmiş ve düzeltilmemiş verilere ait kırınım eğrileri.....	77
Şekil 3.21.	(a) 200 K’de büyütülen MUD KDT ince filminin <11-2> yönündeki düzeltilmiş ve düzeltilmemiş verilere ait periyodikliği gösteren eğriler (b) 200 K’de büyütülen MUD KDT ince filminin <1-10> yönündeki düzeltilmiş ve düzeltilmemiş verilere ait periyodikliği gösteren eğriler .....	78
Şekil 3.22.	HAKC-İ deneysel sisteminin üstten görünüşünü temsil eden çizim.....	80
Şekil 3.23.	HAKC-İ deneysel sistemine ait pompalama sistemi krokisi.....	82
Şekil 3.24.	HAKC-İ deneysel sisteminin molibdenyum örnek tutucusu.....	83
Şekil 3.25.	HAKC-İ deneysel sisteminin helyum demet kaynağı odacığı.....	84
Şekil 4.1.	(a) Çıplak Au(111) kristal yüzeyine ait aynasal yansıma ve kırınım pikleri (b) Çıplak Au(111) kristal yüzeyine ait aynasal yansıma ve yeniden yapılanma pikleri.....	87
Şekil 4.2.	Farklı kristal yüzey sıcaklıklarında A, B, C, D, E, F, G, H noktalarına kadar kaplama miktarıyla oluşturulan dekantiyol KDT ince filmlerden saçılan He-kaplama zamanı eğrisi.....	88
Şekil 4.3.	100 K yüzey sıcaklığında büyütülen dekantiyol filmin <1-10> yönünde kaydedilen kırınım deseni.....	89
Şekil 4.4.	(a) 100 K yüzey sıcaklığında büyütülen dekantiyol filmin <11-2> yönündeki 190 K ve 290 K’e tavlama sonrası kaydedilen kırınım eğrileri (b) 100 K yüzey sıcaklığında büyütülen dekantiyol filmin <1-10> yönündeki 190 K ve 290 K’e tavlama sonrası kaydedilen kırınım eğrileri.....	90
Şekil 4.5.	100 K’de büyütülen dekantiyol filmin 190, 290 ve 600 K’e tavlama eğrileri.....	91
Şekil 4.6.	(a) 100 K’de büyütülen dekantiyol filmin 200 K’e tavlama grafiğı (b) 100 K’de büyütülen dekantiyol filmin normalize edilmiş verilerinden elde edilen 200 K’e tavlama eğrisi.....	92

Şekil 4.7.	(a) 100 K'de büyütülen dekantiyol filmin 600 K'e tavlama grafiği (b) 100 K'de büyütülen dekantiyol filmin normalize edilmiş verilerinden elde edilen 600 K'e tavlama eğrisi (c) Normalize edilmemiş şiddetin sıcaklığa göre türevinin zamana karşı grafiği (d) Normalize şiddetin sıcaklığa göre türevinin zamana karşı grafiği.....	93
Şekil 4.8.	(a) 150 K'de büyütülen dekantiyol filmin 300 K'e tavlama grafiği (b) 150 K'de büyütülen dekantiyol filmin normalize edilmiş verilerinden elde edilen 300 K'e tavlama eğrisi.....	94
Şekil 4.9.	(a) 150 K'de büyütülen dekantiyol filmin 600 K'e tavlama grafiği (b) 150 K'de büyütülen dekantiyol filmin normalize edilmiş verilerinden elde edilen 600 K'e tavlama eğrisi.....	95
Şekil 4.10.	(a) 200 K'de büyütülen dekantiyol filmin 300 K'e tavlama grafiği (b) 200 K'de büyütülen dekantiyol filmin normalize edilmiş verilerinden elde edilen 300 K'e tavlama eğrisi.....	96
Şekil 4.11.	(a) 200 K'de büyütülen dekantiyol filmin 600 K'e tavlama grafiği (b) 200 K'de büyütülen dekantiyol filmin normalize edilmiş verilerinden elde edilen 600 K'e tavlama eğrisi.....	96
Şekil 4.12.	(a) 275 K'de büyütülen dekantiyol filmin 600 K'e tavlama grafiği (b) 275 K'de büyütülen dekantiyol filmin normalize edilmiş verilerinden elde edilen 600 K'e tavlama eğrisi.....	97
Şekil 4.13.	(a) <11-2> yönünde 150 K yüzey sıcaklığında büyütülen dekantiyol film ve bu filmin 350 K'e tavlama sonrasında ait kırınım eğrileri (b) <1-10> yönünde 150 K yüzey sıcaklığında büyütülen dekantiyol film ve bu filmin 350 K'e tavlama sonrasında ait kırınım eğrileri.....	98
Şekil 4.14.	150 K yüzey sıcaklığında büyütülen dekantiyol filmin 350 ve 550 K'e tavlama eğrileri.....	99

Şekil 4.15.	<11-2> ve <1-10> yönlerindeki 200 K yüzey sıcaklığında büyütülen dekantiyol filme ait ve bu filmin 275 K'e tavllanması sonucu elde edilen kırınım eğrileri (a), (b). <11-2> ve <1-10> yönlerinde C, D, E noktalarına kadar 200 K <sup>0</sup> yüzey sıcaklığında kaplamayla elde edilen dekantiyol filmlerin ve E noktasına kadar büyütülen filmin 275 K'e tavllanması sonucu elde edilen kırınım eğrileri (c), (d).....	100
Şekil 4.16.	200 K yüzey sıcaklığında farklı kaplanma oranlarında büyütülen dekantiyol filmlerin tavlama eğrileri.....	101
Şekil 4.17.	(a) 200 K'de F noktasına kadar büyütülen dekantiyol filmin ve bu filmin 330 ve 380 K'e tavllanması sonucu elde edilen kırınım eğrileri (b) 200 K'de F noktasına kadar büyütülen dekantiyol filme ait ısıtma soğutma eğrileri.....	102
Şekil 4.18.	(a) 12 saat boyunca 275 K'de kaplama yapılan dekantiyol filmin <11-2> yönündeki ve bu filmin 340 K'e tavllanması sonrası elde edilen kırınım eğrileri (b) 12 saat boyunca 275 K'de kaplama yapılan dekantiyol filmin <1-10> yönlerindeki ve bu filmin 340 K'e tavllanması sonrası elde edilen kırınım eğrileri.....	103
Şekil 4.19.	<1-10> yönünde 275 K'de büyütülen dekantiyol filmin kırınım eğrisi ve bu filmin 340 K'e tavllanması sonrası kırınım deseni.....	104
Şekil 4.20.	275 K'de 12 saat boyunca kaplanarak büyütülen dekantiyol filmin 340 K'e tavlama eğrisi.....	104
Şekil 4.21.	(a) HAKC-İ deneysel sisteminde dekantiyol filmin ; <11-2> yönünde kaydedilen kırınım eğrisi (b) HAKC-İ deneysel sisteminde <1-10> yönünde kaydedilen kırınım eğrisi.....	105
Şekil 4.22.	Au(111) üzerine dekantiyol moleküllerinin teorik ve deneysel olarak yerleşimi.....	106
Şekil 4.23.	Dekantiyol KDT film için <11-2> yönünde elde edilen kırınım eğrisi ve seçilen arka plan fonksiyonu.....	107
Şekil 4.24.	Dekantiyol KDT filmin <11-2> yönünde elde edilen A ve B piklerinin Lorentz fonksiyonlarına fiti.....	108

Şekil 4.25.	(a) 275 K yüzey sıcaklığında büyütülen dekantiyol filmin <1-10> yönündeki kırınım deseni ve seçilen arka plan fonksiyonu (b) 275 K yüzey sıcaklığında büyütülen dekantiyol filmin <1-10> yönünde arka plandan ayrılan He saçılma şiddetinin iç içe girmiş dört Lorentz fonksiyonuna fit işlemi.....	109
Şekil 4.26.	(a) 275 K yüzey sıcaklığında <1-10> yönünde büyütülen dekantiyol filmin kırınım deseni ve seçilen arka plan fonksiyonu (b) Arka plandan ayrılan piklerden ilkinin bir Lorentz fonksiyonuna fit işlemi.....	109
Şekil 4.27.	HAKC-T sisteminde büyütülen dekantiyol KDT filme ait çizgili faz birim hücre yapısı.....	112
Şekil 4.28.	Farklı sıcaklıklarda yapılan MUD film büyütme eğrileri.....	113
Şekil 4.29.	(a) 150 K'de <11-2> yönünde büyütülen MUD filmin kırınım deseni (b) 150 K'de <1-10> yönünde büyütülen MUD filmin kırınım deseni.....	114
Şekil 4.30.	(a) 150 K'de büyütülen MUD filmin 300 K'e tavlama sonrası <11-2> yönündeki kırınım eğrisi (b) 150 K'de büyütülen MUD filmin 300 K'e tavlama sonrası <1-10> yönündeki kırınım eğrisi.....	115
Şekil 4.31.	150 K'de büyütülen MUD filmin 300 K'e tavlama eğrisi.....	116
Şekil 4.32.	150 K'de büyütülen MUD filmin 550 K'e tavlama eğrisi.....	116
Şekil 4.33.	(a) 200 K'de B ve C noktalarına kadar büyütülen MUD filmlerin ve bu filmlerin <11-2> yönündeki 290, 300 ve 390 K'e tavlama sonrası kırınım eğrileri (b) 200 K'de B ve C noktalarına kadar büyütülen MUD filmlerin ve bu filmlerin <1-10> yönündeki 290, 300 ve 390 K'e tavlama sonrası kırınım eğrileri.....	117
Şekil 4.34.	B ve C noktalarına kadar 200 K'de büyütülen MUD filmlerin tavlama eğrileri.....	118
Şekil 4.35.	(a) 200 K'de G noktasına kadar tek tabakadan az yoğunluklu MUD filme ait kırınım deseni ve 350 K'e tavlama eğrileri (b) 200 K'de G noktasına kadar tek tabakadan az yoğunluklu MUD filme ait 350 K'e tavlama eğrisi.....	119

Şekil 4.36.	(a) 250 K’de büyütülen MUD KDT ince filmin <11-2> yönündeki kırınım eğrisi (b) 250 K’de büyütülen MUD KDT ince filmin <1-10> yönündeki kırınım eğrisi.....	120
Şekil 4.37.	(a) 250 K’de büyütülen MUD KDT ince filmin 300 ve 450 K’e <11-2> yönünde tavlama eğrileri (b) 250 K’de büyütülen MUD KDT ince filmin 300 ve 450 K’e <1-10> yönünde tavlama eğrileri.....	121
Şekil 4.38.	250 K’de büyütülen filmin 300, 450 ve 600 K’e tavlama eğrileri.....	121
Şekil 4.39.	(a) 275 K’de E noktasına kadar büyütülen MUD filmin <11-2> ve azimutal yönündeki kırınım ve 415 K’e tavlama eğrileri (b) 275 K’de E noktasına kadar büyütülen MUD filmin <1-10> ve azimutal yönündeki kırınım ve 415 K’e tavlama eğrileri.....	122
Şekil 4.40.	275 K’de E noktasına kadar büyütülen MUD filmin 415 ve 550 K’e tavlama eğrileri.....	123
Şekil 4.41.	(a) 300 K’de F noktasına kadar büyütülen MUD filmin <11-2> yönündeki kırınım eğrisi (b) 300 K’de F noktasına kadar büyütülen MUD filmin <1-10> yönündeki kırınım eğrisi.....	123
Şekil 4.42.	300 K de F noktasına kadar büyütülen MUD filmin 600 K’e tavlama eğrisi.....	124
Şekil 4.43.	(a) 150 K’de büyütülmüş MUD filme ait normalize edilmiş yansıma şiddetinin sıcaklıkla değişimi grafiği (b) 150 K’de büyütülen filme ait normalize edilmemiş yansıma şiddetinin sıcaklıkla değişimi grafiği.....	125
Şekil 4.44.	(a) 150 K’de büyütülen MUD filmin normalize edilmemiş yansıma şiddetinin sıcaklıkla değişimi grafiği (b) 150 K’de büyütülen MUD filmin 150 - 450 K aralığında normalize edilmiş şiddetinin sıcaklıkla değişimi grafiği.....	126
Şekil 4.45.	(a) 200 K’de büyütülen MUD filmlerin 320 K’e normalize edilmemiş tavlama eğrisi (b) 200 K’de büyütülen MUD filmlerin 320 K’e normalize edilmiş tavlama eğrisi.....	127

Şekil 4.46.	(a) 200 K'de büyütülen MUD filmlerin 600 K'e normalize tavlama eğrisi (b) 200 K'de büyütülen MUD filmlerin 600 K'e normalize edilmemiş tavlama eğrisi.....	127
Şekil 4.47.	(a) 250 K'de büyütülen MUD filmlerin 320 K'e normalize tavlama eğrisi (b) 250 K'de büyütülen MUD filmlerin 320 K'e normalize edilmemiş tavlama eğrisi.....	128
Şekil 4.48.	(a) 250 K'de büyütülen MUD filmlerin 470 K'e normalize tavlama eğrisi (b) 250 K'de büyütülen MUD filmlerin 470 K'e normalize edilmemiş tavlama eğrisi.....	129
Şekil 4.49.	250 K'de büyütülen ve 600 K'e tavlama ince filme ait normalize edilmemiş şiddet sıcaklığa karşı grafiği.....	129
Şekil 4.50.	(a) 275 K'de büyütülen MUD filmlerin 600 K'e normalize tavlama eğrisi (b) 275 K'de büyütülen MUD filmlerin 600 K'e normalize edilmemiş tavlama eğrisi.....	130
Şekil 4.51.	(a) 300 K'de büyütülen MUD filmlerin 600 K'e normalize tavlama eğrisi (b) 300 K'de büyütülen MUD filmlerin 600 K'e normalize edilmemiş tavlama eğrisi.....	131
Şekil 4.52.	150 K'de büyütülüp 300 K'e tavlama, 275 K'de büyütülen ve 300 K'de büyütülen filmlerin kırınım eğrileri.....	134
Şekil 4.53.	275 K yüzey sıcaklığında büyütülen MUD filmin <11-2> yönündeki kırınım deseni ve kırınım deseni için seçilen gürültü fonksiyonları.....	135
Şekil 4.54.	(a) 275 K yüzey sıcaklığında büyütülen MUD filmin kırınım desenindeki gürültüden ayrılan A pikinin bir Lorentz fonksiyonuna fiti (b) 275 K yüzey sıcaklığında büyütülen MUD filmin kırınım desenindeki gürültüden ayrılan B pikinin bir Lorentz fonksiyonuna fiti.....	135
Şekil 4.55.	275 K yüzey sıcaklığında <1-10> yönünde büyütülen MUD filme ait kırınım deseni ve seçilen gürültü fonksiyonları.....	136
Şekil 4.56.	(a) Şekil 4.55'de görülen x pik paketinin beş adet Lorentz fonksiyonuna fiti, (b) Şekil 4.55'de görülen y pik paketinin altı adet Lorentz fonksiyonuna fiti.....	137



Şekil 4.57.	Au(111) yüzeyindeki teorik MUD domain yerleşimi ve deneysel sonuçların kıyası.....	138
Şekil 4.58.	Farklı yüzey sıcaklıklarında büyütülen filmlerin normalize edilmiş He saçılma şiddetinin sıcaklığa karşı grafiği.....	139
Şekil 4.59.	Farklı yüzey sıcaklıklarında büyütülen MUD filmlerin yüksek sıcaklıklara tavlama eğrileri.....	140
Şekil 4.60.	MUD için önerilen $11.8x\sqrt{3}$ çizgili faz yapısının temsili çizimi	141
Şekil 5.1.	Düz ve basamaklı Ag yüzeyleri üzerinde 200 K yüzey sıcaklığında helyum aynasal yansıma şiddetinin pentasen kaplanma süresine göre değişimi.....	144
Şekil 5.2.	Şekil 5.1’de gösterilen noktalarda kaydedilen helyum kırınım desenleri.....	145
Şekil 5.3.	Oluşan pentasen birim hücrelerinin farklı açılardan görünümü.....	145
Şekil 5.4.	Ag(11,12,12) basamaklı yüzeyinin gösterimi.....	147
Şekil 5.5.	(a) Püskürtmeli temizleme - tavlama döngüleri sonucunda elde edilen temiz Ag(111) yüzeyinin helyum kırınım desenleri.....	147
Şekil 5.6.	He ve Kr ile büyütülen pentasen KDT filmlerin ilk ve çoklu tabakalarının oluştuğunu gösteren, saçılan He gazının kaplanma zamanına karşı grafiği.....	148
Şekil 5.7.	He ve Kr ile büyütülen tek tabaka pentasen KDT filmlerin <11-2> yönündeki kırınım desenleri.....	149
Şekil 5.8.	He ve Kr ile büyütülen çoklu tabaka pentasen KDT filmlerin <11-2> yönündeki çoklu tabakalarına ait kırınım desenleri.....	150
Şekil 5.9.	He ve Kr ile büyütülen pentasen KDT filmlerin 500K’e tavlama grafikleri.....	151
Şekil 5.10.	He ve Kr ile büyütülen pentasen KDT filmlerin 500 K’e tavlama sonrası kırınım desenleri.....	151
Şekil 5.11.	Püskürtmeli temizleme-tavlama döngüleri sonucunda elde edilen temiz basamaklı Ag(111) yüzeyinin helyum kırınım deseni.....	152
Şekil 5.12.	Basamaklı Ag üzerindeki He ve Kr ile büyütülen pentasen KDT ince filmlerin normalize şiddet-kaplanma zamanı grafiği.....	153

Şekil 5.13. Basamaklı Ag üzerindeki He ve Kr ile büyütülen tek tabaka pentasen KDT ince filmlerin <11-2> yönündeki kırınım eğrileri.....	153
Şekil 5.14. Basamaklı Ag üzerindeki He ve Kr ile büyütülen çoklu tabaka pentasen KDT ince filmlerin <11-2> yönündeki kırınım eğrileri.....	154
Şekil 5.15. Farklı gümüş yüzeyleri üzerinde helyum taşıyıcı gaz ile elde edilen pentasen çoklu tabaka kırınım desenleri.....	154
Şekil 5.16. Farklı gümüş yüzeyler üzerinde büyütülen pentasen filmlerle yüzeyin kaplanma eğrileri.....	156
Şekil 5.17. (a) 300 K'e ısıtma ve soğutma eğrileri ve soğuma işlemi sonunda elde edilen kırınım desenleri. (b) 400 K'e ısıtma ve soğutma eğrileri ve soğuma işlemi sonunda elde edilen kırınım desenleri.....	156

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Üç boyutlu uzayda Bravais örgü geometrileri .....	27
Tablo 2.2.	HAKC-T deneysel sisteminin en son Schwartz tarafından kullanılan aletsel parametrelerin güncel değerleri .....	50
Tablo 3.1.	HAKC-İ deneysel sisteminin her bir odacığın demet varken ve yok iken belirli pompalama hızlarında alınmış temel basınç değerleri .....	82
Tablo 4.1.	<1-10> yönünde kaydedilen kırınım deseninin analizinden elde edilen pik konumları .....	110
Tablo 4.2.	Farklı yüzey sıcaklıklarında büyütülen filmlerin normalize edilmemiş verilere dayalı elde edilen sıcaklık programlı yüzeyden kopma (TPD) parametreleri.....	132
Tablo 4.3.	Farklı yüzey sıcaklıklarında büyütülen MUD filmlerinin normalize edilmiş verilere dayalı sıcaklık programlı yüzeyden kopma parametreleri ve hesaplanan yüzeyden kopma enerjileri.....	133
Tablo 4.4.	HAKC-T deneysel sisteminde <1-10> yönünde gözlemlenen tüm piklerin fit işlemi sonucunda elde edilen pik konumları.....	137

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Düşük Enerjili Helyum Kırınım Metodu, Süpersonik Demet tekniği, Merkaptoundekanol, Dekantiyol, Pentasen, Kendiliğinden Düzenlenmiş Tek Tabaka İnce film.

Bu tez iki ana bölümden oluşmaktadır. Bunlardan birincisi Au(111) alttaş üzerinde bir süpersonik demet ile büyütülen dekantiyol ve merkaptoundekanol (MUD) kendiliğinden düzenlenmiş tektabakalar, diğeri ise yine süpersonik bir demetle düz ve basamaklı gümüş alttaş üzerinde büyütülen pentasen kendiliğinden düzenlenmiş tek tabaka filmlerdir. Bu örneklerin tümünden elde edilen film tabakaları helyum kırınım metoduyla incelenmişlerdir. Bu çalışmada dekantiyol ve MUD birim hücrelerinin sırasıyla  $11x\sqrt{3}$  ve  $11,8x\sqrt{3}$  çizgili faz yapılarına ait olduğu gözlemlenmiştir. Tiyollerden büyütülen filmler alttaşın yüzeyine fiziksel ve kimyasal tutunan fazları incelemek için düşük ve yüksek sıcaklıklara tavllanmışlardır. Düz ve basamaklı gümüş alttaş yüzeyinde helyum ve kripton taşıyıcı gazlar sayesinde büyütülen pentasen kendiliğinden düzenlenmiş tek tabaka filmlerin ise düz ve basamaklı yüzeylerdeki büyüme dinamikleri incelenmiştir.

# INVESTIGATION OF SOME SELF-ASSEMBLED MONOLAYERS WITH HELIUM DIFFRACTION METHOD

## SUMMARY

Key Words: Low Energy Helium Diffraction Method, Supersonic Beam Technique, Mercaptoundecanol, Decanethiol, Self-Assembled Monolayers

This thesis has two main chapters. One of them is decanethiol and mercaptoundecanol (MUD) SAMs grown by a supersonic beam on Au(111) substrate, and the other one is pentacene SAMs grown by a supersonic beam on flat and vicinal silver surfaces. All the samples have been studied by using He diffraction. In this study,  $11 \times \sqrt{3}$  and  $11,8 \times \sqrt{3}$  unit cell structures have been investigated for decanethiol and MUD striped phases respectively. Films were also annealed to low and high temperatures in order to investigate physisorbed and chemisorbed phases. Pentacene SAM films were grown on flat and vicinal silver surfaces thanks to carrier helium and krypton gases and were studied in order to understand their self-assembling dynamics on vicinal and flat surfaces.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

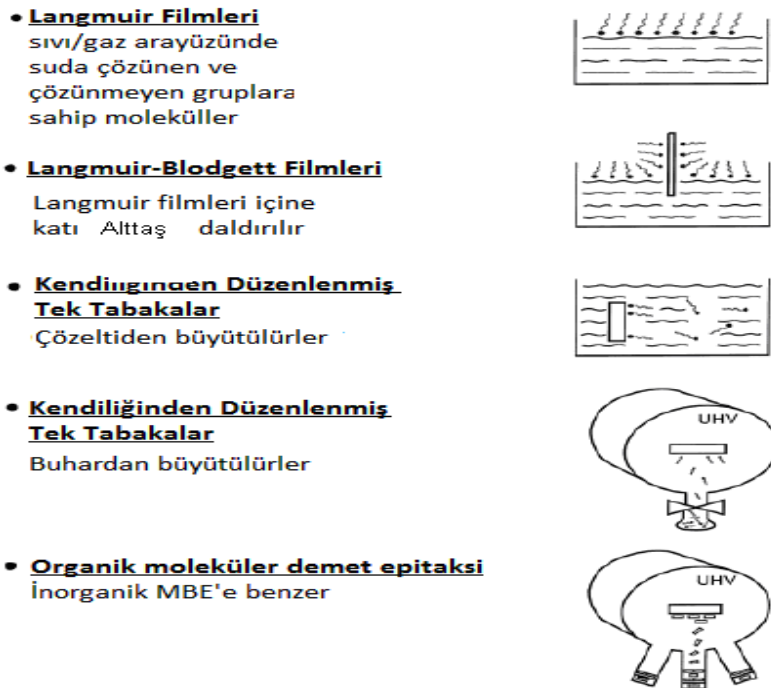
1980'li yıllarda çalışılmaya başlanan tiyol ve disülfidler, altın yüzeyler üzerinde oluşturulan Kendiliğinden Düzenlenmiş Tek tabaka (KDT) filmler sayesinde hem birer model sistem olmaları hem de çeşitli teknolojik uygulamaları nedeniyle yoğun olarak çalışılmışlardır [1-3]. Tek bileşenli KDT'ler hazırlamak için tiyoller ve simetrik disülfidler kullanılmışlardır. Tiyoller R-S-H veya R-S-R genel yapısına sahip olup R seçilen bir organik grup, S tiyol içerisindeki sülfür, H ise basit bir tiyol yapısı içerisindeki hidrojen atomudur. Tiyol yapısındaki R grupları aynı olabileceği gibi farklı gruplardan da seçilebilir. Disülfidler ise R-S-S-R genel yapısına sahiptirler. Disüfidler içerisindeki R radikal grupları tiyol genel yapısına benzer şekilde aynı radikal gruplar olabileceği gibi farklı gruplar olarak da seçilebilirler. Yapılan çalışmalarda her iki çeşit moleküllerin de benzer KDT film yapıları oluşturdukları gözlemlenmiştir [4,5]. Tek bileşenli tiyol ve disülfid KDT'ler, kolay sentezlenebilmeleri, altın alttaş üzerine iyi tutunabilmeleri gibi bazı avantajlı yönleri sayesinde moleküllerin yüzeye tutunma mekanizmalarını anlamak ve filmlerin kristal yapılarını belirlemek amacıyla detaylı bir şekilde çalışılmışlardır. Özellikle sülfür atomlarının yüzeye tutunduğu konumlar ve sülfür atomlarının aralarında bağ oluşturması olarak adlandırılan dimerleşmenin olup olmadığı gibi konular deneysel ve teorik birçok çalışmanın konusu olmuştur [6-8]. Dimerleşme, fazlar arası geçişlerin varlığı, büyütülen filmlerin örgü yapısı gibi parametrelerin araştırılarak öğrenilmesi ve buna bağlı olarak teknolojik uygulama alanları çok geniş olan tiyollerin ve disüfidler tabiatını anlamak, bu moleküllerin kullanıldığı teknolojilerin gelişiminde önemli rol oynar [9-14]. Tiyoller ve asimetric disülfid KDT'ler moleküllerin yüzey üzerinde difüzyonlarının faz ayrışması vasıtası ile incelenmesinde önemli rol oynamışlardır. Tüm bu çalışmalarda [9,11,12,15,16], filmler sadece çözeltilere batırılarak büyütülmüş ve ikinci zinciri farklı uzunlukta ya

da farklı fonksiyonel grupları olan moleküller kullanılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda halen bazı tiyol ve disülfitlerin yüzeye tutunma mekanizmaları konusunda tutarlı bir tablo ortaya çıkarılamamıştır. Bu nedenle bu tezin bir bölümünde, tiyol KDT'lerin faz özelliklerini daha iyi anlamak ve bu sayede literatürde mevcut olan tutarsızlıkların sebeplerini açıklığa kavuşturmak amacıyla vakumda gaz fazından büyütülecek olan dekantiyol ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SH}$ ) ve merkaptoundekanol ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{SOH}$ ) KDT'lerin yapısal özellikleri düşük enerjili helyum atomik kırımım tekniğiyle incelenecektir. Adı geçen bu malzemelerden dekantiyol daha önce çok çalışılmış ve iyi bilinen bir model sistemdir. Bununla birlikte daha önceki tüm çalışmalar süpersonik demet tekniğinden farklı tekniklerle özellikle de çözültiden film büyütme tekniğiyle gerçekleştirilmişlerdir. Süpersonik demet metodu; filmi oluşturulacak maddenin vakumda buharlaştırılarak taşıyıcı bir gaz vasıtasıyla ince bir delikten geçirilip sestem hızlı bir demet halini almasıyla yapılan yüzey kaplamasıdır. Tiyol KDT'lerin oluşumu için oturmuş bazı standart metotlar geliştirilmiş ise de, süpersonik demet metoduyla çoğu tiyol molekülü hiç çalışılmamıştır. Bu şekilde dekantiyol hem süpersonik demet metoduyla ilk kez çalışılmış olacak hem de deneysel sistem iyi bilinen bir model sistemle optimize edilerek merkaptoundekanol KDT filmler de bu teknikle ilk kez incelenilmiş olacaktır. Bu şekilde vakum ortamında büyütülecek KDT filmlerin düşük enerjili helyum atomik kırımım tekniği kullanılarak, film yoğunluğu, alt taş ve tavlama sıcaklıkları ile yoğunluğun değişimleri gibi özellikleri de incelenecektir. Böylece literatürde olmayan kapsamlı bir araştırma gerçekleştirilmesi planlanmaktadır. Tezin geri kalan kısmında ise, son yıllarda organik ince transistörlerin yalıtkan kaplanma malzemelerinin ( $\text{SiO}_2$ ) üzerine kaplanan ve yük taşıyıcı olarak kullanılan Pentasen organik molekülü süpersonik demet metodu kullanılarak basamaklı ve düz gümüş alttaşlar üzerinde büyütülecek ve helyum kırımım tekniği kullanılarak incelenecektir.

### 1.1 KDT Film Eldesi

KDT filmler ilk olarak 1920'lerde su yüzeyinde Irving Langmuir tarafından oluşturulmuş ve incelenmiştir [17]. Daha sonrada bu çalışmasından dolayı bu tür ince filmlere Irving Langmuir'in adı verilerek Langmuir filmleri denilmiştir [17- 20]. Bu

filmler kabaca bir tarafında su molekülleriyle etkileşen hidrofilik grup diğer tarafında ise suyla etkileşmeyen hidrofobik grup bulunduran ve bu sayede sıvı yüzeyine dağılarak yüzebilen moleküllerden oluşmaktadır. Bu şekilde iki farklı grup içeren moleküllere ‘amfifilik’ moleküller denilmektedir. Daha sonraki tarihlerde bu filmlerin katı maddeler üzerine oluşturulmasıyla ilgili çalışmalar başlamıştır. Katı bir alttaşı üzerine Langmuir filmi oluşturmak için sıvı üzerinde oluşturulan bir Langmuir filmi ile dolu bir kap içerisinde alttaşı birkaç kez daldırarak alttaşı üzerinde ince film tabakası oluşturulmuştur. Bu çalışmalar Katherine Blodgett tarafından yapıldığı için katı alttaşı üzerinde oluşturulan bu filmlere Langmuir-Blodgett filmleri denilmiştir [20]. Şekil 1.1’de KDT ince filmlerin zaman içerisindeki teknolojik gelişmelere paralel olarak elde edilmiş metotları gösterilmektedir. Şekil 1.1’deki ilk gösterim Langmuir filmlerinin sıvı yüzeyler üzerinde elde edilmesini temsil etmektedir. İkinci ve üçüncü gösterimlerde ise sıvı içine daldırılan alttaşı üzerine filmin oluşumu ve düzenlenmesi şematize edilmiştir. Son iki gösterimde de yüksek vakum altında buhardan ve inorganik MBE teknikleriyle KDT film elde edilışı temsili olarak gösterilmişlerdir.



Şekil 1.1 Bazı organik ince film hazırlama teknikleri ve Langmuir, Langmuir-Blodgett filmlerinin elde edilmiş metotları [4]



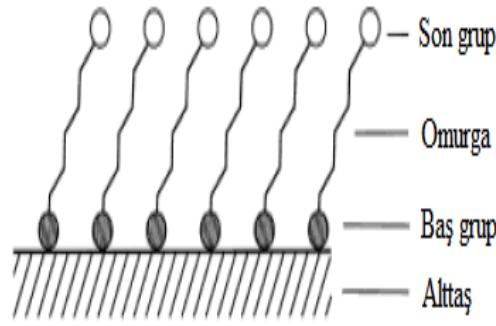
1980'lerde ise alttaş'ın bir çözeltiye daldırılması sayesinde alttaş'a birbirleriyle aynı biçimde tutunan (bağlanan) moleküllerden bir anda oluşan filmler için kendiliğinden düzenlenmiş tek tabaka, KDT (SAM) terimi kullanılmaya başlanmıştır [18]. 1990'ların başında ultra yüksek vakum teknolojisinin gelişmesiyle vakumlu bir ortam içinde organik maddeler buharlaştırılarak alttaş üzerine KDT ince filmler oluşturulmaya başlanmıştır [17-20].

## 1.2 KDT İnce Film Hazırlama Yöntemleri

Teknolojik gelişmelerle birlikte MBE (Moleküler Beam Epitaxy) yöntemine benzer olarak vakum altında organik molekülleri buharlaştırıp alttaş üzerinde yoğunlaştırarak KDT ince film oluşturma metoduna OMBE (Organic Moleküler Beam Epitaxy) veya OMBD (Organic Moleküler Beam Deposition) adı verilir. Epitaksi, Van der Waals kuvvetiyle bir arada tutulan moleküllerden oluşan ince filmler için geçerli bir kavram olmadığından [20], OMBE yerine kaplama terimini içeren OMBD adı bu yöntem için daha uygun bulunmuştur. Ayrıca OMBD ile film kalınlığı kontrol edilebilirken, çözülden (solüsyondan) büyütülen KDT filmlerde filmin kalınlığı ya çözeltiye çok az daldırıldığında tek tabakadan az, ya da tek tabaka kadar olmaktadır. Oluşan filmin üzerine çok az da olsa fiziksel olarak tutunan moleküller var olabilmektedir. Bu fiziksel tutunan moleküller bir üst tabaka oluşturamaz ve verilen az bir enerjiyle film yüzeyini terk ederler. Tezin ilerleyen kısımlarında fiziksel tutunan moleküllerle alakalı daha fazla bilgi, yapılan deneyler sonucunda elde edilen yüzeye fiziksel tutunma sıcaklıkları ve hesaplanan yüzeyden kopma enerjileri tezin içerisinde verilecektir.

## 1.3 KDT İnce Filmler ve Kullanım Alanları

Biyolojik zarlar, hüresel yapılar, hücreler ve virüsler gibi karmaşık yapılar KDT sistemler olarak düşünülebilirler. KDT'ler bu sistemler içerisindeki atomik ve moleküler düzeydeki en basit örneklerdir [19]. KDT moleküllerin her biri Şekil 1.2'de gösterildiği gibi baş, omurga ve son grup (terminal grup) adı verilen üç gruptan oluşurlar.



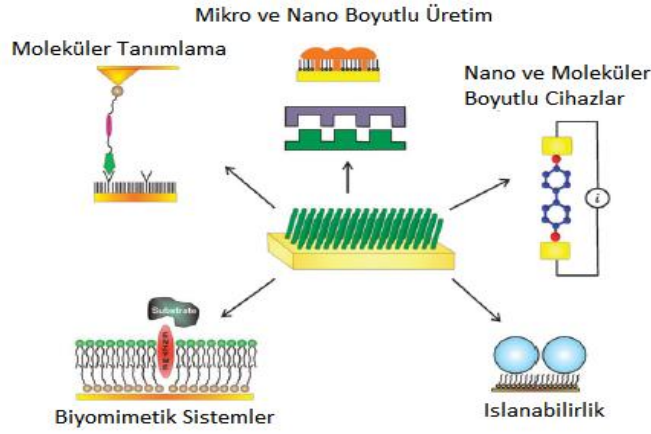
Şekil 1.2 Alttas üzerinde oluşan bir KDT filmin şematik gösterimi [17,18,20]

Baş grup alttas'a güçlü bir şekilde tutunarak alttas ve omurga arasında adeta bir çift taraflı tutkal görevinde bulunur. Seçilen bir hidrokarbondan oluşan omurga, baş grup ile son grubu birbirine bağlamaktadır. Omurga grubunu oluşturan hidrokarbonun zincir uzunluğu değiştirilerek daha kararlı filmler oluşturulabilmektedir. Son gruplar ise KDT film yüzeyine hidrofobi (su ile etkileşmeme) veya hidrofil (su ile iyi etkileşebilme) gibi bazı özellikler kazandırabilirler. Bu özellikleri sayesinde KDT filmler bazı nano yapılarda ve biyolojik moleküllerde kalıp (destek) molekülleri olarak da kullanılırlar.

Moleküllerin film içerisindeki düzenlenme mekanizmaları konusunda yapılan çalışmalarla nano boyutta cihaz yapımı düşüncesine katkı sağlanmıştır. Daha sonraları nano cihaz yapımına başlandığında, 'alt-üst' teknolojisi olarak adlandırılan metot zamanla çok önem kazanmıştır. Buna bağlı olarak da kendiliğinden düzenlenme ve metal yüzeyler üzerine kimyasal tutunma önemli çalışma konuları olmuştur. Altın bir yüzey üzerinde altın molekülleriyle iyi bağ yapabilen sülfür atomu içeren yapılar olan tiyoller, ditiyoller ve asimetric veya simetric disülfidler gibi moleküllerin oluşturduğu KDT ince filmler bu özellikleri sayesinde iyi birer model sistem oluşturmaktadırlar. Ayrıca bu moleküllerin kolay sentezlenebilmeleri ve yine kolay bir şekilde istenilen son grubu molekülün zincirine ekleyebilme özellikleri sayesinde bu moleküllere olan ilgi daha da artmıştır [20]. KDT ince filmler esas itibariyle ya sıvı bir çözültiden, ya da vakum altında buharlaştırma metoduyla buharlaştırılan malzemenin gazından oluşturulurlar. Hazırlama kolaylığı ve farklı son gruplar kullanılabilme özellikleri sayesinde KDT'ler kaplama alanında kullanılan önemli malzemeler haline gelmişlerdir. Başlarda düzgün yüzeyler üzerinde büyütülen KDT filmlerin daha sonraları pürüzlü yüzeyler üzerinde de

büyütülebilmişlerdir. Tiyoller, ditiyoller, sülfidler ve disülfidler teknolojiye en çok kullanılan ve üzerinde en çok araştırma yapılan maddelerdir. İlk zamanlarda KDT'ler sadece çözültiden büyütülebilmekteydi ve bu şekilde yapılan çalışmalarda filmin şekillenim süresi önem arz etmekteydi. Alkantiyoller ile yapılan bazı çalışmalarda uzun zincirli alkantiyollerin çözültülerinden 2-12 saat arasında iyi bir şekilde film yapısı oluşturduğu, kısa zincirli alkantiyollerin ise iyi bir film yapısı oluşturması için en az 24 saatin gerekli olduğu görülmüştür [19,21,22]. Bu şekilde kabaca çözültiden büyütme zamanı anlaşılmasına çalışılmıştır. Tiyoller ve disülfidler altın üzerinde birbirine benzer KDT ince film tabakaları oluştururlar [23-26]. Tiyollerin çözültideki çözünürlüğü disülfidlerinkinden daha fazla olduğundan ilk zamanlarda KDT film incelenmesinde daha çok tiyoller tercih edilmişlerdir. Vakum teknolojisinin gelişmesiyle disülfidler de tiyoller kadar ilgi odağı olmaya başlamıştır. Au(111) üzerinde farklı doğaya sahip çok sayıda ince film materyali çalışılmış olup bunlardan alkantiyoller ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{(n-1)}\text{SH}$ ) daha ağırlıklı olarak çalışılmışlardır. Başlarda yapılan çalışmalarda karbon sayısı 8'den büyük olan zincirler kullanılmışlardır. Bunun nedeni ise daha kısa zincirli moleküllerin çözültülerde hazırlanan filmlerinin oldukça kısa bir süre bozulmadan hava ile temas halinde kalabilmeleridir. Bu yüzden uzun zincirli alkantiyoller daha istikrarlı olarak nitelendirilmişlerdir [20]. Alkantiyoller dışında çalışılan diğer KDT türleri ise; hidroksile edilmiş yüzeyler üzerinde büyütülen silanlar [27-32] veya fosfonatlar [32-39], metal oksitler üzerinde incelenen yağ asitleri ve silikon üzerine büyütülen hidrokarbon KDT'lerdir. KDT'ler bir tarafında inorganik bileşikler veya yarı iletkenler bulunan, diğer tarafında ise polimerler, organik bileşikler, biyolojik moleküller ve biyolojik hücrelerin bulunduğu malzemeler arasında arayüz (arakesit) olarak kullanılırlar. Ayrıca KDT'ler nano teknolojiye, malzeme korunmasında, elektronik cihaz yapımında, biyoloji, sağlık ve biyomedikal alanlarında sıklıkla kullanılırlar [40-42]. Şimdiye kadar oksitli metal yüzeyler üzerinde bulunan alkanolik asitler, hidroksile yüzeyler üzerinde organosilanlar, metal ve yarı iletken yüzeylerde organosülfürlerden oluşmuş [19] KDT sistemleri çalışılmış olmasına rağmen, bunların hiçbiri Au(111) üzerindeki alkantiyol filmler kadar ilgi çekmemişlerdir. Bunun sebebi genel olarak alkantiyollerin maliyetinin ucuz ve Au(111) üzerindeki film yapılarının karmaşık yapıya olmamasıdır. Alkantiyol KDT filmler günlük hayatta malzemelerin korunmasında, korozyon önleyicilik, sürtünmeyi azaltıcılık [43],

elektronik ve nano boyutlu cihaz yapımı gibi bazı uygulamalarda da kullanılırlar. Bunlara ek olarak sağlık sektöründe de yapı kalıp malzemesi, sensörler için test edici materyal gibi bazı uygulamalarıyla karşımıza çıkarlar [44-47]. Özellikle altın üzerindeki tiyol, ditiyol KDT ince filmler nano boyutlu cihaz üretiminde, sensör ve biyosensörlerde arayüz olarak kullanılırlar [48-50]. Ülkemizde yeni yeni gelişmekte olan biyomedikal sektöründe ise tiyol ve sülfid tabanlı KDT'ler koruyucu ya da bağlantı (arayüz) materyali olarak kullanılmakla beraber altın stentler gibi aletlerin yüzeyinde kaplama malzemesi olarak da kullanılırlar [46,51]. Şekil 1.3'de KDT filmlerin geniş kullanım alanlarından bazıları görülmektedir.



Şekil 1.3 KDT ince filmlerin nano teknolojiye bazı uygulamaları [19]

## 1.4 KDT İnce Filmlerin Doğası

### 1.4.1 KDT ince film inceleme ve analiz yöntemleri

KDT ince filmlerin araştırılması için bazı teorik ve deneysel teknikler kullanılmışlardır. Bununla birlikte daha sonraları teorik ve deneysel tekniklerin birleştirilmesiyle oluşan melez tekniklerde araştırmalara hatırı sayılır katkılar sağlamışlardır [52]. Yüksek vakum altında ya da çözülden büyütülen KDT ince film moleküllerinin incelenmesi için, belirlenen bir film bölgesini tarayan atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve taramalı tünelleme mikroskobu (STM) gibi taramalı uç (prob) mikroskobu (SPM) teknikleri kullanılabilir. Ama tek başına bu teknikler yeterli ve güvenilir bilgi sağlamazlar, çünkü yüzeyin sadece üstten görülebilmesi, film

yüzeyinin iletkenliği ve yüzeyin temizliği gibi özellikler alınan ölçümlerin kalitesini etkilemektedir. Bu şekilde sadece filmin üst bölgesinden alınan bölgesel (lokal) ölçümlere ve iletkenliğe dayalı bilgi, moleküllerin eğimi, moleküllerin alttaş'a tutunduğu noktalar gibi bazı konulara ışık tutamakta zorlanabilmektedir. Bu yüzden SPM tekniklerinin sağladığı bilgiye ek olarak destekleyici ya da tamamlayıcı nitelikteki spektroskopik ve kırınım tekniklerinden sağlanan bilgilere de ihtiyaç duyulmaktadır. KDT filmleri oluşturan moleküllerin omurga zincirlerinin düzeni, son grupları ve film yapısal dinamiklerini incelemek için kırınım teknikleri kullanılmaktadır. Tezin ilerleyen bölümlerinde düşük enerjili atomik kırınım tekniğine detaylıca değinileceğinden burada elektron, iyon ve ışık (x-ışını) tabanlı kırınım tekniklerinden kısaca bahsedilecektir. Bu tekniklere dayalı yöntemler; x-ışını kırınımı (XRD), düşük açılı yüzeyden sıyırılmalı x-ışını kırınımı (GIXD), düşük enerjili elektron kırınımı (LEED), x-ışını fotoelektron kırınımı (XPD) olarak bilinirler [53-60]. Bu yöntemler KDT'lerin incelenmesinde gayet kullanışlı olmalarına karşın, saçılan elektronlar yüzünden KDT filmlerdeki moleküller ve bağlar bu elektronlardan etkilenip ölçüm sonuçları değışebilmektedir. Ayrıca x-ışını ile inceleme yapılırken doğrudan olmasa da saçılan ikincil elektronlar yüzünden yüzeyde sonucu etkileyecek olumsuz etkiler oluşabilir. Titreşim tabanlı inceleme yöntemleri ise; kızıl ötesi spektroskopisi (IR), Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR), infrared saçılma-tutunma spektroskopisi (IRRAS), toplam frekans üretme spektroskopisi (SFG), yüksek çözünürlüklü elektron enerji kaybı spektroskopisi (HREELS) ve RAMAN olup KDT film kaplanma oranını, filmin kristal yapısını, film moleküllerinin yönelimini, ve bazı KDT'lerin yapısal kusurlarını incelemekte kullanılırlar. Bu konulara ek olarak HREELS spektroskopisi ile yüzeye tutunma hakkında da önemli bilgiler elde edilebilmektedir. Atomik emisyon spektroskopisi (AES), x-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), mor ötesi fotoelektron spektroskopisi (UPS) ve x-ışını tutunma spektroskopisi (X-Ray Absorbsiyon) gibi elektron tabanlı spektroskopiler sinkrotron ışınımıyla beraber kullanılınca genişletilmiş x-ışını ince yapı tutunma spektroskopisi (EXAFS) ve x-ışını yakın köşe tutunma spektroskopisi (XANES) teknikleri sayesinde yüzeye tutunma ve bağların doğası hakkında önemli bilgilerde alınabilmektedir. Bu gibi elektron tabanlı spektroskopiler yüzeye tutunan moleküllerin elektronik özellikleri ve KDT filmlerin kimyasal bozunumu hakkında bilgi verirken EXAFS ve XANES

teknikleri ise katı alttaş üzerindeki film yapısını ve bu film içindeki moleküler düzenlenme hakkında bilgi verirler [61-63]. İyon saçılma spektroskopisi (ISS), direkt geri tepmeli uçuş ömrü spektroskopisi (TOF-DRS) gibi iyon tabanlı spektroskopiler ise dış fonksiyonel gruplar hakkında bilgi sağlarlar. Bunların dışındaki deneysel yöntemler olan elipsometri ile film kalınlığı ölçülürken sıcaklık programlı kırınım spektroskopisi (TPD) ile de kaplanma kinetiği, yüzeyden kopma/tutunma enerjisi, kaplanma hızı ve oranı gibi parametreler çalışılır [18].

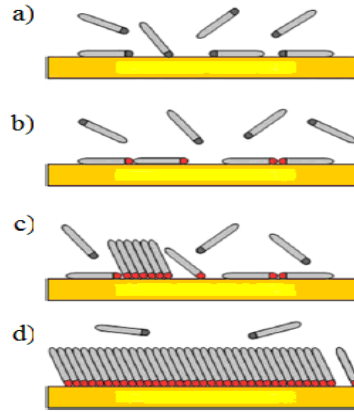
KDT filmler yukarıda anlatılan deneysel yöntemlerle incelenebildikleri gibi bazı teorik yaklaşımlarla da incelenebilmektedirler. Aşağıda KDT filmlerin incelenmesinde kullanılan en yaygın teorik yaklaşımlar hakkında bilgi verilmektedir. Katı alttaş üzerine tutunan moleküllerden oluşan yapının toplam enerjisini hesaplamakta kullanılan yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) başarılı bir yaklaşım olarak bu teorik teknikler arasında yerini alır [64,65]. Bu teknikte Schrödinger denklemini çözmek için elektronların dalga fonksiyonları yerine elektronların yoğunluk fonksiyonlarının kullanımı mantığı kullanılır. Yerel (lokal) yoğunluk yaklaşımı (LDA) denilen bir yaklaşımla da karşılıklı elektronik ilişki ve değiş-tokuş nicelikleri incelenebilmektedir. LDA temelde iyi bir yaklaşım olmasına rağmen, bazı yetersiz kaldığı noktalarda mevcuttur. Mesela bu teknik birbiriyle kuvvetli bağlı yapıları incelemekte gayet başarılı olmasına rağmen aralarında Van der Walls gibi zayıf bağlar olan sistemleri incelemekte pek de iyi sayılmaz. Bu yüzden LDA ile çalışmakta küçük ve sıkı bağlara sahip yapılar tercih edilirler. KDT filmlerin incelenmesinde kullanılan diğer bir teorik yaklaşım da moleküler mekanik tabanlı moleküler dinamik simülasyonlarıdır [66]. Tüm bu deneysel ve teorik yöntemler KDT ince film doğasını incelemekte kullanılırlar ve her birinin öne çıkan bir özelliği vardır. Güvenilirliği yüksek çalışmalar yapmak için deneysel ve teorik yöntemlerin birleşimi olan melez (hiprit) metotların kullanımı daha uygun görülmektedir.

#### **1.4.2 Kendiliğinden düzenlenme süreci**

Sülfür içeren yapılar olan tiyol, alkantiyol, asimetric ve simetric disülfidler ile ditiyoller kendiliğinden düzenlenme araştırmaları için yoğun biçimde kullanılırlar. Bunlar arasında da alkantiyoller ve silanlar çözeltilerdeki çözünürlüklerinin iyi oluşu

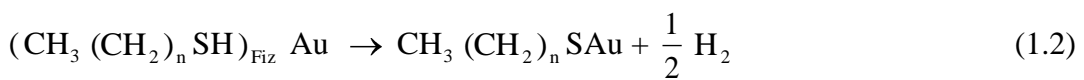
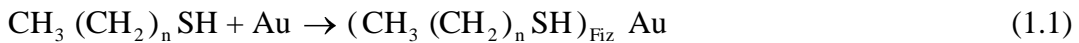
sebebiyle en çok kullanılan organik moleküllerdir. Bu yüzden KDT denildiğinde akla önce alkantiyoller sonra da silanlar gelir. Bu tezde de teorik bilgiler alkantiyoller baz alınarak anlatılacaktır, pentasen molekülüne ait bilgiler ise ilerleyen bölümlerde ayrıca ele alınacaktır. Kendiliğinden düzenlenme süreci başlığı altında, çeşitli araştırmalarda Au(111) alttaş üzerine moleküllerin tutunması sırasında var olduğu düşünülen olaylar, bu olayların sonucu oluşan film yapıları ve bu filmlere ait fazlar çok fazla detaya girilmeden ele alınacaktır. Moleküllerin Au(111) yüzeyine tutunması, tiyol içeren yapıların kullanım alanlarının genişliği düşünüldüğünde baştan sona iyi incelenmesi ve yorumlanması gereken bir süreçtir. Bu süreç ne kadar iyi anlaşılır ve kontrol altında tutulabilirse, kullanım alanlarında da o kadar başarı sağlanabilecektir. Au(111) katı alttaş üzerinde kendiliğinden düzenlenme olayını daha iyi anlamak açısından konuyu adım adım ve detaylıca incelemek gerekmektedir. Bu yüzden film oluşumu sürecinde olup biteni daha rahat anlayabilmek için ultra yüksek vakum çalışmaları temel alınarak düzenlenme süreci incelenecektir. Kendiliğinden düzenlenme sürecinde yüksek vakum altında buharlaştırılan sülfür içeren maddeler yani tiyoller, disülfidler, alkantiyoller vs. buharlaştırılarak alttaş üzerine taşıyıcı bir gaz vasıtasıyla gönderilirler, yüzeye gelen moleküller düşük kaplama oranlarında kristal yüzeyine birbirlerinden uzak konumlarda boylu boyunca uzanarak tutunurlar. Bu tutunma durumu moleküllerin birbirinden uzakta oluşu ve altın molekülleri arasındaki boşluklarda hareketli olmaları sebebiyle yüksek düzensizlikte ki bir sistem gibi olan gaz fazına benzemektedir. Bu faza bu yüzden örgü gaz fazı denilmiştir [4]. Sonra yüzey kaplanmaya devam ettikçe yüzeye fiziksel tutunmayı kimyasal tutunma adımı takip eder ve sonuçta birbirine yakın paket denilen dizilişe sahip moleküllerden oluşan adacıklar (domainler) oluşarak düzenlenirler [67-70]. Fiziksel tutunmanın doğası altınla iyi bağ yapan sülfür baş grubu ve Van der Walls etkileşimleri sayesinde iyi bir şekilde incelenebilmektedir. Yüzeye moleküllerin fiziksel tutunmasından sonra bu moleküller birkaç dakika içinde sülfür baş grup vasıtasıyla altın yüzey üzerine kuvvetli bir bağ ile kimyasal olarak tutunurlar [71]. Şekil 1.4'te yüzeye gelen moleküllerin oluşturduğu farklı fazlar görülmektedir. Şekil 1.4a'da yüzeye ulaşmış fakat birbirlerinden çok uzak olan moleküller görülmektedir. Bu şekilde çok az yoğunluklu, aralarındaki mesafe fazla olan fazlar bir tür gaz fazına benzetilmiştir. Şekil 1.4b'de ise yüzeydeki molekül yoğunluğu artmış ve yüzeye paralel olarak

tutunan moleküllerin oluşturduğu çizgili fazlar görülmektedir [18]. Şekil 1.4c'de yüzeydeki yoğunluğu artmış olan moleküllerin bir kısmı ayakta durmakta iken bir kısmı da yüzeye paralel tutunan çizgili fazlar görülmektedir. Son olarak Şekil 1.4d'de ayakta duran yoğun fazlar temsili olarak gösterilmektedir.



Şekil 1.4 Alkantiyollerin Au(111) üzerindeki tutunma süreci, a) Fiziksel tutunma b) Yüzeye paralel uzanan fazlar c) Ayakta duran faz oluşumu başlangıcı, d) Ayakta duran fazların oluşumunun tamamlanması [19]

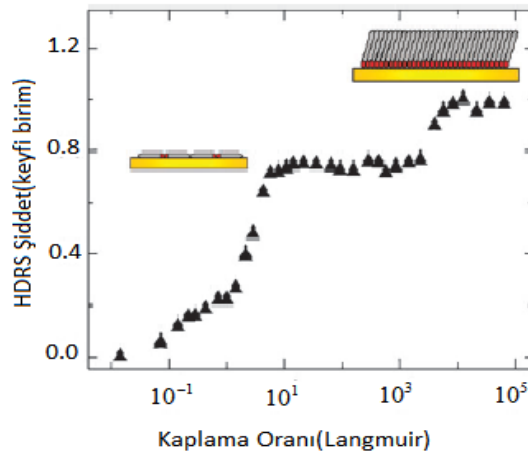
Literatürde alttaş üzerine önce fiziksel ve sonrasında kimyasal tutunma olayı Denklem 1.1 ve 1.2'de gösterildiği şekilde kabul görür [19, 72].



Denklem 1.1'de tiyol, altınla fiziksel bir bağ yaparak tutunma süreci içerisinde bir H (hidrojen) atomunu kaybeder ve alttaşa kimyasal olarak tutunur. Denklem 1.2'de gösterilen bu tutunmanın doğası hâlâ iyi bir şekilde anlaşılabilmiş değildir. Bu durumda R-S-H yapılı olan alkantiyollerin altın alttaş yüzeyine oksidatif (elektron vererek yükseltgenme) bir reaksiyon sonucu S-H atomları arası bağın kırılması ile kimyasal olarak tutunduğu düşünülmektedir [72]. XPS, kütle spektrometresi, titreşim spektrometresi ve elektrotermal teknikler gibi bazı tekniklerle alınan veriler kükürt ile hidrojen arasındaki bağın kırıldığına işaret etse de literatürde hala S-H bağ ayrışmasının olup olmadığına dair de ciddi tartışmalar vardır. Bunun dışında düzlemsel metal yüzeylerine aynı iki kısa zincir grubuna sahip alkantiyollerin

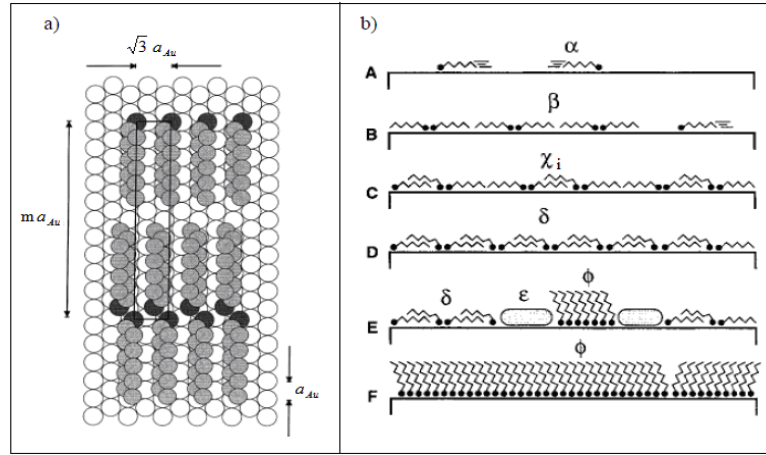


( $R_1 - S - R_2$  ve  $R_3 - S - R_2$ ) [73,74] ve altın kümeleri üzerine uzun zincir gruplu alkantiyollerin [75] ayrışmasız olarak yani yüzey üzerindeki farklı bölgelere kümelenme olmaksızın tutunduğu görülmüştür. Tüm bu veriler ışığında yinede en geçerli hipotez Denklem 1.2'deki gibi S-H bağının koparak kükürt'ün altın alttaşa bağlandığıdır, ayrıca son zamanlardaki altın üzerinde yapılan bazı KDT çalışmaları da bu hipotezi desteklemektedir [76]. Bazı çalışmalarda, tiyol KDT ince film büyütülürken moleküller alttaşın kusurlu bölgelerine ve alttaş üzerinde oluşan  $22 \times \sqrt{3}$  'balıksırtı (herringbone)' yeniden yapılanma birim hücresinin dirsek kısmına daha kolay tutunmakta olduğu görülmüştür [77]. Alttaş üzerinde yüzeye paralel uzanmış moleküllerden oluşan adacıkların (domainlerin) bir araya toplanmasıyla oluşan yapılara elde edilen görüntüleri yüzünden 'çizgili fazlar' denilmiştir [77]. Adacıkların bir araya gelmesi sonrasında bu adacıklar büyür ve yüzeydeki kaplanma oranı artar. Bundan sonra ise birbirleriyle etkileşen moleküller ayağa kalkmaya başlamaktadırlar. Şekil 1.5'te kaynak 19'da yapılan bir incelemeden alınan metil son grubundan gelen H sinyalinin tiyol kaplama yoğunluğuna bağlı grafiği verilmiştir. Şekil 1.5'teki ilk düzlük (plato) yüzeye uzanan fazların yaklaşık  $10^1$  L'lik (L=Langmuir) kaplanma oranında tamamlandığına işarettir. Kapanma oranı  $10^3$  L olduğunda ise H sinyalinde ani bir artış olur bunun nedeni ayağa kalkan moleküllerin kümelenerek adacıkların bir araya gelmesidir. Şekil 1.5'deki ikinci plato ise yüzeyde dik duran yüksek kaplanma oranlı yoğun fazlara karşılık gelmektedir [78].



Şekil 1.5 Ultra yüksek vakum altındaki hekzantiyol'ün hidrojen direkt geri tepme (DRS) şiddetinin yüzey kaplanma oranına karşı grafiği. Şekildeki iki plato sırasıyla yüzeye uzanan ve yüzeyde dik duran fazları temsil etmektedir [19]

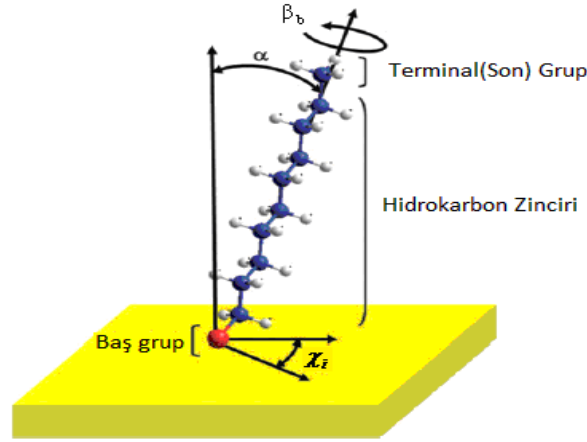
Yukarıda ele alınan tutunma sürecinden sonra yüzeyde oluşan faz yapılarını da biraz incelemek faydalı olacaktır. Bu bağlamda alttaş üzerinde oluşan fazların oluşum süreci ve yüzeydeki yerleşim desenleri Şekil 1.6'da verilmektedir.



Şekil 1.6 a) Au(111) yüzeyinde oluşan tiyol KDT çizgili faz yapısı ve dekantiyol çizgili fazları için dikdörtgen şeklinde çizilerek gösterilen birim hücre, m altın atom sayısının değeridir, dekantiyol için m değeri 11 dir. b) Yüzey kaplamaya bağlı olarak uzun zincirli alkantiyollerin KDT filmlerinin oluşum süreçleri [79, 80]

Şekil 1.6a'da görülen çizgili faz yapıları için birim hücre içerisinde toplam iki tane dekantiyol molekülü bulunmaktadır ve örgü uzunluğu da bir dekantiyol molekülünün yaklaşık iki katı uzunlukta olmaktadır. Çok düşük yüzey kaplama oranlarında moleküller gaz fazındaki gibi birbirine uzak bir durumda yüzeye yayılmışlardır. Bu yüzden Şekil 1.6b'deki (A) fazına 'örgü gazı' fazı denilmektedir. Kritik kaplanma oranından sonra ise (B, C, D) gibi yarıkararlı (teorik olarak kararlı olmayan fakat değişim hızı çok küçük olduğundan kararlı kabul edilen) bazı çizgili fazlar oluşabilir. Kaplanma oranı yüksek olduğunda farklı fazlar bir arada görülebilir (E), çok yüksek kaplanma oranlarında moleküller ayağa kalkarak yoğun fazların oluşmasına sebep olurlar (F) [79-81]. Ayağa kalkan bu moleküllerin oluşturduğu yoğun bir faz yapısına sahip filme ait bir molekül Şekil 1.7'de görülmektedir. Film içerisindeki moleküller kendi aralarındaki ve alttaşa tutunmalarını sağlayan kuvvetler sayesinde şekilde görüldüğü gibi dururlar. Au(111) alttaş üzerindeki ayakta duran moleküllerin yönelimi ve bunlara ait çeşitli açı değerleri Şekil 1.7 de verilmiştir. Bu açılar;  $\alpha$  : moleküler omurga ve yüzey normali arasındaki eğim açısı,  $\beta_b$  : moleküler eksene karşılık gelen hidrokarbon zincirinin dönme (burulma) açısı, son olarak  $\chi_i$  : eğilme

yönündeki presesyon açısı olarak tanımlanabilir [18, 82].  $\alpha$  açısının değerine bağlı olarak zincir boyunca etkili olan Van der Waals zincir-zincir etkileşimleri maksimize olur [80].



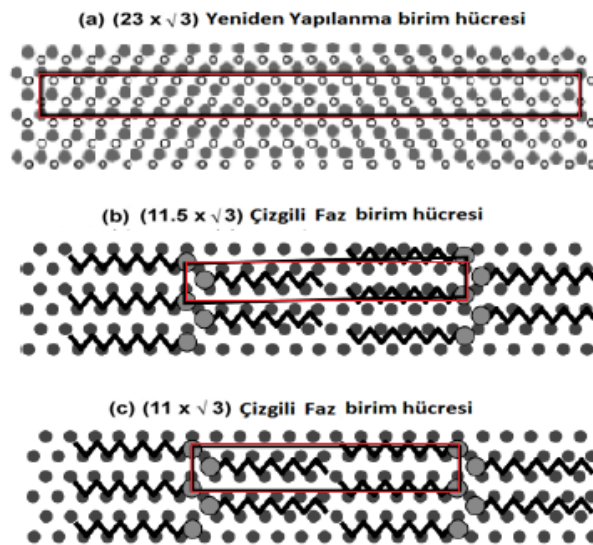
Şekil 1.7 Au(111) yüzeyinde dekantiyol KDT'lerin  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R-30^\circ$  ayakta duran faz yapısı.  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R-30^\circ$  fazında alkil zincirleri yüzey normalinden  $32^\circ$  ( $\alpha$ ) eğilmiş, relativ olarak alttaşın en yakın komşusu yönünde  $15^\circ$  ( $\chi_i$ ) eğimle ayakta durmaktadır [19]

Şu ana kadar Au(111) alttaş yüzeyinde oluşması muhtemel fazlar ve tutunma süreci ile ilgili bilgilendirme yapılmıştır. Bu bilgilerden sonra literatürde tiyol ve disülfidlerin Au(111) alttaş üzerinde oluşturduğu KDT ince filmlerin incelenmesi sonucu gözlemlenen bazı faz yapıları hakkında bilgi vermek okuyucuya tezi daha rahat anlama imkânı sağlayacaktır. Bu yüzden aşağıda daha önce yapılmış çalışmalarda Au(111) alttaş üzerinde görülen fazlar hakkında bilgi verilecektir.

### 1.4.3 Au(111) alttaş üzerinde gözlemlenen fazlar

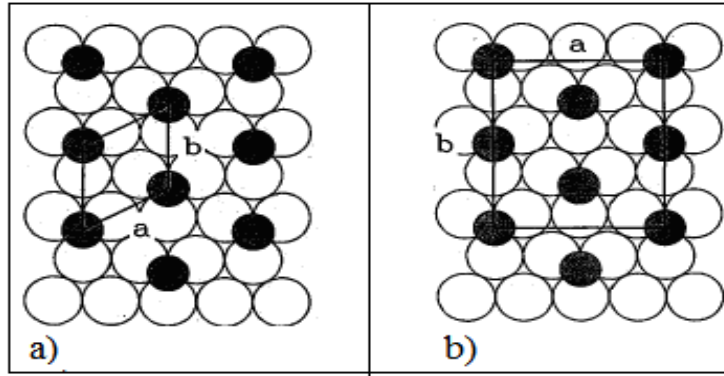
Bazı çalışmalarda Bölüm 1.4.1'de anlatılan yöntemlerle Au(111) üzerindeki KDT ince filmlerin incelenilmesi sonucu, çoğunlukla aşağıdaki faz yapılarının gözlemlendiğine dikkat çekilmektedir. Öncelikle Au(111) alttaş üzerinde altın molekülleri termal enerjinin de katkısıyla yeniden düzenlenerek yeni bir birim hücre oluştururlar. Bu birim hücre dikdörtgen yapılı olup örgü vektörlerinden biri altın atomları düzenlendikten sonra aralarındaki uzaklığın 23 katı (düzenlenme olmadan önceki uzaklığın ise 22 katı), diğeri ise  $\sqrt{3}$  katıdır [81]. Bu yüzden bu yapıya  $23 \times \sqrt{3}$ ya da  $22 \times \sqrt{3}$  yeniden yapılanması denir. Bu yapının aynı zamanda bu şekilde

$23 \times \sqrt{3}$ 'lük yeniden yapılanmaya sahip bir alttaş üzerinde oluşturulan film tabakasının düzenlenmesinde de etkili olabileceğine dair bazı fikirler bulunmaktadır. Yani bazı alkantiyol kökenli KDT filmleri alttaş  $23 \times \sqrt{3}$  birim hücrelerine benzer şekilde şekillenebileceği öngörülmüştür [81]. Bunun dışında KDT ince filmler ultra yüksek vakum altında büyütülürken moleküller yüzeye daha yeni yeni kimyasal olarak tutunmakta iken 'çizgili' (pinstripe) fazlar denilen ve  $\rho \times \sqrt{3}$  yapılı 'çizgili' fazlar oluşur. Bu çizgili faz yapıları daha çok kısa zincir uzunluklu alkantiyollerde görülürler, Burada  $\rho$  çizgili faz yapısının gerçek uzaydaki periyodu olup  $\rho$  değeri alkil zincirin uzunluğuna bağlı bir tam sayı veya rasyonel sayı olabilir. Aslında genel olarak gözlemlenen tüm çizgili faz yapılarının doğası  $\rho \times \sqrt{3}$  şeklindedir. Au(111) alttaş üzerinde dekantiyol için literatürde;  $11 \times \sqrt{3}$ ,  $11.5 \times \sqrt{3}$ ,  $22 \times \sqrt{3}$  gibi çizgili faz yapıları yoğun olarak gözlenmişlerdir [81]. Buradaki 11; altın atomlarının yeniden düzenlenmemiş haldeki aralarında ki mesafe kullanıldığında hesap edilen yapı, 11,5 ise yeniden yapılanan altın atomları arasındaki yeni mesafe göz önüne alındığında hesaplanan yapı olarak ifade edilebilirler. Bu fazlar yüksek vakum altında film büyütülürken düşük kaplanma oranlarında yüzeye kimyasal olarak tutunan moleküllerin yüzey eksenine paralel bir şekilde uzanmasıyla oluşurlar veya solüsyondan büyütülen filmlerdeki ayakta duran yoğun fazların sıcaklıkla yüzeyi terk etmesinden sonra da görülebilirler.



Şekil 1.8 a)  $23 \times \sqrt{3}$  yeniden düzenlenmiş altın moleküler yapısına uyum sağlamış film yapısı b) Yeniden düzenlenen altın atomları arası mesafe dikkate alındığında hesaplanan  $11.5 \times \sqrt{3}$  çizgili faz birim hücresi c) Yeniden yapılanma olmaksızın hesaplanan  $11 \times \sqrt{3}$  çizgili faz birim hücresi [81]

Şekil 1.8'de görülen  $11,5x\sqrt{3}$  ve  $11x\sqrt{3}$  birim hücreleri aynıdır, burada Şekil 1.8b'deki birim hücrenin birim hücre sabiti hesaplanırken, yeniden düzenlenen altın atomları arası mesafe dikkate alınmıştır. Şekil 1.8c'de ise düzenlenme olayı olmadan önceki altın atomları arası mesafe kullanılarak birim hücre sabiti hesaplanmıştır. Burada yeniden yapılanma altın moleküllerinin termal enerjileri sayesinde yeniden düzenlenerek düzenlenme öncesinde aralarındaki en yakın komşuluk mesafesinin  $2\sqrt{3}$  ve  $\sqrt{3}$  katı uzunluğa sahip yeni bir dikdörtgen birim hücre olan  $23x\sqrt{3}$  olarak bilinen 'yeniden yapılanma' birim hücresi oluşturması olayıdır. Yeniden yapılanma dikkate alındığında altın atomları arası mesafe azalmaktadır, bu durum oluşan birim hücrenin, altın birim hücresine göre boyutunun artmasına ve  $11,5x\sqrt{3}$  olmasına neden olmaktadır. Yeniden yapılanma olmadan önceki ve yeniden yapılanma sonrasında oluşan çizgili faz yapıları Şekil 1.8a, b ve c'de gösterilmektedir. Yüksek kaplanma oranlarında ise çeşitli yoğun fazlar (ayakta duran) görülmektedir. Alkantiyol kükürt baş grupların altın ile güçlü etkileşimleri sayesinde 'S' baş grubu yüzeye kimyasal olarak tutunur ve film örgüsü altaşa göre şekillenir.  $CH_3$  ve  $CH_2$  gerilme modu analizinden oda sıcaklığındaki alkantiyol KDT'lerde yoğun paket faz yapıları (yüzeyde ayağa kalkmış olarak duran fazlar) görülmüştür, alkantiyol zincirinin film oluşumundaki düzenlenme durumu, zincir uzunluğu ve altaş kalitesine bağlıdır. Altın üzerinde büyütülen alkantiyol KDT ler için en yaygın gözlemlenen fazlar  $\sqrt{3}x\sqrt{3}$  R-30<sup>0</sup> örgü yapısı [83,84] ve c (4x2) süper örgü yapısıdır [85, 86]. Diğer ayakta duran yoğun fazlar ise  $\sqrt{3}x\sqrt{3}$  R-30<sup>0</sup> yapısı şekillenirken veya bu yapıyla beraber gözlemlenmişlerdir. Şekil 1.9'da  $\sqrt{3}x\sqrt{3}$  R-30<sup>0</sup> ve c(4x2) olarak adlandırılan örgü yapılarının gerçek uzaydaki şekilleri temsil edilmektedir.



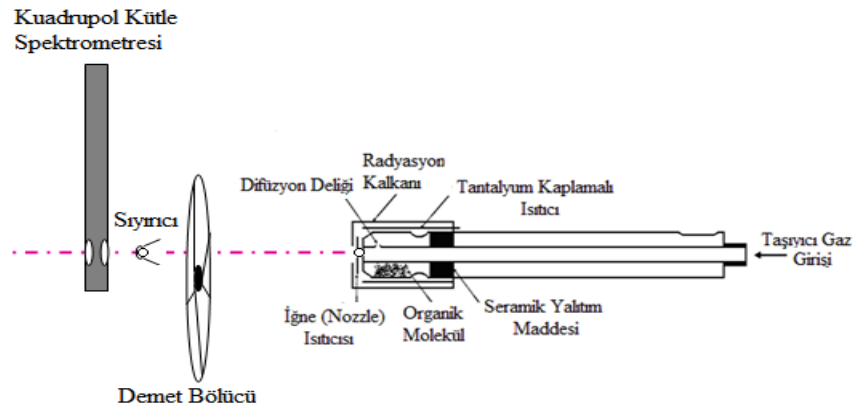
Şekil 1.9 a)  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  R-30° yapılı altıgen örgü yapısının gerçek uzaydaki şekli, siyah daireler tiyol moleküllerini beyazlar ise altın alttaş moleküllerini temsil etmektedir. b) c (4x2) olarak adlandırılan  $2\sqrt{3} \times 3$  dikdörtgen yapılı süper örgünün gerçek uzaydaki şekli, her iki şekilde de a ve b şekillere ait örgü vektörlerini temsil etmektedirler [87]

Altın alttaşın üzerindeki c(4x2) olarak adlandırılan  $2\sqrt{3} \times 3$  dikdörtgen yapılı süper örgü, yine altın alttaş üzerinde oluşan  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  R-30° yapılı altıgen örgü ile aynı kaplanma oranlarında oluşur. Aslında c(4x2) örgüsü periyodu  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  R-30° örgüsününkinden farklı bir  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  R-30° örgüsünden başka bir şey değildir. Bununla birlikte moleküllerin yönelimi, moleküller arası etkileşimler ve açı değerlerinin de bu faz yapısının oluşmasında etkili olabileceği düşünülmektedir. Altın üzerindeki alkantiyol KDT filmlerden ayrıca  $2 \times \sqrt{3}$ ,  $4 \times \sqrt{3}$ ,  $7 \times \sqrt{3}$  ve  $5 \times \sqrt{3}$  gibi örgü yapıları da görülmüştür [24,83,88,89,90,91].

### 1.5 Organik Moleküler Demet Tekniği

Son yıllarda elektronik ve optoelektronik cihazlardaki büyük düzlemsel aromatik moleküllerin büyütülmesinde önemli bir yer tutan organik moleküler demet ile kaplama (OMBD) tekniği, teknolojinin ilerlemesiyle ilgi odağı haline gelmiştir. Bu teknikte; yüksek veya ultra yüksek vakum altında bir ısıtıcı vasıtasıyla buharlaştırılan organik molekül taşıyıcı gazla karıştırılarak yaklaşık 100-150 mikron çapındaki iğne (nozzle) deliğinden gaz basıncı sayesinde çıkar. Delikten çıkarken demetin hızı ses hızını geçerek demet bir miktar genişler. Ses hızından daha hızlı hareket eden demete 'süpersonik demet' denir. Süpersonik demet daha sonra organik kaynak odacığın içerisindeki bazı demet biçimlendirme elemanlarından geçerek kırınım odacığına ulaşır. Taşıyıcı gazın basıncı, gaz karışımını içerisindeki organik molekülün

oranı, organik molekülün sıcaklığı, demetin içerisinde geçerek genişlediği iğnenin sıcaklığı gibi bazı şartlar değiştirilerek, bu şartların oluşacak KDT ince film yapısındaki etkileri incelenebilir. Bu metodun başka bir avantajı da kristal yüzeyine demet içerisinde gönderilerek yüzeye tutunup düzenlenen moleküllerin film oluşumunun yavaş yavaş ve kademeli bir şekilde oluşması ve bu oluşum sürecini deneysel sistemden veri alan bir bilgisayarda an be an gözlemlenebilmesidir. OMBD tekniğinin bu özelliği sayesinde yoğun faz yapıları dışında, yoğun olmayan fazlar da görülebilmektedir. Buna karşın çözültiden büyütülen filmlerde ise genelde yoğun fazlar ve düzenlenme süreci tamamlanmış bir film yapısı gözlemlenmektedir. Şekil 1.10'da organik kaynak odacığı içerisindeki moleküller demet kaynağı, kuadrupol kütle spektrometresi (QMS), sıyırıcı (skimmer), demet bölücü (chopper Wheel) ve demetin hareket yönü şematik olarak gösterilmektedir. Burada bahsedilen fazlar ve demetin kristale gelmeden önce içerisinde geçtiği diğer aletler ile ilgili detaylı bilgi tezin ilerleyen bölümlerine verilecektir.

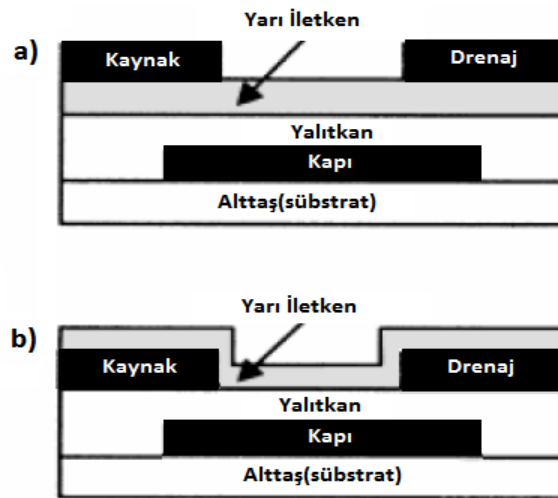


Şekil 1.10 Organik moleküller demet kaynağı ve demetin hareket yönündeki cihazlar

## 1.6 Pentasen Organik İnce Film ve İnce Film Transistörler (TFT)

Son yıllarda maliyetlerinin ucuzluğu, üretimlerinin kolaylığı ve elastiklik gibi özelliklerinden ötürü organik yarı iletkenler önemli çalışma konusu haline gelmişlerdir. Bükülebilir ekranlar, smart kartlar gibi uygulamalarda kullanılan organik yarı iletkenler, kullanım alanlarında büyük kolaylık sağlamışlardır zira silikon tabanlı inorganik yarı iletkenler bu alanlarda kullanılamamaktadırlar. Buna

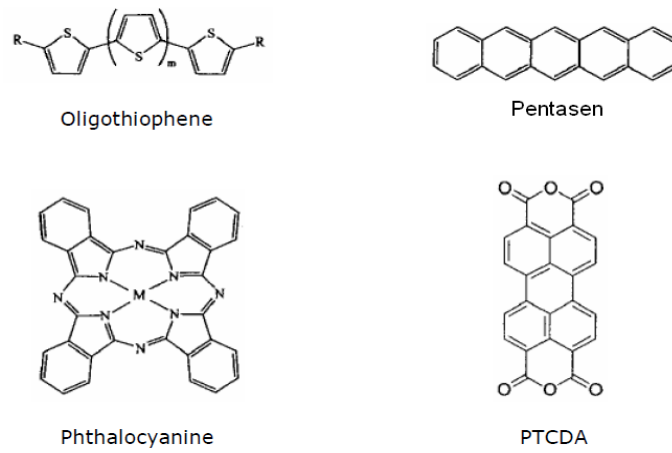
rağmen organik yarı iletkenler çeşitli sebeplerden ötürü halen üretilen elektronik cihazlarda silikon tabanlı yarı iletkenlerin yerine kullanılmamaktadırlar. Bu yüzden organik yarı iletken cihazların verimliliğini artırmak için bu malzemelerden büyütülen ince filmlerin doğasının iyi anlaşılması gerekmektedir [92]. Pentasen'in metal yüzeyler üzerinde oluşan ince filmlerinin büyüme sürecindeki doğaları ve bu sürece etki eden dinamikler tam olarak bilinmemektedir. Gerekli araştırmalar yapıldığında bu büyüme süreci ne kadar iyi anlaşılırsa üretilecek organik yarı iletken elektronik cihazların verimini de o kadar artırılabilir. Pentasen, bazı özelliklerinden dolayı kendisine özellikleri benzeyen diğer organik yarı iletken moleküllere göre son zamanlarda ince film transistörlerin (TFT) yapımında daha önemli bir yer tutmuştur [93]. TFT'lerde dielektrik malzeme olarak  $\text{SiO}_2$  kullanılmakta ve bu malzeme üzerinde ise yük taşıyıcı olarak pentasen maddesi kullanılmaktadır. Bu yüzden pentasen ince filmin yapısı öncelikli çalışma konusu olmuştur. Si ve kimyasal olarak katkılanmış Si yüzeyler üzerindeki film büyütme şartları ve bu şartların film yapısına etkisi halen çalışılmakta olmakla beraber bu alanda büyük yol kat edilmiştir. Bu tezde, pentasen ile yapılan çalışmada Ag(111) yüzeyler üzerindeki pentasen ince filmlerin; film kalınlığına, film büyütme sürecindeki molekül akışı, yüzeyin basamaklılığının ve taşıyıcı gazların enerjisinin film kalitesine etkisi gibi parametrelere bağlı yapılarının aydınlatılması ve dolayısıyla en yüksek kaliteli filmi veren parametrelerin ortaya çıkarılması hedeflenmiştir. En yaygın iki organik ince film transistörün geometrileri Şekil 1.11'de görülmektedir.



Şekil 1.11 Organik ince film transistörlerin (a) üst temas (b) alt temas şematigi [73]



Bu cihazlarda yarı iletken tabakayı oluşturmak için en yaygın kullanılan düzlemsel organik moleküller Şekil 1.12’de gösterilmiştir. Burada pentasen’in kullanıldığı ince film transistörlerin (TFT) yapısına da değinmek faydalı olacaktır. "Üst temas" geometrisi olarak adlandırılan yöntemde yalıtkan bir tabaka üzerine organik yarı iletken tabakası (ince film) kaplanır ve sonra kaynak ve drenaj elektrotlar bu tabaka üzerinde büyütülürler [94]. Alt temas geometrisi olarak adlandırılan yöntemde ise elektrotlar yalıtkan üzerine monte edilip yarı iletken ince film bunların üzerine büyütülür.



Şekil 1.12 Çok rastlanan yarıiletken organik moleküllerin moleküler yapısı [20]

Yük taşıyıcılarla alakalı bazı özellikler TFT’lerin performansını etkilemektedirler. Bu yüzden pentasen gibi yük taşıyıcı olarak kullanılan organik yarı iletkenlerin altın alttaşlar üzerinde oluşturduğu filmin doğasının anlaşılması, TFT’lerin performansını artırmakta faydalı olacaktır. Yine bazı cihaz performansını sınırlayıcı etkenler yüzünden bir grup araştırmacı, metal yüzeyler üzerinde oluşturulan organik yarı iletken ince filmlerin ilk tabakasının oluşumunu ve sıcaklık, molekül akısı gibi etkenlerin film oluşturmadaki etkisini, diğer bir grup ise bu ilk tabaka üzerinde oluşan tabakaların dinamiklerini incelemişlerdir [20,151]. Genellikle Au(111) alttaş üzerinde oluşturulan pentasen ince filmler SPM ve X-RAY yöntemleriyle incelenmiş ve bu alttaş üzerinde düşük kaplanma oranlarında oluşan tek tabaka filmler için farklı pentasen faz yapıları rapor edilmiştir. Rapor edilen bu faz yapıları tek tabakalar için uyumlu olsalar bile daha fazla tabakaya sahip film yapılarında birbiriyle çelişen birçok bulgu mevcuttur. Metal yüzeyde oluşturulan ince filmlerin kalitesini artırmak

için ya sıcaklık ve basınç gibi bazı parametrelerin etkileriyle oynanmış veya metal yüzey üzerine başka bir malzeme kaplanıp onun üzerine ince film yapısı oluşturularak filmin kalitesi artırılmıştır. Scoles ve ekibi süpersonik demet tekniğiyle pentasen moleküllerinin enerjisi artırıldığında yüzeyindeki basamak sayısı fazla olan (yüksek basamak yoğunluklu) bir Ag(111) yüzeyinde oluşan filmin düz bir Ag yüzeyinde büyütülen filmlerden daha düzenli olduğunu rapor etmişlerdir. Scoles ve ekibi süpersonik demet tekniğiyle pentasen moleküllerinin enerjisi artırıldığında basamak sayısı fazla olan bir gümüş kristal yüzeyinde oluşan filmin de çözeltiden büyütülen filmlerden daha düzenli olduğunu rapor etmişlerdir. Bununla birlikte aynı ekip düşük basamak yoğunluklu gümüş kristali üzerindeki filmlerin kalitesinin enerjiden etkilenmediğini de görmüşlerdir [95]. Dolayısıyla bu araştırmacıların da makalelerinde kısmen değindiği gibi, süpersonik moleküler demet tekniğinin tam olarak hangi koşullarda (yüzey basamak yoğunluğu, moleküllerin enerjileri, molekül akısı) üstün özelliklere sahip filmler meydana getirdiği belirlenememiştir. Bu nedenle pentasen organik yarı iletkeninin metal yüzeylerde oluşturduğu ince film yapılarını daha iyi anlamak için moleküllerin enerjilerinin, akısının ölçülmesi ve yüzey basamak yoğunluğunun, rastgele iki yüzey kullanmak yerine, basamaklı (vicinal) yüzeyler kullanılarak sistematik olarak değiştirilmesi gerekmektedir [153]. Ayrıca pentasen ince filmlerin incelenmesi sonucu gözlemlenen farklı fazların farklı kalınlıktaki filmlere mi ait olduğu yoksa ilk tabakaya ait farklı fazlar mı olduğunu da açıklığa kavuşturmak gerekmektedir.

Bazen aynı konuda yapılan araştırmalarda farklı sonuçların çıktığı görülebilmektedir. Bunun sebebi çeşitli yüzeylerde büyütülen KDT film yapılarını incelemekte kullanılan metotlar kendilerine has bazı zorluklar taşımalarıdır. Bu gibi zorluklar yapılan araştırmaları daha hassas olmaya itmektedir. İnceleme yöntemlerinden bazılarının zorluklarına değinecek olursak, mesela taramalı tünelleme mikroskopu ile yapılan incelemelerde bazı organik moleküllerin yeterince iletken olmaması nedeniyle alınan ölçümlerin güvenilirliği azalmaktadır. Bu durum, alınan verileri yorumlama sıkıntılarını da beraberinde getirmektedir [95]. Metal yüzeyde oluşturulan ince filmlerin kalitesinin azlığı yüzünden inceleme yapmak da bazen oldukça zor olmaktadır. Bu filmlerin kalitesini artırmak için ya sıcaklık ve basınç gibi bazı parametrelerin etkileri değiştirilmiş veya metal yüzey üzerine başka bir

malzeme kaplanıp onun üzerine ince film yapısı oluşturularak filmin kalitesi artırılmıştır.

Pentasen filmlerin doğasına etkide bulunan parametrelerin daha iyi anlaşılması ve daha düzenli filmler büyötmek için gereken şartların anlaşılabilmesi için süpersonik demet metoduyla altın ve gümüş alttaşlar üzerine yüksek vakum altında farklı taşıyıcı gazlar kullanılarak pentasen ince filmler oluşturulmuş ve bu filmler helyum atomik kırınım metoduyla da incelenmişlerdir.

## **BÖLÜM 2. HELYUM ATOMİK KIRINIM METODU VE İÇERDİĞİ NİTELİKLER**

### **2.1. Giriş**

Kütlesi küçük bir atom vakum içerisinde bir demet haline getirilerek incelenecek yüzeye gönderilir. Seçilen atomun kütlesinin küçük olması yüzünden momentumu da küçüktür. Bu sayede seçilen atomlar, incelenecek yüzeyin atomlarıyla daha yüzeye ulaşmadan, yapısına tezin ileriki kısımlarında detaylıca değinilecek olan bir etkileşim potansiyel ile etkileşerek saçılmaktadır. Düşük enerjili helyum atomik kırınım (LEHAD) metodu He atomunun kütlesinin küçük ve momentumunun düşük olması nedeniyle, incelenecek ince film yüzeyinin en üst tabakasına zarar vermeden bilgi elde edilmesini sağlar. Ayrıca Helyumun bir soygaz olması da alttaş ya da film tabakasıyla kimyasal olarak etkileşmesine engel teşkil ederek önemli bir avantaj sağlar. Günümüzde, düşük açılı yüzeyden sıyırılmalı x-ışını kırınım metodu (GIXD), taramalı uç mikroskopisi (SPM) ve X-ray fotoelektron kırınımı (XPD) gibi yüzey inceleme tekniklerinin kullanımı artsa da bu tekniklerin her birinin yetersiz kaldığı noktalar bulunmaktadır. Bu yetersizlikleri ortadan kaldırmak için düşük enerjili atomik kırınım metodu iyi bir tamamlayıcı metot olarak karşımıza çıkar. Yukarıda sözü geçen tekniklerin kullanımında yüksek enerjili parçacıklara ihtiyaç duyulması yüzeyin düzenliliğinin korunması için önemli bir sorun teşkil etmektedir. Buna karşın vakum altındaki helyum demetinin düşük enerjisi sayesinde yüzeydeki kırınım deseni yüzeydeki film yapısına zarar vermeden kolayca kaydedilebilmektedir. Elde edilen bu kırınım desenlerinin analizi sayesinde, yüzeyin simetrisi, oluşan birim hücre yapısı gibi parametreler hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir. Bunlara ek olarak He demetiyle alttaş yüzeyinde oluşturulan film arasındaki uzun mesafelerde çekici kısa mesafelerde de itici olan kuvvet sayesinde demet yüzeye temas etmeden yüzeyden yansır. Bu şekilde yüzeydeki film hakkında bilgi alınırken aynı zamanda da film tabakasının düzenliliği korunmuş olur.

Yüzey incelemekte kullanılan tekniklerin çoğu alttaş üzerinde oluşan ince filmin yüzeyi kaplamaya başladığı ilk andan düzenli tabakalar oluşturduğu anlara kadar film büyütme sürecini izlememize imkân tanır. Bu sayede film büyütme şartları değiştirilerek bu şartların filmlerin oluşumuna etkileri çözümlenmiş büyütülen filmlerin oluşum şartlarına nazaran daha rahat bir şekilde incelenebilmektedir. Ölçüm almak için çok düşük sıcaklık değerlerine ihtiyaç duyulması ve yüzey hakkında herhangi bir imaj alınamaması LEHAD metodunun yetersiz kaldığı noktalar olarak sıralanabilir [88]. Yüzeyden elastik saçılmaların yanında uçuş süresi ('Time of Flight') spektrometresi ölçümleri kullanılarak elastik olmayan saçılmalar hakkında veri toplayıp, bunlara dayanarak da yüzey fonon dağılımı tespit edilebilir. Bu tezde enerjinin korunumu göz önüne alındığından sadece elastik saçılmalar sonucunda elde edilen kırınım deseni verileri analiz edilecek olduğundan uçuş zamanı ölçümleri ile ilgilenilmeyecektir. Bu bölümde şu ana kadar LEHAD ile ilgili bazı bilgiler verilmiştir, bundan sonra ise verilerin analizlerinin rahat bir şekilde anlaşılabilmesi için kristal yapı, örgü, kırınımın teorisi ve analiz için faydalı bazı konulara değinilecek, sonrasında ise alttaştan yansıyan helyum şiddeti üzerinde olumsuz etkisi olan Debye-Waller etkisi ele alınacaktır. İleride bahsedilecek olan deneylerde, Au(111) tek kristal üzerinde vakum altında büyütülen KDT ince filmlerin altın alttaş referansa göre bu alttaş yüzeyinde oluşturduğu yapı inceleneceğinden, örgü, birim hücre ve kristal yapı gibi konular hakkında bilgilendirmenin faydalı olacağı düşünülmektedir.

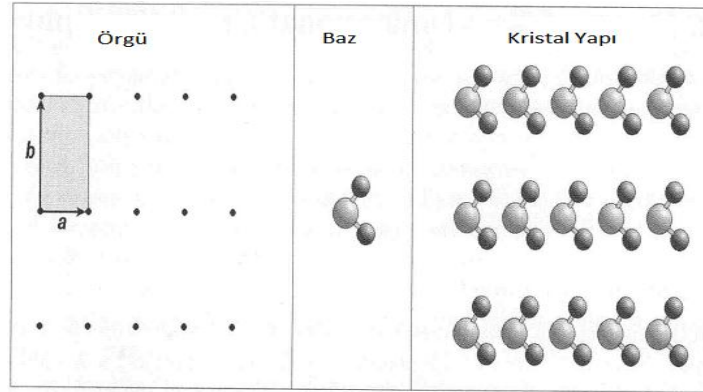
## 2.2. Kristal Yapı, Örgü ve Birim Hücre Kavramları

Mükemmel bir kristal, uzayda birbirini tekrar eden, sonsuz bir diziliş periyotlu ve örgü noktalarına özdeş yerleşmiş atom grupları ya da moleküllere sahip örgü adı verilen yapıdan oluşur [96]. Örgü ise her bir noktası özdeş komşuluklara sahip ve sonsuz bir diziliş ile uzayı dolduran yapıya denir. Her biri özdeş olarak birbirini tekrarlayan bu örgü noktaları üzerine tutunan özdeş atom gruplarına da baz denir. Örgü noktaları özdeş yapılara sahip olduğundan bir örgü noktasından diğerine gidildiğinde örgüde herhangi bir değişim olmaz, üç boyutlu uzayda örgü noktalarının konumları  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  ve  $\vec{c}$  ile gösterilen üç temel dönüşüm vektörüyle tanımlanmaktadır.

Bu üç vektörün kombinasyonu bize herhangi bir örgü noktasının uzaydaki konumu olan  $\vec{T}$  dönüşüm vektörünü verir.

$$\vec{T} = m \cdot \vec{a} + n \cdot \vec{b} + p \cdot \vec{c} \quad (2.1)$$

Burada  $m, n, p$  ( $0, \pm 1, \pm 2 \dots$ ) keyfi sabitlerdir [80].  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  ve  $\vec{c}$ 'nin seçilen en küçük değerleri 'ilkel örgü vektörleri' olarak adlandırılır. İlkel örgü vektörlerinin üç boyutlu uzayda tanımladığı hacme ise 'birim hücre' denir. Birim hücreler de tıpkı örgü noktaları gibi sonsuz bir şekilde uzay içerisinde birbirini takip edecek biçimde bir dizilişe sahiptirler. Kristal yapı en basit şekilde örgü ile bu örgüye ait örgü noktalarına yerleşmiş özdeş yapılı atom grupları yani bazlar'ın toplamı olarak düşünülebilir (Şekil 2.1).

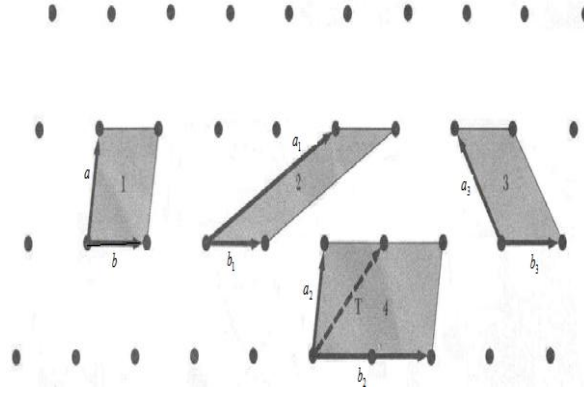


Şekil 2.1. Örgü, baz ve bunların toplamının tanımladığı kristal yapı [97]

İlkel ya da ilkel olmayan dönüşüm vektörleri  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  ve  $\vec{c}$ 'nin skaler büyüklüklerine 'örgü sabiti' adı verilir. Eğer örgü vektörleri ilkel yani en küçük değerde seçilmişler ise bu vektörlerin toplamının oluşturduğu minimum birim hacme 'ilkel birim hücre' denir ve ilkel birim hücrede daima bir örgü noktası bulunur. İki çeşit ilkel hücre vardır:

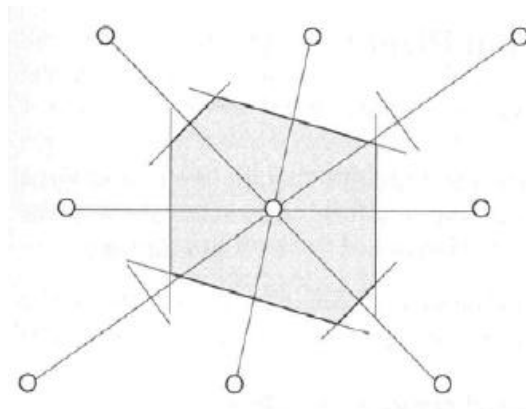
- I. Örgü noktaları köşelerde olan ilkel hücreler.
- II. Örgü noktaları merkezde olan ilkel hücreler.

İki boyutlu uzayda örgü noktaları köşelerde olan ilkel birim hücreler ve bu tanıma uymayan bir yapı, örgü noktaları köşelerde olan ilkel hücrelerin daha iyi anlaşılması için Şekil 2.2’de gösterilmektedir.



Şekil 2.2. İki boyutlu uzayda örgü noktaları köşede olan hücreler, 1, 2 ve 3 ile gösterilen alanlar ilkel hücre iken 4 ile gösterilen ilkel hücre değildir [98]

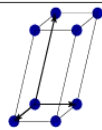
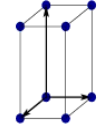
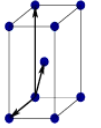
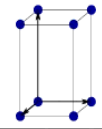
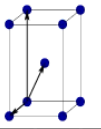
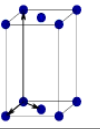
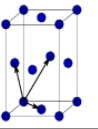
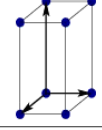
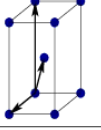
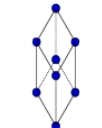
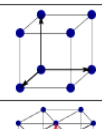
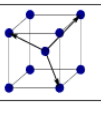
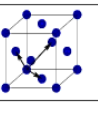
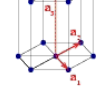
Örgü noktaları merkezde olan ilkel hücelere Wigner-Seitz hücreleri de denir. Bazı Wigner-Seitz hücreleri Şekil 2.3’de görülmektedir. Bu ilkel hücrenin şeklinin çizilişi biraz karışık gibi dursa da gayet basittir. Öncelikle bir örgü noktası seçilerek etrafındaki en yakın komşulardan bu noktaya en kısa mesafe olan doğrular çizilir, sonra seçilen örgü noktasına öngörülen en yakın bir yerden bu doğruyla dik kesişen başka bir doğru çizilir. Bu işlem tüm komşuluklar için çizilen doğruya için tekrarlanır ve çizilen bu dik doğruların çevrelediği alan (iki boyutta) veya hacme (üç boyutta) Wigner-Seitz hücresi denir.



Şekil 2.3. Temsili Wigner-Seitz hücresi çizimi [98]

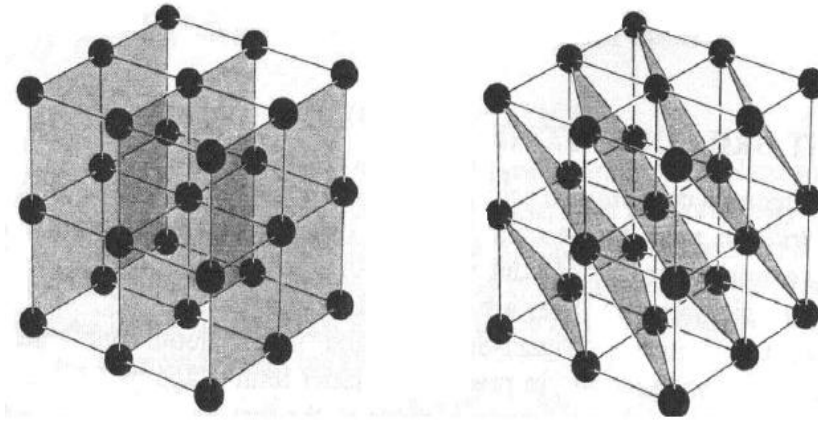
Örgüler sahip oldukları simetri türüne göre de sınıflandırılabilirler. Üç boyutlu uzayda örgü vektörlerinin büyüklüğü ve bu vektörler arasındaki açılara ve küresel simetriye bağlı olarak farklı örgü simetrisi oluşur. Farklı simetri sayesinde farklı 7 nokta gruplu örgü tipi oluşur, bu örgülere Bravais örgüsü adı verilir. Bu örgü tipleri uzay gruplarına göre de 14 farklı yapı içerirler. Keyfi simetriye sahip olan kristal yapılarının ise nokta grubuna göre 32, uzay grubuna göre ise 230 örgü tipi vardır. Tüm Bravais örgüleri ilkel örgü olacak diye bir kural yoktur, bu tamamen kristal yapısıyla ve seçilen birim vektörlerle alakalıdır. Tablo 2.1 de üç boyutlu uzaydaki Bravais örgüleri gösterilmektedir [99].

Tablo 2.1. Üç boyutlu uzayda Bravais örgü geometrileri [99]

Bravais Örgüsü	Parametreler	Basit (P)	Hacim Merkezli (I)	Taban Merkezli (C)	Yüzey Merkezli (F)
Triklinik	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} \neq \alpha_{23} \neq \alpha_{31}$				
Monoklinik	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$ $\alpha_{12} \neq 90^\circ$				
Ortorombik	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
Tetragonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
Trigonal	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} < 120^\circ$				
Kübik	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
Hekzagonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = 120^\circ$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				

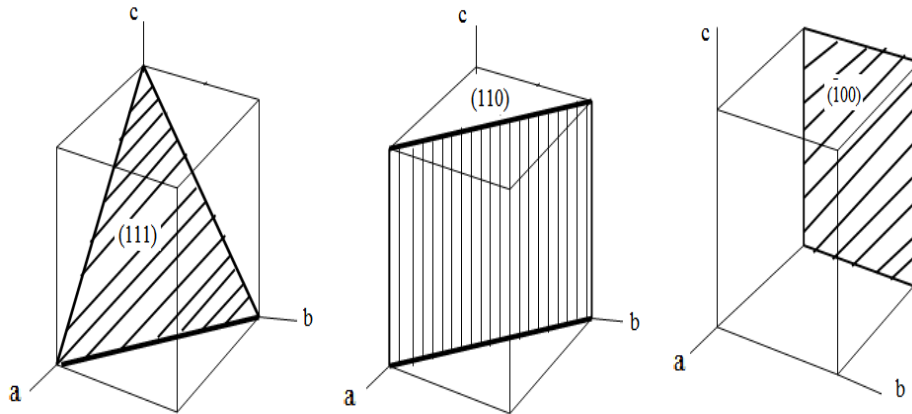
Örgü düzlemlerinin yönelimlerini belirlemekte kullanılan indislere Miller indisleri denir. Örgü içerisindeki tüm noktalar paralel ve eşit aralıklı düzlemler üzerinde sıralanmışlardır. Bu tür bir diziliş ‘düzlemler ailesi’ olarak adlandırılırlar [99].





Şekil 2.4. Kristal yapı içerisindeki örgünün düzlemler ailesi [100]

Şekil 2.4'te kristal yapıya ait örgü düzlemleri ailesi görülmektedir. Miller indisleri, sadece örgü düzlem ailelerinin değil aynı zamanda ters uzayın örgü vektörlerinin düzlemlerinin de yönelimini belirlemede kullanılırlar. Miller indisleri en kısa ters uzay örgü vektörlerinin örgü düzlemlerine dik koordinatları olarak da tanımlanabilirler [100]. En kısa ters örgü vektörlerinin belirlediği uzay ilkel ters örgü uzayı olacaktır. Bu durumda Miller indisleri ilkel ters örgü uzayı, ilkel ters örgü birim hücresi vs gibi olgular hakkında bize bilgiler sunmaktadır. Kübik bir kristale ait bazı düzlemler Şekil 2.5'te örnek olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Kübik bir kristale ait bazı önemli düzlemler, Negatif indislerin işaretleri indislerin üzerinde gösterilir [98]

Miller indisleri üç boyutlu uzayda h, k, l sembolleriyle gösterilirler. Bu sembollerin temsil ettiği düzlemler arası mesafe denklem 2.2'de verilmektedir.

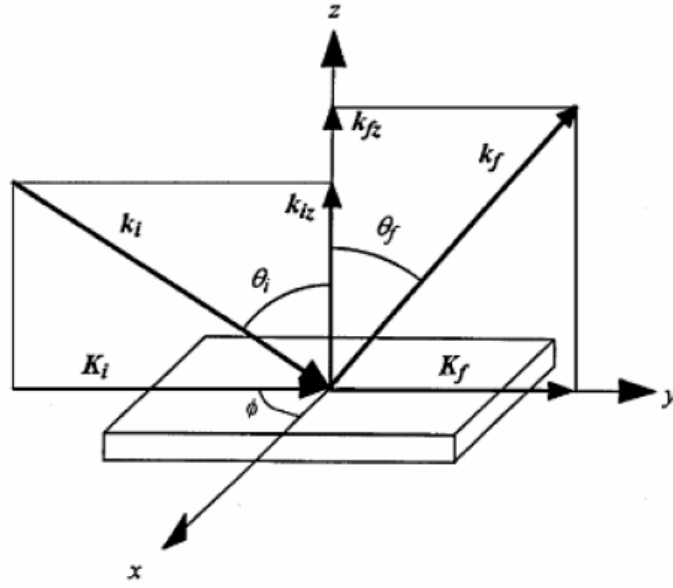
$$d_{hkl} = \frac{1}{\left[ \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (2.2)$$

Okuyucuya kristal yapı ve örgü hakkında bir miktar özet bilgi verdikten sonra Bölüm 2.3.2’de açıklanacak olan ters uzay kavramına yeterli ve gerekli alt yapının oluştuğu düşünülmektedir.

### 2.3. Atomik Kırınım ve Ters Uzay Kavramı

#### 2.3.1. Atomik kırınım

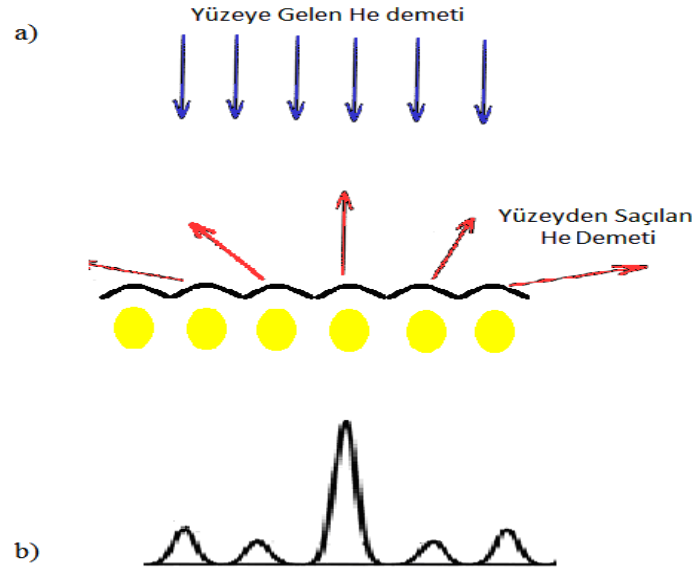
Tezin bu kısmında alttaş yüzeyinden bilgi almamızı sağlayan atomik kırınımın kinematik ifadeleri hakkında bilgi verildikten sonra verileri analiz etmekte çok önemli bir yaklaşım olan ters uzay yani momentum uzayı yaklaşımı da ele alınacaktır. Atomik kırınım konusuna giriş yapmadan önce yüzeye süpersonik bir demet şeklinde gönderilen He atomlarının yüzeyden saçılmasına bir göz atmakta fayda vardır. Atomların yüzeyden saçılmasını ifade etmek için kullanılan ve en çok kabul görülen notasyon; Cabrera, Cebri, Goodman ve Manson’un kullandığı notasyondur [100,101]. Bu notasyon CCGM olarak bilinir. Bu tezde de bu notasyon kullanılmıştır. Şekil 2.6’daki temsili çizimde He atomları yüzeye yüzeyin normaliyle  $\theta_i$  gelme açısı yapacak şekilde çarparlar. Yüzey normali z eksenini tanımlanmış olup koordinat sisteminin merkezi yüzey üzerine yerleştirilmiştir. Bu gösterime göre üç boyutlu vektörler küçük harflerle, iki boyutlu vektörler ise büyük harflerle gösterilmişlerdir. Üç boyutlu vektörlerin yüzeye dik bileşkesi ise z alt indisıyla belirtilmişlerdir. Yüzeye  $\vec{k}_i$  momentumu ile gelen He atomları yüzeye çarparak (uzun mesafede çekici kısa mesafede itici kuvvet sayesinde çarpmadan saçılır) yüzeyden  $\vec{k}_f$  momentumuyla saçılarak uzaklaşırlar. Burada gelen He demetinin dalga vektörünün büyüklüğü yüzeyden saçılan demetin dalga vektörünün büyüklüğüne eşittir  $|k_i| = |k_f|$ .



Şekil 2.6. He atomlarının yüzeyden saçılması CCGM gösterimiyle şematize edilmiştir. Burada dedektörün hareketi ve yüzeye  $\vec{k}_i$  momentumuyla gelen demetin düzlemi z eksenine sınırlanmıştır [17, 20, 101]

Şekil 2.7’de küçük bir yarıktan geçirilerek süpersonik bir demet haline gelen He demetinin yüzeye ulaşması ve saçılmasıyla birlikte bu saçılma sonucu elde edilen yansıma şiddetinin kuantum mekaniksel temsili şekli görülmektedir. Şekil 2.7’de yüzeye gelen He demetinin yüzeyden saçılması sonucu elde edilen saçılma şiddetinin kuantum mekaniksel temsili olan bir pik görülmektedir.

Yüzeye gelen He atomları yüzeydeki atomlarla uzun mesafelerde çekici kısa mesafelerde itici olan bir etkileşim potansiyeli sayesinde etkileşerek yüzeye zarar vermeden saçılırlar. Bu sayede yüzeydeki film yapısı korunmuş olur. Saçılan He tanecikleri bir dedektör yardımıyla ölçülürler. Bu saçılma sonucu elde edilen piklerin konumları, şiddetleri, genişlikleri analiz edilerek yüzeyin yapısı hakkında bilgi sahibi olunur.



Şekil 2.7. a) Süpersonik (sesten hızlı) He demetinin yüzeyden klasik saçılması b) Saçılan He demetinin saçılma şiddetinin kuantum mekaniksel temsili

### 2.3.2. Ters uzay kavramı

Momentum uzayının daha kolay anlaşılması açısından iki boyutlu uzayda bir örgü yapısını ele alalım. Bu örgünün uzaya yayılımı Denklem 2.3 ile ifade edilebilir.

$$\vec{T} = m\vec{a} + n\vec{b} \quad (2.3)$$

Burada  $\vec{a}$  ve  $\vec{b}$  ilkel örgü vektörleri,  $m$  ve  $n$  ise keyfi sabitlerdir ( $0, \mp 1, \mp 2 \dots$ ), örgü tanımı bir kez daha hatırlandığında Denklem 2.3'ü anlamak daha kolay olacaktır. Özdeş baz atom yada moleküllerin örgü noktalarına değişmez bir periyotla dizilmesi sonucu oluşan yapı kristali tanımlar, bu yapıdan atomlar çıkarıldığında kalan örgü noktalarının tamamının periyodik dizilişi ise örgüyü tanımlar. Dolayısıyla bu periyodikliği doğru bir şekilde ifade edebilmek için örgü uzayını kaplayan ve örgü noktalarını sabit bir periyotla bu uzayın içine yayan bir ifadeye ihtiyaç vardır ve Denklem 2.3 de bunun için yeterli bir denklemdir. Altın yüzeyine vakum altında gönderilen He atomları, atomlardan önce  $V_{(r)}$  moleküler etkileşim potansiyeli ile karşılaşır ve bu potansiyel ile etkileşerek saçılırlar. Aynı zamanda  $V_{(r)}$  etkileşim potansiyeli potansiyel enerji yüzeyini de belirler çünkü  $V_{(r)}$  yüzeyin karakterine has

bir özelliktir. Bununla birlikte hatası az hesaplamalar yapmak için  $V_{(r)}$  değerini etkileyen en önemli faktörlerden biri de yüzeyin periyodikliğidir. Yukarıda da bahsedildiği gibi yüzeyin periyodikliği  $V_{(r)}$ 'yi de periyodik yapar ve bu sayede moleküler arası etkileşim potansiyeli  $V_{(r)}$ 'yi Fourier serisine;

$$V_{(r)} = \sum_G V_G(z) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{R}) \quad (2.4)$$

şeklinde açılabilir. Burada  $V_G(z)$  Fourier katsayılarını barındıran He gazı ile yüzey arasındaki etkileşim potansiyelinin z eksenine bağlılığıdır,  $\vec{G}$  ise momentum yani ters uzayın örgü vektörü olarak adlandırılır. Elbette  $\vec{G}$  tek bir vektör olmayıp  $\vec{T}$  dönüşüm vektörü gibi içerisinde ters uzayın örgü vektörleri kombinasyonunu barındırır. Denklem 2.4'deki  $\vec{R}$  ise koordinattır. Şimdi örgünün periyodik yapısından dolayı bir noktayı  $\vec{T}$  kadar ötelediğimizde örgü yapısının değişmeyeceği ilkesini göz önünde tutarak  $V_{(r)}$  ifadesini tekrar yazalım. Bu durumda potansiyel;

$$V_{(r)} = \sum_G V_G(z) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{R}) = V_{(r)} = \sum_G V_G(z) \exp(i\vec{G} \cdot (\vec{R} + \vec{T})) \quad (2.5)$$

şeklinde ifade edilir. Burada öteleme vektörü yerine yazıldığında;

$$\exp(i\vec{G} \cdot \vec{R}) = \exp(i\vec{G} \cdot (\vec{R} + m\vec{a} + n\vec{b})) \quad (2.6)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitliğin sağlanması için  $\exp(i\vec{G} \cdot m\vec{a}) = 1$  ve  $\exp(i\vec{G} \cdot n\vec{b}) = 1$  olmalıdır.  $\exp(iGma)$  ve  $\exp(iGnb)$  Euler denklemlerine açıldığında;

$$\begin{aligned} m \cdot \vec{G}_{b\perp} \cdot \vec{a} &= m' 2\pi \\ n \cdot \vec{G}_{a\perp} \cdot \vec{b} &= n' 2\pi \end{aligned} \quad (2.7)$$

eşitlikleri elde edilir. Burada  $\vec{G}_{a\perp}$  ve  $\vec{G}_{b\perp}$ ,  $\vec{G}$  ters uzayın örgü vektörünün dik bileşenleri,  $m, n, m', n'$  sabit sayılardır. Denklem 2.7 tekrar düzenlendiğinde;

$$\overrightarrow{G_{b\perp}} \cdot \vec{a} = 2\pi \quad \overrightarrow{G_{a\perp}} \cdot \vec{b} = 2\pi \quad (2.8)$$

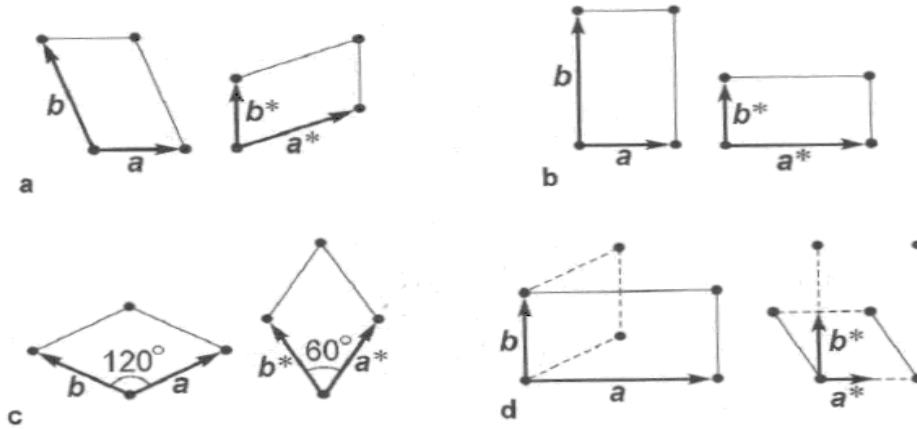
ifadeleri elde edilir [17,97,99]. Böylece ters örgü uzay vektörünün bileşenleri  $\overrightarrow{G_{a\perp}^*}$ ,  $\overrightarrow{G_{b\perp}^*}$  değerleri ve  $V_{(r)}$  potansiyeli de kullanılarak gerçek uzaydaki öteleme (dönüşüm) vektörü  $\vec{T}$ 'nin değişmediği gösterilmiş olur.  $\overrightarrow{G_{a\perp}^*}$  ve  $\overrightarrow{G_{b\perp}^*}$  ifadelerinin türetilmesi ters uzayda işlem yapabilmeye kapı aralamıştır, yukarıdaki ters örgü vektörleri için daha sonraları  $\vec{a}^*$  ve  $\vec{b}^*$  sembolleri tercih edilmiştir.  $\vec{a}^*$  ve  $\vec{b}^*$  sembolleri Denklem 2.7 ve 2.8'de yerine yazıldığında ;

$$\begin{aligned} \vec{a}^* \cdot \vec{a}^* &= 2\pi & \vec{b}^* \cdot \vec{b}^* &= 2\pi \\ \vec{a}^* \cdot \vec{b}^* &= 0 & \vec{b}^* \cdot \vec{a}^* &= 0 \end{aligned} \quad (2.9)$$

ifadelerine ulaşılır. Burada  $\vec{a}^*$   $\vec{b}^*$ 'ye,  $\vec{b}^*$  de  $\vec{a}^*$ 'ya diktir. Geometrik şartlar da göz önünde tutulduğunda ters örgü vektörleri için Denklem 2.10'daki eşitliklere ulaşılır.

$$\vec{a}^* = \left| \frac{2\pi}{a \sin \theta} \right| \quad \text{ve} \quad \vec{b}^* = \left| \frac{2\pi}{b \sin \theta} \right| \quad (2.10)$$

Burada  $a$  ve  $b$  gerçek uzayda ki örgü vektörlerinin büyüklüğü,  $\theta$  ise  $\vec{a}$  ve  $\vec{b}$  vektörleri arasında ki açıdır. Eğer  $\vec{a}$  ve  $\vec{a}^*$  veya  $\vec{b}$  ve  $\vec{b}^*$  arasındaki açıyı kullanmak istersek Denklem 2.10'da  $\sin \theta$  yerine  $\cos \theta$  ifadesini yazmamız yeterli olacaktır. Denklem 2.10'daki ifadeler gerçek ve ters uzay arasındaki köprü gibidirler, iki uzay arasındaki geçişler bu ifadeler vasıtasıyla yapılırlar. Şekil 2.8'de gerçek uzay ve ters uzay vektörlerinin birbirlerine göre durumları şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.8. Çeşitli örgü yapıları için gerçek uzay ve ters uzay örgü vektörlerinin birbirlerine göre gösterimleri; a) İki boyutta seçilen bir örgü yapısı b) Dikdörtgen örgü c) Altıgen (heksagonal) örgü d) Hacim merkezli dikdörtgen örgü [98]

### 2.3.3. Kırınım şartları

Kırınımın doğasını ve simetrisini anlamak için öncelikle kırınımın hangi şartlar altında gerçekleştiğini bilmemiz gerekmektedir. Bu şartları belirlemenin bir yolu da Schrödinger dalga denklemini kullanarak kırınım seçim kurallarını türetmektir.

$$H\Psi = E\Psi \quad \text{Schrödinger dalga denklemini}$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{(r)} \quad (2.11)$$

Denklem 2.11'deki  $H$  Hamiltonyen operatörü klasik açıdan kinetik ve potansiyel enerji operatörlerinin toplamı olarak iki parçaya ayrılır. Buradaki  $V_{(r)}$  potansiyel enerji operatörü periyodik yapısı sayesinde Denklem 2.4'deki gibi Fourier serisine açılıp Denklem 2.11'de yerine yazılır ve  $\psi$  dalga fonksiyonuna uygulanırsa;

$$\frac{\hbar^2 k_i^2}{2m} \Psi(r) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_G V_G(z) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{R}) \right) \Psi(r) \quad (2.12)$$

eşitliği elde edilir. Periyodik bir potansiyel için dalga denkleminin özdeğerleri, bir düzlem dalganın dalga fonksiyonu ile kristalin örgü periyodunu içeren bir  $V_{ki}$  periyodik fonksiyonun çarpımına eşittir [96].

$$\Psi_{k_i}(r) = V_{k_i} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{R}) \quad (2.13)$$

$V_{k_i}$  de  $V_{(r)}$  gibi seriye açıldığında;

$$V_{k_i} = \sum_G C_G(z) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (2.14)$$

ifadesi elde edilir. Bu denklemden  $C_G(z)$  şimdilik bilmediğimiz Fourier katsayılarını içinde barındıran dalga fonksiyonunun  $z$  eksenine bağlılığıdır. Denklem 2.14 Denklem 2.13'de yerine yazılırsa Denklem 2.15 elde edilir.

$$\Psi_{k_i}(r) = \exp(i\vec{k}_{iz} z) \exp(i\vec{K}_i \cdot \vec{R}) \sum_G C_G(z) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{R}) \quad (2.15)$$

Bu eşitlik düzenlendiğinde ise Denklem 2.16 şeklini alır. Burada  $C_G(z)$  Fourier katsayıları ve  $z$  ye bağlı üstel fonksiyon  $\Gamma_G(z)$  katsayısı içerisine atılmıştır.

$$\Psi_{k_i}(r) = \sum_G \Gamma_G(z) \exp[i(\vec{K}_i + \vec{G}) \cdot \vec{R}] \quad (2.16)$$

$\Psi_{k_i}(r)$  Denklem 2.12'de yerine yazılır ve genel denklem  $\exp[i(\vec{K}_i + \vec{G}) \cdot \vec{R}]$  ile çarpılıp toplam alındığında ;

$$\sum_G \left\{ \delta_{GG'} \left[ \frac{\partial^2}{\partial z^2} + k_i^2 - (\vec{G} + \vec{K}_i)^2 \right] - \frac{2m}{\hbar^2} V_{G-G'} \right\} \Gamma_G(z) = 0 \quad (2.17)$$

eşitliği elde edilir. Burada  $V_{G-G'}$  potansiyel matris elemanı olup matris formunda

$$\left[ I \left( \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + d_G^2 + V(z) \right] \Psi(z) = 0 \quad (2.18)$$



şeklinde yazılabilir. Burada I diagonal (köşegen) bir matris,  $V(z)$   $V_{G-G}$  potansiyel matris elemanını içinde barındıran kare bir matris,  $\Psi(z)$  ise kare bir matris formunda ki dalga fonksiyonudur. Bu denklemin çözümü ise kırınım kanalları olarak adlandırılan G'deki yoğunluğu verir. Sonuçta çözüm olarak;

$$d_G^2 = k_i^2 - (\vec{K}_i + \vec{G})^2 \quad (2.19)$$

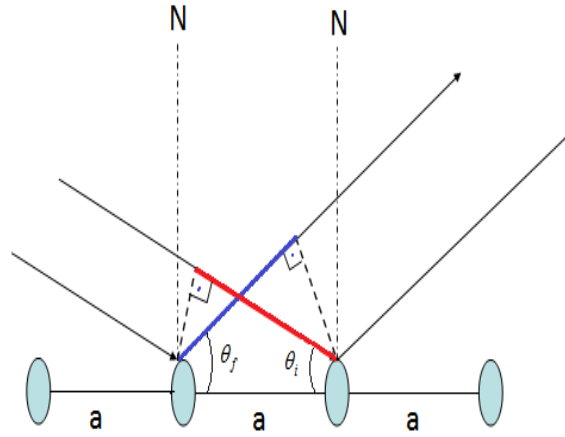
eşitliği elde edilir. Bu denklem, Denklem 2.11 ile kıyaslandığında kırınım kanalları G için z yönündeki hareketin enerjiye bağlılığı  $d_G^2$  ve  $k_{Gz}^2$  ile ifade edilebilir. Bu değerlendirmeler sonucunda;

$$k_{Gz}^2 = k_i^2 - (\vec{K}_i + \vec{G})^2 \quad (2.20)$$

eşitliğine ulaşılır. Bu eşitlik yüzeye gelen He atomlarının yüzeyden elastik saçıldığı ve ayrıca yüzeye aktarılan momentumun da paralel bileşeninin korunduğu varsayılarak türetilmiştir.  $k_i$  ve  $k_f$  için momentum ve enerjinin korunduğu düşünüldüğünde  $k_i^2 = k_f^2$  olur. Bu durumda da Denklem 2.21'e ulaşılmış olur.

$$\vec{K}_f - \vec{K}_i = \Delta\vec{K} = \vec{G} \quad (2.21)$$

Bununla birlikte Denklem 2.21 Schrödinger dalga denkleminin çözümünden aranılan 'Laue kırınım' şartıdır. Şekil 2.9'da yüzeye gelen demetlerin atomlardan saçılması sonucu ortaya çıkan yol farkı ve bu yüzden yapıcı girişime uğramaları gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Yüzeyle gelen demetlerin yol farkı nedeniyle yapıcı girişime uğraması

Burada yol farkı;  $a \cos \theta_f - a \cos \theta_i$  olur, yapıcı girişim bu yol farkının demetin dalga boyunun tam katlarına eşit olduğunda görülmektedir.

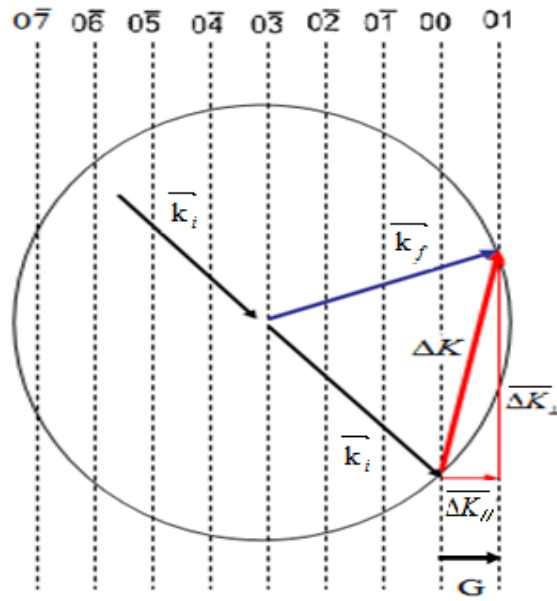
$$a (\cos \theta_f - \cos \theta_i) = n \cdot \lambda \quad \Rightarrow \quad \frac{2\pi}{\lambda} (\cos \theta_f - \cos \theta_i) = \frac{2\pi}{\lambda} (n\lambda)$$

$$\frac{2\pi}{\lambda} = k \quad \text{ve} \quad \frac{2\pi}{a} = G \quad \text{olmak üzere,}$$

$$\vec{\Delta K} = \vec{G} \quad (2.22)$$

eşitliği elde edilir. Yol farkından dolayı girişime uğrayan demetlerin ters ve gerçek uzay örgü vektörleri  $\vec{k}$  ve  $\vec{G}$  tanımlanarak Laue kırınım şartı elde edilmiş olur. Bu ifade ve Denklem 2.20 ifadeleri momentum uzayındaki yarıçapı  $k_i$ ,  $(x, y, z)$ , koordinat değerleri ise  $(-k_x, -k_y, 0)$  olan bir küre tanımlar. Bu kürenin temsili gösterimi Şekil 2.10'da gösterilmektedir. Burada  $k_f = k_G$ ,  $k_{Gz} = k_{f\perp}$ ,  $K_G = k_{f\parallel}$ ,  $k_{iz} = k_{i\perp}$ ,  $K = k_{i\parallel}$  olarak verilmiştir. Kristalografik açıdan birim örgü vektörlerinden de anlaşılacağı gibi gerçek uzayda koordinat eksenleri  $x, y, z$  değil de  $a, b, c$  olarak isimlendirilir. Üç boyutlu gerçek uzayda örgünün  $c$  koordinatı örgünün periyodikliği nedeniyle sonsuza giderken ters uzayda ise bunun tam tersi olacak ve ters uzaydaki örgü noktaları bir araya toplanarak bir 'Rod' yani çubuk şeklini alır. Yarı çapı  $k_i$

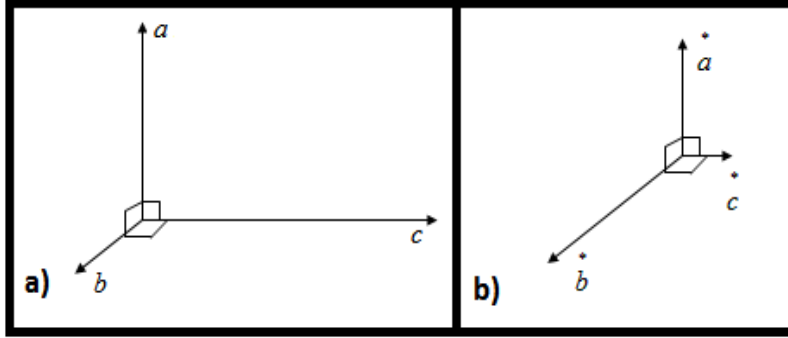
olan bir küre çizilerek bu küre içerisinde  $\overrightarrow{\Delta K}_{//} = \vec{G}$  olduğunda kırınım şartı sağlanmış olur ve 'Rod'ların üzerindeki ters örgü noktalarının küre içerisinde kalanlarından kırınım piki elde edilebilir. Dışarıda kalanlardan ise pik elde edilemez. Yukarıda açıklanan Ewald yapısı, iki boyutlu bir sistem göz önüne alınarak böyle bir sistem hakkında bilgi verilmiştir. Üç boyutta ise iki boyuttan farklı olarak sadece küre yüzeyinden kırınım piki verileri alınabilmektedir.



Şekil 2.10. İki boyutta Ewald küresinin gelen, yansıyan dalga vektörü, ters uzayın örgü vektörü ve ters uzayın 'Rod'ları ile gösterimi [97,102]

Şekil 2.10'daki (00, 01, 01..) şeklinde gösterilen kesikli çizgiler ters uzayda bir araya toplanan örgü noktalarını barındıran bu çubukları temsil etmektedirler. Şekil 2.11'de ise gerçek uzaydaki örgü vektörlerinin eksenleri ve ters uzaydaki örgü vektörlerinin yönleri gösterilmektedir. Ters uzaydaki  $\vec{a}^*$  vektörü, gerçek uzayda ki  $\vec{b}$  ve  $\vec{c}$  vektörlerine dik olmak durumunda olduğundan gerçek uzaydaki  $\vec{a}$  vektörüyle aynı yönlü fakat bu  $\vec{a}^*$  vektörünün büyüklüğünün tersi şeklindedir. Bu durum diğer  $\vec{b}^*$  ve  $\vec{c}^*$  vektörleri için de geçerli olup bunlar da sırasıyla gerçek uzaydaki  $\vec{b}$  ve  $\vec{c}$  vektörlerinin büyüklüğüne göre ters bir şekilde büyüklüğe sahiptirler (mesela  $\vec{b}$

büyükse  $\vec{b}^*$ ,  $\vec{b}$  'den küçük olur). Ele aldığımız bu bilgiler Şekil 2.11'de temsili olarak gösterilmekte ve  $\vec{c} \rightarrow \infty$  iken  $\vec{c}^* \rightarrow 0$  olmaktadır.



Şekil 2.11. a) Gerçek uzay örgü vektörlerinin temsili gösterimi b) Ters uzay örgü vektörlerinin temsili gösterimi,  $\vec{c} \rightarrow \infty$  iken  $\vec{c}^* \rightarrow 0$  'dır.

Bu noktada Şekil 2.6'yı tekrar göz önüne alarak  $\Delta\vec{K}_{//} = \vec{G}$  şartını geometrik olarak sağlamaya çalışalım; Geometrik olarak  $\Delta\vec{K}_{//} = \vec{k}_{f//} - \vec{k}_{i//}$  olarak ifade edilebilir.

$|\vec{k}_{f//}| = k_f \sin(\theta_f)$ ,  $|\vec{k}_{i//}| = k_i \sin(\theta_i)$  olduğunda ve kristale gelen demetin enerjisi korunduğundan  $k_{i//} = k_{f//} = k$  olarak alınabilir. Bu ifade için  $\vec{k}_{f//}$  ve  $\vec{k}_{i//}$  değerleri yerine yazılarak ;

$$|\Delta\vec{K}_{//}| = k[\sin(\theta_f) - \sin(\theta_i)] \quad (2.23)$$

eşitliği elde edilir. Burada Denklem 2.23'te  $\theta_i$  kristal yüzeyine gelen  $\vec{k}_i$  dalga vektörünün yüzey normaliyle yaptığı açı,  $\theta_f$  ise yüzeyden yansıyan  $\vec{k}_f$  dalga vektörünün yüzey normaliyle yaptığı açıdır. Yansıma kanunlarında göre aynasal yansıma için yüzeye gelme ve yüzeyden saçılma açılarının değerleri birbirine eşit olması gerekmektedir, fakat gerek kristal yüzeyine yollanan demetin hızı gerekse kristalin öne ve arkaya hareketi sonucu oluşan  $\chi$  açısının tam optimizasyonunun zorluğu yüzünden bu açıların büyüklükleri birbirine eşit olmamaktadır. Bu durumda

açıların değerlerindeki bu farklılığı ortadan kaldırmak için bu iki açının ortalaması alınarak ilk değerlerinden ne kadar saptıklarına bakılır. Bu sapma miktarı daha sonra Denklem 2.24 de 'E' ile tanımlanan ve düzeltme faktörü diye adlandırılan bir niceliktir. Bu nicelikte yerine yazıldığında gerçek uzayda alınan verileri momentum (ters) uzayına çeviren ifade olan Denklem 2.24'e ulaşılır.

$$\theta = \frac{\theta_i + \theta_f}{2}, \quad \theta - \theta_i = E$$

$$|\Delta K_{//}| = k[\sin(\theta_f - E) - \sin(\theta)] \quad (2.24)$$

$\theta > \theta_i$  ise E negatif,  $\theta < \theta_i$  ise E pozitif değer alır.

#### 2.4. Kırınım Piklerinin Şiddetini Etkileyen Faktörler

Simetriden dolayı deneylerde bazı kırınım piklerini ters uzayda görmek mümkün olmamaktadır. Bu şekilde simetriden dolayı ters uzayda gözlemlenemeyen piklere 'simetri yasaklı pikler' denir [17]. Kırınım pik şiddetleri Laue kırınım şartına göre elde edilebilir. Buna göre saçılma genliği saçılan dalganın faz faktörü ve kristalin elektron yoğunluğu  $n(r)$ 'nin çarpımının integraline eşittir. Denklem 2.25'te saçılma genliği ifadesi görülmektedir.

$$F = \int dV n(r) \exp(i \vec{\Delta K} \cdot \vec{r}) \quad (2.25)$$

Burada  $\exp[i(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}]$  saçılan dalganın faz faktörü ifadesidir. Kristalin her bir birim hücresi ve bu birim hücreler içerisinde ki her bir atom göz önüne alınırsa Denklem 2.25;

$$F_{\Delta K} = N \sum \left\{ \exp[i \vec{G} \cdot \vec{r}] \int \int \int_{j \text{ atomu}} dV n(\rho_j) \exp[-i \vec{G} \cdot \rho_j] \right\} \quad (2.26)$$

eşitliğine dönüşür. Burada N kristal içerisindeki birim hücre sayısı,  $\rho_j$  j atomunun koordinatıdır. Denklem 2.26'nın ikinci kısmı olan j atomu üzerinden integral 'Atomik şekillenim faktörü', F/N oranı ise 'Yapı faktörü' olarak bilinir [80]. Bu yapı

faktörü eğer varsa yasak simetriye sahip piklerin açıklanmasında çok kullanışlıdır. Denklem 2.26 bir boyutta ele alınan saçılma genliğini temsil eder, aynı ifade üç boyutta;

$$F_{\Delta K} = \sum_{a_1 a_2 a_3}^{N_1 N_2 N_3} \exp(-iG \cdot \vec{r}_{a_1 a_2 a_3}) \sum_j \left\{ \exp(-iG \cdot \vec{r}_j) \iiint_{j \text{ atomu}} dV n(\rho_j) \exp(-iG \cdot \vec{\rho}_j) \right\} \quad (2.27)$$

şeklinde yazılır [86]. Burada  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_3$  üç boyutlu uzay da kristal içerisinde ki birim hücre sayısı,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  ise  $\rho_j$  ile birlikte referans koordinat sistemindeki tanımlı koordinatlardır. Denklem 2.27'deki ilk toplamın karesi alındığında;

$$(\Gamma_{\Delta K})^2 = \left( \sum_{a_1 a_2 a_3=0}^{(N_1-1)(N_2-1)(N_3-1)} \exp(-iG \cdot \vec{r}_{a_1 a_2 a_3}) \right)^2 = \frac{\sin^2\left(\frac{N_1}{2}G - a_1\right) \sin^2\left(\frac{N_2}{2}G - a_2\right) \sin^2\left(\frac{N_3}{2}G - a_3\right)}{\sin\left(\frac{1}{2}G - a_1\right) \sin\left(\frac{1}{2}G - a_2\right) \sin\left(\frac{1}{2}G - a_3\right)} \quad (2.28)$$

eşitliğiyle ifade edilen 'N-yarıklı engel fonksiyonuna' ulaşılır. Yapı faktörü bir boyutta;

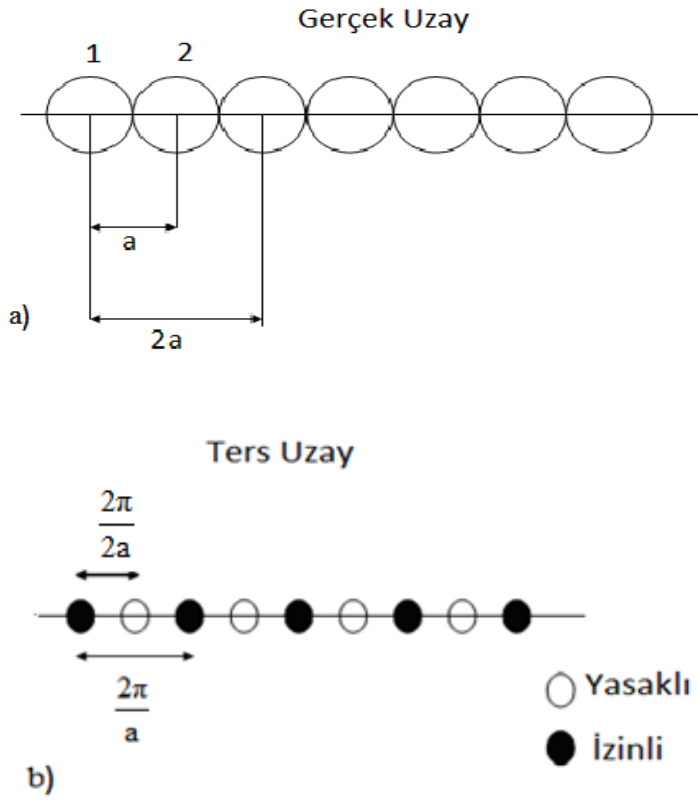
$$S_G = f_j \sum_j \exp(-iG \cdot \vec{X}_j) \quad (2.29)$$

şeklinde ifade edilebilir [86].  $f_j$  atomik şekillenim faktörü olup her bir atom için aynıdır. Bu durumda Laue kırınım şartı tekrar göz önüne alınırsa;

$$\Delta K = \left| \vec{G} \right| = \frac{2\pi}{a \sin(\theta)}$$

için bu ifade yapıcı girişim için  $\Delta K = \left| \vec{G} \right| = \frac{2\pi}{a} = n\lambda$  olur. Bu durumda da ters örgü

vektörü olan  $\vec{G}$ , dalga boyu  $\lambda$ 'nın tam katlarında girişim görülebilir. Şekil 2.12a'da aralarında ki uzaklık 'a' kadar olan atomlardan oluşan bir gerçek uzay temsili ile Şekil 2.12b'de ise bu gerçek uzay yapısına ait ters uzay gösterilmektedir.



Şekil 2.12. a) Gerçek uzayda bir boyutta periyodik bir dizilime sahip ve aralarındaki mesafe 'a' kadar olan atomların temsili b) Gerçek uzayda aralarındaki mesafe a olan atomlardan ters uzayda örgü noktaları sadece  $\frac{2\pi}{a}$  da olanlar kırınım piki verir [17]

İlk iki atom arası uzaklık gerçek uzayda büyük iken ters uzayda bu değer küçüktür. Yapı faktörü ifadesi toplamdan çıkartılarak tekrar yazıldığında;

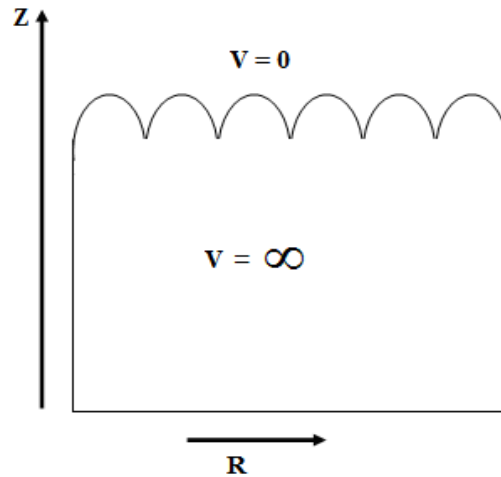
$$S_G = f_j \left\{ 1 + \exp\left[-i\left(\frac{2\pi m}{x}\right)a\right] \right\} \quad (2.30)$$

eşitliği elde edilir. Burada m bir sabit iken x ise seçilen birim hücre vektörünün büyüklüğüdür. Eğer birim hücreyi tanımlamak için ilkel olmayan bir birim hücrenin birim vektörü olarak  $2a$  seçilirse, 'simetri yasaklı' kırınım pikleri aranmış olunur. Bu durumda G'nin değerleri için Denklem 2.30'da verilen  $S_G = 0$  olur, bu denklemin üstel kısmı Euler açılımıyla açıldığında;

$$\cos\left(\frac{2\pi m}{x}a\right) + i.\sin\left(\frac{2\pi m}{x}a\right) = -1 \quad (2.31)$$

bu eşitlik  $-1$ 'e eşit olur.  $x$  değerinin  $2a$  olduğu hatırlanırsa Denklem 2.31'i sağlayan değer,  $m$  keyfi sabitinin tek sayı değerleri (1, 3, 5...) olur. Yani  $m$ 'nin tek değerleri için yasaklı simetriye sahip pikleri elde edilir. Benzer şekilde  $m$ 'nin çift değerleri için de  $(\frac{2\pi}{a})$ 'nın tam katları) izinli pikler elde edilir. Bu durum Şekil 2.12b'de bir boyutta temsili olarak gösterilmiştir. İki boyutta ve üç boyutta bu durum bir boyuttakinden çok daha farklı olup  $m$  ve  $n$  keyfi sabitlerinin tek sayı ve çift sayı kombinasyonlarına göre değişim göstermektedir. Bu tezde genel bir kanıya varmak açısından simetri yasaklı pikler hakkında bir boyutlu örgü için bilgi vermek uygun ve yeterli görülmüştür.

Kırınım piklerinin şiddetini etkileyen başka bir faktör de yüzey kıvrımlılığı veya pürüzlülüğü de denilen yüzey korigasyonudur. Schrödinger denkleminin çözümü için bilgisayarlı hesaplamalara dayalı yaklaşımlar geliştirilmiştir. Bu yaklaşımların en popülerlerinden biri de 'Sert kıvrımlı duvar modelidir (Hard corrugated wall model) [103,104]. Bu modelde He ile yüzey arasındaki etkileşim potansiyeli bütünüyle iticidir. Ayrıca He ile yüzey arasındaki bu potansiyel yüzey dışında sıfır, yüzeyde ve alttaş içerisinde ise sonsuzdur. Şekil 2.13'de gösterilen bu etkileşim potansiyeli  $\zeta(R)$  korigasyon fonksiyonuyla ifade edilir. Bu etkileşim potansiyelinin doğası;



Şekil 2.13. Korigasyon potansiyeli kristalin dışında sıfır, içinde ve yüzeyde sonsuza eşittir [17,18,20,103]

şekilde gösterilmektedir. Etkileşimi Şekil 2.13'te gösterilen etkileşim potansiyeli;



$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & z > \zeta(r) \text{ için,} \\ \infty & z \leq \zeta(r) \text{ için,} \end{cases} \quad (2.32)$$

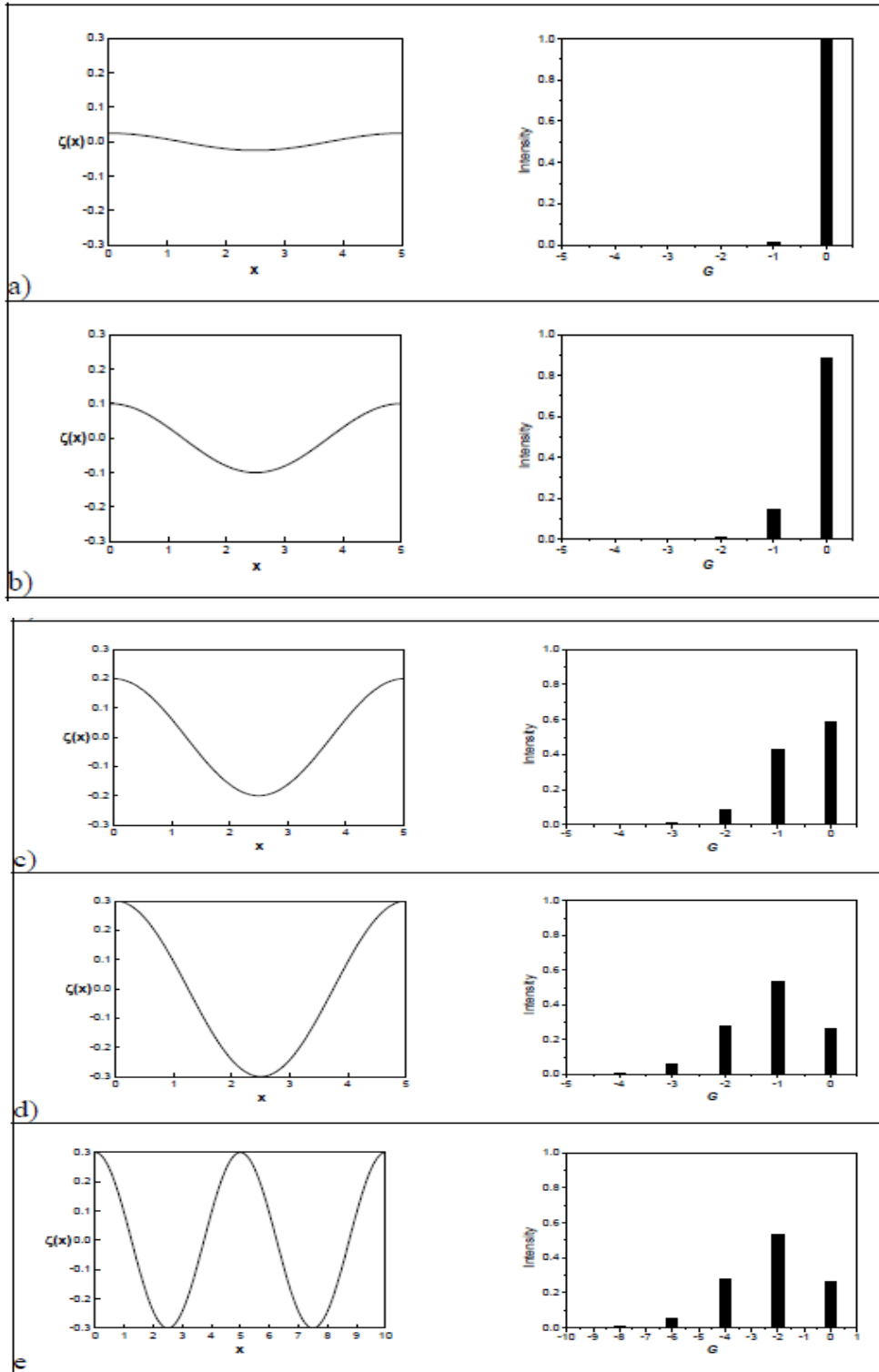
eşitliğiyle verilir [85]. Bu potansiyelden saçılmanın çözümü için potansiyel dalga düzleminde genişletildiğinde  $\chi(r)$  dalga fonksiyonu;

$$\chi(r) = \exp[i(k_{iz}z + \vec{K} \cdot \vec{R})] + \sum_{\vec{G}} A_{\vec{G}} \exp[i(k_{iz}z + (\vec{K} + \vec{G}) \cdot \vec{R})] \quad (2.33)$$

şeklinde elde edilir. Bu ifadedeki ilk kısım gelen dalgaya ait düzlemi, ikinci kısımda yansıyan dalgaya ait düzlemi temsil eder.  $A_{\vec{G}}$  katsayısı ise  $G'$  kırınım kanalındaki şiddeti verir. Denklem 2.33 kullanılarak;

$$S_G = -\frac{1}{S_{\text{BirimHücre}}} \int d\mathbf{R} (-i\vec{G} \cdot \vec{R}) \exp \left[ i((\vec{k}_{iz} - \vec{k}_{iz}) \cdot \vec{R}) \right] \quad (2.34)$$

eşitliğine ulaşılır [103]. Bu ifadedeki  $S$  birim hücrenin alanıdır. Bu denklem ayrıca eikonal yaklaşım formülü olarak da bilinir ve sığ korigasyonlu yüzeylerden saçılmanın genliğini hesaplamakta kullanılır. Sert kıvrımlı duvar modelinin bazı eksikliklerinden dolayı kırınım piklerinin şiddetlerini daha iyi anlamak için Swendsen-Reider yaklaşımına bir göz atmakta fayda vardır [17,18,20]. Bu yaklaşıma göre düşük enerjili He kırınımı metodu kristal altaş yüzeyindeki atomların düşey yer değiştirmeleri için çok hassastır. Yine bu yaklaşımda kırınım piklerinin şiddetlerini izah etmekte yararlı bir etken olan Gökkuşağı etkisi (Rainbow effect) adı verilen bir etki vardır [103,105]. Yüzey korigasyonunun ve simetrisinin bir fonksiyonu olarak beklenen kırınım pik şiddetleri hakkında bir fikir vermesi amacıyla basit bir tek-boyutlu dalga potansiyeli kullanılarak bu etki daha iyi anlaşılabilir. Yüzeye gelen demetin dalga vektörünün büyüklüğünü  $5 \text{ \AA}^{-1}$ , demetin yüzeye geliş açısını  $60^\circ$  ve örgü parametresini  $5 \text{ \AA}$  olarak kabul edelim. Şekil 2.14'te yanlarında eşdeğer kırınım şiddetleri verilen dalga potansiyelleri gösterilmektedir.



Şekil 2.14. Eğikonal yaklaşımla artan korigasyon genliğinin fonksiyonu olan bir boyutlu kosinüs korigasyon potansiyeli için hesaplanan kırınım pik şiddetleri [17,20]

Küçük korigasyonlar için görülebileceği gibi gözlenen kırınım piklerinin sayısı daha azdır ve şiddetleri nispeten daha küçüktür, Örneğin  $0.5 \text{ \AA}$ 'lük pikten dip noktasına

olan dalgalanmada birinci derece kırınım piki olan aynasal yansıma pikine göre aynasal yansıma pikinin yaklaşık olarak % 1'i kadardır. Bununla birlikte korigasyon değerindeki yalnızca 0,2 Å'lük bir artış bile kırınım şiddetlerinde önemli bir değişikliğe sebep olmaktadır. Korigasyon daha da arttıkça kırınım şiddetleri de daha fazla artar ve bir noktada aynasal yansıma pikinden daha yüksek bir değere ulaşmaktadır. Bu olguya gökkuşağı (Rainbow) etkisi denir. Klasik saçılmadaki açının maksimum sapması ışığın su damlasından tesir kesitinin bir fonksiyonu olarak saçılmasına benzer. Klasik saçılmada, yüzey korigasyonunun belirlediği saçılma şiddeti, maksimuma ulaşılabilir bu durumda saçılma açısı da (gökkuşağı açısı) maksimuma ulaşır. Kuantum mekaniksel kırınım pik şiddetleri davranış olarak klasik kırınım pik zarfını takip etmelerine rağmen, bu pikler gökkuşağı açısı dışında doğrudan sıfıra inmeyip üstel olarak azalırlar. Gökkuşağı açısının korigasyonun büküm noktası tarafından belirlenmesi sayesinde bu açının kullanım alanlarından biri de kolayca yüzey korigasyonu tahmini yapmamız için imkan sağlamasıdır. Bu yüzden tek boyutlu korigasyon için maksimum korigasyon genliği ( $\zeta_{\max}$ ) gökkuşağı açısı ( $\theta_{\max}$ ) ile;

$$\zeta_{\max} = \frac{a}{2} \tan\left(\frac{\theta_{\max}}{2}\right) \quad (2.35)$$

eşitliğiyle ilişkilendirilir. Burada  $a$  korigasyon periyodudur [101].

## 2.5. Kırınım Pik Genişliği ile Domain Boyutu Analizi

Yüksek vakum altında büyütülen KDT ince filmler ısıtıldıklarında tekrar düzenlenebilirler, bu durumda alttaş yüzeyinde düşük enerjili He kırınımına ait piklerle incelenen filmin kesit alanında çeşitli değişimler olabilir. He demetiyle inceleme işlemine tabi tutulan ve yüzeye tutunan organik molekül veya atomlardan oluşan adacıklara 'domain' adı verilmektedir. Isıtma işlemi sonucunda bu domainlerin alanlarına bakarak birim hücredeki örgü sabitlerinin nasıl değiştiğini anlamak için kullanılan yöntem pik ya da çizgi genişliği hesabı denir. Bu yöntem, içerisinde deneysel ekipmanın ve üzerinde film oluşturulan kristalin bazı olumsuz etkilerini de barındırır. Gerçek uzayın bir potansiyeli olan kırınım, sonsuz domain boyutuna sahip kusursuz bir kristal için sıfır genişlikli delta fonksiyonu olan kırınım

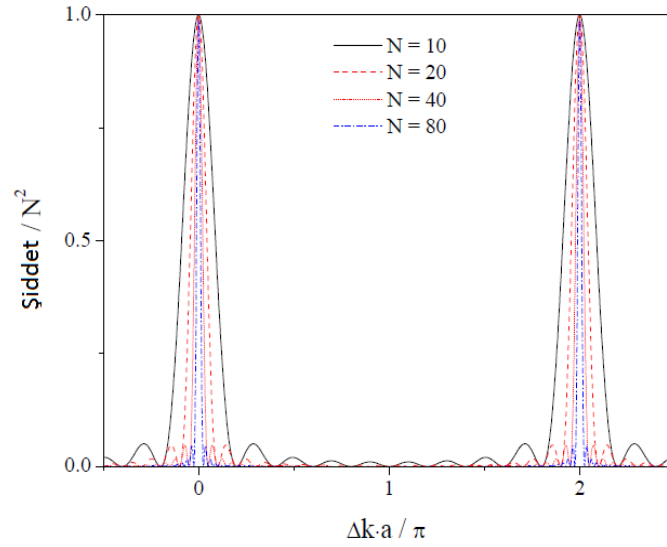
pikleri elde etmemizi sağlar. Fakat gerek kristal boyutunun sınırlı olması gerekse kırınım piklerini ölçmekte kullanılan cihazların (dedektör gibi) boyutları pikin genişliğinin sıfır olmasına engel olurlar. Kristal boyutu küçüldükçe veya deneysel sistemde kullanılan bazı cihazların boyutuna bağlı olarak kırınım pikinin genişliği de artacaktır. Şekil 2.15’de görülen fonksiyonun pik genişliği, N saçılma merkezi sayısı (yarık sayısı) ile ters orantılıdır. Cihazlar yüzünden kırınım pikindeki genişlemeyi  $\Delta_I\theta_f$ , kristal domaininin sınırlı olmasından dolayı kaynaklanan pik genişlemesi de  $\Delta_S\theta_f$  ile ifade edilir. Comsa tarafından cihaz boyutundan kaynaklanan pik genişliği için türetilen hesaplama yöntemi [17];

$$(\Delta_I\theta_f)^2 \cong (\Delta_\theta\theta_f)^2 + (\Delta_E\theta_f)^2 \quad (2.36)$$

şeklinde türetilmiştir [17,18,20]. Buradaki cihazların fiziksel boyutundan kaynaklı pik genişliği ( $\Delta_\theta\theta_f$ ) ;

$$(\Delta_\theta\theta_f)^2 \cong \underbrace{\left(\frac{\cos(\theta_i)\delta_s}{\cos(\theta_f)D_s}\right)^2}_{AG} + \underbrace{\left(\frac{\cos(\theta_i)\delta_a}{\cos(\theta_f)D_a}\right)^2}_{AI} + \underbrace{\left(\frac{\cos(\theta_i)D_s\delta_a}{\cos(\theta_f)D_dD_a}\right)^2}_{DSG} + \underbrace{\left(\frac{\delta_d}{D_d}\right)^2}_{GDAG} \quad (2.37)$$

eşitliğiyle ifade edilir. Yukarıdaki denklemde DSG yüzeye demetin sıyrıcısındaki genişliği, GDAG yüzeye gelen demetin ayarlayıcı içerisindeki sınırlı genişliğinin diverjansıdır. Demetin ayarlayıcı içerisindeki sınırlı genişliği, dedektör-hedef arası mesafeden ( $D_d$ ) bağımsızdır. AI kristal üzerine gelen ana He demetinin ayak izi (‘footprint’) olarak adlandırılıp ana demetin diverjansıdır. AG ise dedektörün ayarlayıcısının genişliğidir.



Şekil 2.15. Sınırlı kristal domain boyutu için  $\Delta k \cdot a$ 'nın fonksiyonu olan girişim fonksiyonuna ait pik genişliği N arttıkça azalmaktadır [20]

Ayrıca He demeti içerisindeki atomların enerji dağılımlarının sınırlı oluşu  $\left(\frac{\Delta E}{E^2}\right)^2$  pikte genişlemeye sebep olur. Enerji dağılımının sınırlılığı;

$$(\Delta_E \theta_f) \cong \frac{|\sin \theta_i - \sin \theta_f|}{\cos \theta_f} \cdot \left(\frac{\Delta E}{E^2}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.38)$$

eşitliğiyle ifade edilir. Cihaz boyutlarından kaynaklanan pik genişlemesi ve sınırlı domain alanından kaynaklanan pik genişlemesi tek bir ifadede buluşturulursa;

$$(\Delta_{ölç} \theta_f)^2 \cong (\Delta_I \theta_f)^2 + (\Delta_S \theta_f)^2 \quad (2.39)$$

ifadesi elde edilir. Burada  $(\Delta_{ölç} \theta_f)$  ölçülen toplam pik genişliğidir. Ölçülen pik genişliği  $(\Delta_{ölç} \theta_f)$  baz alınarak eşitlik 2.37 sayesinde sınırlı domain genişliğinin sebep olduğu pik genişliği yada diğer bir ifadeyle çizgi genişliği  $(\Delta_S \theta_f)$  hesaplanabilir [17,18,20]. Son olarak kırınan demetin açisal genişliği ile kristal boyutu arasında da bir ilişkinin olması gerekmektedir. Bu ilişki yine Comsa tarafından;

$$\Delta\theta_f \cong \frac{\lambda}{L \cos \theta_f}, \quad L_d \cong \frac{\lambda}{\Delta\theta_f \cos \theta_f}$$

$$\Delta_s \theta_f \cong \frac{\lambda}{L \cos \theta_f} \quad (2.40)$$

şeklinde ifade edilmiştir [106]. Burada  $\lambda$  demetin dalga boyu,  $L_d$  domain boyutudur. Yukarıdaki denklemler kullanılarak KDT yüzeylerindeki domainlerin ortalama boyutları hesaplanabilir.

Comsa'nın yaklaşımı kısmen kaba bir yaklaşımdır. Çünkü pik genişliğine katkılar Gausyen formundan bağımsız değildirler. Bu yüzden Schwartz, kristal yüzeyindeki helyum demetinin izini düşünerek ayak izi olarak adlandırılan alternatif bir model öne sürmüştür [101]. Bu model'e ait eşitlik;

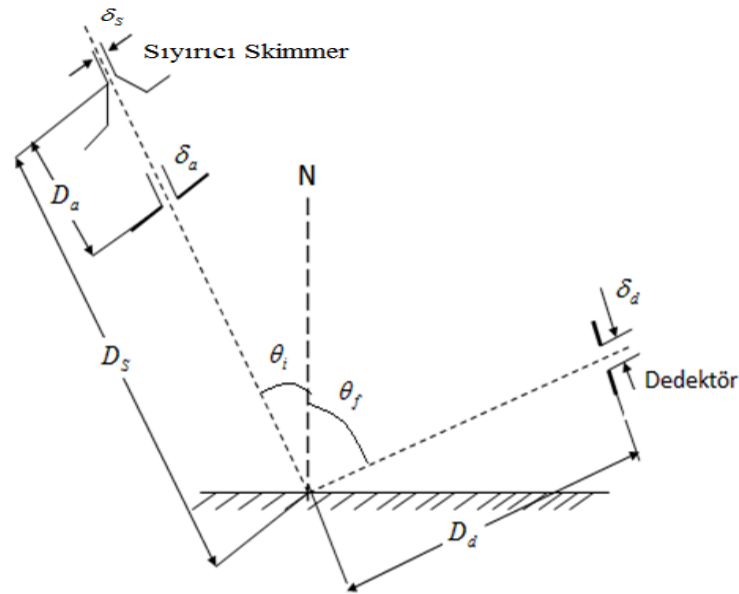
$$(\Delta_\theta \theta_f)^2 = \left( \frac{\delta_a D_s}{D_a D_d} \frac{\cos \theta_f}{\cos \theta_i} + \frac{\cos \theta_i}{\cos \theta_f} \frac{\delta_a}{D_a} \right)^2 + \left( \frac{\delta_d}{D_d} \right)^2 + \left( \frac{\sin \theta_i - \sin \theta_f}{\cos \theta_f} \frac{\Delta K_i}{K_i} \right)^2 \quad (2.41)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Her iki model de deneysel ölçümlerle oldukça uyumlu sonuçlar vermiştir [100,105]. HAKC-T cihazının en son modifikasyonlarını yapan Peter Vincent Schwartz olduğundan, günümüzde sistem hâlâ Schwartz'ın kullandığı parametreler geçerliliğini korumaktadır. Comsa ve Schwartz modellerine göre ortalama domain boyutlarını hesaplamakta kullanılan bu parametreler Tablo 2.2 de verilmektedir.

Tablo 2.2. HAKC-T'nin en son Schwartz tarafından kullanılan aletsel parametrelerin güncel değerleri [101]

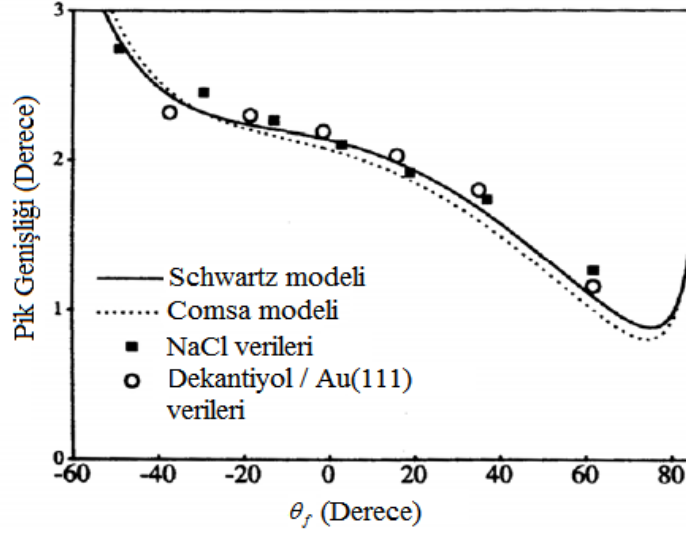
İğne (Nozzle) çapı	$\delta$	0.02
İğne - Sıyırıcı arası mesafe		6
Sıyırıcı Çapı	$\delta_s$	0.29
Sıyırıcı - Ayarlayıcı arası mesafe	$D_a$	200
Sıyırıcı - Hedef arası mesafe	$D_s$	315
Hedef - Dedektör arası mesafe	$D_d$	33.1
Ayarlayıcı Genişliği	$\delta_a$	0.25
Ayarlayıcı Yüksekliği	$H_a$	2.2
Dedektör Genişliği (Kristal tarafı)	$\delta_d$	0.28
Dedektör Genişliği (M.Demet tarafı)		0.23
Dedektör Yüksekliği (Kristal tarafı)	$H_d$	2.3
Dedektör Yüksekliği (M.Demet tarafı)	$H_d$	2.3

HAKC-T deneysel sisteminin içerisinde demetin kristal yüzeyine gelirken geçtiği yol ve bu yoldaki cihazlara ait temsili çizim Şekil 2.16'da gösterilmektedir. He atomları sıyırıcıdan geçtikten sonra genişleyerek seston hızlı bir demet haline gelir. Daha sonra yüzeye çarpan He demeti saçılarak dedektör tarafından ölçülmektedir.



Şekil 2.16. G. Comsa tarafından düşünülen, cihazların boyutlarının çizgi genişliğine katkısını ifade eden denklemlerdeki parametreleri gösteren şema [101]

Comsa ve Schwartz modellerinin büyütülen film verilerinden elde edilmiş bir kıyaslaması Şekil 2.17’de gösterilmektedir.



Şekil 2.17. Comsa ve Schwartz modellerinin elde edilen film verileriyle kıyaslanması [17, 101]

## 2.6. Sıcaklığın Pik Şiddetine Olumsuz Etkisi, Debye-Waller Faktörü

Bir kristal ısıtılarak sıcaklığı artırıldığında, yüzeydeki atomların hareket genliği de artar. Buna göre eğer bir kristalin yüzeyi herhangi bir madde ile kaplanmadan bu kristal ısıtılırsa, yüzeydeki atomların hareketliliği artacağından bu yüzeye gönderilen He demetinin yansıyan şiddeti de azalacaktır [97]. Saçılan helyumun şiddetindeki bu azalma bir üstel eğriyle tanımlanır. Pik şeklinde herhangi bir değişim olmaksızın sıcaklığın artırılmasıyla kırınım piklerinin şiddetlerinin düşmesine Debye-Waller etkisi denir. Bu etki ilk başlarda x-ray ve nötron kırınimleri için;

$$I_T = I_{T_{ref}} \exp(-2W) \quad (2.42)$$

şeklinde ifade edilir. Buradaki  $I_T$ , T sıcaklığındaki pik şiddeti,  $I_{T_{ref}}$  ise genellikle soğutucu cihazların ulaşabildiği en düşük sıcaklık değeri olarak seçilen bir referans sıcaklığındaki pik şiddetidir.  $2W$  ile gösterilen ifade de Debye-Waller etkisidir ve bu etki;



$$W = \frac{1}{2} \left[ k_z^2 \langle U_z^2 \rangle + \Delta k_{//}^2 \langle U_{//}^2 \rangle \right] \quad (2.43)$$

şeklinde ifade edilebilir. Bu denklemdeki  $\Delta k_z$  momentum transferinin yüzeye dik bileşeni,  $\Delta k_{//}$  ise paralel bileşenidir.  $\langle U_z \rangle$  kristaldeki atomların yüzeye dik ortalama yer değiştirmesi,  $\langle U_{//} \rangle$  ise kristal atomlarının yüzeye paralel ortalama yer değiştirmesidir. Dalga vektörü  $\Delta k$ 'nın alttaş yüzeyine dik bileşeni olan  $\Delta k_z$ ;

$$\Delta k_z = k_i \left[ \left( \cos^2 \theta_i + \frac{\varepsilon}{E} \right)^{\frac{1}{2}} + \left( \cos^2 \theta_f + \frac{\varepsilon}{E} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2.44)$$

olarak ifade edilir. Burada  $\frac{\varepsilon}{E}$  çekici helyum - yüzey arası etkileşim potansiyeli içerisindeki helyum atomlarından elde edilen momentumun yüzeye dik bileşenine eklenen Beeby düzeltmesidir [103,107]. E ise alttaş gönderilen He demetinin kinetik enerjisi,  $\varepsilon$  de helyum – yüzey arası potansiyel kuyu derinliğidir. Potansiyel kuyu derinliği, çift karbon sayılı ve ayakta duran fazlara sahip KDT'ler ele alındığında organik yüzey – helyum arasındaki etkileşim için 6.8 meV [90], tek karbon sayılılar için 8.0 meV ve helyum – Au(111) yüzeyi arası etkileşim için 8.0 meV olarak hesaplanmıştır [106]. Denklem 2.42 yeniden düzenlendiğinde;

$$\ln \left( \frac{I_T}{I_{Tref}} \right) = - \left[ k_z^2 \langle U_z^2 \rangle + \Delta k_{//}^2 \langle U_{//}^2 \rangle \right] \quad (2.45)$$

ifadesi elde edilir. Aynasal yansımanın şiddetinin sıcaklığa karşı grafiği çizildiğinde bu grafiğin eğimi yüzeyin sertliğini kıyaslamamıza yarayan bir nicelik olan  $\frac{\partial \langle U_z^2 \rangle}{\partial T}$ 'yi verir. Sıcaklığın artışıyla daha sert yapıları örgülerin termal hareketliliği daha yumuşak yapıları örgülerin termal hareketliliğine göre daha az artacaktır. KDT'lerin ilk çalışıldığı zamanlarda aynasal yansıma şiddeti çok az ve karmaşık bir yapıya sahip olduğundan bu niceliği anlamak zor olmuştur. Genelde KDT sistemleri için  $\frac{\partial \langle U_{//}^2 \rangle}{\partial T}$  ifadesinin ölçümleri güvenilir değildir, ölçümlerdeki belirsizlik pik

şiddetinin ölçümünden gelir. Buna karşın düşey hareketlilik gayet başarılı bir şekilde ölçülebilmektedir. Denklem 2.45'deki  $\Delta k_z^2 < U_z^2 >$  terimi kırınım pikleri için kullanılabilir fakat  $\Delta k_{//}^2 < U_{//}^2 >$  aynasal yansıma pikleri için kullanılmaktadır [99]. Bu etkiler dışında gelen He demetinin dalga vektörünün kesin ve kalıcı bir değerinin olmaması da deneysel bir hataya sebep olmaktadır. He gazının içinden geçerek genişlediği iğnenin sabit sıcaklıkta olmaması da dalga vektörünün kalibrasyonunu etkilemektedir. Gelen demetin sıcaklığa bağlı kinetik enerjisi  $\frac{5}{2}k_B T_0$  ifadesiyle hesaplanır. Bu ifade de  $k_B$  boltzman sabiti,  $T_0$  ise iğnenin sıcaklığıdır. Bu kinetik enerji formülü diğer bir kinetik enerji ifadesi olan  $\frac{P^2}{2m}$ 'e eşitlenip De Broglie dalga boyu ve  $\lambda = \frac{2\pi}{k}$  ifadelerinden de faydalanarak ısıtıcıda ki 0,1 K'lik sıcaklık değişiminin dalga vektöründe  $0,004 \text{ \AA}^{-1}$ 'lik bir değişime sebep olduğunu hesapladık. Yapılan deneylerde elde edilen verilere göre hesaplanan pik konumları kıyaslanıldığında, dalga vektöründeki  $0,004 \text{ \AA}^{-1}$ 'lik değişim ihmal edilemeyecek bir etkidir.

## **BÖLÜM 3. HAKC-T VE HAKC-İ DENEYSEL SİSTEMLERİ**

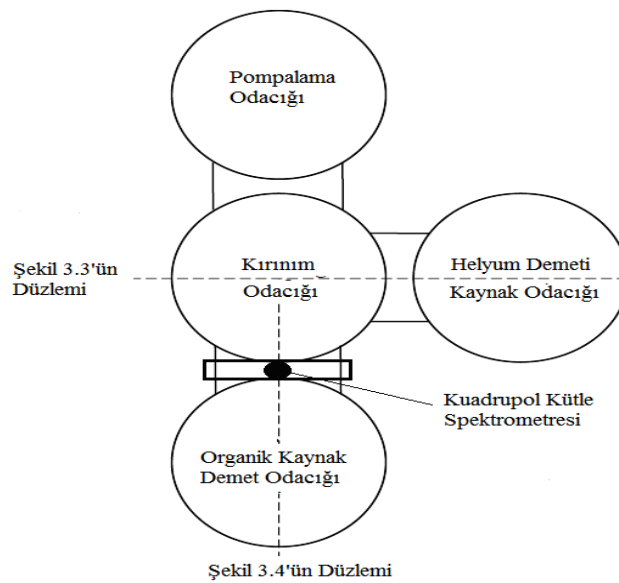
### **3.1. Giriş**

Tezin bu bölümünde Türkiye ve İtalya’da He atomik kırınım deneylerinin yapılmasını sağlayan HAKC-T ve HAKC-İ deneysel sistemleri hakkında bilgi verilecektir. Süpersonik moleküler demet metoduyla altın ya da gümüş alıtaşlar üzerine oluşturulan film tabakasının tüm faz yapıları (dik duran ya da çizgili fazlar) incelenmek isteniyorsa moleküler akı iyi kontrol edilmelidir. HAKC-İ deneysel sistemi süpersonik moleküler demet metoduyla büyütülen KDT ince filmleri değil de çözeltiye daldırılarak büyütülen filmleri inceleyebilmektedir. Çözeltide büyüyen filmlerin gerek yeterli zamana gerekse yeterli molekül sayısına sahip olmaları sayesinde HAKC-İ deneysel cihazında genelde kristal yüzeyinde ayakta duran film yapıları gözlemlenmektedir. HAKC-T deneysel cihazında ise moleküler akı daha az olduğundan genel olarak çizgili fazlar incelenmektedir. Bu iki deneysel sistem arasında; sıvı helyum sayesinde düşük sıcaklıklara inebilme, kuadrupol kütle spektrometresinin dedektör olarak kullanılması sonucu daha sağlıklı bir şekilde veri elde edilmesi ve pompalarda yağ kullanılmaması sonucunda daha temiz bir deney ortamına sahip olma gibi karşılıklı üstünlükler vardır. Yukarıda sözü geçen deneysel sistemlerle ilgili genel bilgiler bu bölümün takip eden kısımlarında verilmektedir. Bu tez gelecekte bu deneysel sistemleri kullanarak düşük enerjili He atomik kırınım metodu sayesinde, yüksek vakum altında, yüzey karakterizasyonu çalışacak araştırmacılara yol gösterici olması için detaylıca yazılmaya çalışılmıştır.

### **3.2. Helyum Atomik Kırınım Cihazı, HAKC-T**

Bu bölümde yıllar içerisinde çeşitli modifikasyonlar geçirmiş olan HAKC-T tanıtılacaktır. HAKC-T deneysel sisteminde yapılan modifikasyonlar Schwartz’ın doktora eğitimi gördüğü 1990’lı yıllarda yapılmıştır. Bu sisteme daha sonraları 2000’li

yılların başlarında Danışman tarafından süperonik demet kaynağı eklenmiş, Bracco tarafından da sistem genel bir bakıma alınarak bilgisayar yazılımı yenilenmiştir. Schwartz döneminde üzerinde alttaşı bulunduran örnek tutucunun ulaşabileceği maksimum sıcaklık 475 K olarak belirtilmiştir [101]. Alttaşın yüksek sıcaklıklara tavanması sonucu etrafa yayılan sıcak radyasyon hem sıvı helyumun çabuk buharlaşmasına hem de dedektörün (bolometre) bu sıcaklıkla hassasiyetinin azalmasına sebep olmuştur. Sıcak radyasyonun bu olumsuz etkilerini azaltmak için kırınım odacığı içerisine ‘radyasyon kalkanları’ monte edilmiştir. Bununla birlikte kırınım çemberinde yapılan bazı eklentilerle günümüzde kristal 800 K’e kadar ısıtılabilir. Deneysel sistemden ölçüm alınırken atomik titreşimler kırınım sinyalleri içerisine karışan gürültülere sebep olmaktadır. Bu titreşimlerin yaklaşık 1,6 K’lik sıvı He ile minimuma indirilmesi sonucu gürültü oranı da azaltılmıştır, bu yüzden de bu sistem soğutma tabanlı bir deneysel sistem haline gelmiştir. HAKC-T deneysel sistemi her biri vakum altında olan üç ana vakum odacığından oluşmaktadır, bunlar; helyum demet kaynağı odacığı, organik kaynak demet odacığı ve içerisinde pompalamaya yardımcı bir odacık daha içeren kırınım odacığıdır. Şekil 3.1’de yukarıdan görünüşü gösterilen HAKC-T sisteminde, pompalama odacığı ve kırınım odacığı beraber bir odacık olarak düşünülür ve kırınım odacığı adlandırılmışlardır. Şekil 3.1’de deneysel sistemin odacıklarının resmi gösterilmektedir.



Şekil 3.1. HAKC-T deneysel sisteminin yukarıdan şematik görünüşü [20]

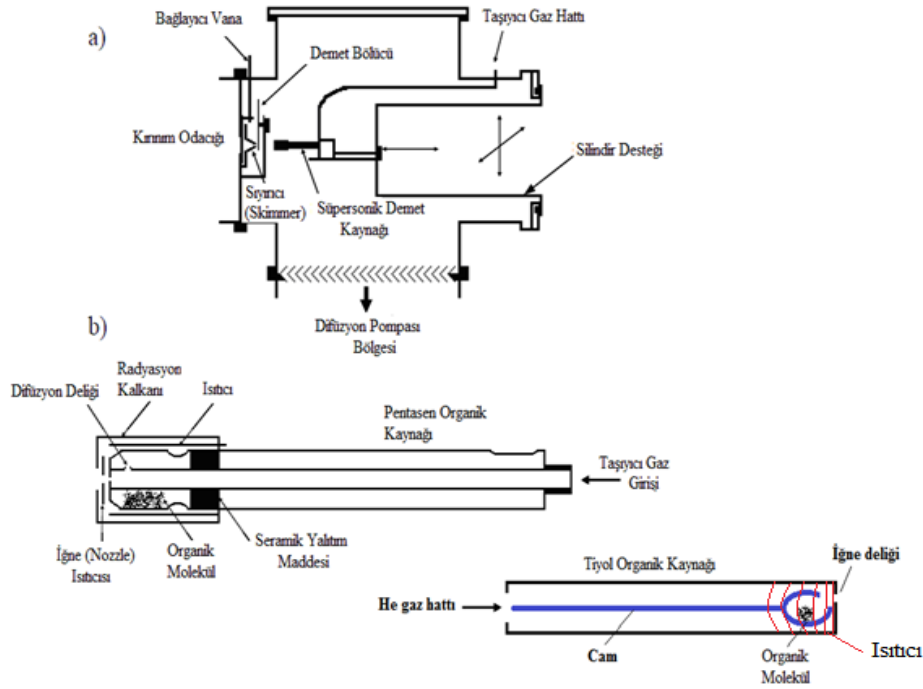
HAKC-T deneysel sisteminin bölümlerinin açıklandığı bir fotoğrafı Şekil 3.2’de görülmektedir.



Şekil 3.2. HAKC-T’nin resmi. Helyum demet odacığı (1), kırınım odacığı (2a), pompalama odacığı (2b), organik kaynak demet odacığı (3), kuadrupol kütle spektrometresi (4), kuartz kristal mikro terazi (5)

### 3.2.1. Organik kaynak demet odacığı

Bu odacık 5000 l/s’lik pompalama kapasiteli difüzyon pompası ile pompalanan süpersonik demet kaynağının bulunduğu odacıktır. Şekil 3.1’de organik demet kaynak odacığı gösterilmektedir. Burada kırınım odacığı ile organik demet kaynak odacığı, aralarında bulunan ve vakum dışından el ile hareket ettirilebilen bir bağlayıcı vana vasıtasıyla ayrılırlar. Aslında bu vana sıyrıcı adı verilen 1mm çaplı bir yarığı açıp kapamakta kullanılır. Bu şekilde de iki odacık arası bağlantı yapılmış olur. Organik kaynak ‘Trombon’ adı verilen ve vakum dışından el ile x, y, z eksenlerinde hareket ettirilebilen bir düzeneğe z ekseni doğrultusunda yerleştirilmiştir. Bu düzeneğin üç boyutta hareket ettirilebilmesi sayesinde sıyrıcı (skimmer), organik kaynak ve altın tek kristal hizalanarak maksimum organik demet şiddeti sağlanmış olur. Şekil 3.3’te organik kaynak odacığı ve organik demet kaynağı olarak kullanılan kuartz tüpler görülmektedir.



Şekil 3.3. a) Organik demet kaynak odacığı b) Pentasen için ve tiyoller için kullanılan organik demet kaynakları [20]

Şekil 3.4'te ise organik demet kaynağının fotoğrafları görölmektedir.



Şekil 3.4. Organik demet kaynak odacığını süpersonik moleküler demet kaynağı (SMD) ile beraber gösteren resmi

Organik demet kaynağı odacığı içerisinde bulunan organik demet kaynağı aslında iç içe geçmiş iki kuartz tüpten oluşmaktadır. Bu iki tüp arasında bir ısıtıcı vasıtasıyla

buharlaştırılan organik maddenin dışarıdaki kuartz tüpe geçebilmesi için ‘difüzyon deliği’ adı verilen bir delik vardır. Bu delikten geçen organik madde buharı ikinci tüp içerisindeki basınçlı taşıyıcı gaza karışarak organik kaynağın yaklaşık 150 mm çaplı iğnesinden çıkarak genişler ve sesten hızlı (süpersonik) bir hale gelir. Bu arada kaynak içerisindeki gaz karışımının (organik molekül + taşıyıcı gaz) sıcaklığı iğne deliğine göre fazla olduğundan, gaz tam iğneden dışarı çıkarken iğne deliğine yapışıp yolu tıkayabilmektedir. Bu sorunu aşmak için iğneye de bir ısıtıcı bağlanmış ve iğne deliğinin tıkanmaması için sıcaklığın kontrol edilmesini sağlamaktadır. İğne ve organik demet kaynağının sıcaklığı, kaynak gövdesine ve iğneye tutturulan ve sıcaklık ölçmeye yarayan ısı çifti (‘termocouple’) adlı aletler ile ölçülür. KDT ince film oluşturmak için kullanılan molekülleri taşımak için bu molekülün ağırlığına bağlı olarak taşıyıcı bir gaz seçilir. Bu gaz, organik molekülden daha hafif ve gerek altın yüzeyiyle gerekse organik molekül ile reaksiyona girmemesi için soy gazlardan seçilir. Taşıyıcı gazın daha hafif seçilmesinin sebebi genellikle kaplama için seçilen moleküllerin daha ağır moleküllerden seçilmiş olmalarıdır. Taşıyıcı gazın kaplanan molekülleri daha rahat sürükleyebilmeleri için organik moleküle göre daha hafif olmaları gerekmektedir.

Süpersonik genişlemeden sonra demetin hızı ve kinetik enerjisi gibi parametreler teorik bir yaklaşımla hesaplanmıştır [20]. Daha sonra bu parametreler uçuş zamanı ölçümleri (time of flight) kullanılarak deneysel olarak da hesaplanacaktır.

Süpersonik genişlemeden sonra saf bir atomik ya da moleküler demet içerisindeki parçacıkların sürati;

$$V_{\infty} = \sqrt{\frac{2R}{W} \left( \frac{\gamma}{\gamma-1} \right) T_0} \quad (3.1)$$

eşitliğiyle verilir [108]. Burada W molar kütle, R gaz sabiti,  $T_0$  iğne sıcaklığı,  $\gamma$  ise

$$\gamma = \left( \frac{C_p}{C_v} \right) \quad (3.2)$$

şeklinde tanımlanır [109,110].  $\gamma$ , demet içerisindeki gazın sabit basınçtaki ısı kapasitesinin sabit hacimdeki ısı kapasitesine oranıdır. Yukarıda bahsedilen gibi bir

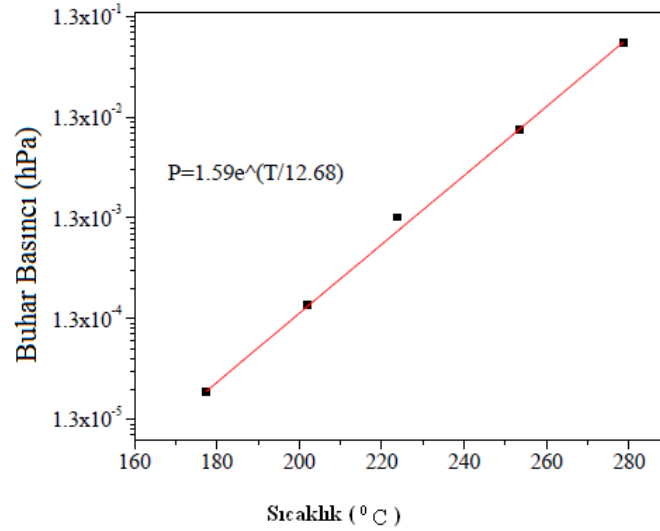
gaz karışımı için yapılan hesaplamalarda, hem molar kütle, hem de  $\left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\right)$  ifadesinin ortalamasına ihtiyaç vardır. Bu şekilde ağır bir tür olan organik moleküller hafif bir tür olan taşıyıcı gazların arasında sürüklenerek taşınmış olur. Organik molekül açısından çok seyrek olan bir gaz karışımında  $\left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\right)$  ifadesinin ortalaması saf taşıyıcı soy gazınkine çok yakın olacaktır. Süpersonik genişlemeden sonra demet içerisindeki organik molekülün kinetik enerji ifadesi;

$$E \approx \frac{5}{2} \left( \frac{m}{\bar{m}} \right) RT_0 \quad (3.3)$$

şeklinde ifade edilir [20]. Burada  $m$  organik molekülün molar kütlesi,  $\bar{m}$  ise karışımın ortalama molar külesidir. Buna göre taşıyıcı gazı, taşıyıcı gazın basıncını, organik molekülün sıcaklığını değiştirerek organik maddenin enerjisi değiştirilebilir. Bu şekilde altın yüzeyine gelen süpersonik demetin kinetik enerjisindeki değişimin film oluşumu üzerindeki etkisinin anlaşılması kolaylaşmış olur. Yapılan deneylerde yukarıda bahsedilen şartlar hiç değiştirilmemiş, tüm deneyler yaklaşık aynı şartlar altında gerçekleştirilmişlerdir. Kaynak [95]'de yukarıda bahsedilenin aksine tüm şartlar sabit tutularak taşıyıcı gaz değiştirilmiş ve pentasen molekülünün kinetik enerjisindeki değişim incelenmiştir. Organik kaynaktaki pentasen spiral ısıtıcı vasıtasıyla 240 °C ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta buhar basıncı yaklaşık  $4 \times 10^{-3}$  hPa, taşıyıcı gazın basıncı da 400 hPa olarak not edilmiştir. Bu şartlar altında pentasen moleküllerinin kararlı konsantrasyonu yaklaşık  $10^{-5}$  olarak alınmıştır. Taşıyıcı gaz He ve Kr gazları olarak seçildiğinde pentasen molekülünün kinetik enerjisi sırasıyla 7.7eV ve 0.37 eV olarak hesaplanmıştır [20]. Bununla beraber sistem hala kararlı yapıda olmadığından gerçekteki taşınma oranı çok daha fazla olabilir. Ayrıca hızda bir kaymanın olmasından söz etmekte mümkündür, bu yüzden kinetik enerjinin daha düşük olması beklenir. Pentasen moleküllerinin süpersonik genişlemeden sonra gerçek hızlarını ölçemeyeceğimizden dolayı taşıyıcı gaza pentasen karıştırma oranı 0,01 olarak kabul edilmiştir [20]. Şekil 3.5'te pentasen'e ait buhar basıncının sıcaklıkla değişimi görülmektedir. Buna göre alttaş üzerine taşıyıcı gaz (TG)



vasıtasıyla gönderilen pentasen moleküllerinin akısını artırmak için en azından molekülün ısıtılması yeterli olacaktır.



Şekil 3.5. Pentasen buhar basıncının sıcaklıkla değişimi [20]

Hızda kayma olmaksızın Denklem 3.3'e göre hesaplanan kinetik enerji değerleri sırasıyla taşıyıcı gaz olarak He ve Kr kullanıldığında 4.6 eV ve 0.36 eV dur. Hızdaki kaymanın üst limiti olan  $\Delta V$ , Denklem 3.1'deki  $V_\infty$  ile hızdaki kayma parametresi olan VSP (velocity slip parameter) yardımıyla;

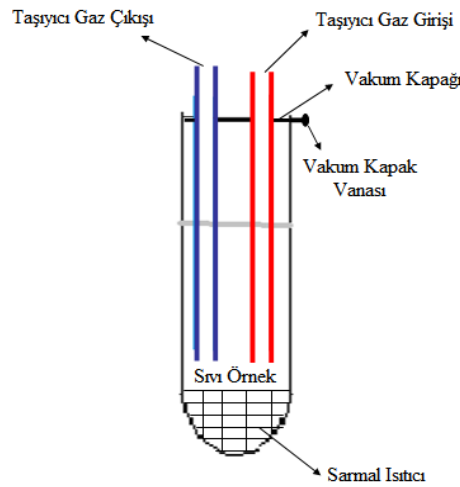
$$\text{VSP} = \left( \frac{\left( \mu_{ij} \bar{m} \right)^{\frac{1}{2}}}{|m_j - m_i|} \right) n_0 d \sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{(11)} \quad (3.4)$$

şeklinde ilişkilendirilebilir [110]. Burada  $\mu_{ij}$  indirgenmiş kütle,  $\sigma_{ij}$  çarpışma kesiti,  $n_0$  parçacık sayısı yoğunluğu ve  $\Omega_{ij}$  ise çarpışma integralidir. Tüm bu veriler ışığında hızdaki kaymanın üst limiti  $\Delta V$ ;

$$\Delta V = V_\infty 0.5 \left( \text{VSP} \right)^{1.07} \quad (3.5)$$

eşitliği ile ifade edilir [20]. He-Pentasen gaz karışımı için çarpışma integralinin değeri 1,5 ve Kr- Pentasen gaz karışımı için 3,2 olarak alındığında Pentasen için son kinetik enerji değerleri He taşıyıcı gazı için 4,3 eV, Kr taşıyıcı gazı için ise 0,36 eV olarak hesaplanır [4]. Bu şekilde yapılan teorik hesaplamalar; ağır taşıyıcı gazlar için hızdaki kaymanın ya da taşıyıcı gazı Pentasen ile katkılama basıncının kayda değer olmadığını, fakat hafif taşıyıcı gazlar için özellikle düşük katkılama basıncı için kinetik enerjinin bu oranın fonksiyonu olarak önemli ölçüde değiştiğini göstermektedir.

Dekantiyol gibi erime sıcaklığı çok düşük olan maddeler oda sıcaklığında sıvı halde bulunmaktadır. Deneyler sırasında sıvı moleküller için organik demet kaynak çemberine vakum ortamının dışından vakuma alınarak bağlanan Şekil 3.4'te görüldüğü gibi cam bir tüp sistemi kullanılmıştır. Bu cam tüpün içerisine konulan sıvı organik maddenin erime sıcaklığı çok düşük olduğundan kendiliğinden buharlaşmaktadır. Bazı durumlarda taşıyıcı gazın bu tüp içinden bir boruyla geçirilmesi esnasında bu taşıyıcının sıcaklığı sayesinde buharlaşarak taşıyıcı gazla karışmaktadır. Buharlaşmanın az olduğu durumlar için de tüp etrafına sarılan bir ısıtıcıyla sıvı organik molekül ısıtılarak buharlaştırılır. Şekil 3.6'da görülen bu tüp içerisinde karışan iki gaz diğer bir boru hattıyla organik kaynak odacığı içerisine taşınır ve iğne deliğinden geçirilerek süpersonik demet haline getirilir.



Şekil 3.6 Sıvı organik moleküller için hazırlanan vakumlu buharlaştırma tüpü

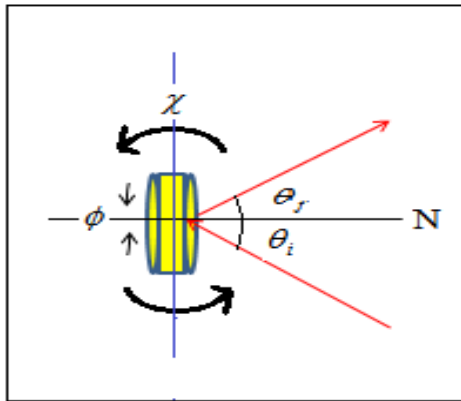
### 3.2.2. Helyum demeti kaynağı odası

He demeti kaynağı odası saniyede 8000 litre pompalama kapasiteli bir difüzyon pompası tarafından pompalanarak vakuma alınır. Bu odacıkta 20 K'e kadar soğutulabilen bir helyum demet kaynağı mevcuttur. Kaynak, He demet kaynak odacığı ile kırımim odacığını ayıran ara bölmede bulunan 0,29 mm'lik sıyrıcının önündeki bir konuma monte edilmiştir. Kaynak, kapalı daire He soğutucuya bağlı bir esnek bakır çubuk yardımıyla soğutulmaktadır. Kaynağı soğutmakta kullanılan bu soğutucuyu ise nikel-krom alaşımlı kablolu ve silikon diyot sensörlü bir Lakeshore sıcaklık kontrolcüsü kontrol etmektedir. He gazının kaynak içerisindeki basıncı yaklaşık 700 kPa (yaklaşık 7 atm), iğne sıcaklığı 70 K, oda içerisindeki vakum basıncı yaklaşık  $10^{-5}$  hPa ve enerji yayılım kesiti ise yaklaşık 0,02 dir. Kaynaktan gelen demetin kırımim odacığına geliş açısı sabittir. Ayrıca gelen demete ait dalga vektörü değeri de daha önceki çalışmalarda  $5,13 \text{ \AA}^{-1}$  olarak bulunmuştur [20]. Kaynaktan çıkan He demeti  $2 \times 10^{-3}$  mm çaplı bir iğneden geçerek genişleyip süpersonik demet haline gelmektedir.

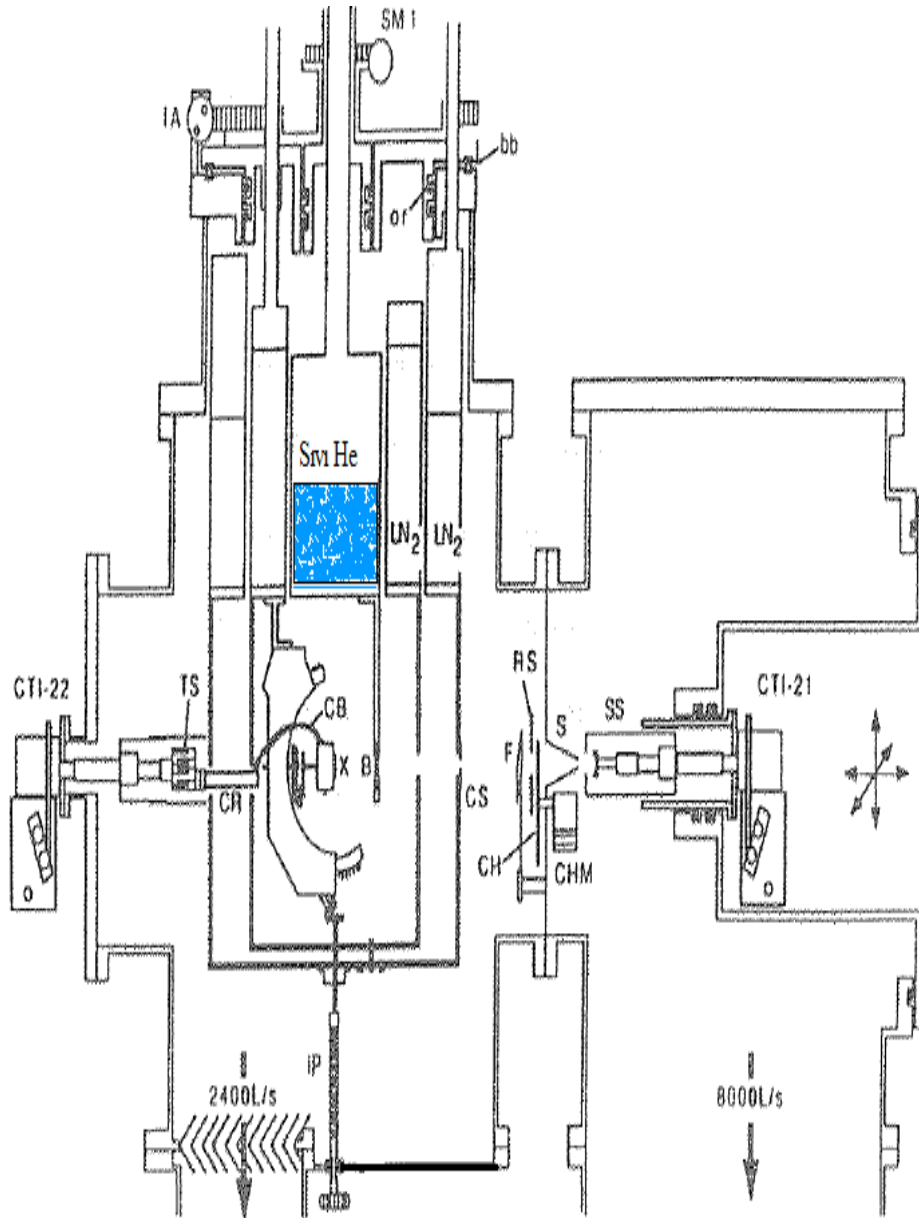
### 3.2.3. Kırımim odacığı

İç içe geçmiş ikişer adet sıvı nitrojen kalkanları tarafından çevrelenmiş ve dedektör ile kristalin hareketlerini yönlendiren düzeneğin (manipülatör) bulunduğu odacıktır. Bu odacığın altında difüzyon pompası olmayıp odacığa eklenen başka bir odacık tarafından pompalama işlevi yapılmaktadır. Bu ikincil odacığa pompalama odacığı denir ve kırımim odacığına dahil kabul edilir. Pompalama odacığında ayrıca sıcak partiküllerin sisteme gitmemesi için soğuk bir etanol kapanı bulunmaktadır. Bu kapan soğuk olduğundan ısınarak difüzyon pompasından yukarı çıkan parçacıklar soğuk kapanın çevresine çarparak yapışırlar. Pompalama odacığı saniyede 2400 litre pompalama kapasiteli bir difüzyon pompası tarafından pompalamaktadır. Kırımim odacığı içerisindeki sıvı azot kalkanları tamamen doldurulduğunda odacığın kalkanların dışarısında kalan kısmının basıncı yaklaşık  $10^{-9}$  hPa dır. Dedektör içerisine sıvı He pompalanan ve sıcaklığı 1,6 K'de sabit tutulan en içteki üçüncü bir bölmeye tutturulmuştur.

En içteki hazne döndürülerek dedektör hareket ettirilmiş ve bu şekilde yüzeyden saçılan He atomlarının şiddeti kaydedilmiş olur. Örnek tutucunun bağlı olduğu sıvı azot kalkanının döndürülmesiyle de kırınım çemberine He demet çemberinden gelen ana demetin geliş açısı değiştirilmiş olur. Kristalin azimutal döndürülme işlemleri için ise örnek tutucu yanına monte edilmiş ultra yüksek vakum uyumlu bir adım (step) sayıcı  $\phi$  motor kullanılır. Ayrıca kristalin gelen demete dik olması gerekmektedir, kristalin azimutal olarak döndürülmesi esnasında kristale dik olan bölgelerinin varlığının yanında dik olmayan bölgelerinin de varlığı görülür. Bu dik olmayan bölgeleri dikleştirmek için odacığa dışından bağlanmış ve güç aktarıcı çubuklar vasıtasıyla kristali hareket ettiren bir  $\chi$  motor bulunmaktadır. Tüm bu motorlar yazılımı Bracco tarafından hpvee programlama dilinde yazılan programı kullanan bir bilgisayarca yapılmaktadır. Alttaş olarak kullanılan kristale gelen He demetinin yüzeye gelme ve yüzeyden yansıma açıları olan  $\theta_f$ ,  $\theta_i$  açıları ile kristal yüzeyi ile yüzey normalinin arasındaki açı olan  $\chi$  ve kristalin yüzey normali etrafında dönmesini gösteren  $\phi$  azimutal açısı Şekil 3.7’de gösterilmektedir. Kristalin soğutmasını ise kapalı devre bir He soğutucusuna bağlanan bakır örgü telin ucundaki bakır çubuk sağlamaktadır. Bir ucu bakır örgü tele bağlı olan bu çubuk örnek tutucunun arkasına monte edilmiş olup ısı iletimini bu şekilde gerçekleştirmektedir. Altın tek kristalin dönme eksenleri, demetin yüzeye gelme ve yüzeyden yansıma açıları Şekil 3.7’de gösterilmektedir. Şekil 3.8’de ise HAKC-T deneysel sisteminin kırınım odacığının ve demet kaynağının iç kısmı görülmektedir.

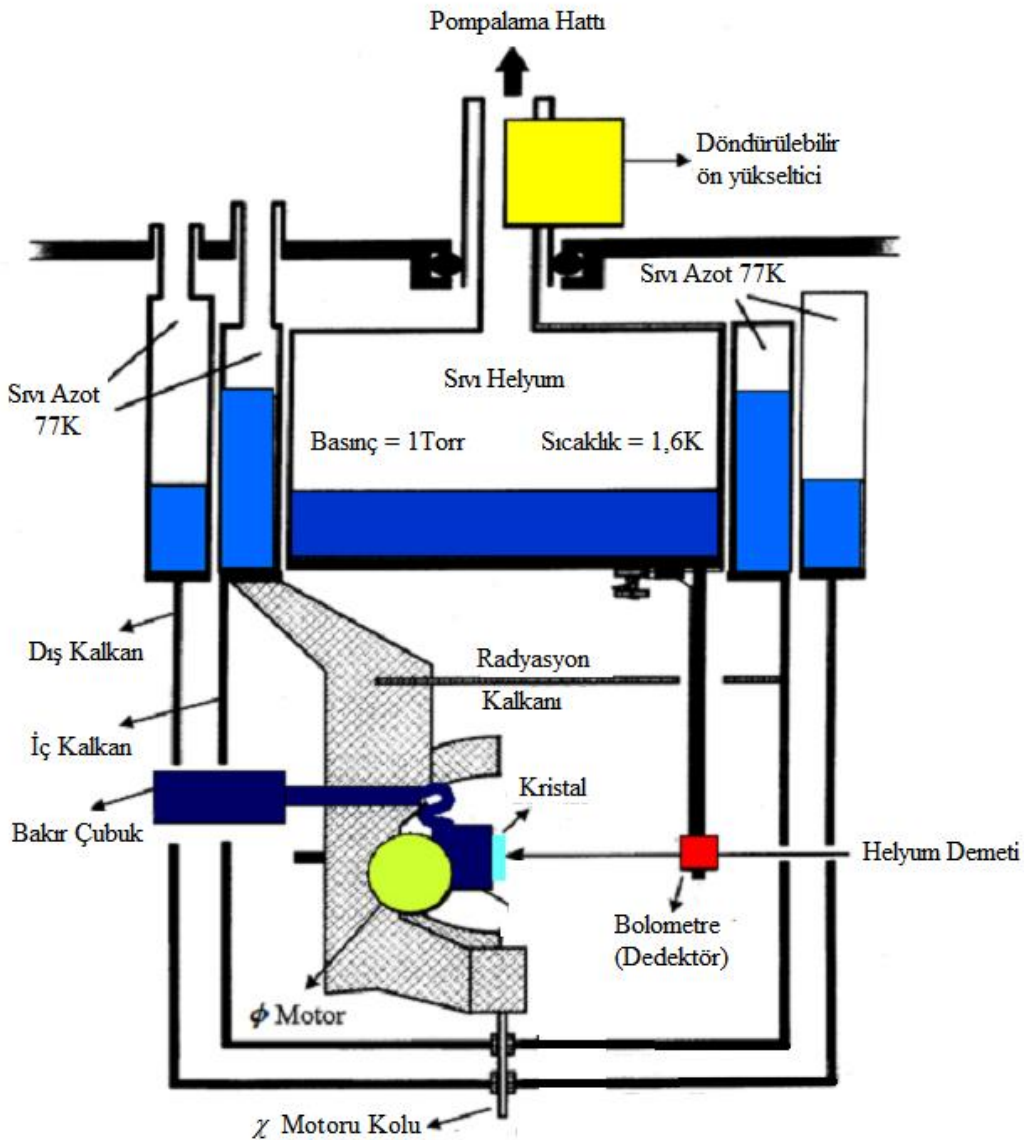


Şekil 3.7. Kristalin yüzey normalini etrafında dönmesini gösteren  $\phi$  azimutal açısı, kristal yüzeyi ile yüzey normalinin arasındaki açı  $\chi$ , kristale gelen He demetinin yüzeye gelme ve yüzeyden yansıma açıları olan  $\theta_f$ ,  $\theta_i$  temsili olarak gösterilmiştir



Şekil 3.8. HAKC-T'nin arakesitsel gösterimi. B-bolometre (dedektör), CB-bakır örgü tel, CH-demet bölücü, CHM-demet bölücünün motoru, CR-bakır çubuk, CS-düzeltici yarık, CTI21 ve CTI22 kapalı devre He soğutucu üniteleri, F-demet engelleyici, IA-gelme açısı ayar cihazı, IP-düzlem ayarlayıcı  $\chi$  motor çubuğu, LHe-sıvı He haznesi, LN<sub>2</sub>-sıvı azot haznesi, or-'O' halka, RS-radyasyon kalkanı, S-sıyrıcı, SM1-dedektörü döndüren motor, SS-süpersonik He demet kaynağı, TS-termal sviç, X-kristal, saniyede 2400 litre pompalama kapasiteli difüzyon pompası şekilde gösterilmeyip sadece pompalama hattı gösterilmiştir [17]

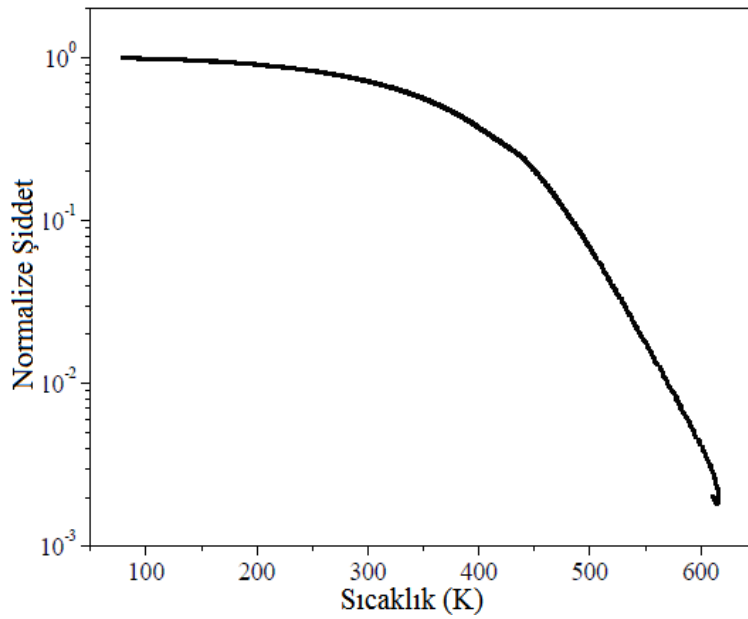
HAKC-T deneysel sisteminin kırınım odacığının iç kısmının temsili bir çizimi Şekil 3.9'da gösterilmektedir.



Şekil 3.9. Kırınım odacığı iç kısmının şematik temsili gösterimi [20]

Kapalı devre helyum soğutucusu sayesinde kristal 20 K'e kadar soğutulabilmektedir. Kristal 800 K gibi yüksek sıcaklıklara tavlандığından ve ölçüm almak için de 40 K ya da 60 K gibi düşük sıcaklıklara soğutulduğundan bu değerleri okuyacak bir termometre ya da eşdeğeri bir cihaz gerekmektedir. Bu iş için ise örnek tutucuya sensör olarak monte edilen platinyum bir rezistans kullanılır. Yukarıda da değinildiği gibi kristal gerek temizlik maksatlı gerek ise yüzeyde oluşturulan filmin fiziksel ve kimyasal tutunma sıcaklıklarını tespit etmek için ısıtılmaktadır. Isıtma işlemi, 50 W gücündeki bir Lakeshore otomatik ayarlayıcı kutu ısıtıcı kontrolörü tarafından yaptırılmaktadır. Saçılan helyum atomlarının yüzeyine çarpması sonucu ölçüm

almakta kullanılan dedektör, iki aşamalı bir ön yükselticiye bağlı, sıvı He soğutmalı bir ışık ölçerden (bolometre) ibarettir. Bölüm 3.2.2.1’de bahsedildiği gibi dedektörün hassasiyeti gelen demet içerisindeki kızıl ötesi radyasyonla azalmaktadır. Bu radyasyon kristal yüzeyine çarpan He demetinin yüzeyi ısıtması sonucu oluşmaktadır. Aynasal yansıma piki 550 K değerine kadar görülebilse de kırınım pikleri 150 K’lik sıcaklıktan yüksek değerler için görülememektedir. Yüzeye gelen ana He demetinin normalize şiddetinin sıcaklıkla değişim grafiği Şekil 3.10’da gösterilmektedir. Normalize edilmemiş şiddetin sıcaklıkla değişimini göz önüne aldığımızda ise kullanılan veriler içerisinde hem Debye-Waller etkisini hem de dedektör hassasiyetinin sıcaklıkla azalışını barındırdığını görmekteyiz. Bu olumsuz etkileri devre dışı bırakmak için kristal tavlanırken alınan veriler normalize edilmemiş He demet şiddetinin sıcaklıkla değişim verilerine bölünerek normalize edilir. Bu şekilde daha doğru veriler elde edilmiş olur.



Şekil 3.10. Au(111) yüzeyinden saçılan He atomlarının normalize edilmiş şiddetlerinin sıcaklıkla değişim eğrisi [20]

### 3.2.3.1. Dedektör

HAKC-T gibi He atomik kırınım deneysel sistemlerinin dedektörleri düşük sıcaklıkta çalışan bir silikon katkılı alaşım bolometredir. HACK-T'nin bolometresinin 0,1 mm<sup>2</sup>'lik sensörü, Arizona'daki Tucson Infrared Laboratuarlarınca yapılmıştır.

Daha verimli bir yüzey alanı için 3 mm x 0,75 mm ebatlarında bir safir emici tabaka ısıtılarak yüzeye bağlantısı yapılmıştır. Bolometrenin her iki yüzündeki 0,28 mm ve 2,2 mm'lik yarıklar dedektörün hedeften saçılan ana He demetinin şiddetini ölçmesini sağlarlar. Dedektörde kullanılan yarı iletken malzemenin iletkenliği sıcaklık azaldıkça malzemenin direnci azaldığından üstel (exponansiyel) olarak artmaktadır, bu yüzden ölçüm alma işleminin düşük sıcaklıklarda olması gerekmektedir [109]. Yüzeyde oluşan film tabakasına çarpan He atomları sayesinde dedektör bir miktar ısınır ve direnci düşer. Bundan dolayı oluşan voltaj değişimi (azalması) ön yükseltici tarafından iki adımda yükseltilir. Ana demet  $2 \times 10^{-3}$  mm'lik çaplı bir iğneden çıkarak süpersonik demet halini alır. Bu durumda 70K'lık sabit ısıda tutulan iğneden çıkarken demetin oluşturduğu basınç  $5 \times 10^3$  Torr dur. Tablo 2.2'deki güncel değerler kullanılarak bolometrenin yüzeyindeki atomların akısı;

$$I = F \left( \frac{A}{D^2} \right) = F \left( \frac{H_d \delta_d}{(D_s - D_d)^2} \right) \quad (3.6)$$

olarak hesaplanabilir [100]. Bu eşitlik kullanılarak I akısı  $4 \times 10^{14}$  atom/s olarak hesaplanır. Burada A dedektördeki yarığın alanı, D ise sıyırıcı ile dedektör arası uzaklıktır.

### 3.2.3.2. Kristal ve deneysel sistemin temizliği

Bir alttaş üzerinde film oluşturup o filme ait ölçümler yapmak kadar o filmin oluşturulduğu alanın temizliği de çok önemlidir. Eğer kristal yüzeyi atomik boyutlarda temiz olmazsa, üzerine tutunacak atom ya da moleküllerin gerçek doğaları hakkında bilgi almamız mümkün olmamaktadır. Bu yüzden düşük enerjili He atomik kırınım deneylerinde kristalin mutlaka temiz olması gerekmektedir. Temizleme işlemi için en ideal ortam vakum ortamıdır, fakat HAKC-T gibi deneysel sistemler ilk kullanılmaya başlandığında temizlenme işlemi vakum ortamında yapılmıyordu. Ayrıca ilk başlardaki temizleme işlemleri 2-3 gün beklemeyi gerektiriyordu. Temizlenen kristalin sisteme yerleştirilip sonrada sistemin vakuma alınması da birkaç gün almaktaydı. Bu işlemler çok uzun zaman ve emek kaybına neden olduğundan vakum ortamında kristali temizlemek için iyonlaştırılmış argon

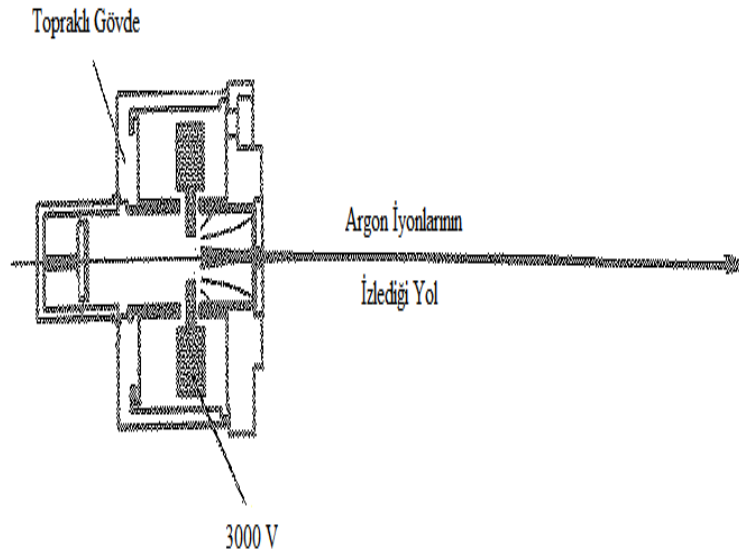


gazı püskürten bir ‘argon iyon tabancası’ dizayn edilmiştir. Dizayn edilen bu iyon tabancası kırım odacığı içerisinde en dıştaki azot kalkanının bulunduğu hazneye monte edilmiştir. Gaz hattından vakum ortamına gelen argon molekülleri yüksek gerilimli bir iğneden geçerek iyonlaşırlar. İyonlaşan atomlar kristal yüzeyine yönlendirilerek yüzeye çarpmaları ve yüzeyde tutunan safsızlıkları bu çarpmalar sonucunda yüzeyden koparmaları beklenir. Argon gazının enerjisi ancak yüzeye yapışan safsızlıklara yetebilecek kadar olduğundan kristal yüzeyine zarar vermemektedir. Kopan safsızlıklar pompalar vasıtasıyla vakum ortamından pompalanarak dışarı atılırlar.

Argon gazı hem kütlesi (momentumdan dolayı) hem de soygaz olması nedeniyle tercih sebebi olmuştur. Bu şekilde iyonlaştırılarak hızlandırılmış gaz ile yüzeyi temizleme olayına ‘Sputter’ işlemi denilmektedir. Sputter işlemi yüzeydeki safsızlıkların kolay bir şekilde kopması için oda sıcaklığı (yaklaşık 300 K) civarında seçilen sabit bir sıcaklıkta yapılır. Temizlik için yeterli gaz miktarını sağlamak önemli bir etkidir, bunun için HAKC-T deneysel sistemindeki basınç argon gazı tarafından  $1,9 \times 10^{-5}$  Torr olana kadar vakuma verilen gaz miktarı artırılır. Bu basınç civarında kullanılan akım değeri ise 800  $\mu$ A civarındadır. Genellikle sputter işlemi 15 dakika sürdürülür ve sonra kristal yüzeyi 700-800 K gibi yüksek ama kristalin erime sıcaklığından düşük bir sıcaklığa ısıtılarak yüzeyin pürüzlülüğünün giderilmesi ve eğer yüzeye tutunan safsızlıklar varsa yüzeyden sıcaklık yardımıyla kopmaları sağlanır. He atomik kırım deneylerinde kristalin ısıtılması olayına ‘annealing’ yani tavlama denilmektedir. Kristali temizleme işlemi deney aşamasına geçmeden birkaç kez yapılır, temizleme işlemi sayısı ne kadar çok olursa kristalin temizliği de o kadar iyi olmaktadır bu yüzden kristal temizleme işlemi deneylere başlanmadan 1-2 gün önce yapılmaya başlanmalıdır.

Yukarıda dile getirilen temizlik şekli dışında dikkate alınması gereken başka bir konu daha mevcuttur. Sputter ve tavlama sırasında yüzeyden kopan parçacıkların tamamının sistemi terk ettiğinden emin olamayız. Ayrıca deneysel sistemi kristal monte etmek ya da değiştirmek maksatlı açtığımızda sistem içerisine girerek odacıkların duvarlarına ya da soğutulmuş haznelerin duvarlarına yapışan safsızlıklar var olabilmektedir. Bu tür etkileri minimuma indirmek için deneysel sistem

içerisine eklenen bir ısıtıcı (genellikle infrared ısıtıcı) vasıtasıyla tüm sistem ısıtılır. Bu şekilde yukarıda bahsedilen yerlere tutunan safsızlıklar tutundukları yüzeyden koparak pompalar tarafından sistemden atılmış olur. Bu şekilde sistemi ısıtarak sistemi safsızlıklardan arındırma işlemine ‘Bakeout’ denilmektedir. Alttaş yüzeyini vakum ortamında temizlemekte kullanılan argon-iyon tabancasının temsili şekli Şekil 3.11’de görülmektedir.



Şekil 3.11. Argon-iyon tabancası [101]

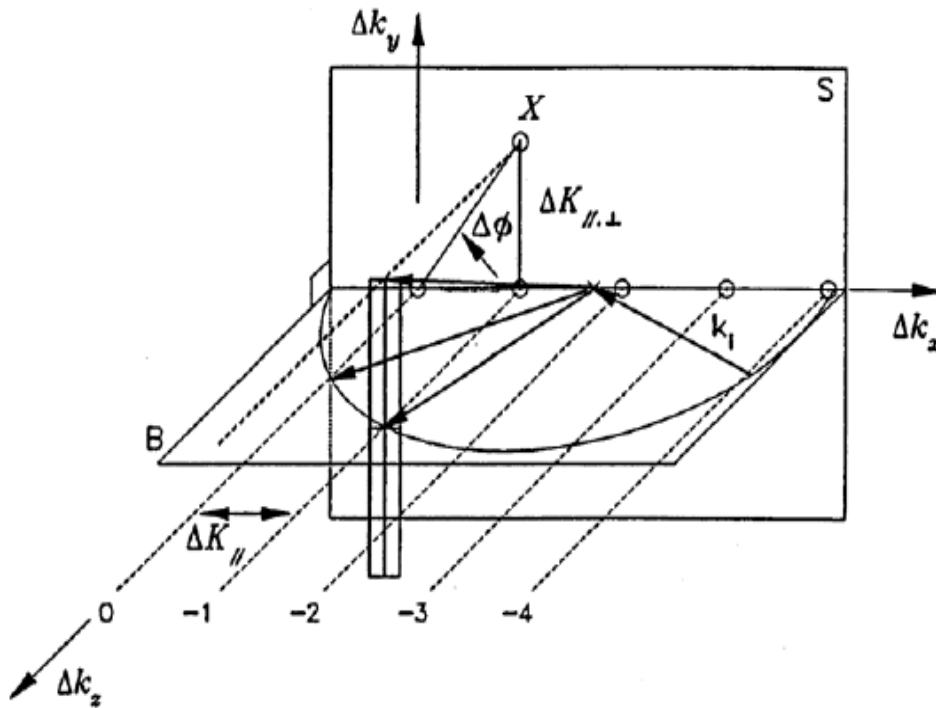
### 3.2.4. Çözünürlük ve azimutal pik genişliği

Kırınım çemberi içerisinde bulunan dedektör, gelen He demetinin ve yüzey normalinin bulunduğu düzleme paralel bir şekilde durmaktadır. Bu düzlemde dedektör dar bir kesit alanına sahiptir, fakat saçılma yüzeyine dik olan yüzey normali ile paralel olan dedektörün uzunluğu ise paralel olmayan boyutuna göre oldukça büyüktür. Dedektörün bahsedilen geometri ile düzlemdeki yerleşimi temsili olarak Şekil 3.12’de gösterilmektedir. Bu dedektör yüksek kutupsal açılar ( $\phi$ ) için yüksek çözünürlüğe sahiptir. Bu sayede yüksek sinyal seviyelerine ulaşılabilmektedir. Fakat bu durum küçük kutupsal açılarda aynı şekilde sonuç vermemektedir. İncelenen bir azimutal yönde, küçük kutup açılarındaki pik ya da piklerin konumları dedektörün

boyutu yüzünden  $\Delta\phi$  kadar bir aralığın içerisinde gözlemlenmektedir. Şekil 3.12'deki geometriyi dikkate alan Camillione III azimutal çözünürlüğü;

$$\Delta\phi = \left| \tan^{-1} \left( \left( \frac{k_i}{\Delta K_{//}} \right) \left( \frac{h}{D_d} \right) \right) \right| = \left| \tan^{-1} \left( \frac{h}{\sin \theta_f - \sin \theta_i} D_d} \right) \right| \quad (3.7)$$

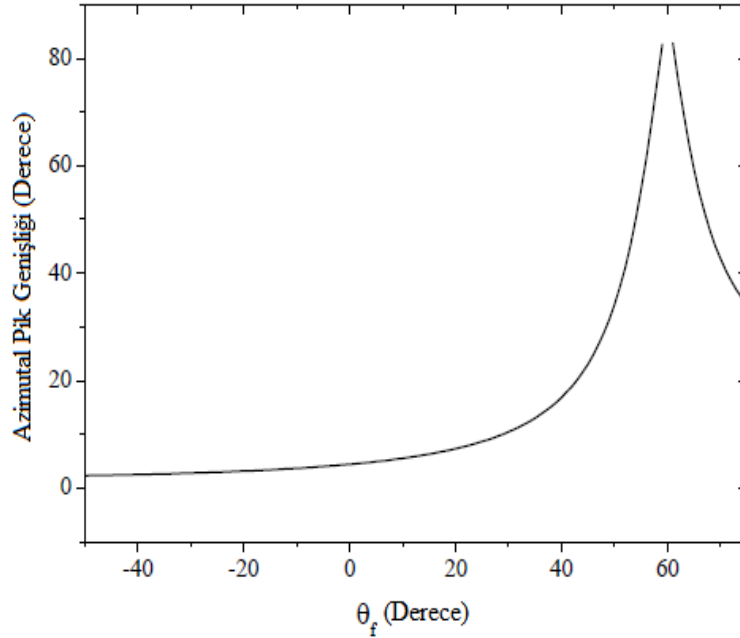
şeklinde ifade etmiştir [17]. Burada  $D_d$  dedektör ve kristal arası uzaklık,  $h$  ise demet ve dedektörün yüksekliklerinin toplamının yarısıdır.



Şekil 3.12. Azimutal çözünürlük ve dedektörün geometrisi [17]

$\Delta\phi$  azimutal çözünürlüğün kutup açısına bağlı grafiği  $60^\circ$  gelme açısına sahip bir demet için Şekil 3.13'de gösterilmektedir [17,20]. Alınan kırınım desenlerine bakıldığında birim hücre boyutu hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir. Büyük birim hücreli moleküler yapılara ait ters uzaydaki kırınım pikleri, aynasal yansıma pikine yaklaştıkça, birim hücre sabitleri de artacaktır.  $\Delta\phi$  çözünürlük aralığının sınırlı olmasından dolayı büyük birim hücrelerin bazı kırınım pikleri aynasal yansıma piki

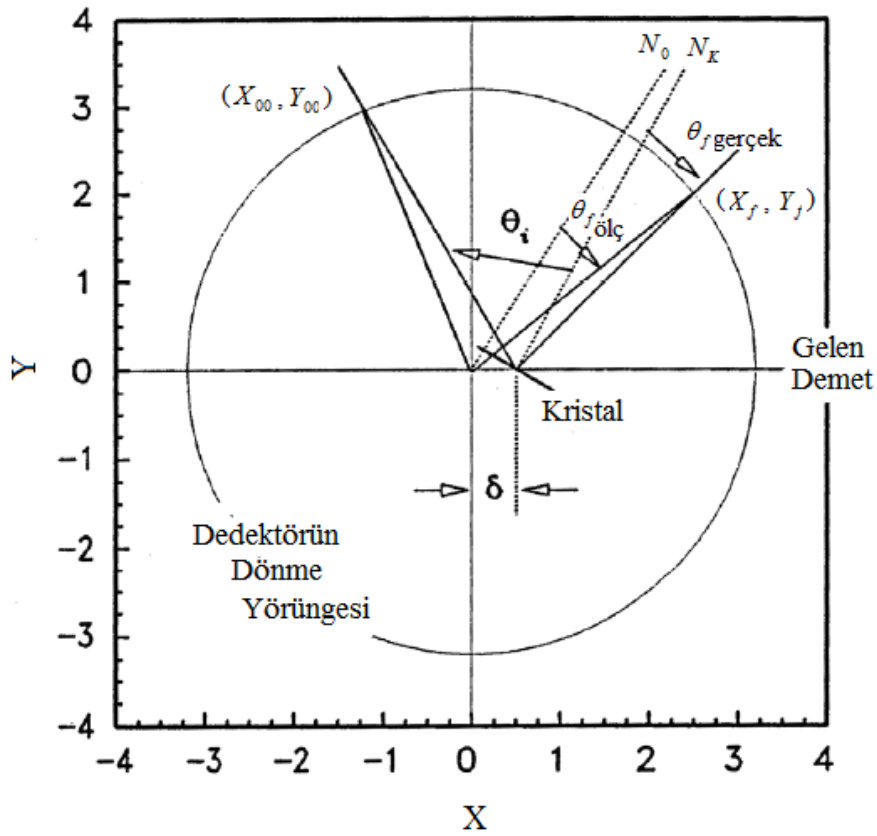
içerisine karışabilmektedir. Bu yüzden de büyük birim hücreli yapıları incelemek zor olabilmektedir. Azimutal pik genişliğinin kutupsal açı ile değişimini gösteren eğri Şekil 3.12’de verilmiştir.



Şekil 3.13. Azimutal pik genişliğinin kutupsal  $\theta$  ile değişimi [17,20]

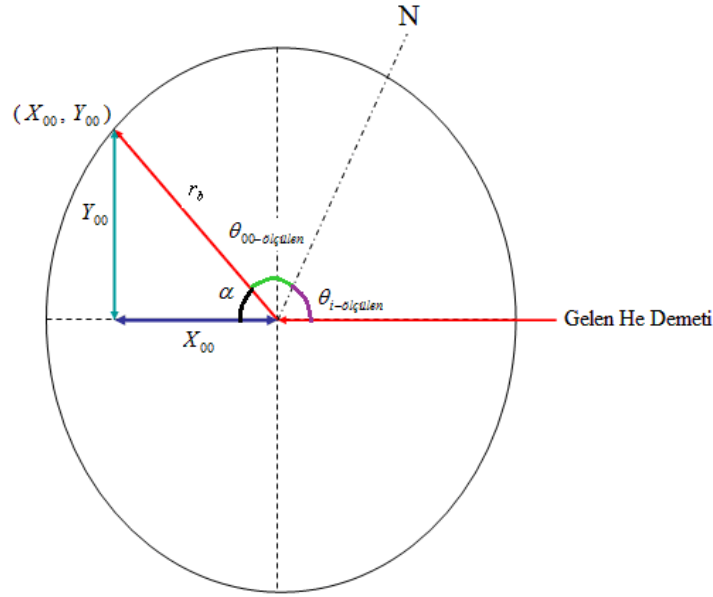
### 3.2.5. Veri düzeltme

Örnek tutucuya yerleştirilen kristal bir adımlayıcı motor vasıtasıyla azimutal yönde döndürülebilmektedir. Ayrıca kristal yüzeyine gelerek yüzeyden etkileşim potansiyeli sayesinde yansıyan He demetini kristal etrafında dönebilen bir dedektör ölçmektedir. Dedektör kristal etrafına yerleştirilmiş dairesel bir yörüngede sabit bir yarıçap ile dönmektedir. Kristalin dönme eksenini ile dedektörün dönme eksenleri birbirinden farklı olduğu durumlarda dedektör demete ait gerçek açı değerlerini ölçmemektedir. Bu durum Şekil 3.14’de temsili olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.14. Dedektör dönme merkezi ve kristal dönme merkezinin farklı olmasından kaynaklı açı ölçümü hatasının temsili çizimi [17]

Veriler, dönme eksenlerinin uyumsuzluğu yüzünden hata içerebilmektedirler. Bu yüzden Camillione III'nin tezinde belirttiği bu düzeltmeyi Rowntree ve Xu nümerik bir yaklaşım kullanarak üretmişlerdir [17]. Burada  $\delta$  dedektör ve kristalin dönme merkezleri arasındaki mesafe,  $\theta_i$  demetin kristale gelme açısı,  $\theta_{f_{gerçek}}$  kristalin yüzeyinden saçılarak dedektör tarafından  $(X_f, Y_f)$  noktasında ölçülen, yüzey normali ile saçılan demet arasında ki açı,  $\theta_{f_{ölç}}$  dedektörün dönme eksenine göre yüzey normali  $N_0$  ile saçılan demet arası açı,  $N_{gerçek}$  kristal yüzeyinin normalidir. Daha önce çok çalışılmış ve iyi bir model sistem olan dekantiyol organik molekülünün kırınım deseni içerisindeki pik konumları iyi bilinmektedir. Bu pik konumları kullanılarak dekantiyol deneylerinden elde edilen verilerdeki pik konumları düzeltilirse  $\delta$  düzeltme faktörü bulunmuş olur. Şekil 3.15'de gelen demetin yüzeyden yansımaları ve bu durumda kristal üzerindeki saçılma noktalarının geometrik bulunuşları temsili olarak gösterilmişlerdir.



Şekil 3.15. Aynasal yansıma pikinin konumunun tespiti için gelen demet ve aynasal yansımadan yararlanılarak  $X_{00}$  ve  $Y_{00}$  'ın geometrik ifadelerinin türetilmesi.  $\theta_{00-ölçülen}$  ve  $\theta_{i-ölçülen}$  dedektörce ölçülen açılar olup  $\alpha$  açısı ise bu açılarının toplamının bütünüdür

Şekil 3.15'deki  $\alpha$  açısının değeri;  $\alpha = 180 - (\theta_{00-ölçülen} + \theta_{i-ölçülen})$  eşitliğiyle verilir.

Burada  $\cos(\alpha) = \cos(180 - (\theta_{00-ölçülen} + \theta_{i-ölçülen}))$  ve  $\cos(180 - (\theta_{00-ölçülen} + \theta_{i-ölçülen})) = -\cos(\alpha)$  özdeşliği kullanıldığında  $X_{00}$  değeri;  $X_{00} = r_b \cos(\theta_{00-ölçülen} + \theta_{i-ölçülen})$  olarak elde edilir. Burada  $X_{00}$  ifadesi içerisindeki  $\theta_{i-ölçülen}$  yüzeye gelen demetin, kristalin yüzey normaline göre daima negatif değerler alıyor olmasından dolayı  $(-\theta_{i-ölçülen})$  olarak alınır. Bu durumda  $X_{00}$  ve  $Y_{00}$  değerleri;

$$\begin{aligned} X_{00} &= r_b \cos(\theta_{00-ölçülen} - \theta_{i-ölçülen}) \\ Y_{00} &= r_b \sin(\theta_{00-ölçülen} - \theta_{i-ölçülen}) \end{aligned} \quad (3.8)$$

olarak ifade edilebilirler. Burada  $\theta_{00-ölçülen}$  aynasal yansıma açısının ölçülen değeri,  $\theta_{i-ölçülen}$  yüzeye gelen demetin dedektör tarafından ölçülen gelme açısı,  $r_b$  'de bolometrenin yörünge dönme merkezine göre yarıçapıdır. Au(111) tek kristal bolometrenin dönme eksenine tam oturacak şekilde sisteme monte edilmez ise dedektörün ölçtüğü açı değerleri gerçek değerlerinden farklı olacaktır.  $X_{00} - \delta < 0$

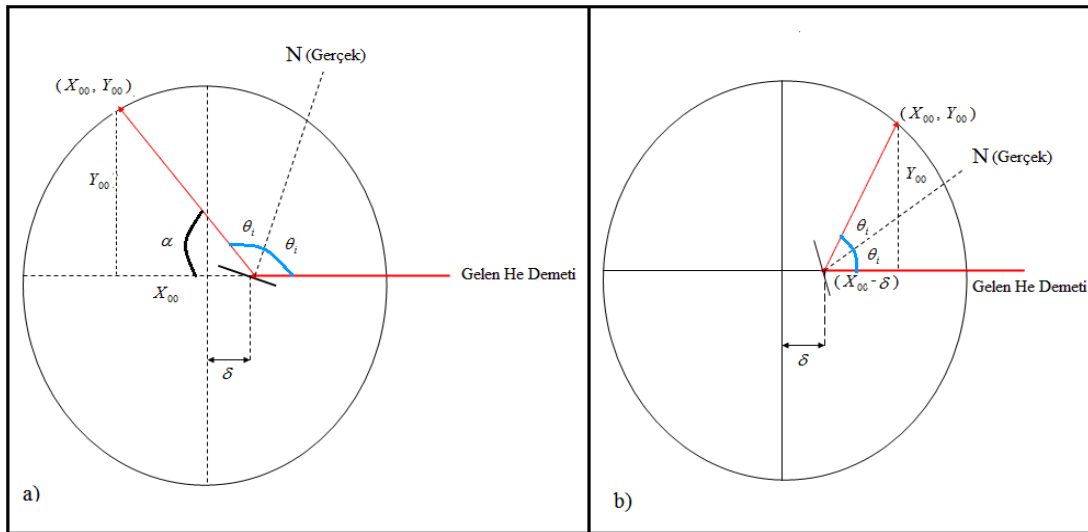
ve  $X_{00} - \delta > 0$  durumları göz önüne alındığında süpersonik He demetinin kristal yüzeyine gelme açısı olan  $\theta_i$  Denklem 3.9'daki gibi türetilmektedir.  $X_{00} - \delta < 0$

durumu için  $\alpha = 180 - 2\theta_i$ ,  $\tan(180 - 2\theta_i) = \left| \frac{Y_{00}}{-X_{00} + \delta} \right| = \left| \frac{Y_{00}}{X_{00} - \delta} \right|$  olur. Buradan da

$$\theta_i = 90 - \frac{1}{2} \tan^{-1} \left| \frac{Y_{00}}{X_{00} - \delta} \right|, \quad X_{00} - \delta < 0$$

$$\theta_i = \frac{1}{2} \tan^{-1} \left| \frac{Y_{00}}{X_{00} - \delta} \right|, \quad X_{00} - \delta > 0 \quad (3.9)$$

ifadeleri elde edilir.  $\theta_i$  gelme açısının  $X_{00} - \delta < 0$  ve  $X_{00} - \delta > 0$  değerlerine bağlı olarak geometrik türetilişi Şekil 3.16'da gösterilmektedir.



Şekil 3.16. a)  $X_{00} - \delta < 0$ , b)  $X_{00} - \delta > 0$  durumlarında kristalin dönme merkezine göre  $X_{00}$ ,  $Y_{00}$  ve  $\delta$  kullanılarak  $\theta_i$  ifadesinin türetilmesi

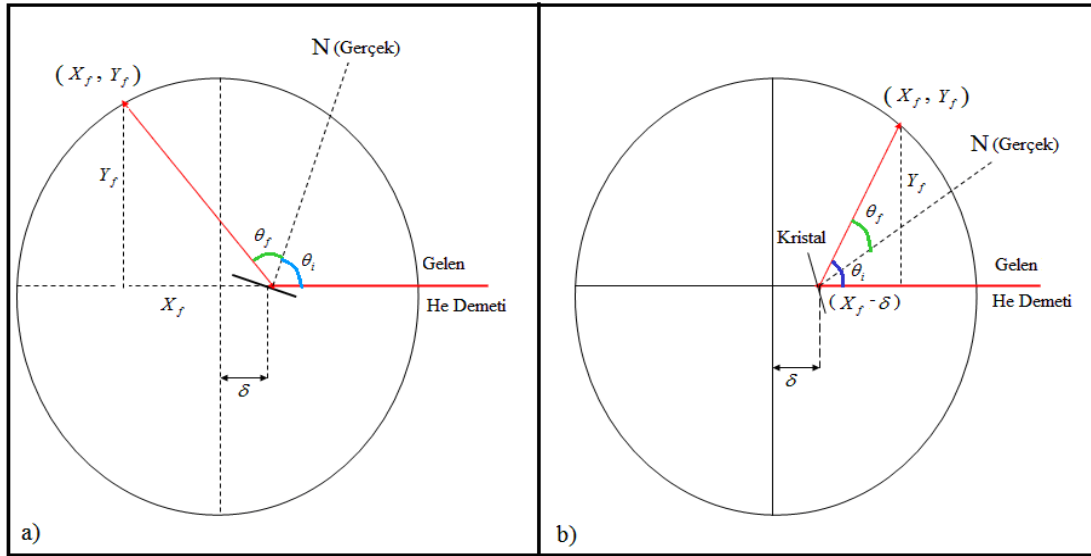
Burada  $\delta$  kristal ile bolometre dönme merkezleri arasındaki uyuşmazlık mesafesi veya kayma miktarıdır. Yüzeye  $\theta_i$  gelme açısıyla gelen He demeti yüzeyden saçılmaktadır. Fakat bolometre ile kristalin dönme merkezleri çakışmadığından

bolometre gerçek saçılma açılarını ölçmemektedir. Gerçek saçılma açılarını elde etmek için Şekil 3.16 göz önüne alınarak;

$$\theta_{fGerçek} = 180 - \tan^{-1} \left| \frac{Y_f}{X_f - \delta} \right| - \theta_i, \quad , X_f - \delta < 0$$

$$\theta_{fGerçek} = \tan^{-1} \left| \frac{Y_f}{X_f - \delta} \right| - \theta_i, \quad , X_f - \delta > 0 \quad (3.10)$$

ifadeleri elde edilir. Burada kullanılan  $\theta_i$  dedektörün ölçtüğü gelme açısının mutlak değeridir ve her iki durumda da ( $X_f - \delta < 0, X_f - \delta < 0$ )  $\theta_i$ 'nin mutlak değeri kullanılır. Şekil 3.17'de yüzeyden saçılma açısı  $\theta_{fGerçek}$ 'in geometrik elde edilişi gösterilmektedir.

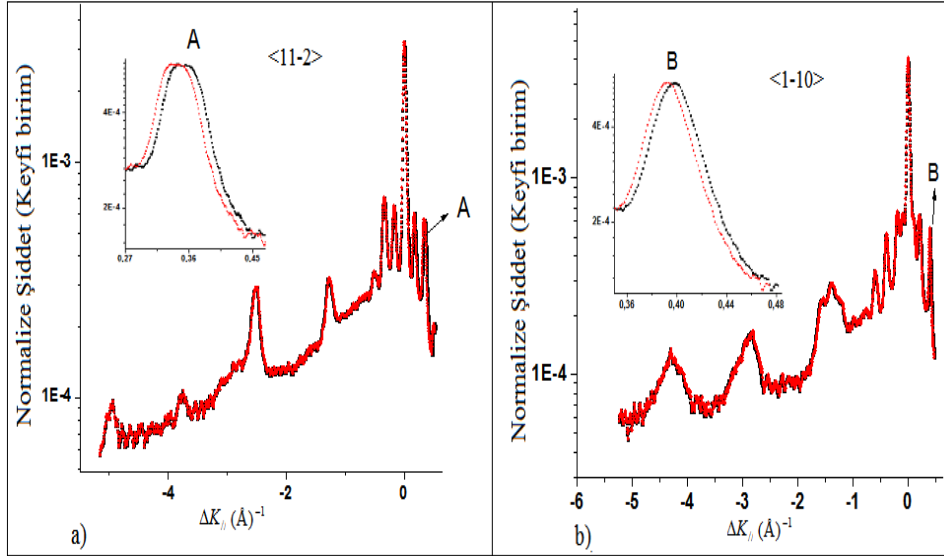


Şekil 3.17.  $X_f - \delta < 0$  ve  $X_f - \delta > 0$  durumlarında kristalin dönme merkezine göre  $\theta_{fGerçek}$  ifadesinin çıkartılışı

Burada saçılan He atomlarının konumu  $X_f$  ve  $Y_f$ ;  $X_f = r_b \cdot \cos(|\theta_{i-ölçülen}| + \theta_{f-ölçülen})$  ve  $Y_f = r_b \cdot \sin(|\theta_{i-ölçülen}| + \theta_{f-ölçülen})$  olarak ifade edilebilirler. Au(111) yüzeyi üzerine tek tabakadan fazla kaplanmış bir dekantiyol KDT ince filmin kristalografik



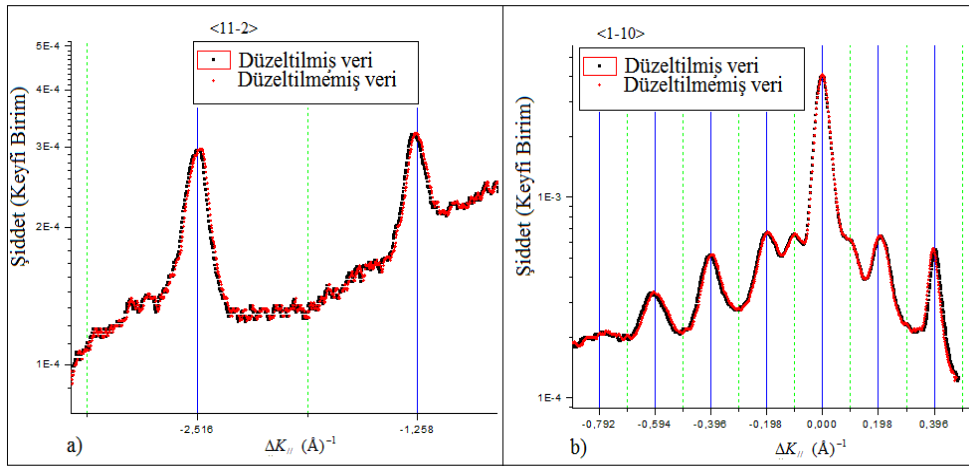
yönlerdeki kırınım desenleri saçılma şiddeti- $\Delta K_{//}$  grafiklerinde gösterilmiştir. Bu şekillerde bolometrenin ve kristalin dönme eksenlerinden kaynaklanan ölçüm hataları minimize edilerek daha güvenilir veriler elde edilmiştir. Şekil 3.18’de vakum ortamında 275 K’de büyütülen dekantiyol KDT filme ait  $\langle 11-2 \rangle$  ve  $\langle 1-10 \rangle$  yönlerindeki kırınım eğrileri gösterilmektedir.



Şekil 3.18. 275 K’de büyütülen dekantiyol filmine ait; a)  $\langle 11-2 \rangle$  yönündeki düzeltilmiş ve düzeltilmemiş verilere ait kırınım eğrileri b)  $\langle 1-10 \rangle$  yönündeki düzeltilmiş ve düzeltilmemiş verilere ait kırınım eğrileri

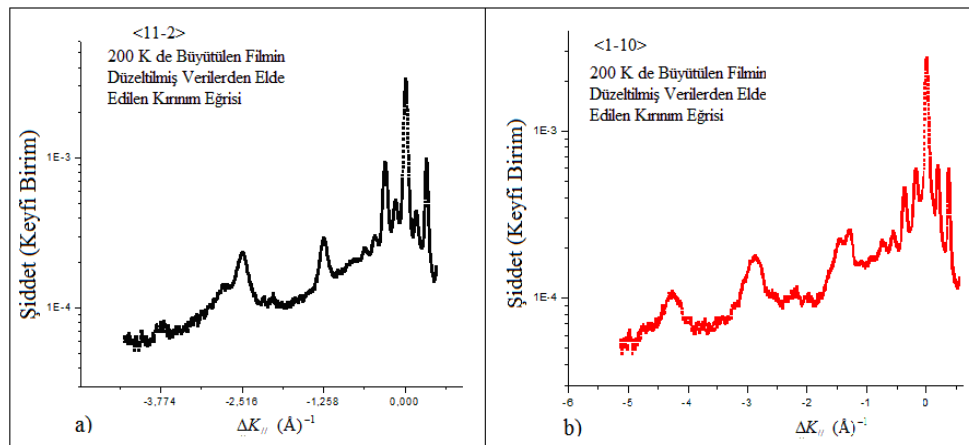
$\langle 11-2 \rangle$  ve  $\langle 1-10 \rangle$  yönlerinde dekantiyol molekülünün KDT ince filminden alınan ölçümler iyi bilinen bir model sisteme sahip dekantiyol ölçümleri ile kıyaslanmıştır.  $\langle 11-2 \rangle$  yönündeki  $\Delta K_{//} = -1.258 \text{ (Å)}^{-1}$  değerine sahip pik referans alınır, kristal ile bolometre arasındaki dönme eksenleri farkı  $\delta = 0,00048 \text{ Å}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Ölçümler sırasında literatürde  $\sqrt{3}$  piki olarak adlandırılan ve teorik olarak  $\Delta K = -1.258 \text{ Å}^{-1}$  değerine sahip olması gereken pik’in  $\Delta K = -1.246 \text{ Å}^{-1}$  değerine sahip olduğu gözlemlenmiştir [44]. Bu bilgiler ışığında yukarıda bahsedilen  $\theta_{fGerçek}$ ,  $\theta_i$ ,  $X_{00}$ ,  $Y_{00}$ ,  $\delta$ ,  $X_f$  ve  $Y_f$  değerleri hesaplanmıştır. Bu nitelikler daha sonra  $\Delta K$ ’nın hesaplanmasında kullanılarak daha doğru veriler ile kırınım desenlerini incelemek mümkün kılınmıştır. Aslında Şekil 3.19’a bakıldığında bolometrenin dönme eksenleri ve kristalin dönme eksenleri arasındaki fark yüzünden gerçekleşen verilerdeki değişimin, kırınım desenlerinde ciddi derecede farklılıklara sebep olmadığı

görülmektedir. Bu düzeltme işlemi öncesinde aynasal yansıma pikinin sağındaki ve solundaki piklerin konumlarına ait periyotlarının sabit olmadığı görülmektedir. Düzeltme işlemi yapıldıktan sonra sağdaki ve soldaki piklerin periyotlarının daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 3.19'da 275 K'de büyütülen dekantiyol KDT filmine ait düzeltilmiş ve düzeltilmemiş verilerin He saçılma şiddeti- $\Delta K_{//}$  eğrileri görülmektedir.



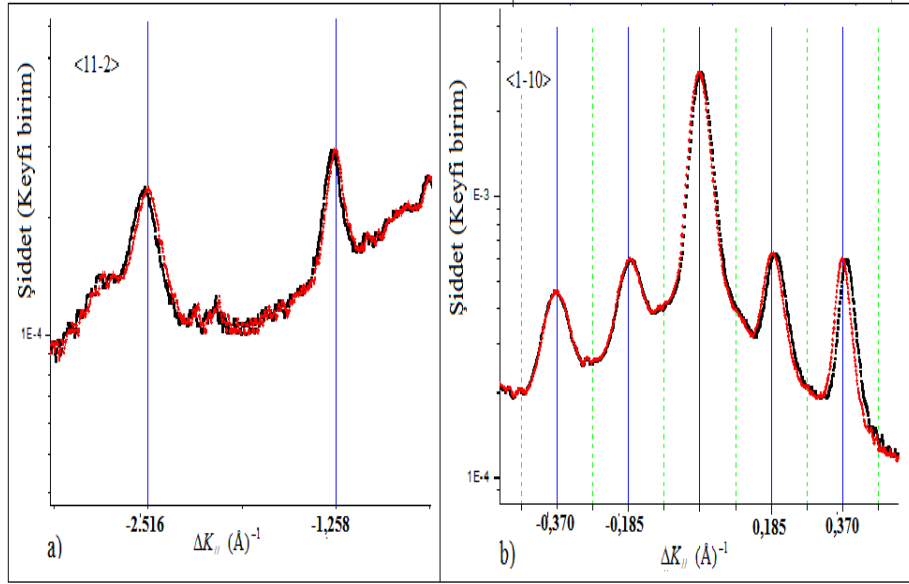
Şekil 3.19. 275 K'de büyütülen dekantiyol filmine ait düzeltilmiş ve düzeltilmemiş verilerden elde edilen ve her iki azimutal yöndeki periyodikliği gösteren kırınım eğrileri

Benzer şekilde 200 K'de alttaş üzerinde oluşturulan merkaptoundekanol (MUD) KDT filmine ait kırınım eğrileri Şekil 3.20'de gösterilmektedir.



Şekil 3.20. 200 K'de büyütülen MUD KDT ince filminin; a) <11-2> yönündeki düzeltilmiş ve düzeltilmemiş verilere ait kırınım eğrileri b) <1-10> yönündeki düzeltilmiş ve düzeltilmemiş verilere ait kırınım eğrileri, düzeltilmiş ve düzeltilmemiş veriler üst üste çok iyi çakıştığından grafikler sanki tek bir veri setine ait gibi görülmektedir

Şekil 3.20’de üst üste çok iyi çakışan ve çokta farkları belli olmayan veri setinin daha iyi anlaşılması için Şekil 3.25’in bazı bölgeleri büyütülerek Şekil 3.26’da gösterilmiştir. Buna göre 200 K’de alttaş üzerinde oluşturulan MUD KDT filme ait düzeltilmiş ve düzeltilmemiş verilerin He saçılma şiddeti- $\Delta K_{//}$  eğrileri Şekil 3.21’de görülmektedir.



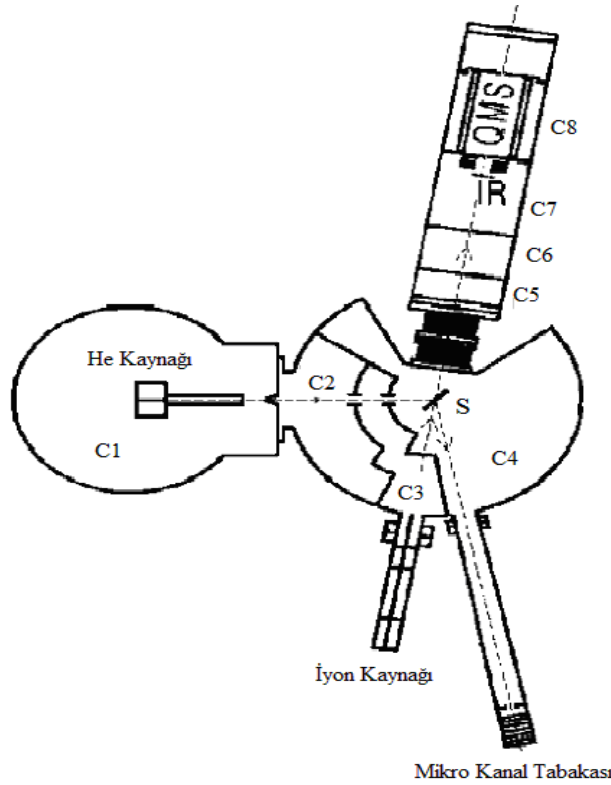
Şekil 3.21. 200 K’de büyütülen MUD filmine ait düzeltilmiş (kırmızı) ve düzeltilmemiş (siyah) verilerden çizdirilen  $\langle 11-2 \rangle$  ve  $\langle 1-10 \rangle$  yönlerindeki periyodikliği gösteren kırınım eğrileri

### 3.3. Helyum Atomik Kırınım Cihazı HAKC-İ

İleri seviyedeki hassas deneysel teknikler yüzeylerin yapısal ve dinamik özelliklerini incelemekte kullanılırlar. Hassas tekniklerle yapılan incelemelerden elde edilen detaylı bilgiler, birçok karmaşık yapıyı anlamamızı sağlar. Bu yapılardan birisi de atomik ve moleküler teknolojide çok kullanılan kendiliğinden düzenlenme olayıdır. Kendiliğinden düzenlenme olaylarında sıcaklık çok önemli bir parametredir. Çıplak alttaş yüzeyinin sıcaklıkla değişimi hakkında bilgi sahibi olmak bu açıdan çok önem arz eder, çünkü sıcaklık genellikle atomların dizilişini değiştirir o da istikrarlı yapı kaybına sebep olur [111,112]. Sıcaklığın atomlar arasındaki harmonik olmayan titreşimleri ve atomik difüzyonu artırdığı, yüzeyi pürüzlü hale getirip bazı durumlarda erimelere dahi neden olduğu gözlemlenmiştir. Buna binaen teorik ve

deneysel olarak sıcaklıktaki artışın yüzeydeki kusurları çoğaltarak artırdığı ifade edilmiştir [113]. Kendiliğinden düzenlenme olgusunu daha iyi anlayabilmek için bölgesel ve geniş boyutlu bir aralıkta yüzey düzenlenmelerini yüksek bir enerji ve çözünürlükle incelemek faydalı olmaktadır. HAKC-İ bu amaçla termal enerji atom saçılması (TEAS) ile düşük enerjili He iyon saçılma spektroskopisi (LEIS) tekniklerinin kombinasyonunu içeren bir deneysel sistem olarak Bracco ve ekibi tarafından tasarlanmış ve yapılmıştır [114]. Her iki teknikte de uçuş zamanı (UZ) ölçümü baz alınmaktadır. Bu iki teknik doğru bir şekilde ters ve gerçek uzay bilgilerini sağlayarak birbirlerini tamamlarlar. TEAS yüzeydeki ilk tabaka için yüksek hassasiyetli bir kırınım tekniğidir. He atomları daha yüzeye gelmeden birkaç Å önce etkileşim potansiyeli sayesinde yüzeyin elektronik yapısıyla etkileşir ve yüzeye çarpmadan saçılır. Bu şekilde hem yüzeye hiçbir zarar verilmemiş olur hem de yüzeyde herhangi bir etkilenme olmaz. Bundan dolayı TEAS yüzeye zayıf bağlı hassas türleri incelemek için gayet uygun bir yöntemdir [102,115-117]. TEAS tekniğinde yüzeyi inceleyen cihaz (prob) nötr olduğundan, bu teknik yapı üzerindeki geniş düzenli sistemlerin yapısal bölgelerine ait yalıtım bilgisi de sağlar [117-119]. Kullanılan UZ ölçümleri TEAS'ı aynı zamanda termal olarak düzenlenmiş yüzeylerdeki erime mekanizması, difüzyon, yüzey sertliği gibi yüzey örgü dinamiklerini detaylıca incelemekte kullanışlı bir teknik haline getirir [120-123]. LEIS tekniği ise geniş bölgelere nazaran yüzeyin bölgesel özelliklerini incelemekte hassastır. Yüzeye gelen iyonların dalga boyu kristal örgü parametrelerinden daha küçüktür ayrıca demetin enerjisi de 1 keV'in üzerindedir. Bu yüzden saçılma süreci klasik olarak tanımlanır. UZ ölçümleri sayesinde saçılan nötr ve yüklü parçacıkların her ikisi içinde veri toplanabilir. Bu şekilde tekniğin hassasiyeti artırılmış olur. Bu gelişme sayesinde LEIS temiz ya da kaplanmış metal ve yarı iletken yüzeyleri incelemekte yaygınca kullanılır. Bu teknik özellikle en yakın komşu atom ve bir sonraki komşu atom arasındaki mesafe, yüzeye tutunabilirlik ve yüzeydeki kimyasal şekillenim hakkında bilgi sağlamaktadır. Ayrıca bu teknikle yüzey yapısı ve yüzey dinamiklerinin sıcaklıkla değişimi de çalışılabilir. HAKC-İ deneysel sistemi bu iki tekniği kullanarak ölçümler aldığından, sistemi tanıtırken bu tekniklere de değinmenin okuyucu açısından faydalı olacağı düşünülmektedir. Şekil 3.22'de temsili üstten görünümü gösterilmekte olan HAKC-İ deneysel sistemi üç ana bölümden oluşmaktadır. Bu bölümler; süpersonik He demet kaynağı odası, kırınım

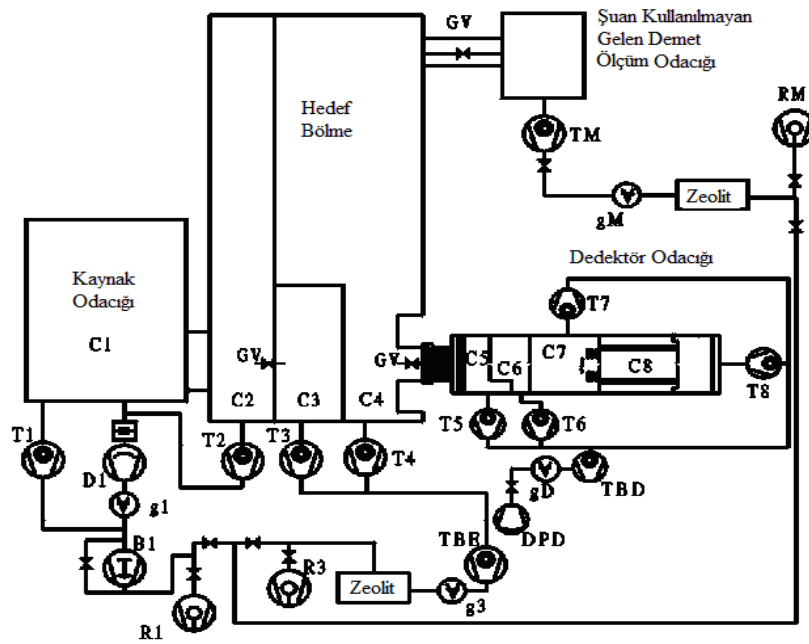
odası ve dedektörün bulunduğu ölçüm odası olarak adlandırılırlar [100]. Şekil 3.22’de C1 ile gösterilen odacık süpersonik He demet kaynağı odacığdır. Kırınım odacığı ise üç bölüme (C2, C3, C4) ayrılır. C3 kırınım odacığının bir kenarına kaynatılarak, bu şekilde kristalin bulunduğu asıl kırınım bölmesi C4’e daha fazla hacim bırakılması amaçlanmıştır. C4 odacığında kristalin yanı sıra kristal yüzeyini temizlemek ve temizliğinden emin olmakta kullanılan iyon tabancası, Auger elektron spektroskopisi, düşük enerjili elektron kırınım cihazı (LEED) ve artık gaz analiz cihazı bulunmaktadır. Dedektör odacığı ise 4 bölmeye ayrılmıştır. Şekil 3.22’de HACK-İ deneysel sisteminin temsili bir gösterimi görülmektedir.



Şekil 3.22. HACK-İ deneysel sisteminin üstten görünüşünü temsil eden çizim. C1-süpersonik demet kaynağı odası, C2-demet bölücünün bulunduğu bölme, C3-hızlandırılmış iyon kaynağı bölmesi, C4-geri saçılan iyonların toplandığı mikro kanal tabakası ve kristalin bulunduğu kırınım bölmesi, saçılan He demeti pompalanarak C5 ve C6 bölmelerine geçer sonrada C7 ve C8 bölmelerinde dedekte edilerek ölçüm alınmış olur. C7 yüksek verimli elektron çarpmalı iyon kaynağı (IR) ve C8’de kuadrupol kütle spektrometresidir (QMS) [120]

He demet kaynağı odası hariç diğer odacıklara bağlı tüm pompalar turbo-moleküler pompalardır. He demet kaynağı odası ise bir difüzyon ve bir de rotari pompası

tarafından pompalanmaktadır. C1 odacığındaki pompalama hızı Şekil 3.23’de görülen T1 turbo-moleküler pompanın yardımıyla yaklaşık %30 artırılabilir. Genelde bir turbo-moleküler pompa He’un basınçlandırma hızını artırmak için diğer bir turbo-moleküler pompaya bağlanmaktadır. Bu durum, özellikle çok düşük He kısmi basıncına sahip olan dedektör odası için gereklidir. Kristal, C4 kırınım odacığı içerisine molibdenyum bir örnek tutucu vasıtasıyla yerleştirilmiştir. Örnek tutucu ise kristalin çeşitli yönlerde dönme ya da öteleme hareketi yaptırılmasını sağlayan ‘manipülator’ adı verilen bir mekanizmaya monte edilmiştir. C1 ve C8 arasındaki tüm odacıklarda ki temel basınç He demeti açıkken ve kapalıyken pompalama hızıyla beraber Tablo 3.1’de verilmiştir. Manipülator mekanizması kristalin üç serbestlik derecesine sahip döndürülmesini sağlar, bunlar; kristalin saçılma eksenine normal arasındaki açı  $\chi$ , gelen demetin gelme açısını değiştirmek için kristali döndürebilmeyi sağlayan  $\theta$  ve kristal üzerindeki örgü yönlerini bulmamızı sağlayan  $\phi$  döndürme açılarıdır. Kristalin bağlı olduğu manipülatorü hareket ettiren adım sayıcı motorlar vasıtasıyla kristal istenilen yönlerde döndürülebilir. Adım sayıcı motorlar ise özel bir yazılım sayesinde kişisel bir bilgisayar tarafından kontrol edilmektedir. HAKC-İ deneysel sisteminde gelen demet ile yansıyan demet arasındaki toplam açı dedektör sabit yerleşimli olduğundan maksimum  $110^\circ$  olabilmektedir. Yapılan optimizasyon ölçümlerinde, çözünürlük ve hassas ölçüm alabilme konularında  $\phi$  ve  $\chi$  açısal döndürme yönleri  $\theta$ ’dan  $0.01^\circ$  daha iyi sonuç vermektedirler [120]. Şekil 3.23’de HAKC-İ deneysel sisteminin temsili pompalama krokisi görülmektedir.



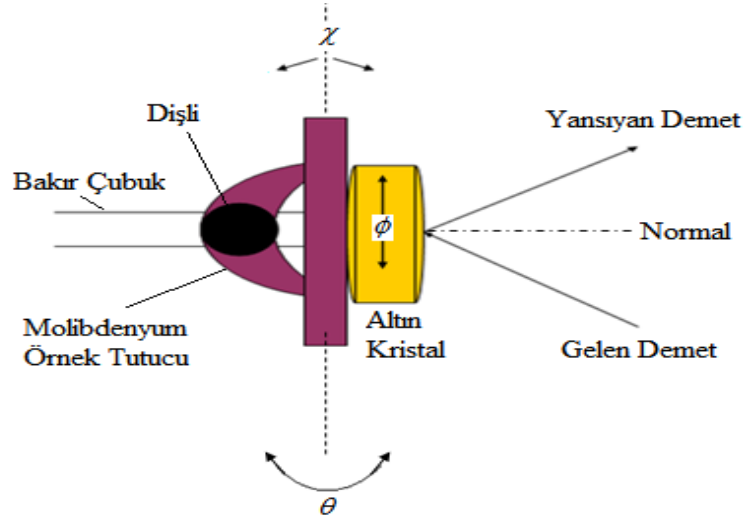
Şekil 3.23. Pompalama sistemi krokisi. T ve TB turbo-moleküler pompalar için, D difüzyon pompası için, B mekanik basınçlandırıcı için, R rotari pompası için, DP diyafram pompası için, g vakum güvenliği kontrol mekanizması cihazı için, GV de bağlantı vanaları için kullanılan sembollerdir [115]

Her bir odacığın, içerisinde He demeti varken ve yok iken belirli pompalama hızlarında alınmış temel basınç değerleri Tablo 3.1’de verilmektedir.

Tablo 3.1. Her bir odacığın demet varken ve yok iken belirli pompalama hızlarında alınmış temel basınç değerleri [115]

Bölme	P (Demet Kapalı) [mbar]	P (Demet Açık) [mbar]	Pompalama Hızı [l/s]
C1	$2.2 \times 10^{-6}$	$2.5 \times 10^{-4}$	3500
C2	$2.3 \times 10^{-9}$	$2.4 \times 10^{-7}$	600
C3	$8.2 \times 10^{-10}$	$1.1 \times 10^{-9}$	150
C4	$5.5 \times 10^{-11}$	$2.0 \times 10^{-10}$	350
C5	$< 7 \times 10^{-11}$	$< 7 \times 10^{-11}$	250
C6	$3.5 \times 10^{-10}$	$3.5 \times 10^{-10}$	200
C7	$< 7 \times 10^{-11}$	$< 7 \times 10^{-11}$	250
C8	$< 7 \times 10^{-11}$	$< 7 \times 10^{-11}$	250

Şekil 3.24’de ise HAKC-İ sisteminin örnek tutucusu ve döndürme yönleri temsili olarak çizilmişlerdir.

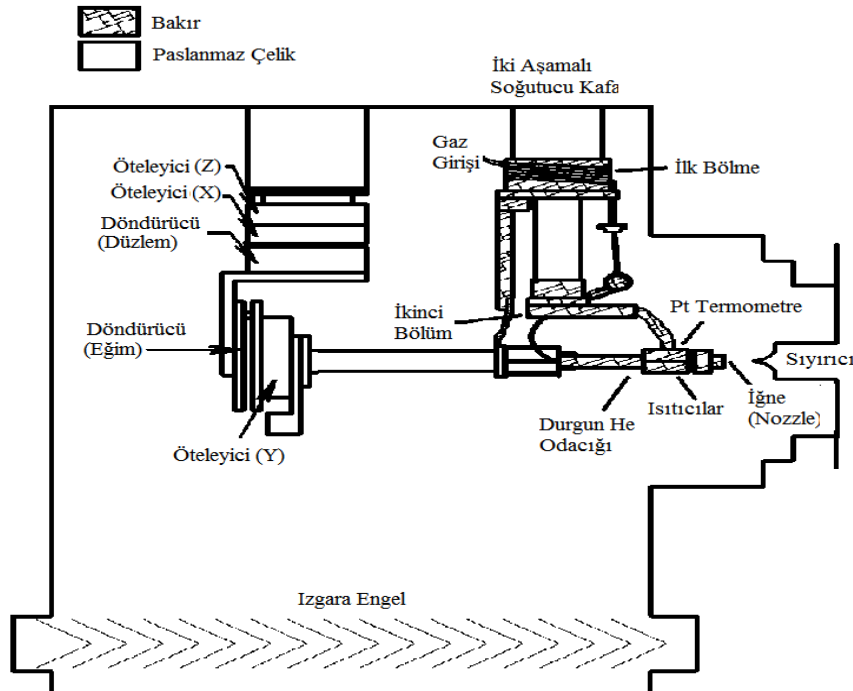


Şekil 3.24. HAKC-İ deneysel sisteminin molibdenyum örnek tutucusu ve döndürme yönlerinin temsili çizimi

Örnek tutucu bakır bir çubuk vasıtasıyla sıvı azot haznesine tutturulmuş ve bu çubuk üzerindeki ısı iletimi sayesinde kristal soğutulmaktadır. Bakır çubuk azot haznesine tutturulurken safir bir disk kullanılmıştır. Bu yolla kristal, elektriksel olarak diğer cihazlardan yalıtılmış ve üzerinde oluşan ölçülebilir büyüklükteki iyon akımı engellenmiştir. Örnek tutucu, dolayısıyla örnek, elektron bombardımanı ile 160 - 1000 K sıcaklık aralığında ısıtılabilir. Örnek sıcaklığı ise K tipi bir sıcaklık ölçer ısı çifti tarafından ölçülmektedir. He demet kaynağı odacığında ki kaynak, demetin küçük bir iğne deliğinden geçerek genişleyip süpersonik bir demet haline gelmesini sağlayan mekanizmadır. İğnenin ucu yaklaşık 20 K sıcaklığında, bir soğutucu ve bir de iki adımlı rezistans ısıtıcı vasıtası ile sabit tutulmaktadır [124,125]. Kaynağın sıcaklığı platinyum bir termometre tarafından ölçülmektedir. Burada bahsedilen soğutucu ve ısıtıcı bir 'Lakeshore' sıcaklık kontrolörüne bağlanarak iğnenin sıcaklığı sabit tutulmaktadır. Gerçekte tam olarak sıcaklığı sabit tutmak mümkün değildir bu yüzden sıcaklığı küçük bir aralıkta değişebilecek şekilde ayarlamak geçerli olan bir metottür [115]. 22-300 K aralığında sıcaklık kontrolörü sıcaklığı 0,02 K'lık sapma aralığında kontrol etmektedir. C2 bölmesine giren demet, sıyırıcıdan 20 cm öne yerleştirilen bir demet bölücü disk tarafından bölünür. Bu bölünmeden alınan sinyaller için bir referans zamanı gerekmektedir. Bu referans zamanını sinyal yükseltici (lock in amplifier) cihaza yollamak amacıyla, kristalin hareketlerini kontrol eden mekanizma (manipülator) üzerine bir LED fotodiyot



yerleştirilmiştir. Bölünen demet daha sonra kristale çarpmadan önce C3 odacığı içerisine gelerek bu odacığın sonunda yer alan iki küçük delikte toplanır. Sonrasında demet kristale çarparak yansır ve gelen demetle arasında  $110^{\circ}$  açı olan dedektör odacığı içerisine girer. Burada, demet kademeli bir şekilde pompalanarak He basıncı artırılmış olarak sırasıyla C5 ve C6 bölmelerine gelir. C7 bölümünde iyonize edilen He atomları C8 bölümünde kuadropol kütle spektrometresi sayesinde sayılarak saçılan demetin şiddeti hesaplanılmış olur. Kristalin temizliği HAKC-T deneysel sisteminde olduğu gibi bir argon-iyon püskürtme tabancası sayesinde gerçekleştirilir. HAKC-T'den farklı olarak, yazılmış özel bir program sayesinde, kristal temizlik sırasında iyon tabancası karşısında her bir 10 dakika için  $5^{\circ}$  döndürülerek tüm kristal yüzeyi hassas bir şekilde temizlenir. Kristal, yüzeyinin temizlenmesi sonrasında  $750\text{ K}$ 'e ısıtılarak tavlınır. HAKC-İ deneysel sisteminde tüm sistemin ısıtılarak odacıkların çeperlerine yapışan parçacıkların temizlenmesi işlemi olan 'bakeout' için infrared lambalar bulunmaktadır. Bu lambalar vasıtasıyla sistem deneylere başlanılmadan önce 2-3 gün ısıtılıp bu şekilde bırakılır, daha sonra infrared lambalar kapatılarak sistem soğumaya bırakılmaktadır [112]. Şekil 3.25'de He demet kaynağı odacığının çizimi görülmektedir [120].



Şekil 3.25. HAKC-İ helyum demet kaynağı odacığı [120]

## **BÖLÜM 4. DEKANTİYOL VE MUD KDT FİMLERİN İNCELENMESİ**

### **4.1. Giriş**

Bu bölümde; iyi bilinen bir model sistem olan dekantiyol kullanılarak, süpersonik demet metoduyla HAKC-T sisteminin optimize edilmesi, optimizasyon sonrası MUD ile yapılan deneyler ve sonuçları ve HAKC-İ deneysel sisteminde yapılan deneylerde gözlemlenen dekantiyol yoğun faz yapıları hakkında bilgiler verilecektir. HAKC-T deneysel sistemi kurulduktan sonra sistemin bazı parçalarının tekrar hizalanması, gelen demetin dalga vektörünün kalibrasyonu ve daha birçok ayarlamaların yapılmasına ihtiyaç duyulmuştur. Yapılan ayarlamaların yeterli olup olmadığını anlamak için ise iyi bilinen bir model sistem seçilerek daha önce yapılmış deneyleri tekrarlayıp sistemi optimize etmek gerekmektedir. İşte bu optimizasyon için dekantiyol molekülü iyi bilinen bir model sistem olduğundan seçilmiştir. Optimizasyon için hem HAKC-T hem de HAKC-İ deneysel sistemlerinde dekantiyol kullanılmıştır. HAKC-İ deneysel sistemi, çözeltiye daldırılarak elde edilen KDT ince filmleri inceleyebildiğinden bu sistemde yalnızca yoğun, ayakta duran fazlar gözlemlenebilmiş ve sistemin optimizasyonu bu fazlarla yapılan çalışmalar incelenerek yapılmıştır. HAKC-T deneysel sisteminde ise kaplama akısı az olduğundan çizgili fazlar gözlemlenmiş ve optimizasyon da literatürdeki çizgili faz çalışmalarına göre yapılmıştır. Her iki deneysel sistemde de kalibrasyon çalışmaları yapıldıktan sonra merkaptoundekanol organik maddesi ile çalışma yapılması planlanmıştır. Fakat HAKC-İ deneysel sisteminin düşük sıcaklıklarda ölçüm almaya çok elverişli olmaması yüzünden çalışmalara HAKC-T deneysel sistemiyle devam edilmesine karar verilmiştir.

## 4.2. Dekantiyol'ün LEHAD ile İncelenmesi

### 4.2.1. HAKC-T ile yapılan incelemeler

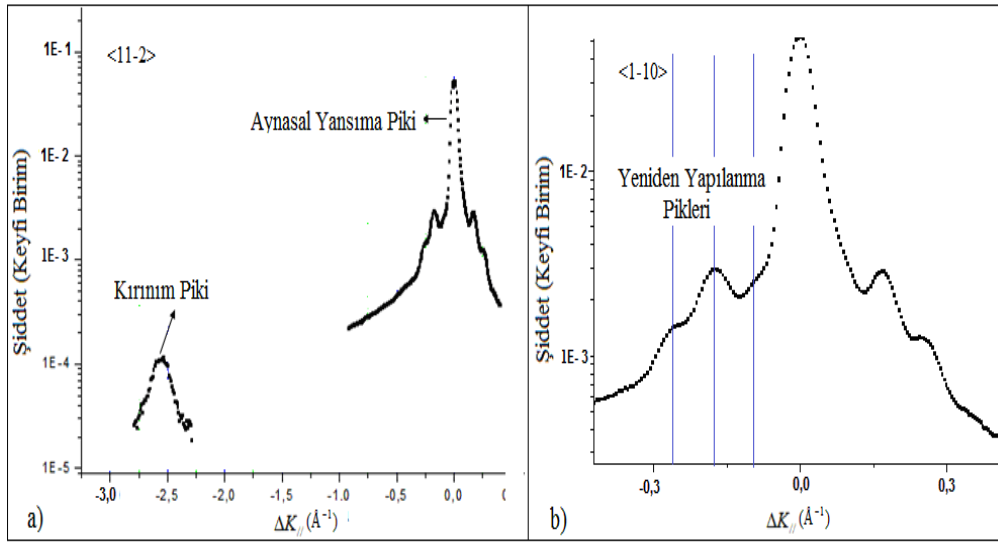
Bu bölümün girişinde de belirtildiği gibi dekantiyol ( $C_{10}H_{21}SH$ ) hem HAKC-İ hem de HAKC-T deneysel sistemlerinde optimizasyon için kullanılmıştır. Öncelikle HAKC-T deneysel sisteminde Au(111) kristalinin yüzey sıcaklığı değiştirilerek süpersonik demet metoduyla bu kristal üzerine çeşitli sıcaklıklarda KDT ince filmler oluşturulmuş ve bu filmlere ait kırınım desenleri incelenerek literatür ile kıyaslanmıştır. Deneylere başlanırken ilk olarak Au(111) alttaş yüzeyinin temizlenmesi gerekmektedir. Bunun için daha önce bahsedilen argon gazını oda sıcaklığında iyonlaştırarak yüzeye yaklaşık 15 dakika püskürtme işlemi olan püskürtmeli temizleme (sputter) işlemi her deneyden önce birkaç kez gerçekleştirilmiştir. Bu işlem öncesinde ve sonrasında kristal 800 K'e ısıtılarak ortalama 15 dakika bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Bu işlemlerle yüzeye tutunan safsızlıkların termal enerji ve momentumun yardımıyla yüzeyi terk etmeleri amaçlanmıştır. Bu işlemlerin ardından yüzeyin temizliğini teyit etmek için çıplak Au(111) yüzeyinden kırınım desenleri alınarak altın moleküllerine ait kırınım piki ve Şekil 1.8'de görülen  $23x\sqrt{3}$  yeniden yapılanmasına [91] ait pikin varlığı incelenir. Temiz bir kristal yüzeyinden alınan kırınım deseni ölçümlerinde kırınım ve yeniden yapılanma piklerinin gözlemlenebiliyor olması gerekmektedir. Teorik olarak Au(111) yüzeyinin kırınım ve yeniden yapılanma piklerinin ters uzaydaki konumları aşağıdaki gibi bulunur.

$$\Delta K_{\text{KIRINIM}} = \frac{2\pi}{(2,884) \sin(60)} = 2,515 \text{ \AA}^{-1} \quad (4.1)$$

$$\Delta K_{\text{YY}} = \frac{2\pi}{(22)(2,884) \sin(90)} = 0,099 \text{ \AA}^{-1} \quad (4.2)$$

Altın molekülleri altıgen bir örgü yapısına sahiptirler (bkz. Şekil 1.8). Bu yüzden Denklem 4.1'de verilen formülde bu altıgen yapıya ait örgü vektörleri arasındaki açı  $60^\circ$  olarak alınır. Yeniden yapılanma ise termal olarak altın atomlarının yüzeyde

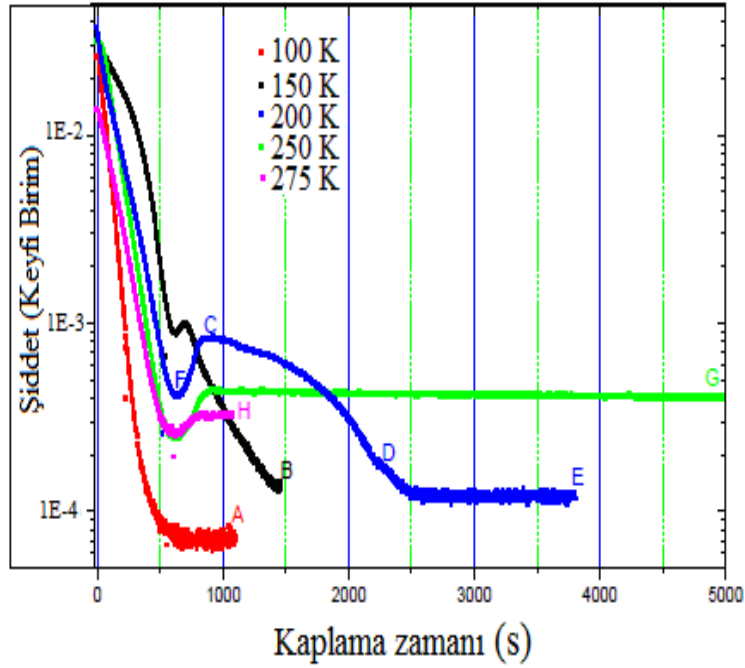
yeniden düzenlenmesi sonucu, düzenlenme öncesi altın atomlarının birim hücre sabitlerinin 22 (düzenlenme sonrası 23 katı) ve  $\sqrt{3}$  katı olan dikdörtgen bir birim hücre oluşturmasıdır. Bu birim hücre dikdörtgen yapıldığından birim örgü vektörleri arasındaki açı da  $90^0$ 'dir. (111) düzlemindeki en yakın komşuluklu altın atomları arasındaki mesafe ise 2,884 Å olarak bulunur [126-128]. Şekil 4.1'de HAKC-T deneysel sistemindeki çıplak Au(111) yüzeyinden elde edilen kırınım ve aynasal yansıma pikleri görülmektedir.



Şekil 4.1. Çıplak Au(111) kristal yüzeyine ait kırınım desenleri. a) Aynasal yansıma ve kırınım pikleri, b) Aynasal yansıma ve yeniden yapılanma pikleri

Bu piklerin varlığı kristal yüzeyinin temizliğini teyit etmektedir. Kristalin temizliğinden emin olunduktan sonra çeşitli yüzey sıcaklıklarındaki dekantiyol KDT ince filmler büyütülmüş ve sonra da bu filmlere ait LEHAD desenleri incelenmiştir. Şekil 4.2'de farklı yüzey sıcaklıklarında ve farklı kaplanma oranlarında büyütülen filmlerin şiddet-kaplanma zamanı eğrisi verilmektedir. Yüzey dekantiyol molekülleriyle kaplandıkça yüzeyin pürüzlülüğü artmakta ve bu yüzden de yüzeyden aynasal yansıyan He şiddeti azalmaktadır. Yüzey kaplanmaya devam ettikçe dekantiyol molekülleri arasındaki mesafe azalmakta ve ilk tabaka oluştuğunda da nispeten daha düzenli bir yapı oluşmuş olduğundan saçılan He şiddetinde bir artış görülmektedir. He şiddetindeki bu kısmi artışın gözlemlendiği yer ilk tabakanın oluşumu olarak rapor edilmiştir [17,18,20,91]. 200 K yüzey sıcaklığında oluşturulan filmler haricindeki filmler tek tabakadan fazla büyütülerek, yüzeye ve filmi oluşturan

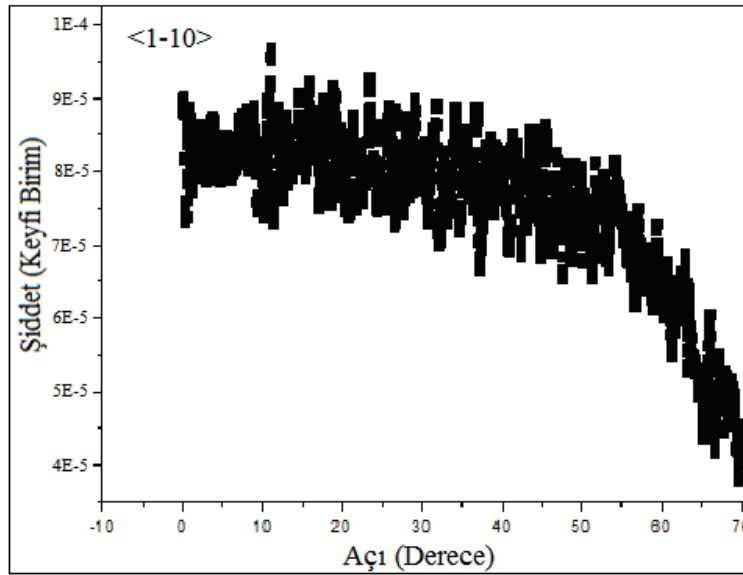
dekantiyol moleküllerine fiziksel tutunmanın olup olmadığı gözlemlenmiştir. Farklı yüzey sıcaklıklarında büyütülen filmlerden 200 K’de büyütülen filmler diğerlerinden farklı olarak tam bir tek tabaka, tek tabakadan fazla ve tek tabakadan az kaplama oranlarında incelenmişlerdir. Filmin hangi sıcaklıkta ve kaplanma oranında düzenlenmeye başladığını anlamak için tek tabakadan az kaplanma oranında incelenme yapılmıştır.



Şekil 4.2. Farklı kristal yüzey sıcaklıklarında A, B, C, D, E, F, G, H noktalarına kadar kaplama miktarıyla oluşturulan dekantiyol KDT ince filmlerden saçılan He-kaplama zamanı eğrisi. A, B, D, E, G, H noktalarına kadar olan kaplama tek tabakadan fazla kaplama iken C noktasına kadar olan kaplama tam bir tek tabaka, F noktasına kadar kaplama ise tek tabakadan az kaplamadır

Şekil 4.2’deki saçılan He şiddeti-kaplanma zamanı eğrisi incelendiğinde; 100 K’de büyütülen filmin yapısı için yüzeyin termal enerjisi çok az olduğundan yüzeye gelen moleküller temas ettikleri noktalara yapışıp kalmakta ve bu yüzden de düzenli bir film yapısı oluşamamaktadır yorumu yapılabilir. Bu yüzden de saçılan He şiddetleri önce azalır sonra ise sabit kalmaktadır. Burada söylenilenlere dayanarak 100 K de büyütülen filmlerde düzenlenme olmaması sebebiyle filmi tavlama öncesi herhangi bir kırınım deseni görülmemesi gerekmektedir ve nitekim 100 K de büyütülen film başlığı altında bu duruma değinilecektir. 150 K ve 200 K’de büyütülen filmlerin kaplama esnasında saçılan He şiddetleri zamanla azalarak ilk tabakanın oluşumunda az bir miktar artıp sonra tekrar azalmaktadır. 250 K ve 275 K’de büyütülen filmlerin

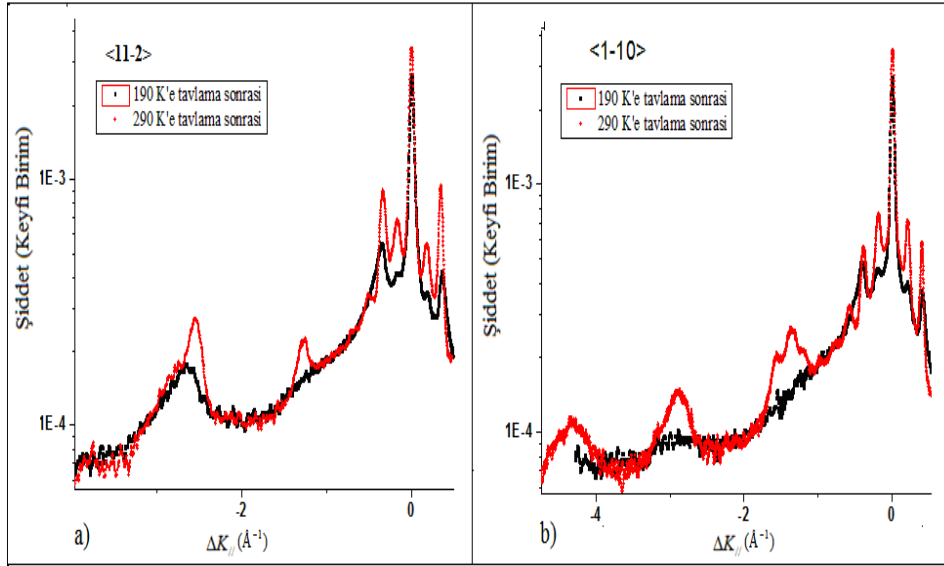
durumuna bakıldığında ise yüzeyden saçılan He şiddetinin zamanla azaldığı, biraz artarak ilk tabakayı oluşturduğu ve sonrada sabit kaldığı görülmektedir. Bu durum yüzeyin 250 K'den daha düşük sıcaklıklardaki termal enerjisinin az olması nedeniyle oluşan film üzerine fiziksel olarak tutunan moleküllerin, 250 ve 275 K'de termal enerjinin fazla olmasından dolayı filmin moleküllerinin film üzerine fiziksel tutunma yapamaması olarak açıklanabilir. Şekil 4.2'ye bakıldığında kristal alttaş üzerine gönderilen dekantiyol moleküllerinin yüzeyin termal enerji azlığı yüzünden temas ettikleri noktalara yapıştıkları söylenebilir. Yüzeye geldiği şekilde yapışan bu moleküller herhangi bir düzenlenmeye uğramazlar. Dolayısıyla 100 K'de büyütülen filmler için alınacak kırınım desenlerinde herhangi bir pik görmeyi beklememek mantıklı olacaktır. Şekil 4.2'de görülen A noktasına kadar 100 K yüzey sıcaklığında kaplanan kristalin, KDT ince film yapısına ait kırınım deseni Şekil 4.3'te görülmektedir.



Şekil 4.3. 100 K yüzey sıcaklığında büyütülen filmin <1-10> yönünde kaydedilen kırınım deseni

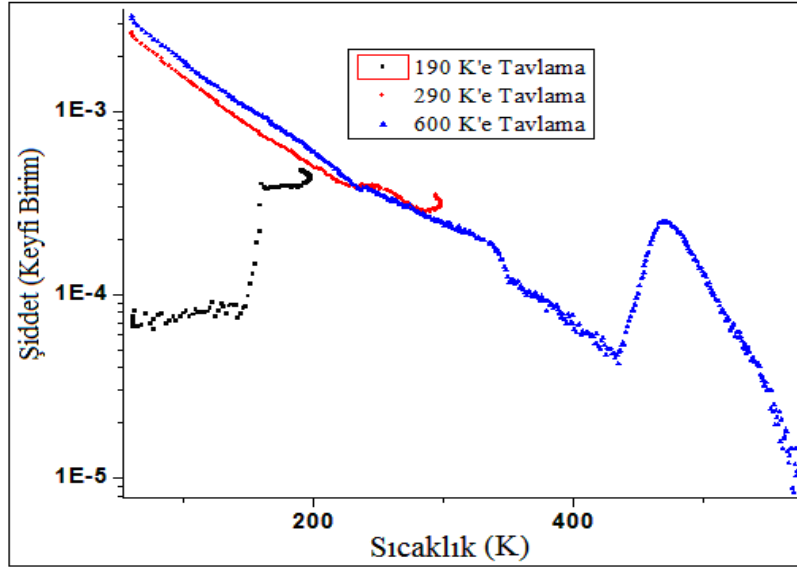
<1-10> yönünde alınan bu kırınım deseninde herhangi bir pikin olmaması yukarıda bahsedilen öngörüğü desteklemektedir. Yüzeyden alınan kırınım deseninden herhangi bir düzenli film yapısının bulunmadığı anlaşılmış ve filmin düzenlenmesini incelemek için film öncelikle 190 K'e sonrada 290 K'e tavlansmıştır. Şekil 4.4'te <1-10> ve <11-2> yönlerinde alınan kırınım eğrileri görülmektedir. 190 K'e tavlama olmadan sonra bir miktar düzenlenen film 290 K'e tavlandıktan sonra iyi bir şekilde

düzenlenmiştir.  $\langle 11-2 \rangle$  yönünde  $\Delta K = -1,25 \text{ \AA}^{-1}$  civarında bir pik ile  $\Delta K = -2,5 \text{ \AA}^{-1}$  civarında bu pikin tekrarı ve altın atomlarının kırınım pikinin çakışması sonucu iç içe girmiş geniş bir pik görülmektedir.



Şekil 4.4. 100 K yüzey sıcaklığında büyütülen filmin  $\langle 11-2 \rangle$  ve  $\langle 1-10 \rangle$  yönlerinde 190 K ve 290 K'e tavlama sonrası kaydedilen kırınım desenleri

Film 290 K'e tavlandıktan sonra gayet iyi bir kırınım deseni elde edilmiş olup  $\langle 1-10 \rangle$  yönündeki piklerin periyodunun  $-0,195 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $\langle 11-2 \rangle$  yönündeki piklerin periyodunun ise  $-1,27 \text{ \AA}^{-1}$  olduğu yapılan analiz sonucu saptanmıştır. Şekil 4.4b'deki  $\langle 1-10 \rangle$  yönündeki piklerin aslında iç içe girmiş üç pikten oluştuğu görülür. Bunun nedeni oluşan film adacıklarının birbirlerine göre  $120^\circ$  dönerek üç farklı konumlu domain yapısı oluşturmalarıyla açıklanabilir. Ayrıca  $\langle 11-2 \rangle$  yönünde aynasal yansıma pikinin sağında ve solunda bu tezin önceki kısımlarında bahsedilen yön dışı pikler ('off peaks') görülmektedir. Bunlar azimutal çözünürlüğün düşük olması ve dedektörün boyutları yüzünden diğer bir yönde az miktarda konum değişikliğiyle görülen piklerdir. Elde edilen bu kırınım desenleri ve analiz sonuçları literatür ile karşılaştırıldığında oluşan birim hücrenin  $11 \times \sqrt{3}$  çizgili faz yapısı olduğu görülür [81]. Literatürde bahsi geçen bu yapıya ait ters uzay örgü sabitleri  $-0,198 \text{ \AA}^{-1}$  ve  $-1,258 \text{ \AA}^{-1}$  olarak rapor edilmişlerdir [81]. 100 K'de büyütülen KDT ince filmin sırasıyla 190, 290 ve 600 K'e tavlama eğrisi Şekil 4.5'te görülmektedir.



Şekil 4.5. 100 K'de büyütülen filmin 190, 290 ve 600 K'e tavlama eğrileri

Film 190 K'e tavlendiğinde 145 K civarında saçılan He şiddetinde bir artma görülmektedir. Buna göre film tabakası üzerine fiziksel olarak tutunan moleküllerin yüzeyden 145 K civarında ayrılmaya başladığı söylenebilir. Film 290 K'e tavlendiğinde ise 225 K civarında halen yüzeyi terk eden moleküllerin olduğu görülmektedir. Bu durumda filmi 190 K'e tavlama işleminin, yüzeye fiziksel tutunan tüm molekülleri yüzeyden ayırmaya yetecek termal enerjiye sahip olmadığını söylemek mümkündür. 290 K'e tavlanan filmin kırınım deseniyle 190 K'e tavlama sonucu elde edilen kırınım desenleri kıyaslandığında, 190 K'e tavlama sonrası kaydedilen kırınım deseninde film daha az düzenli olduğu için, kırınım piklerinin şiddetlerinin daha az ve piklerin de daha geniş oldukları görülür. Film 290 K'e tavlendiğinde piklerin şiddeti artmakta, genişlikleri ise azalmaktadır. Filmin kristal yapısı değişmediğinden bu piklerin genişlik ve şiddetleri değişmesine rağmen ters uzaydaki konumları değişmemektedir. Filmi alttaşın yüzeyinden tamamen ayırmak için yüksek sıcaklıklara ısıtmak gerekmektedir. Film bu yüzden 600 K'e tavlendiğinde 430 K civarında yüzeyi terk etmeye başlamaktadır. Bu şekilde altın yüzeyine kimyasal bağlanan dekantiyol molekülleri de yüzeyi terk etmiş olurlar. KDT ince filmlerin tavlama eğrilerindeki aynasal yansıma şiddetinin maksimum olduğu nokta kullanılarak 'Sıcaklık Programlı Yüzeyden Kopma' (TPD) analizi yapılabilir. Bu analiz sayesinde moleküllerin film yüzeyine fiziksel tutunma enerjileri ve altın yüzeyine kimyasal tutunma enerjileri hesaplanabilmektedir. Bu

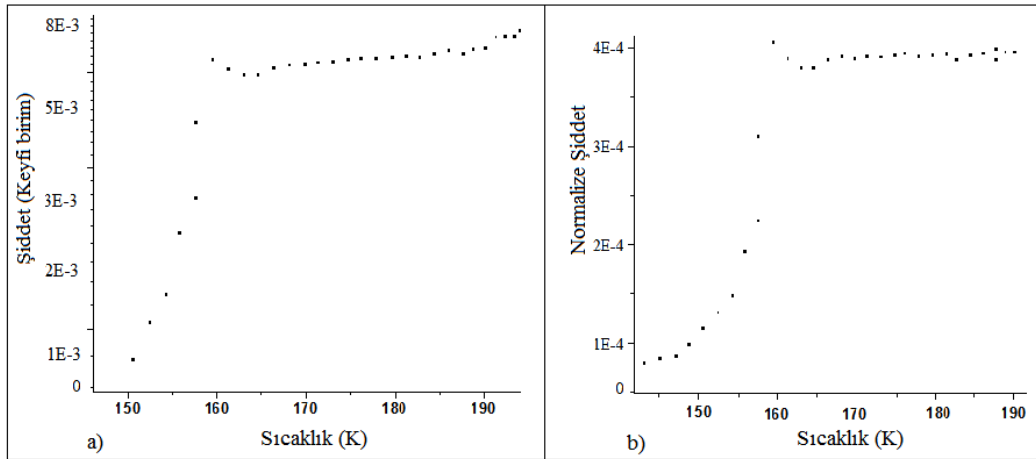


hesaplama metoduna ‘RedHead’in desorption pik sıcaklığı’ metodu (TPD) adı verilmektedir [19]. Bu metotla film moleküllerinin film yüzeyine fiziksel ve altın alttaş üzerine kimyasal tutunma enerjileri;

$$E_i = RT_{pi} [\ln( v_i T_{pi} / \beta ) - 3.46] \quad (4.3)$$

eşitliğiyle ifade edilir [19]. Burada  $\beta = \frac{dT}{dt}$  ısıtma hızı,  $v_i = 10^{13} s^{-1}$  olan bir sabit, R gaz sabiti olup değeri  $8,3145 \frac{J}{molK}$ ’dir.  $T_{pi}$  ise sıcaklığın zamana göre türevinin maksimum olduğu sıcaklık değeridir.

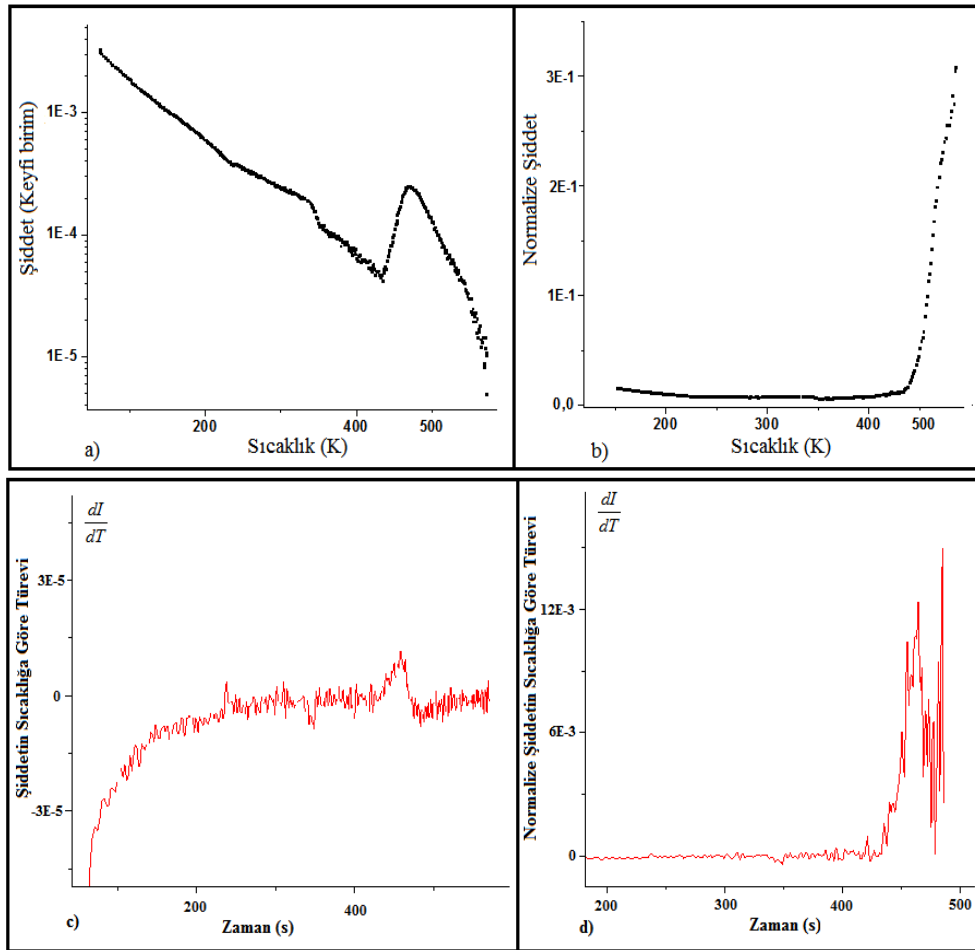
100 K alttaş yüzey sıcaklığında büyütülen filmin yüzeyine fiziksel olarak tutunan moleküllerin yüzeyden kopma enerjilerini hesaplamamak için 200 K’e tavlama eğrisi ve bu verilerin normalize edilmiş haliyle tavlama eğrisi Şekil 4.6’da görülmektedir.



Şekil 4.6 a) 100 K’de büyütülen deuteriyum filmin 200 K’e tavlama eğrisi b) 100 K’de büyütülen deuteriyum filmin normalize edilmiş verilerinden elde edilen 200 K’e tavlama eğrisi

Normalize edilmeyen ve normalize edilen verilerin her ikisinden de He saçılma şiddetinin sıcaklığa bağlı türevinin maksimum değeri  $T_{pi}$  155,7 K, ısıtıcının ısıtma hızı olan  $\beta$  ise 1,51 K/s olarak bulunmuştur. Bu değerler kullanıldığında yüzeye fiziksel tutunan moleküllerin yüzeyden kopma enerjisi  $E_{fiz} = 40,3$  kJ/mol olarak hesaplanmıştır. 40,3 kJ/mol olarak hesaplanan bu fiziksel tutunma enerjisi diğer

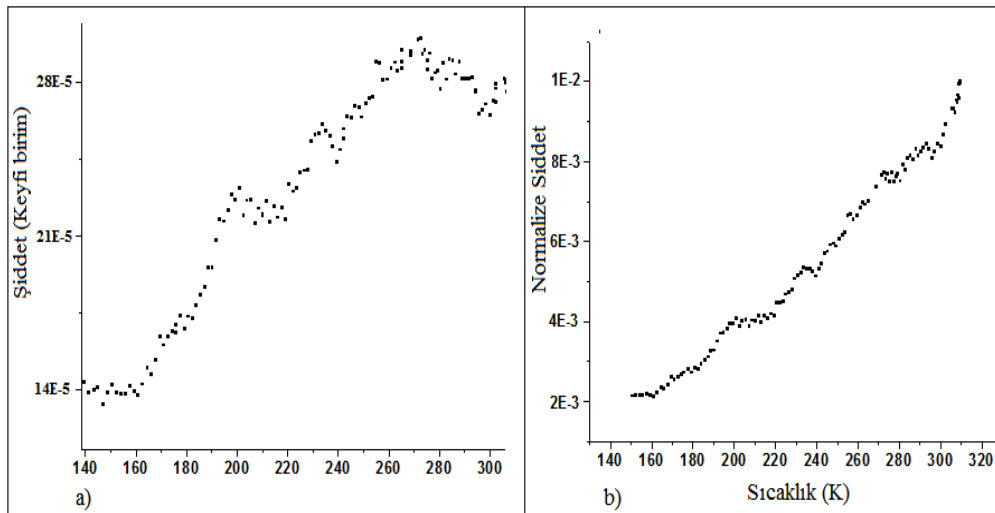
yüze sıcaklıklarında büyütülen filmlerinkine göre daha düşük bir enerjidir. Bu durum alttaş yüzeyinin sıcaklığının çok düşük olmasından dolayı filmin üzerine çok miktarda molekülün yığıldığı ve düzenlenemediği, bu şekilde de en üstteki tabakanın tutunma enerjisinin daha düşük oluşuyla açıklanabilir. Alttaş yüzeyine kimyasal olarak tutunan moleküllerin yüzeyden kopma enerjilerinin anlaşılması için 100 K'de büyütülen film 600 K'e tavlama eğrisi, normalize edilmemiş ve normalize edilmiş verilere göre tavlama eğrisi, normalize edilmemiş ve normalize şiddetin sıcaklığa göre türevinin zamana karşı grafikleri Şekil 4.7'de görülmektedir. Türev grafikleri tezin geri kalan kısmında şekil kalabalığına neden olmaması açısından sadece 100 K de büyütülen film için verilecektir.



Şekil 4.7 a) 100 K'de büyütülen dekantiyol filmin 600 K'e tavlama eğrisi b) 100 K'de büyütülen dekantiyol filmin normalize edilmiş verilerinden elde edilen 600 K'e tavlama eğrisi c) Normalize edilmemiş şiddetin sıcaklığa göre türevinin zamana karşı grafiği d) Normalize şiddetin sıcaklığa göre türevinin zamana karşı grafiği

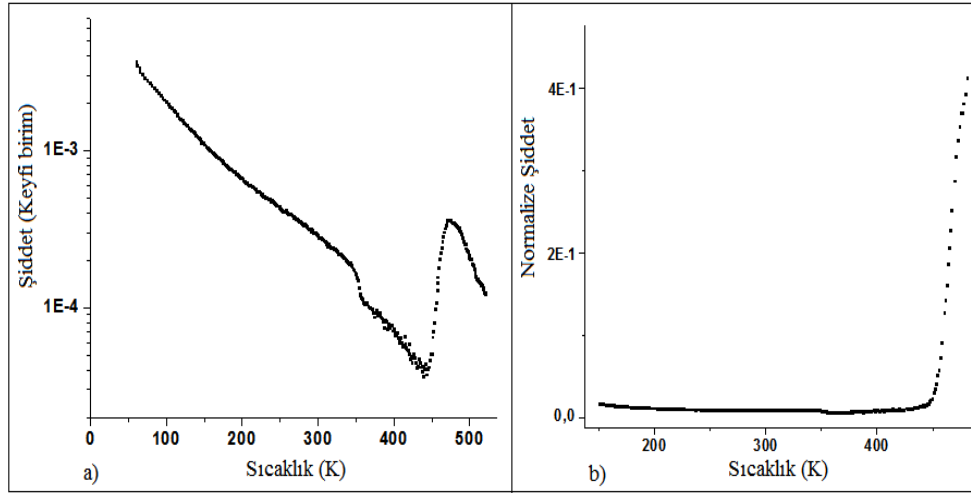
Normalize edilmeyen veriler dikkate alındığında filmin  $T_{pi}$  değeri 458,6 K,  $\beta$  ısıtma hızı ise 1,06 K/s olarak gözlemlenmiştir. Bu değerler ışığında yüzeye kimyasal tutunma enerjisi  $E_{kim}=124,1$  kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde normalize edilmiş veriler kullanıldığında da  $T_{pi}$  değeri yine 463,1 K ve ısıtma hızı 1,06 K/s olarak gözlemlenmiş ve buna bağlı olarak da  $E_{kim}$  değeri 125,3 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Altaş yüzey sıcaklığı 150 K'e getirilerek büyütülen filmin yüzeyine moleküllerin fiziksel tutunma enerjisinin anlaşılması için film 300 K'e tavlama yapılmıştır. Şekil 4.8'de normalize edilmemiş ve normalize edilmiş verilere göre elde edilen tavlama eğrileri gösterilmektedir.



Şekil 4.8 a) 150 K'de büyütülen dekantiyol filmin 300 K'e tavlama grafiği b) 150 K'de büyütülen dekantiyol filmin normalize edilmiş verilerinden elde edilen 300 K'e tavlama eğrisi

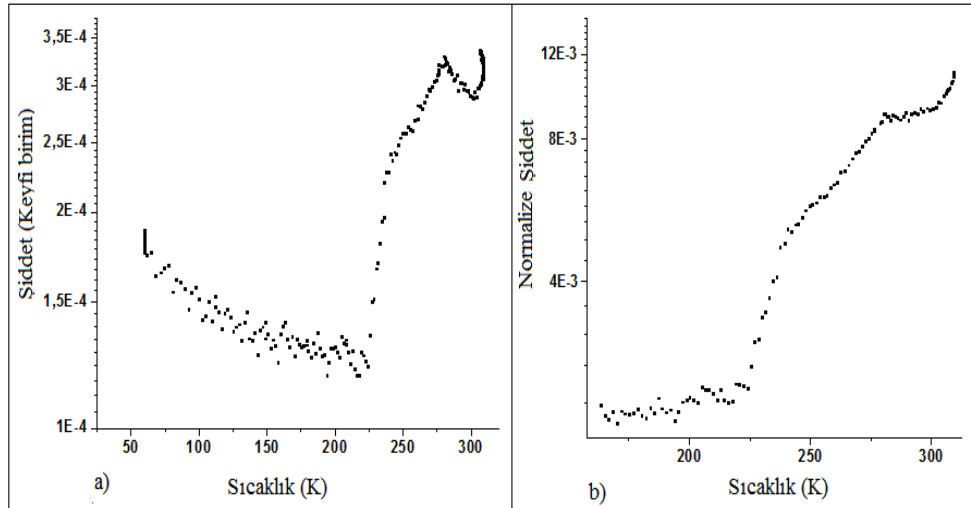
Bu filmin normalize edilmemiş verilerine göre  $T_{pi}$  değeri 191,6 K,  $\beta$  değeri ise 1,33 K/s'dir. Bu değerler normalize verilere göre de 191,6 K ve 1,33 K/s olarak bulunmuştur. Buna göre normalize verilerden elde edilen fiziksel tutunma enerjisi normalize edilmemiş verilerden elde edilen ile aynı olup 50,1 kJ/mol'dür. Aynı film daha sonra altaş yüzeyine kimyasal tutunmanın anlaşılabilmesi için 600 K'e tavlama yapılmıştır. Şekil 4.9'da 600 K'e tavlamanın normalize ve normalize edilmemiş verilere göre çizdirilen tavlama eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.9 a) 150 K’de büyütülen dekantiyol filmin 600 K’e tavlama grafiği b) 150 K’de büyütülen dekantiyol filmin normalize edilmiş verilerinden elde edilen 600 K’e tavlama eğrisi

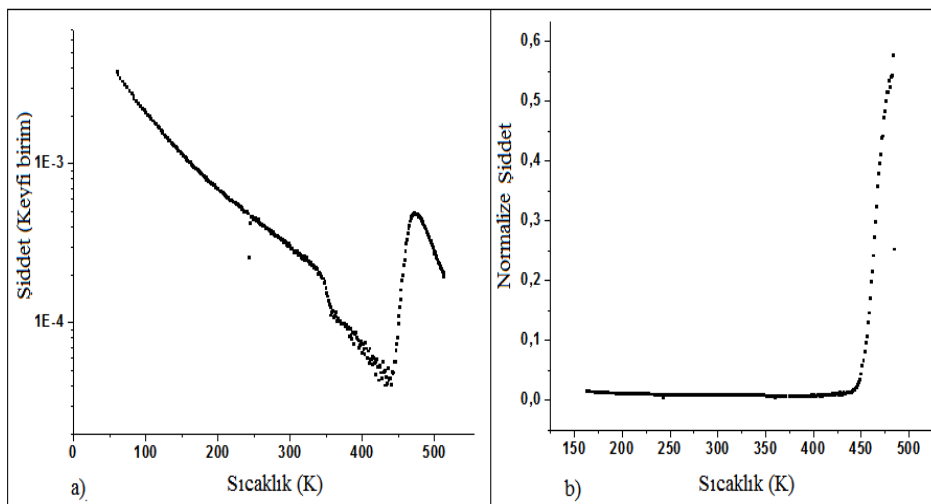
Yapılan TPD analizine göre bu filmin normalize verilerinden  $T_{pi}$  463,7 K ve  $\beta$  değeri 1,07 K/s, normalize edilmemiş verilerinden ise  $T_{pi}$  460,3 K,  $\beta$  ise 0.98 K/s olarak bulunmuştur. Buna göre hesaplanılan normalize yüzeye kimyasal tutunma enerjisi  $E_{kim}=125,5$  kJ/mol, normalize edilmemiş verilere göre hesaplanan kimyasal tutunma enerjisi  $E_{kim}$  ise 124,9 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

200 K’de büyütülen film için de aynı mantıkla yapılan TPD analizinde yüzeye fiziksel tutunma enerjisinin hesaplanması için film önce 300 K’e tavlansın daha sonrada yüzeye kimyasal tutunma enerjisini anlamak için 600 K’e tavlansın. Şekil 4.10’da normalize edilmiş verilere göre ve normalize edilmemiş verilere göre fiziksel tutunma hesaplamaları için çizdirilen tavlama eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.10 a) 200 K’de büyütülen dekantiyol filmin 300 K’e tavlama grafiği b) 200 K’de büyütülen dekantiyol filmin normalize edilmiş verilerinden elde edilen 300 K’e tavlama eğrisi

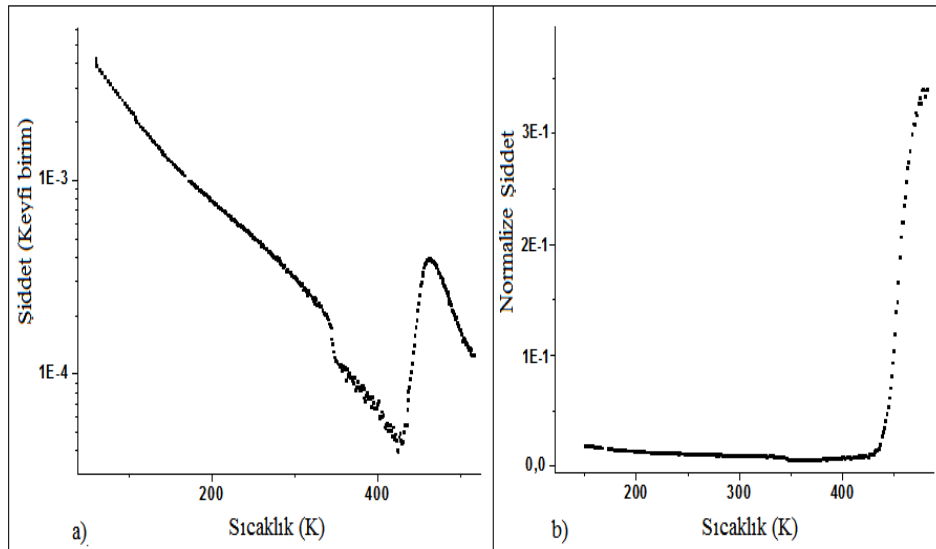
Bu film için sırasıyla normalize ve normalize edilmemiş verilerden elde edilen  $T_{Pi}$  değerleri 231,2 K ile 230 K,  $\beta$  değerleri de her ikisi için 1,24 K/s olarak bulunmuştur. Bu değerlere bağlı olarak hesaplanılan normalize ve normalize edilmemiş durum yüzeye fiziksel tutunma enerjileri ise sırasıyla 60,1 kJ/mol ve 60,6 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Aynı filmin 600 K’e normalize veriler ve normalize edilmemiş veriler kullanılarak çizdirilen tavlama eğrileri Şekil 4.11’de görülmektedir.



Şekil 4.11 a) 200 K’de büyütülen dekantiyol filmin 600 K’e tavlama grafiği b) 200 K’de büyütülen dekantiyol filmin normalize edilmiş verilerinden elde edilen 600 K’e tavlama eğrisi

Yüzeyle kimyasal tutunma enerjisi için sırasıyla normalize ve normalize edilmemiş verilerden elde edilen  $T_{pi}$  değerleri sırasıyla 463,3 K ve 458,8 K olup,  $\beta$  değerleri de 1,02 ve 1,07 K/s olarak bulunmuştur. Bu değerler dikkate alınarak yapılan TPD hesaplamalarında yüzeyle kimyasal tutunma enerjisi normalize verilere göre  $E_{kim} = 125,6$  kJ/mol, normalize olmayan verilere göre de 124,1 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

275 K'lik bir alttaş yüzey sıcaklığı moleküllerin film yüzeyine tutunmasını neredeyse engellemektedir. Bu yüzden film direkt olarak 600 K'e tavllanmış ve burada film moleküllerinin alttaş yüzeyine kimyasal tutunmalarını anlamak için yapılan hesaplamaların sonuçları verilecektir. 275 K yüzey sıcaklığında büyütülen filmin normalize ve normalize edilmemiş verilerinden çizdirilen tavlama eğrileri şekil 4.12'de görülmektedir.



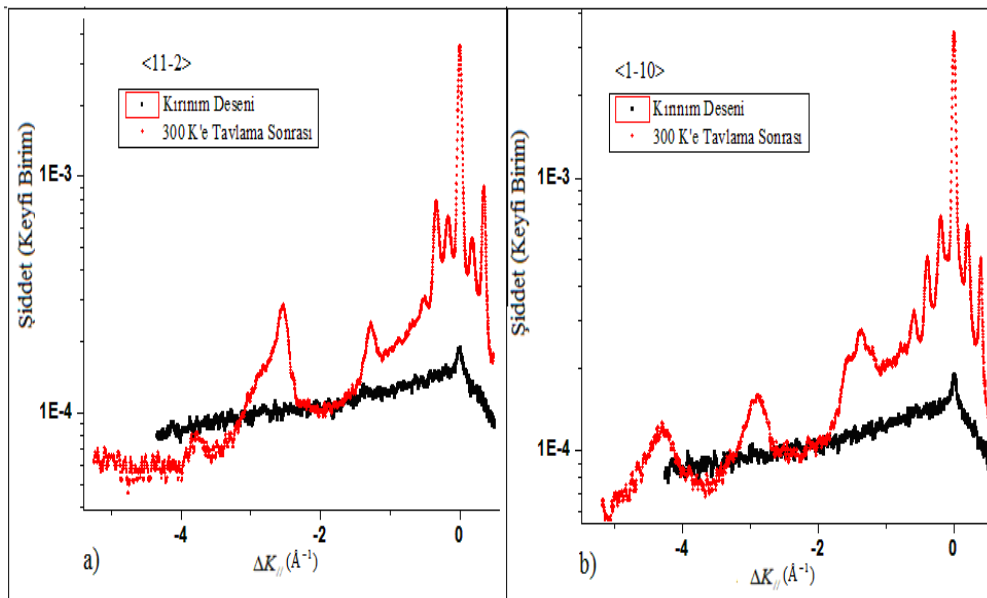
Şekil 4.12 a) 275 K'de büyütülen dekantiyol filmin 600 K'e tavlama grafiği b) 275 K'de büyütülen dekantiyol filmin normalize edilmiş verilerinden elde edilen 600 K'e tavlama eğrisi

Film 600 K'e tavlendiğinde normalize ve normalize edilmemiş verilerden  $T_{pi}$  değerleri 455 K ve 452,9 K, bu sıcaklıklardaki  $\beta$  değerleri ise 1,1 ve 0,93 K/s olarak bulunmuşlardır. 275 K'de büyütülen filmin yüzeyle normalize edilmiş verilere göre ve normalize edilmemiş verilere göre kimyasal tutunma enerjileri aynı olup 123 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Tüm hesaplamalar göz önünde bulundurulduğunda,

literatürdeki dekantiyol için hesaplanan kimyasal tutunma enerjisi 126 kJ/mol olarak bulunmuştur. Buradan yapılan hesaplamaların literatür ile uyumlu olduğu söylenebilir.

Son olarak, 600 K'e tavlanan filmlerin yüzeyinden saçılan He şiddetinde 340 K civarında ani bir düşme görülmektedir. Bu düşüşün kristal yüzeyindeki filmin iki boyutta kısa süreli bir katı halden sıvı/gaz fazına geçiş yaşaması sonucu gerçekleştiği düşünülmektedir. Bu ani şiddet düşüşü farklı sıcaklıklarda büyütülen diğer tüm filmlerde de kendini göstermektedir. Özet olarak 100 K'de büyütülen dekantiyol film, bir  $11 \times \sqrt{3}$  dikdörtgen çizgili faz (ÇF) birim hücre yapısına sahiptir.

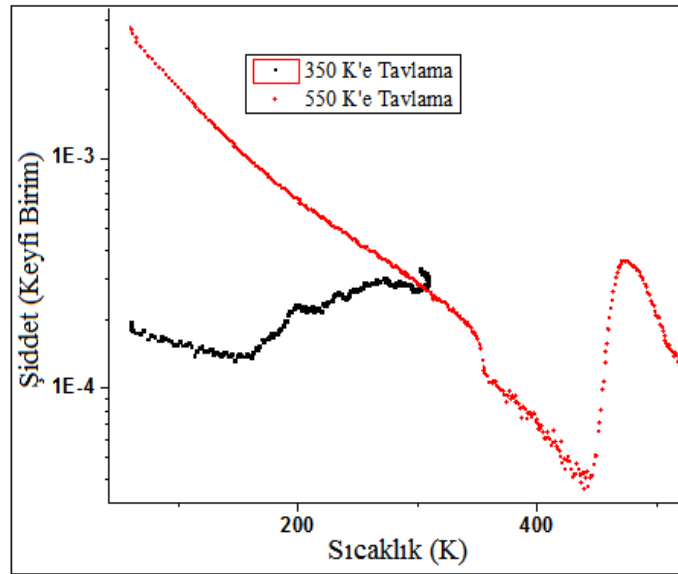
150 K'de Şekil 4.2'de gösterilen B noktasına kadar büyütülen filmin de kristalin yüzey termal enerjisinin azlığından dolayı çok düzenli olması beklenmez. Şekil 4.13'de her iki azimutta alınan ölçümlerden elde edilen kırınım desenleri görülmektedir.



Şekil 4.13. <11-2> ve <1-10> yönlerinde 150 K yüzey sıcaklığında büyütülen film ve bu filmin 300 K'e tavlama sonrası ait kırınım eğrileri

150 K yüzey sıcaklığında film büyütüldükten hemen sonra alınan ölçümlerden elde edilen kırınım deseninden filmin düzensiz bir yapıda olduğu görülmektedir. Bu film 350 K'e tavlendiğinde ise film düzenlenerek kırınım pikleri ortaya çıkmaktadır.

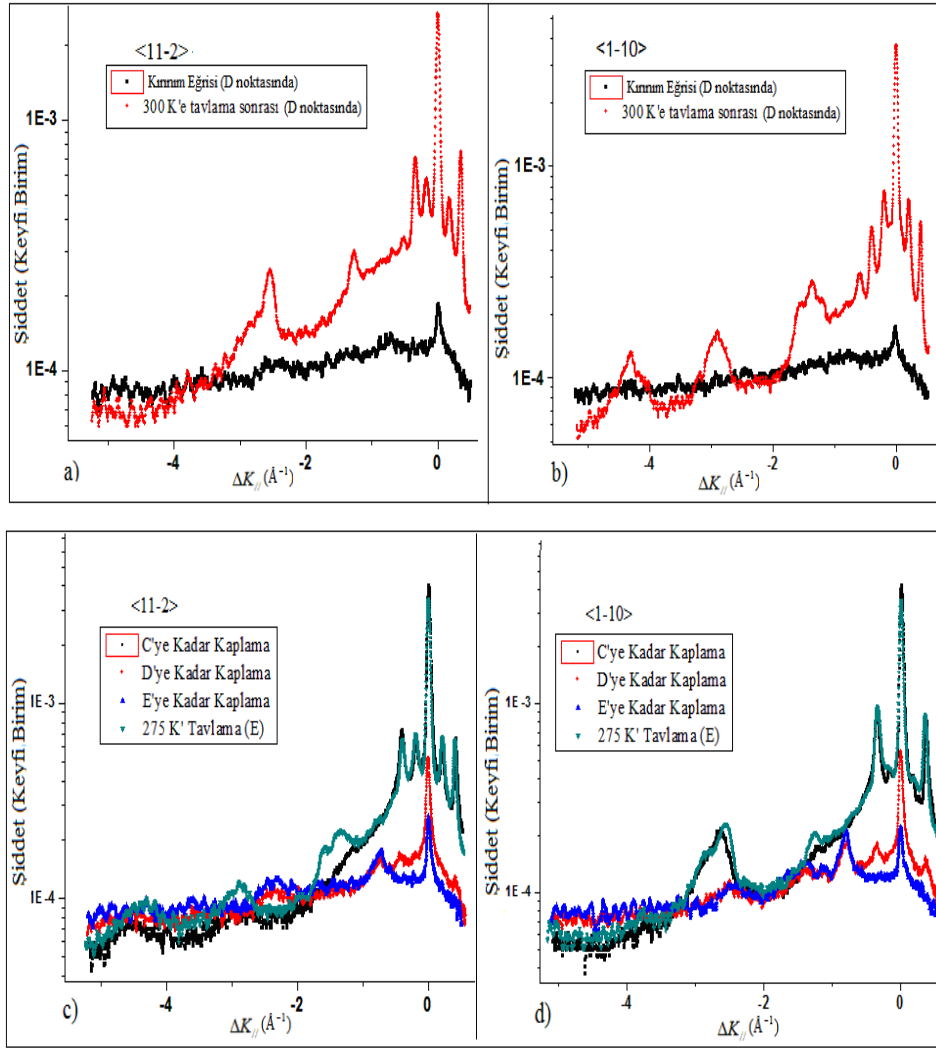
Gözlenen piklerin periyotları  $\langle 11-2 \rangle$  yönünde  $-0,198 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $\langle 1-10 \rangle$  yönünde ise  $-1,27 \text{ \AA}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Bu değerler literatürdeki yeniden yapılanmamış altın alttaşa göre birim hücre sabiti kullanılırsa  $11x\sqrt{3}$ , yeniden yapılanmış altın alttaşa göre birim hücre sabiti kullanılırsa  $11,5x\sqrt{3}$  ÇF yapısıyla uyumludurlar [126]. 150 K yüzey sıcaklığında büyütülen filmin 350 ve 550 K'e tavlama eğrileri Şekil 4.14'te görülmektedir.



Şekil 4.14. 150 K yüzey sıcaklığında büyütülen filmin 350 ve 550 K'e tavlama eğrileri

Şekil 4.14'deki eğrilere göre film yüzeyine fiziksel tutunan dekantiyol molekülleri yüzeyi 160 K civarında, altın yüzeyine kimyasal tutunan moleküller ise 440 K civarında yüzeyi terk etmeye başlarlar. Katı fazdan diğer fazlara geçiş ise bu yüzey sıcaklığında büyütülen film için 345 K civarında kendini göstermektedir. 100 ve 150 K'de büyütülen filmlerden sonra Şekil 4.2'de görülen C, D ve E noktalarına kadar 200 K yüzey sıcaklığında dekantiyol KDT ince film büyütülmüş, sonrada kırınım desenleri incelenmiştir. Yüzeyin termal enerjisi arttıkça elde edilen kırınım desenlerinin de daha düzgün olması beklenmektedir. Bu doğrultuda 200 K yüzey sıcaklığında büyütülen filmin 100 ve 150 K yüzey sıcaklıklarında büyütülen filmlere göre daha düzenli kırınım desenlerine sahip olacağı söylenebilir. Şekil 4.15'de görülen kırınım desenleri bu öngörüğü doğrulamaktadırlar.

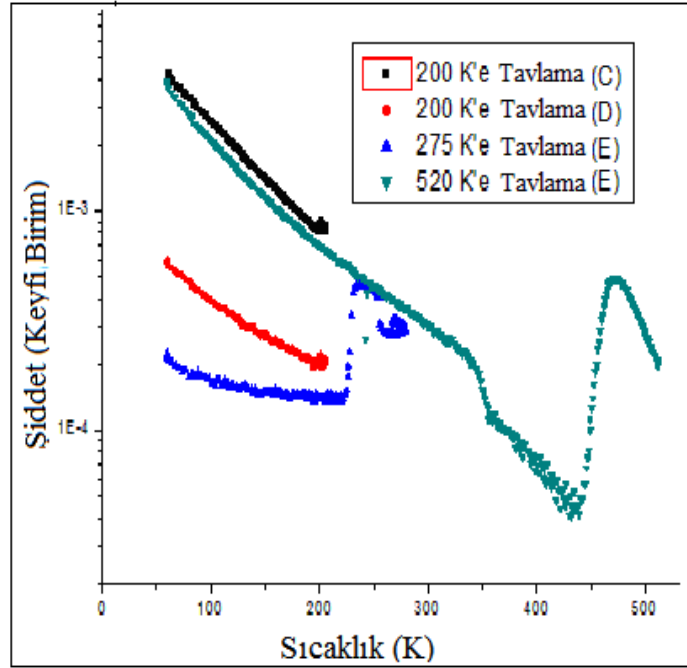




Şekil 4.15. a)  $\langle 11-2 \rangle$  yönündeki 200 K yüzey sıcaklığında büyütülen filme ait ve bu filmin 300 K'e tavllanması sonucu elde edilen kırınım eğrileri (b)  $\langle 1-10 \rangle$  yönündeki 200 K yüzey sıcaklığında büyütülen filme ait ve bu filmin 300 K'e tavllanması sonucu elde edilen kırınım eğrileri c)  $\langle 11-2 \rangle$  yönündeki C, D, E noktalarına kadar 200 K yüzey sıcaklığında kaplamayla elde edilen filmlerin ve E noktasına kadar büyütülen filmin 275 K'e tavllanması sonucu elde edilen kırınım eğrileri d)  $\langle 1-10 \rangle$  yönündeki C, D, E noktalarına kadar 200 K yüzey sıcaklığında kaplamayla elde edilen filmlerin ve E noktasına kadar büyütülen filmin 275 K'e tavllanması sonucu elde edilen kırınım eğrileri

200 K yüzey sıcaklığında büyütülen filmler de yukarıda bahsedilen filmlerle benzer özellikler göstermektedirler. 200 K'de büyütülen filmlerin 100 ve 150 K'de büyütülen filmlere göre farkı ise film üzerine fiziksel tutunan moleküllerin yüzeyi daha yüksek sıcaklıklarda (235 K) terk etmeye başlamasıdır. Ayrıca tek tabaka yani C noktasına kadar kaplama yapıldığında elde edilen film, diğer filmlerin He saçılma şiddetinden daha büyük şiddete sahip olduğu için bu film diğerlerinden daha düzenlidir. Şekil 4.16'da bu filmlerin tavlama sıcaklıklarının He saçılma şiddetlerine karşı eğrileri görülmektedir. Buna göre 200 K yüzey sıcaklığında

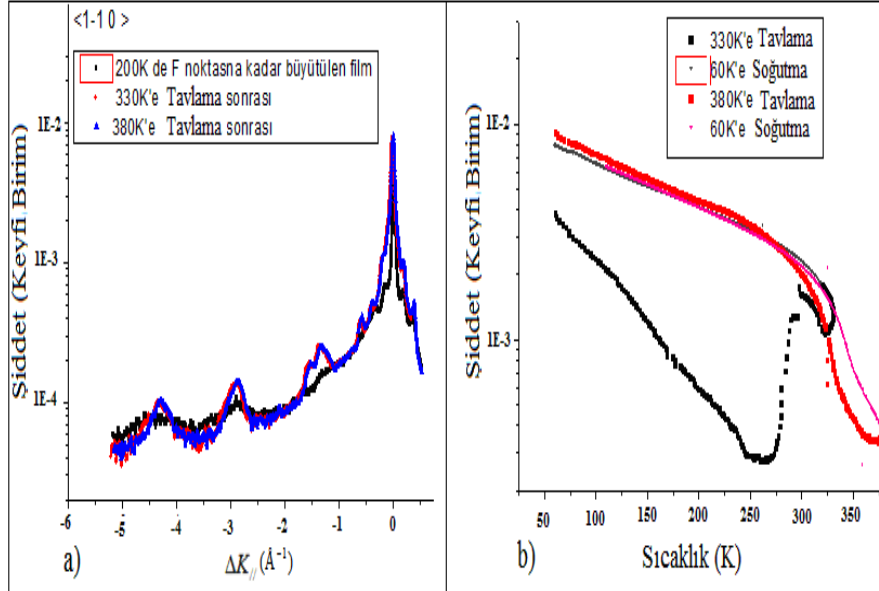
büyütülen filmlerin üzerine fiziksel olarak tutunan moleküller yüzeyi 235 K civarında, altın yüzeyine kimyasal tutunan film tabakası ise 440 K civarında terk etmektedirler. Filmlerin oluşturduğu birim hücreler ise yine  $11x\sqrt{3}$  ÇF yapısıyla uyumludur [126].



Şekil 4.16. 200 K yüzey sıcaklığında Şekil 4.2'de gösterilen C, D, E noktalarına kadar büyütülen filmlerin tavlama eğrileri

Dekantiyol ile yapılan tek tabakadan daha az bir kaplanma oranındaki filme ait deneylerde, filmin hangi sıcaklıkta düzenlendiği konusunda bilgi edinmek maksatlı olarak Şekil 4.2'de gösterilen F noktasına kadar 200 K yüzey sıcaklığında bir film büyütülmüştür. Sonrasında ise bu film ısıtılmış ve He saçılma şiddetinin arttığı sıcaklık değeri filmin düzenlenmeye başladığı nokta olarak gözlemlenmiştir. Şekil 4.17a'da 200 K'de F noktasına kadar büyütülen tek tabakadan az filmin  $\langle 1-10 \rangle$  yönündeki kırınım deseni ve bu filmin tavlama sonrası elde edilen kırınım desenleri görülmektedir. Şekil 4.17b'de ise bu filmin tavlama sırasında ortaya çıkan iki boyutlu hal değişiminin sistemsal bir durumdan mı yoksa gerçek bir hal değişimi mi olduğunu teyit etmek için yapılan ısıtma soğutma işlemlerinin eğrileri görülmektedir. Buna göre ısıtma esnasında görülen ani şiddet düşüşü soğutma

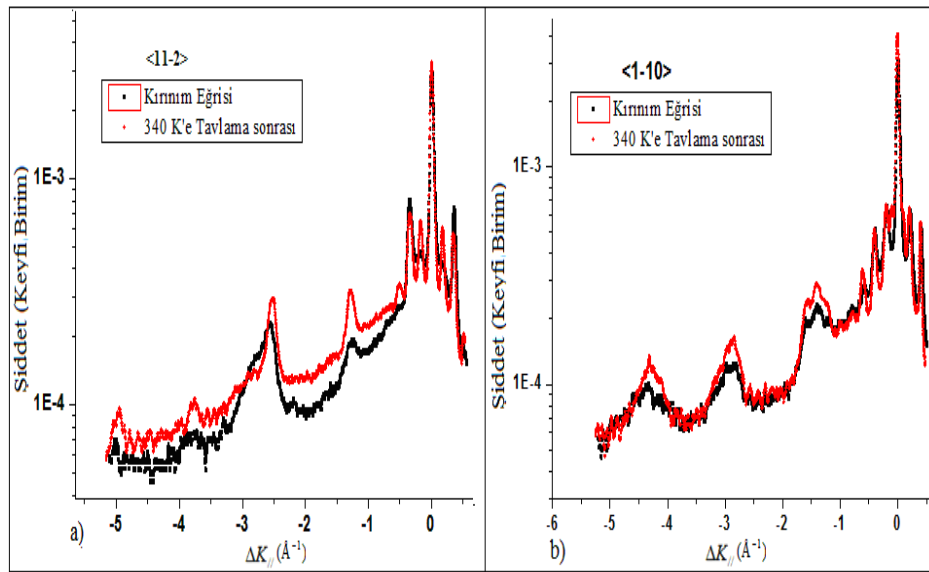
sırasında ani şiddet yükselmesi olarak Şekil 4.17'deki gibi görülmekte ve bu durumun gerçekten bir hal değişimine işaret ettiği düşüncesini kuvvetlendirmektedir.



Şekil 4.17. a) 200 K'de F noktasına kadar büyütülen filmin ve bu filmin 330 ve 380 K'e tavlama sonucu elde edilen kırınım eğrileri b) 200 K'de F noktasına kadar büyütülen filme ait ısıtma soğutma eğrileri, büyük siyah ve kırmızı noktalar ısıtma işlemi, küçük siyah ve kırmızı noktalar ise soğutma işlemi temsil etmektedirler, ısıtma ile soğutma arasında ısıtıcının kapatıldığı noktada alınan ölçümlerin şiddetinde ani bir artış görülmektedir, bu durum normal olup bu noktalar arası düzgün ölçüm yapılamamıştır

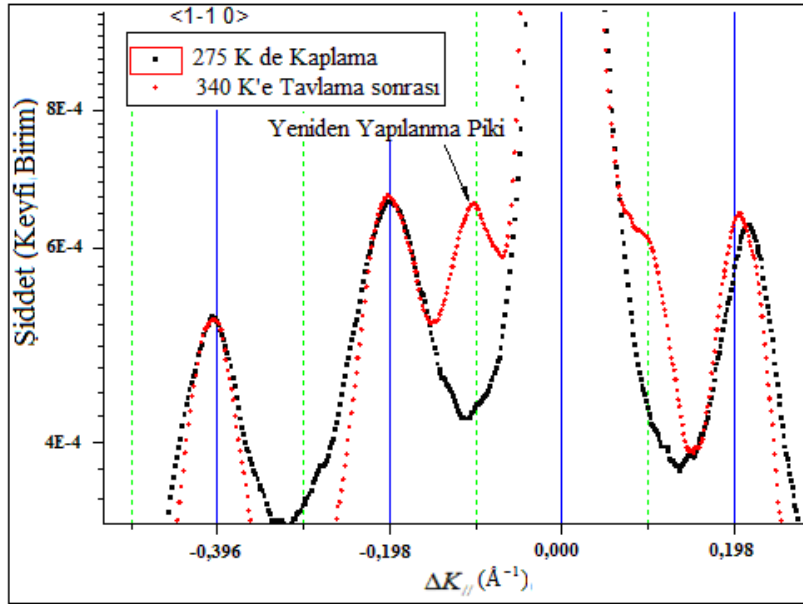
Buna göre tek tabakadan az yoğunlukta büyütülen dekantiyol KDT filmin birim hücrenin  $11 \times \sqrt{3}$  ÇF yapısının birim hücrelerinden büyük olduğu söylenebilir. Buna göre film ısıtıldığında filmin 250 K civarında düzenlendiği söylenebilir. Bu film 330 K'e ısıtıldığında 275 ile 300 K arasında yüzeyden saçılan He şiddetinde bir artış görülmektedir. Muhtemelen bu aralıkta film tekrardan düzenlenmekte ve kısmen daha az pürüzlü bir yapıya kavuştuğundan He şiddeti artmaktadır. Isıtma işleminden sonra elde edilen piklerin konumları ÇF'ların konumlarıyla uyumludur. Bununla birlikte ısıtma sonrası elde edilen piklerin genişliği ve şiddeti artmış, ayrıca aynasal yansıma pikinin her iki tarafında da  $\Delta K = -0,1 \text{ \AA}^{-1}$  olan  $23 \times \sqrt{3}$  YY pikleri görülmüştür. Bu durum ısınan filmdeki dekantiyol adacıklarının bir araya gelerek daha büyük adacıklar oluşturması ve bu düzenlenme esnasında daha fazla temiz altın yüzeyinin ortaya çıkması ile açıklanabilir. Bu aşamadan sonra HAKC-T deneysel sisteminin yüksek kaplama oranlarına ulaşabilirliğini test etmek için alttaş yüzeyi

275 K’de bir gece boyunca dekantiyol ile kaplanmış ve ertesi gün sistemden kırınım ölçümleri alınarak analiz edilmişlerdir. Diğer sıcaklıklarda oluşturulan filmlere nazaran 275 K’de oluşturulan filmin pik şiddetleri daha büyük, pik genişlikleri ise daha dardır. Fakat kristal yapı aynı olduğundan pik konumlarında herhangi bir değişim yoktur. Yani 275 K’de büyütülen filmlerin birim hücreleri de  $11x\sqrt{3}$  ÇF yapısıyla uyumludur. Şekil 4.18’de 275 K yüzey sıcaklığında,  $\langle 11-2 \rangle$  ve  $\langle 1-10 \rangle$  yönlerinde kaydedilen ve elde edilen bu filmin 340 K’e tavlama sonrası kaydedilen kırınım eğrileri görülmektedir.



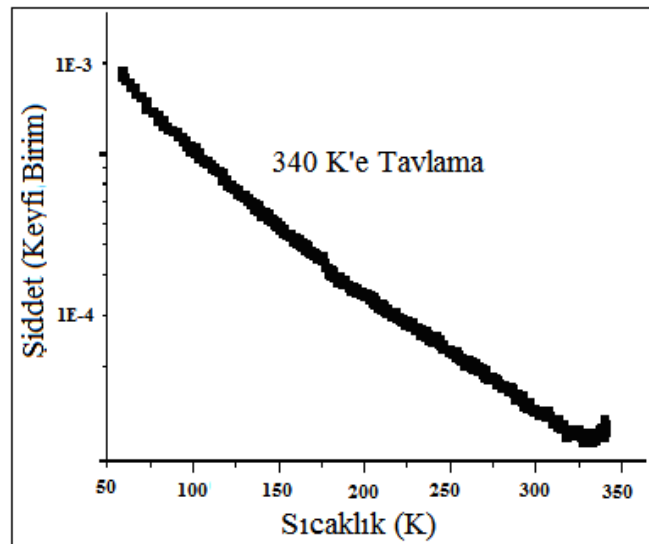
Şekil 4.18. Bir gece boyunca 275 K’de kaplama yapılan filmin  $\langle 11-2 \rangle$  ve  $\langle 1-10 \rangle$  yönlerindeki ve bu filmin 340 K’e tavlama sonrası elde edilen kırınım eğrileri

275 K’de diğer filmlere göre çok daha fazla kaplanma oranında büyütülen film 340 K’e tavlandığında Şekil 4.19’daki  $23x\sqrt{3}$  yapısına ait YY pikleri göze çarpmaktadır. Eğer kaplanma oranı az olsaydı ısıtılan film düzenlenirken film adacıklarının boyutları küçük olduğundan bu adacıklar bir araya toplanmış ve He atomları bir miktar altın yüzeyinden saçılmıştır diye düşünülebilirdi. Fakat filmin diğer filmlere göre yüksek kaplanma oranında olduğu bilindiğinden, düzenlenen film tabakasının altının yeniden yapılanmasına uyum sağlayan bir yapıya sahip olduğu söylenebilir. Şekil 4.19’da 275 K’de alttaş yüzeyinde oluşturulan film ve bu filmin 340 K’e tavlama sonucu elde edilen kırınım eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.19. <1-10> yönünde 275 K’de büyütülen filmin kırınım eğrisi, bu filmin 340 K’e tavlama sonrası elde edilen kırınım eğrisi. Film tavlandıktan sonra YY piki görülmektedir

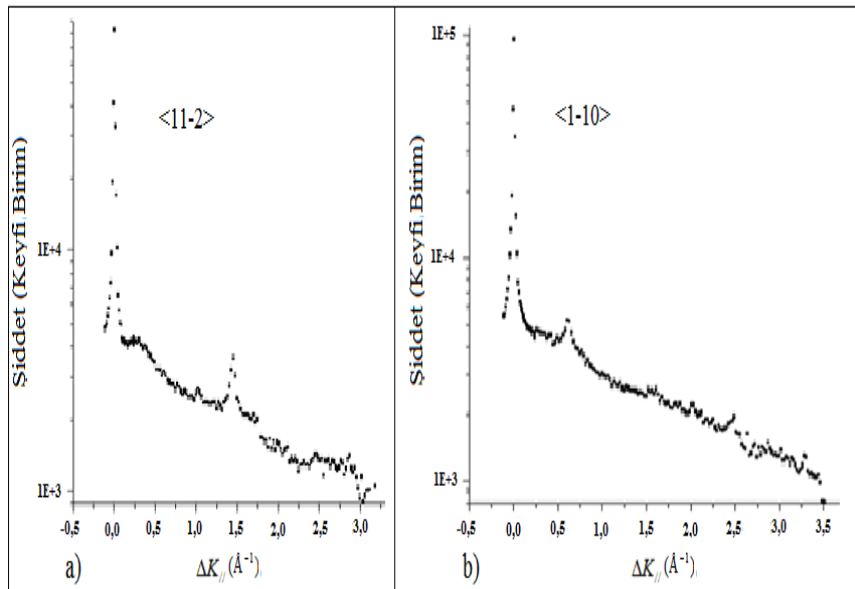
200 K’den yüksek sıcaklıklarda büyütülen filmlerde yüzeyin termal enerjisi fazla olduğundan film yüzeyine fiziksel tutunan moleküller ya hiç olmamakta ya da çok az olmaktadır. Buna göre Şekil 4.20’de 275 K’de büyütülen filmin 340 K’e tavlama grafiğinde fiziksel tutunmaya ait herhangi bir pik görülmemektedir.



Şekil 4.20. 275 K’de bir gece kaplanarak büyütülen filmin 340 K’e tavlama eğrisi. Yüzeyin termal enerjisi yüzünden moleküller film yüzeyine fiziksel olarak tutunamamaktadırlar

#### 4.2.2. HAKC-İ ile yapılan incelemeler

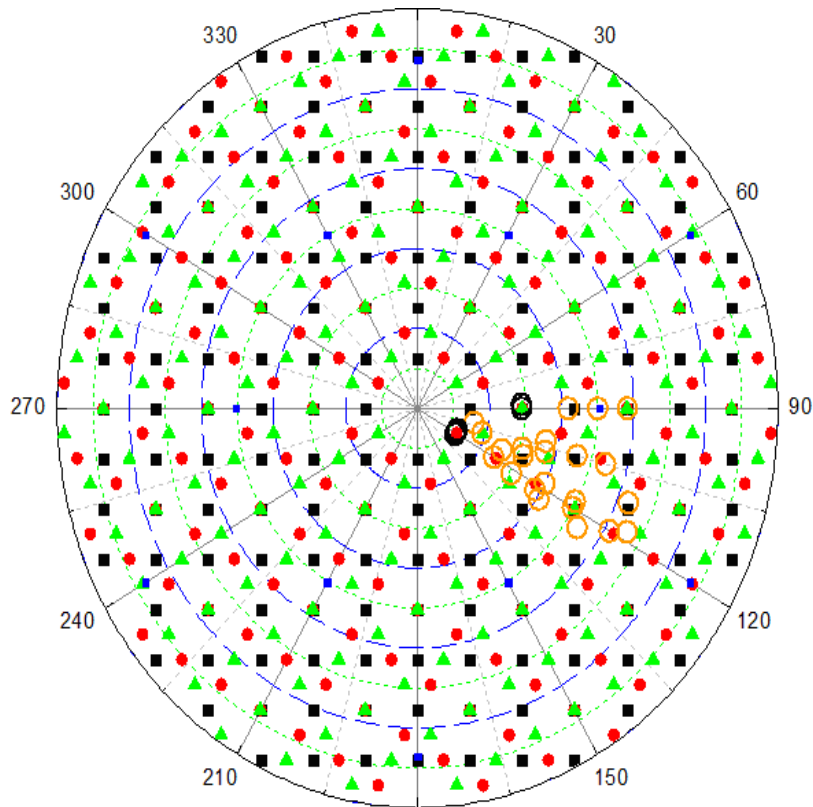
HAKC-İ deneysel sisteminde çözültiden büyütülen filmler incelenebildiğinden film oluşumu bu cihazla incelenememektedir. Bu yüzden HAKC-İ ile yapılan deneylerde dekantiuol'un ayakta duran yoğun faz yapıları incelenmiştir. Öncelikle alttaş sputter ve tavlama işlemleriyle temizlenmiştir. Daha sonra ise bir eldivenli kutu (glove box) içerisinde 1mM'lık etanol-dekantiuol çözültisine batırılan alttaş 24-36 saat aralığında bu çözültide tutularak sonrasında HAKC-İ deneysel sistemine tekrar transfer edilmiştir. Sisteme yerleştirilen alttaşın yüzeyindeki film tabakasından çeşitli azimutal yönlerde He yansıma şiddetleri kaydedilerek ölçümler alınmıştır.  $\langle 1-10 \rangle$  ve  $\langle 11-2 \rangle$  yönlerinde alınan ölçümlerin kırınım desenleri Şekil 4.21'de görülmektedir.



Şekil 4.21. Dekantiuol filmin; a)  $\langle 11-2 \rangle$  yönündeki kırınım eğrisi b)  $\langle 1-10 \rangle$  yönündeki kırınım eğrisi

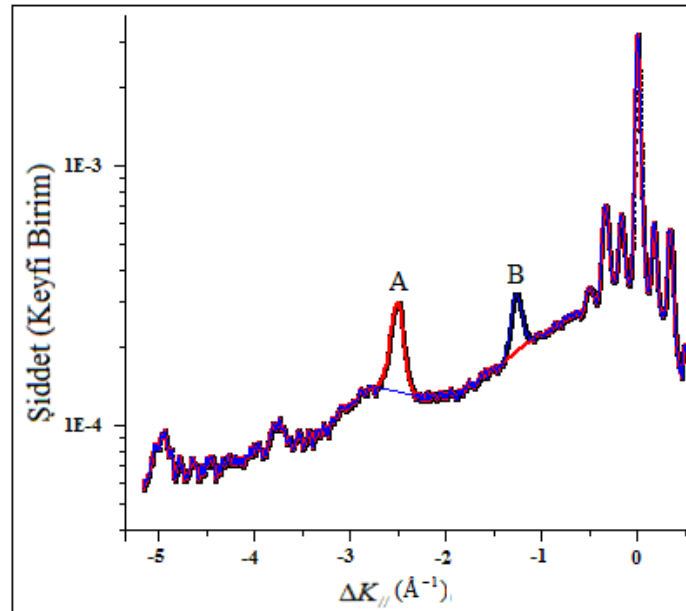
Bu yönlerde aynasal yansıma pikinden sonra gözlemlenen en şiddetli pikler  $\Delta K = -1.454 \text{ \AA}^{-1}$  ve  $\Delta K = -0,628 \text{ \AA}^{-1}$  konumlarında bulunmaktadır. Burada  $\Delta K = -1.454 \text{ \AA}^{-1}$  konumundaki pik, literatürde KDT ince filmin birim hücre vektörlerinin alttaşın örgü vektörlerine göre  $30^\circ$  dönmesi ile oluşan ve birim hücre vektörü büyüklükleri alttaşın örgü vektörlerinin  $\sqrt{3}$  katı olan  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  R-30 altıgen yapısı olarak rapor edilmektedir [87]. Bu yapıyla alakalı detaylı bilgi tezin Bölüm 1.4.3 kısmında verilmektedir. Diğer yönde yer alan  $\Delta K = -0,628 \text{ \AA}^{-1}$  konumlu pik

ise literatürde  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  R-30 yapısının süper örgüsü olarak bilinen dikdörtgen şeklinde bir birim hücreye ait olarak rapor edilen  $4\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$  R-30 yapısıdır [87]. Bu yapı aynı zamanda  $c(4 \times 2)$  yapısı olarak da adlandırılmaktadır. Bu yönlerdeki ölçümlerle birlikte  $\langle 11-2 \rangle$  yönünden başlanarak  $\Phi$  azimutal açısında  $2^\circ$ 'lik artışlarla kırınım desenleri kaydedilmiş sonrada bu desenlerdeki pik konumları analiz edilmiştir. Alttaş üzerine moleküllerin yerleşimiyle alakalı fikir edinmek için, altın üzerinde moleküllerin ters uzaydaki pik konumları teorik olarak yerleştirilmesi işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde deneylerden elde edilen filmin ters uzay örgü yapısının yine ters uzaydaki teorik pik konumları ile uyumu test edilmiştir. Şekil 4.22'de ters uzayda altın üzerindeki teorik ve deneysel yerleşimi temsil eden çizim görülmektedir. Şekle göre teorik ve deneysel olarak moleküllerin ters uzayda Au(111) üzerine yerleşimi gayet uyumlu görülmektedir. Teorik hesaplamalar bir paket program sayesinde gerçekleştirilmişlerdir.



Şekil 4.22. Au(111) üzerine moleküllerin ters uzayda teorik ve deneysel olarak yerleşimi, yeşil üçgen, siyah kare ve kırmızı daire oluşan filmin birbirine göre  $120^\circ$  dönmüş domainlerini, mavi kareler ise altın moleküllerini temsil etmektedir. Turuncu halkalar kalınlıklarına göre deneysel verilerde görülen orta şiddetli ve zayıf şiddetli pikleri, siyah halkalar ise yüksek şiddette gözlenen pikleri temsil etmektedirler

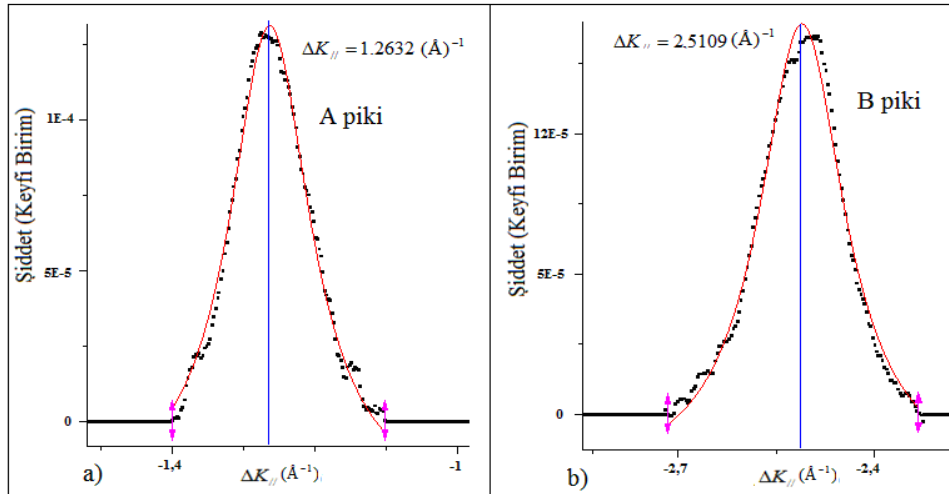
HAKC-T deneysel sistemini optimize etmekte iyi bilinen bir model sisteme sahip olduğu için kullanılan dekantiyol molekülünden elde edilen KDT film tabakaları ile ilgili detaylı bilgi yukarıda verilmiştir. Bu bilgiler dikkate alındığında; 200 K'den büyük sıcaklıklarda yüzeyin termal enerjisi yüzünden, büyütülen filmlerin üzerine fiziksel tutunan moleküller görülmemektedir. Ayrıca 200 K'den yüksek sıcaklıklarda büyütülen filmler aynı anda hem büyümekteyken hem de düzenlenmekte olduğundan daha düzenli kırınım desenlerine ve yüksek pik şiddetlerine sahiptirler. 275 K yüzey sıcaklığında büyütülen dekantiyol KDT filmin için bolometre ve altaşın dönme eksenlerinden kaynaklı hataları düzeltmek amacıyla veriler düzeltilmiştir. Düzeltelen bu veriler kullanılarak da saçılan He şiddetinin  $\Delta K_{//}$ 'e karşı grafikleri çizdirilmiştir. Bu aşamadan sonra elde edilen kırınım deseni için bir arka plan (background) fonksiyonu seçilmiş ve He'un saçılma şiddeti ile arka plan etkisi birbirinden seçilen fonksiyon vasıtasıyla ayrılmıştır. Şekil 4.23'de 275 K yüzey sıcaklığında,  $\langle 11-2 \rangle$  yönünde büyütülen filminden elde edilen kırınım deseni ve seçilen arka plan fonksiyonu görülmektedir.



Şekil 4.23.  $\langle 11-2 \rangle$  yönünde elde edilen kırınım eğrisi ve seçilen arka plan fonksiyonu. Burada A ve B pikleri için mavi renkle ve kırmızı renkle iki arka plan fonksiyonu seçilmiş ve bu fonksiyonlar yardımıyla da A ve B pikleri arka plandan ayrılmıştır

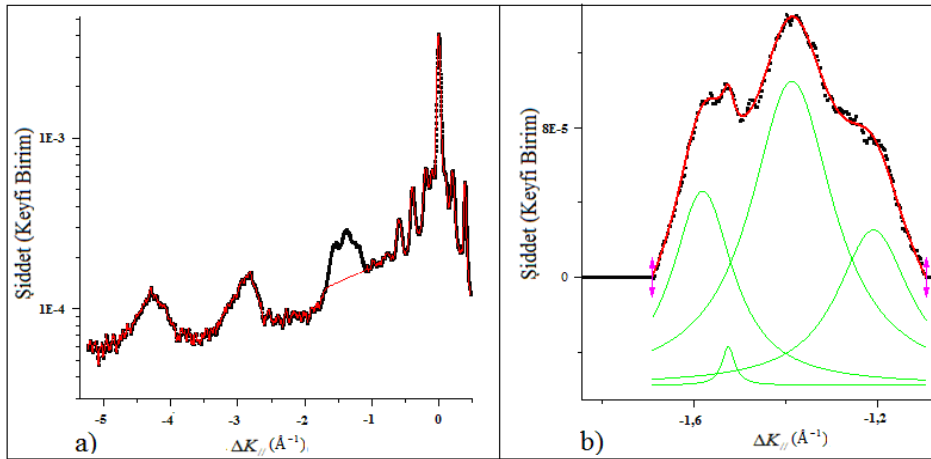


Arkaplandan ayrılan A ve B pikleri daha sonra çok uyumlu olduğu için birer Lorentz fonksiyonuna çakıştırılmıştır (fit edilmişlerdir). Şekil 4.24’de fit edilen A ve B pikleri görülmektedir.



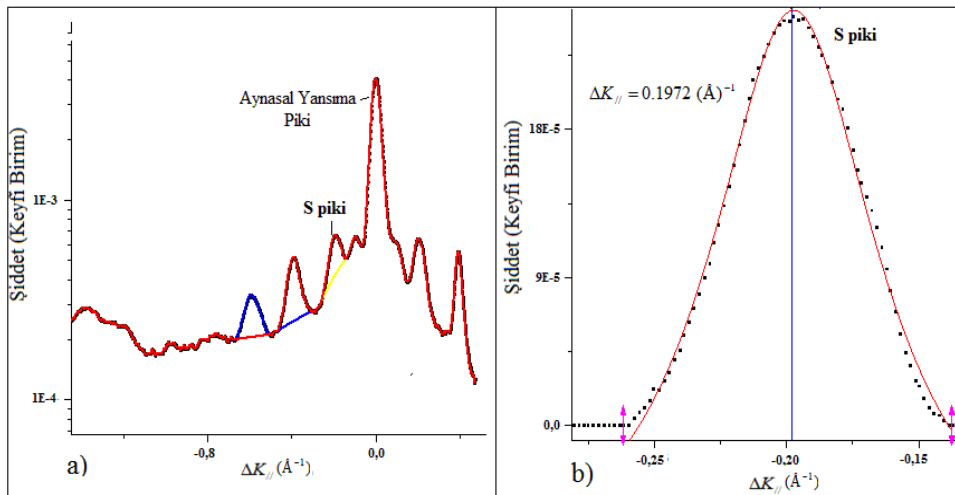
Şekil 4.24.  $\langle 11-2 \rangle$  yönünde 275 K yüzey sıcaklığında elde edilen A ve B piklerinin Lorentz fonksiyonlarına çakıştırılması, çakıştırma işlemi sonucu A piki  $-1.2632 \text{ \AA}^{-1}$  konumunda, B piki  $-2,5109 \text{ \AA}^{-1}$  konumunda gözlemlenmiştir

Çakıştırma işlemi sonucunda A piki  $-1.2632 \text{ \AA}^{-1}$  konumunda, B piki  $-2,5109 \text{ \AA}^{-1}$  konumunda gözlemlenmiş olup bu değerler daha önce dekantiyol ile yapılan vakumda KDT film büyütme deneylerinde elde edilen değerler ile uyumludur [72].  $\langle 1-10 \rangle$  yönünde alınan ölçümlerde de aynı mantık izlenilerek saçılan He şiddeti gürültüden ayrılmış ve elde edilen pikler birer Lorentz fonksiyonuna fit edilerek pik konumları incelenmiştir.  $\langle 1-10 \rangle$  yönünde elde edilen pikler aynasal yansıma pikine yakın tek pikler ve aynasal yansıma pikinden uzaktaki iç içe girmiş pikler olarak iki grupta sınıflandırılabilirler. Bu yöndeki pikler bu şekilde iki gruba ayrılarak fit edilmişlerdir. Şekil 4.25’de  $\langle 1-10 \rangle$  yönünde seçilen arka plan fonksiyonu ve elde edilen He saçılma şiddeti pikinin iç içe girmiş dört Lorentz fonksiyonuna çakıştırılması görülmektedir. Fit işlemi sırasında teorikte olması gereken pik konumları bilgisayar programında sabitlenerek o konumlara göre yapılan en iyi fit sonuçları Şekil 4.25’te verilmiştir. Aynı damainlerden elde edilen piklerin şiddet ve genişleiklerinin birbirine çok yakın olması beklenmektedir fakat piklerin içi içe geçmiş yapıları aynı domainler için birbirine benzer piklerin görülmesine engel olmaktadır.



Şekil 4.25. a) 275 K yüzey sıcaklığında  $\langle 1-10 \rangle$  yönünde büyütülen filmin kırınım deseni ve seçilen arka plan fonksiyonu b) arka plandan ayrılan He saçılma şiddetinin iç içe girmiş dört Lorentz fonksiyonuna çakıştırma işlemi, yeşil renkli pikler Lorentz fonksiyonlarını, kırmızı renk ise iç içe giren piklerin toplamını göstermektedir

Şekil 4.25'deki gibi iç içe girmiş pik yapılarına pik paketleri denilebilir. Şekilden de anlaşılacağı gibi  $\langle 1-10 \rangle$  yönünde bu şekilde üç tane pik paketi bulunmaktadır. İç içe girmiş pik paketlerinden sonra aynasal yansıma pikinin yakınındaki tek pikler de aynı mantıkla analiz edilmişlerdir. Şekil 4.26'da 275 K yüzey sıcaklığında,  $\langle 1-10 \rangle$  yönünde büyütülen filmin kırınım deseni ve aynasal yansıma pikine yakın tekli pikler için seçilen gürültü fonksiyonu görülmektedir.



Şekil 4.26. a) 275K yüzey sıcaklığında  $\langle 1-10 \rangle$  yönünde büyütülen filmin kırınım deseni ve seçilen arka plan fonksiyonu, her bir pik için arka plan fonksiyonu farklı seçildiğinden bu fonksiyonların rengi sarı, mavi ve kırmızı olarak gösterilmiştir b) Arka plandan ayrılan piklerden ilkinin bir Lorentz fonksiyonuna çakıştırma işlemi

Her iki pik grubundan da örnekler yukarıdaki şekillerde verilmektedir. Tüm bu düzeltme, ayırma ve karşılaştırma işlemi prosedüründen geçen piklerin elde edilen konum değerleri Tablo 4.1’de gösterilmektedir.

Tablo 4.1. HAKC-T deneysel sisteminde <1-10> yönünde kaydedilen kırınım deseninin analizinden elde edilen pik konumları

Pik Türü	Pik Konumları ( $\text{\AA}^{-1}$ )						
Tek Pikler	-0,1972	-0,3931	-0,591	-----	-----	-----	-----
İlk Paket	-1,208	-1,386	-1,524	-1,581	-----	-----	-----
İkinci Paket	-2,824	-2,96	-3,056	-3,174	-----	-----	-----
Üçüncü Paket	-3,972	-4,1	-4,224	-4,302	-4,349	-4,53	-4,651

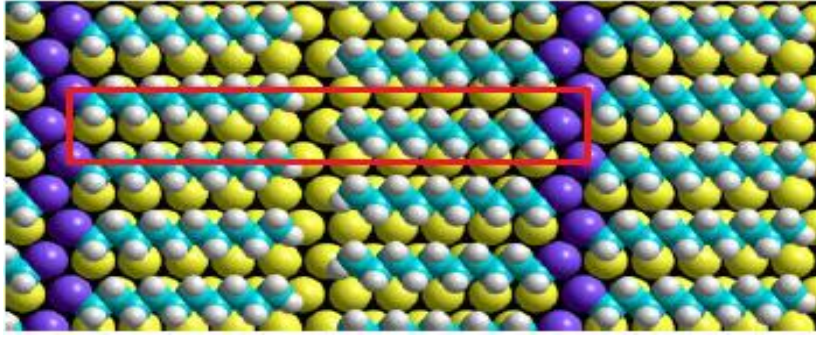
Tablo 4.1’de verilen pik konumları çok az bir sapmayla da olsa literatürdeki ölçümlerle uyumludur. Daha önce yapılan çalışmalarda <11-2> yönündeki piklerin konumları  $-1,256 \text{\AA}^{-1}$  ve  $-2,516 \text{\AA}^{-1}$  olarak bulunmuştur [18,88,102]. <1-10> yönünde ise tüm pikler  $-0,198 \text{\AA}^{-1}$  değerinin tam katları olarak bulunmuşlardır [102]. Yapılan analizlerden elde edilen pik konumları literatürdeki çalışmalarla kıyaslandığında, sonuçların kabul edilebilir bir yaklaşıklıkta olduğu görülür. <11-2> yönündeki birim hücre sabitinin yeniden yapılanmamış altının örgü sabitinin  $\sqrt{3}$  katı, <1-10> yönündeki hücre sabitinin ise yine altının hücre sabitinin 11 katı olduğu görülür. 275 K’de yüksek kaplanma oranında büyütülen filme ait kırınım deseninde  $23 \times \sqrt{3}$  ÇF yapısına ait YY pikleri gözlemlenmiştir. Buna göre film tabakasının yeniden yapılanan altın moleküllerine uyum sağladığı düşünülmektedir. Hesaplanan pik konumlarına göre tek tabaka ve daha fazla kaplanma oranında büyütülen filmlerin hepsinde literatürde  $11 \times \sqrt{3}$  ÇF yapısı olarak adlandırılan birim hücre yapısı gözlemlenmiştir [87]. Yapılan bu deneyler ve alınan ölçümler neticesinde HAKC-T sisteminin iyi bir şekilde çalıştığı düşünülmektedir. HAKC-İ deneysel sistemi de HAKC-T deneysel sistemi gibi dekantiyol maddesi kullanılarak optimize edilmeye çalışılmıştır. Yapılan deneylerde alttaş üzerinde yüksek kaplanma oranlı  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  R-30 ve  $4\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$  R-30 süper örgü yapıları gözlemlenmiştir. İtalya’daki deneylerde HAKC-İ deneysel sisteminin yüksek sıcaklık kaynaklı gürültünün fazla oluşu gibi bazı nedenler yüzünden ileride yapılacak merkaptoundekanol (MUD) deneylerinde

sistemin yeterli olmayacağı kararına varılmış ve MUD ile ilgili deneylerin Türkiye’de yapılmasına karar verilmiştir.

#### 4.2.3. Dekantiyol filmlere ait tartışma ve sonuç

HAKC-T ve HAKC-İ deneysel sistemlerinin kalibrasyonu ve optimizasyonu için iyi bilinen bir model sistem olan dekantiyol kullanılmıştır. Dekantiyolün daha önceden bilinen kırınım piki konumları referans alınarak yapılan ölçümlerde deneysel sistemlerdeki cihazlar arası hiza, çözünürlük, gürültü seviyesi gibi bazı özellikler test edilerek sistem en iyi seviyede çalışacak hale getirilmiştir. Optimizasyon işlemleri sırasında HAKC-T deneysel sisteminin organik kaynak akısının düşük olması sebebiyle dekantiyol filmlerin ayakta duran yoğun faz yapıları olan  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  R-30 film yapıları gözlenememiştir. Yapılan analizler sonucunda HAKC-T sisteminde, pik periyotları  $-0,198 \text{ \AA}^{-1}$  ve  $-1,27 \text{ \AA}^{-1}$  olan  $11 \times \sqrt{3}$  çizgili faz yapısı görülmüştür. Benzer şekilde HAKC-İ deneysel sisteminin de çözümlenmiş film yapılarını inceleyebiliyor olması nedeniyle film tabakalarının yoğunluğu kontrol edilememektedir. Bu durum ise oluşan filmin düşük yoğunluklu fazlarının gözlenememesine sebep olmaktadır. HAKC-İ deneysel sisteminde Bölüm 1’de anlatılan  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  R-30 ve bu yapı üzerinde oluşan  $c(4 \times 2)$  süper örgü yapısı gözlenmiştir. Bu durumda HAKC-T deneysel sisteminde düşük akının sebep olduğu çizgili faz yapıları, HAKC-İ deneysel sisteminde de ayakta duran yoğun faz yapıları kullanılarak sistemler optimize edilmişlerdir. Bu çizgili ve ayakta duran fazların temsili gösterimlerine ait şekiller Bölüm 1’de Şekil 1.5 ve Şekil 1.6’da verilmiştir.

HAKC-T’de alınan ölçümler neticesinde dekantiyol’den elde edilen filmin dikdörtgen birim hücreli  $11 \times \sqrt{3}$  çizgili faz yapısında olduğu anlaşılmıştır. Oluşan birim hücreye ait temsili çizim Şekil 4.27’de gösterilmektedir. Şekil 4.27’deki birim hücreye tekabül eden birim hücre uzunluğu ise yaklaşık  $31,73 \text{ \AA}$  olarak hesaplanmıştır. HAKC-T sisteminde yapılan deneylerde alttaşın farklı yüzey sıcaklıklarında dekantiyol KDT’ler büyütülerek bu filmlerin düzenlenme ve alttaş yüzeyine tutunma kuvvetleri incelenmiştir. Bu bağlamda yapılan deneylerde alttaşın  $275 \text{ K}$  yüzey sıcaklığında büyütülen dekantiyol filmin diğer yüzey sıcaklıklarında büyütülen filmlere göre daha düzenli bir yapıya sahip olduğu düşünülmektedir.



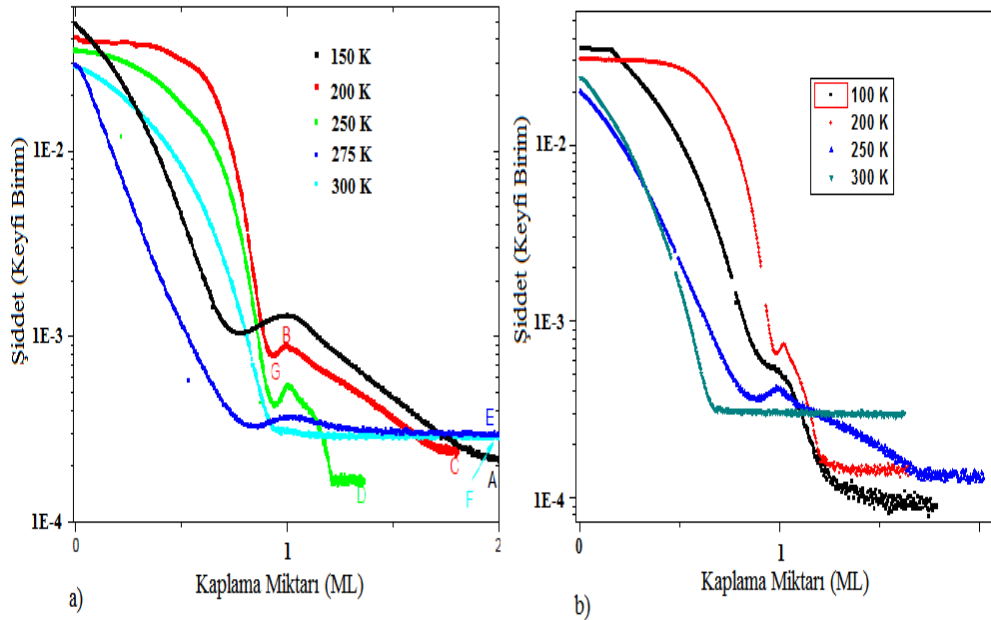
Şekil 4.27. HAKC-T sisteminde büyütülen dekantiyol KDT filme ait çizgili faz birim hücre yapısı

275 K'de büyütülen film yüzeyinden alınan kırınım deseni kayıtlarında gözlenen saçılan He şiddetinin yüksek oluşu ve kırınım piklerinin darlığı bu filmin en düzenli film olduğu görüşünü desteklemektedirler. Aynı zamanda bu yüzey sıcaklığında büyütülen film üzerinde  $23 \times \sqrt{3}$  yeniden yapılanma pikleri de gözlemlenmektedir. Film tavlendiğinde yeniden yapılanma piklerinin kaybolması, bu piklerin kuvvetle muhtemel film tabakasının yeniden yapılanan altın moleküllerine uyum sağlaması olarak değerlendirilmektedir. Daha sonra 200 K yüzey sıcaklığında büyütülen dekantiyol film için,  $\langle 1-10 \rangle$  ve  $\langle 11-2 \rangle$  yönleri arasında kırınım desenleri kaydedilmiş ve elde edilen sonuçlar hazırlanan bir altın ve birbirine göre  $120^\circ$  dönmüş şekilde yüzeye paralel yerleşen dekantiyol domainlerinin teorik haritası üzerine yerleştirilerek uyumları kontrol edilmiştir. Momentum uzayında oluşturulan teorik harita ve deneylerde elde edilen pik konumları üst üste konulup uyumlarına bakıldığında teorik ve deneysel pik konumlarının uyumlu olduğu görülmüştür. HAKC-T deneysel sisteminde büyütülen bu filmler 350K civarındaki sıcaklıklara tavlendiğinde, 100 K'de büyütülen dekantiyol film moleküllerinin üzerine fiziksel tutunan moleküllerin yüzeyi 145 K'de, 150 K'de büyütülen film moleküllerinin üzerine tutunan moleküllerin 160 K'de, 200 K'de büyütülen film moleküllerinin üzerine tutunan moleküllerin 225 K'de terk ettiği gözlemlenmiştir. 200 K'den büyük yüzey sıcaklıklarında büyütülen filmlerde ise film yüzeyine kayda değer bir fiziksel tutunma görülmemektedir. Alttaş üzerinde büyütülen filmlerin düzenlenme doğasını anlamak için 200 K'de büyütülen film tek tabakadan daha az büyütülmüş ve sonra tavlansak filmin 250 K'de düzenlenmeye başladığı görülmüştür. HAKC-T deneysel sistemindeki dekantiyol deneyleri için son olarak alttaşa kimyasal tutunma sıcaklıkları incelenmiştir. Elde edilen tavlama eğrilerine bakıldığında filmlerin

yüzeyden kimyasal kopma enerjisi en düşük olan 275 K’de büyütülen filmidir. Diğer filmler ise birbirine çok yakın kopma enerji değerlerine sahiptirler. HAKC-İ deneysel sisteminde dekantiyol ile yapılan deneylerde ise temsili şekilleri Bölüm 1’de Şekil 1.9’da gösterilmiş olan  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  R-30 ve bu yapı üzerinde oluşan c(4x2) süper örgü yapısı görülmüştür. Sabit bir alttaş yüzey sıcaklığında çözeltiden büyütülen dekantiyol filmleri bu yapılara ait yaklaşık örgü uzunluğu ise sırasıyla 4.33 Å ve 10 Å olarak hesaplanmıştır.

### 4.3. MUD KDT Filmlerin LEHAD Metoduyla İncelenmesi

Oda sıcaklığında katı fazda bulunan MUD molekülü ( $C_{11}H_{24}OS$ ) daha önce altın alttaş üzerinde süpersonik demet metoduyla hiç büyütülmemiştir. Süpersonik demet kaynağı kullanılarak alttaş üzerinde kontrollü bir şekilde farklı yüzey sıcaklıklarında KDT ince filmler büyütülmüştür. Au(111) yüzeyi üzerine Şekil 4.28 a’da görüldüğü gibi farklı yüzey sıcaklıklarında ve kaplanma oranlarında kaplama yapılmıştır. Elde edilen bu kaplanma oranlarındaki filmlere ait kırınım desenleri kaydedilerek analiz edilmişlerdir.

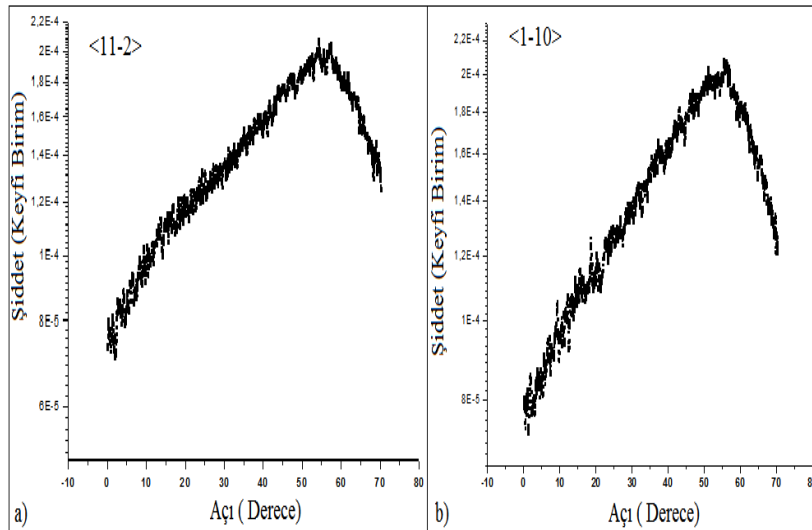


Şekil 4.28. a) Farklı sıcaklıklarda yapılan film büyüme eğrileri, eğrilerdeki kısmi düzleme tek tabaka (monolayer, ML) olarak kabul edilir, 150 ve 275 K’de MUD akısı sabit, diğerlerinde artan durumdadır, b) 03.07.2012 ve 05.07.2012 tarihlerinde veri teyidi maksatlı yapılan deneylerden alınan şiddet-kaplanma miktarı eğrileri

MUD ile yapılan deneylerin sonrasında bu maddenin saflığı hakkında bazı şüpheler oluşmuştur. Daha sonraları başka bir kaynaktan temin edilen ve saflığı teyit edilmiş MUD ile deneyler yapılmış ve sonuçlar kıyaslandığında ilk yapılan deneyler ile bu deneylerin sonuçlarının uyumlu olduğu görülmüştür. Teyit maksatlı MUD ile yapılan deneylerdeki şiddet-kaplanma zamanı (miktarı) eğrileri Şekil 4.28b’de gösterilmişlerdir.

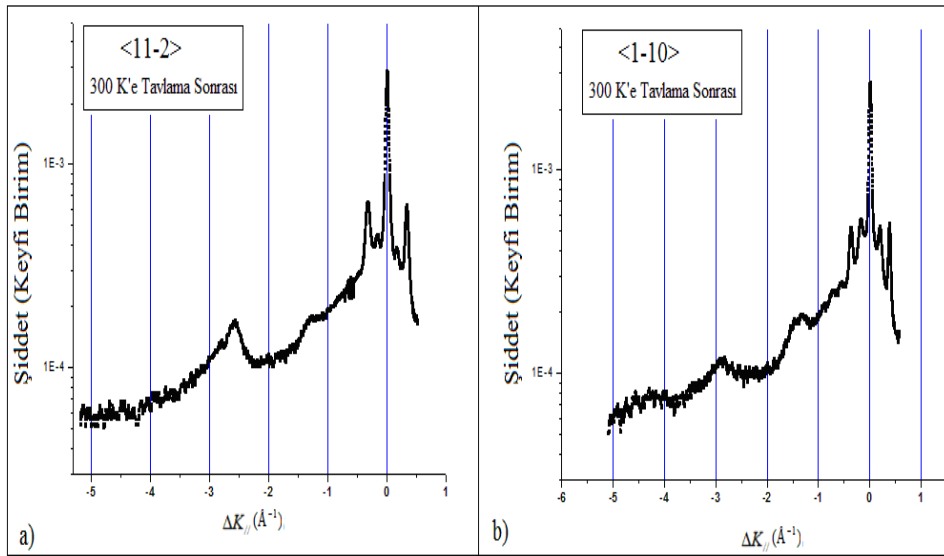
200, 250 ve 300 K’de büyütülen filmlerde MUD kaynağının sıcaklığı artırılarak akısı çoğaltılıp şartlar optimize edilmiştir. 150 ve 275 K’de sabit akıda büyütülen filmlerde ise optimizasyon tamamlandığından en uygun şartlarda filmler büyütülmüştür. Filmler Şekil 4.28’de görüldüğü gibi 200 K’de A, C, D, E noktalarına kadar tek tabakadan fazla miktarda, B noktasına kadar tam bir tek tabakada ve G noktasına kadar tek tabakadan az bir yoğunlukta büyütülmüşlerdir.

150 K’de büyütülen film için yüzeyin termal enerjisinin azlığı ve Şekil 4.28’de görüldüğü gibi ilk tabakanın oluşumunda He şiddetinin kısmi artışıdaki azlık yüzünden düzgün bir kırınım deseni beklenmemektedir. Nitekim  $\langle 11-2 \rangle$  ve  $\langle 1-10 \rangle$  yönlerinde kaydedilen kırınım desenleri de bu beklentiyi boşa çıkartmamıştır. Şekil 4.29’da iki yönde alınan kırınım desenleri görülmektedir.



Şekil 4.29. 150 K’de  $\langle 11-2 \rangle$  ve  $\langle 1-10 \rangle$  yönlerindeki kırınım desenleri. Film düzensiz bir yapıda olduğundan düzgün bir kırınım deseni görülmemektedir

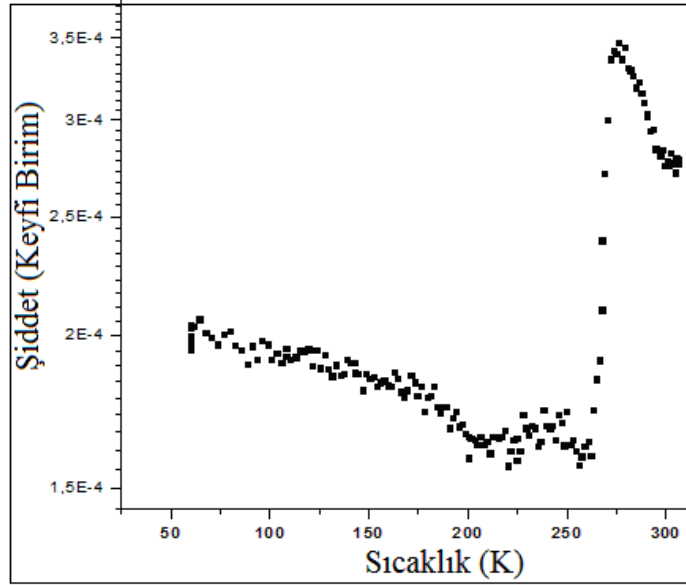
Düzensiz yapıya sahip film 300 K'e tavlendiğinde düzenlenmektedir. Ayrıca film tabakası üzerine fiziksel olarak tutunan moleküller de 260 K civarında yüzeyi terk etmektedirler. Bu moleküllerin yüzeyi terk etmesi yüzeyin pürüzlülüğünü azalttığından daha düzgün bir kırınım deseni kaydedilmesine imkan sağlamaktadır. Şekil 4.30'da 150 K'de büyütülüp 300 K'e tavlanan filmin her iki yöndeki kırınım desenleri görülmektedir. 300 K'e tavlama sonrası  $\langle 1-10 \rangle$  yönünde görülen piklerin periyodu  $-0,186 \text{ \AA}^{-1}$  olup bu değer gerçek uzayda 111 düzlemindeki altın örgü sabitinin 11,8 katı kadardır.  $\langle 11-2 \rangle$  yönündeki piklerin periyodu ise  $-1,27 \text{ \AA}^{-1}$  olarak bulunmuş olup bu değer de gerçek uzayda altın örgü sabitinin  $\sqrt{3}$  katı olarak hesaplanmıştır. Buna göre oluşan yapıyla ilgili hesaplamalardan bu yapının  $11,8 \times \sqrt{3}$ 'lük bir ÇF yapısı olduğu söylenebilir. Şekil 4.30'da 150 K'de büyütülen filmin 300 K'e tavlama sonucu elde edilen kırınım eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.30. 150 K'de büyütülen filme ait 300 K'e tavlama sonrası  $\langle 11-2 \rangle$  ve  $\langle 1-10 \rangle$  yönlerindeki kırınım eğrileri

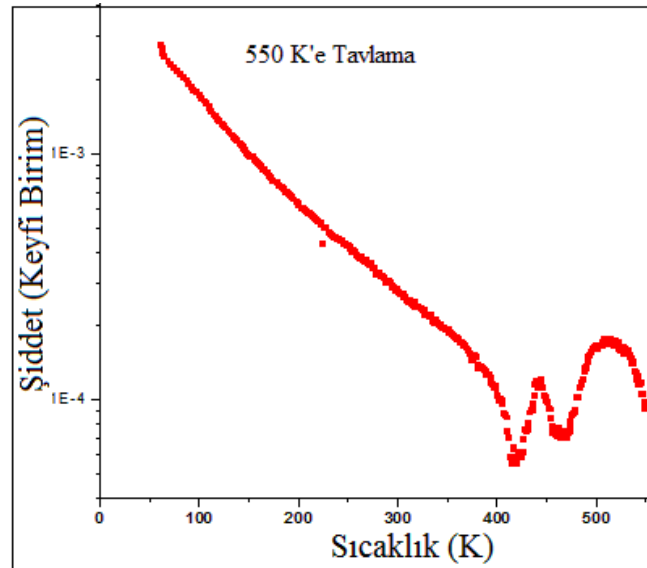
Şekil 4.31'de ise 150 K'de büyütülen filmin 300 K'e tavlama eğrisi görülmektedir. Şekle bakıldığında fiziksel tutunan MUD moleküllerinin tavlama sonucu film yüzeyini 260 K civarında terk ettikleri görülmektedir.





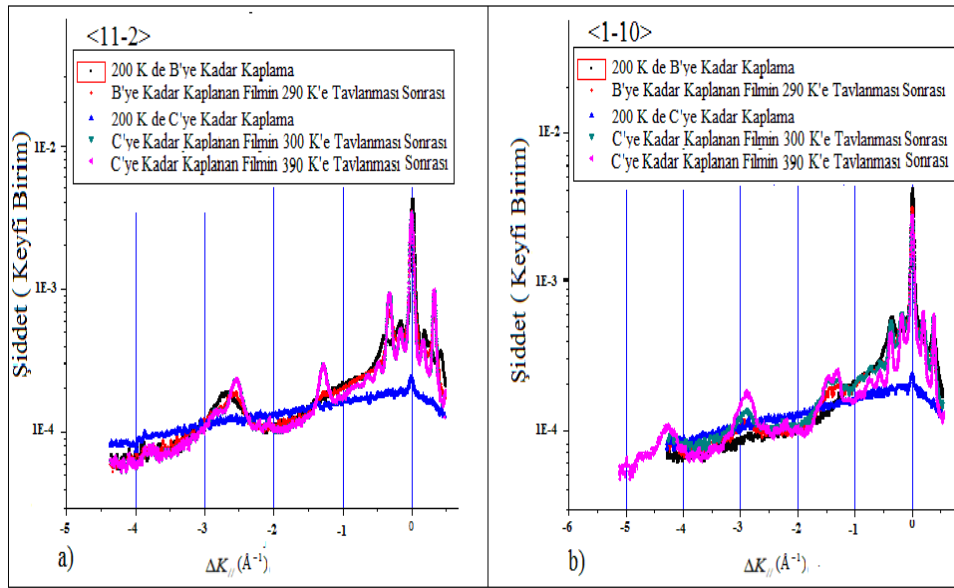
Şekil 4.31. 150 K'de büyütülen filmin 300 K'e tavlama eğrisi. Film yüzeyine fiziksel tutunan moleküller 260K civarında yüzeyi terk etmektedirler

Film 550 K'e tavlama eğrisi Şekil 4.32'de görülmektedir. Dekantiyol filmlerinden farklı olarak kimyasal bağlı moleküllerin 420 ve 470 K'de başlamak üzere yüzeyden iki kez salındığı görülmektedir. Bu salınım dekantiyol filmlerde yaklaşık 465 K'de ve tek bir pik olarak görülmüştür. 550 K'e tavlama eğrisi Şekil 4.32'de görülmektedir.



Şekil 4.32. 150 K'de büyütülen filmin 550 K'e tavlama eğrisi. Film altın yüzeyinden kimyasal olarak 420 ve 470 K civarında ayrılmaya başlamaktadır

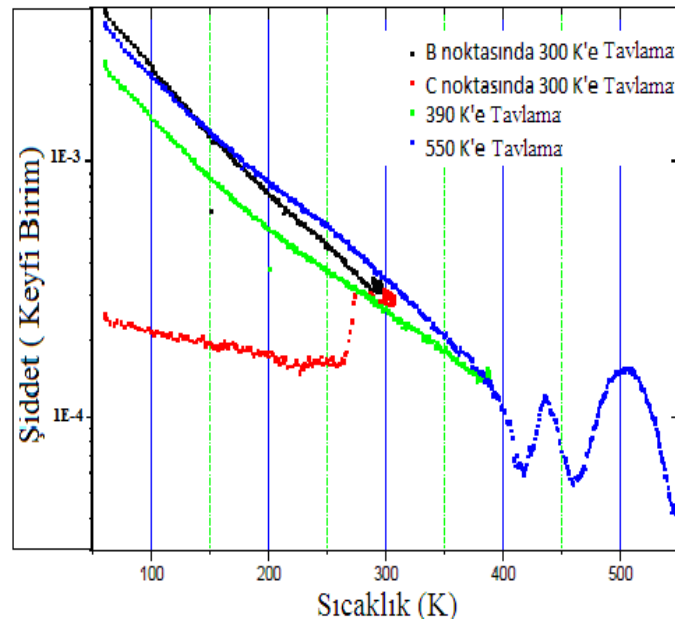
200 K yüzey sıcaklığında büyütülen MUD filmler önce tam bir tek tabakaya yani Şekil 4.21'deki B noktasına ve tek tabakadan fazla kaplanma oranlı C noktasına kadar büyütülmüşlerdir. Daha sonrada filmin hangi sıcaklıkta düzenlenmeye başladığını daha iyi anlamak için tek tabakadan az yoğunluklu G noktasına kadar film büyütülerek kırınım desenleri kaydedilmiştir. Şekil 4.33'da 200 K'de B ve C noktalarına kadar büyütülen filmlerin kırınım eğrileri ve bu filmlerin tavlama sonrası kaydedilen kırınım eğrileri beraber gösterilmektedir.



Şekil 4.33. 200 K'de B ve C noktalarına kadar büyütülen filmlerin ve bu filmlerin 290, 300 ve 390 K'e tavlama sonrası elde edilen <11-2> ve <1-10> yönlerindeki kırınım eğrileri

200 K'de büyütülen MUD filmlerin kırınım desenlerine baktığımızda piklerin konumları 150 K'de büyütülen filmdeki gibi  $11,8x\sqrt{3}$  yapısına uymaktadırlar fakat pikler daha geniş ve aynasal yansıma (AY) şiddeti daha düşüktür. Bu bilgiler ışığında yüzeydeki adacıkların 150 K'de büyüyen  $11,8x\sqrt{3}$  film adacıklarına göre daha küçük alana sahip oldukları söylenebilir. Ayrıca AY pikinin sağında ve solunda  $\Delta K = -0,1 \text{ \AA}^{-1}$  olan  $23x\sqrt{3}$  YY pikleri de görülmekte olup bu da altın yüzeyinin tamamen kaplanmadığını ya da bu  $23x\sqrt{3}$  yapısının MUD'un üzerinde de kendini gösterdiği anlamına gelmektedir. Film 300 K'e tavladığında pik şiddetleri artmakta olup AY şiddeti biraz azalmış ve  $23x\sqrt{3}$  yapısının omuzları yok olmuştur. Bu durumda başlangıçta yüzeyde küçük adacıkların oluştuğunu ve yüzeyi kapladığını, film

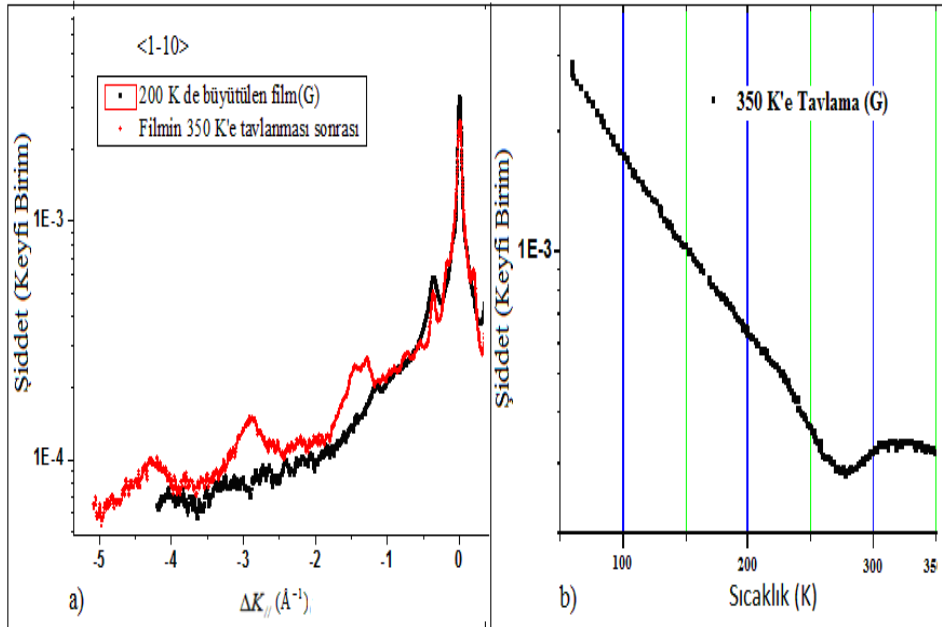
ısıtılınca da bu adaların düzenlenip altının yüzeyindeki adacık alanlarının arttığı söylenebilir. Bu duruma bağlı olarak ilk başta yüzeyin tam kaplanmadığı için değil de filmin üzerinde  $23x\sqrt{3}$  yapısının kendini gösterdiği söylenebilir. Eğer altın yüzeyi başlangıçta tamamen kaplanmasaydı tavlama sonrası daha az sayıda ama daha geniş adacıklar oluşup altın yüzey alanında boşluklara neden olabilirdi ve bu durumda YY piklerinin şiddetinin artmasını ve hâlâ  $23x\sqrt{3}$  yapısının görülüyor olmasını gerektirirdi. Muhtemelen tavlama sonrası alttaştaki YY ortadan kalkmakta ve filmdeki  $23x\sqrt{3}$  yapısı bu yüzden görülememektedir. 300 K'deki tavlamadan sonra film tekrardan MUD ile kaplanmaya devam edilmiş ve Şekil 4.21'deki C noktasına kadar film büyütülmüştür. Film üzerinde oluşan düzensiz ikincil tabakalar yüzünden önce herhangi bir kırınım tabakası gözlemlenememiştir. Film 300 K'e tavlendiğinde 260 K'de yüzeyden fiziksel ayrılmalar görülmüş, sonrasında 390 K'e tavlama yapıldığında da yüzeyden herhangi bir ayrılma görülmemiştir. Ancak 390 K'e tavlama sonrası pik şiddetleri artmış olup buda düzenli adacıkların boyutlarında artma olduğunu göstermektedir. Şekil 4.34'te filmlerin tavlama eğrileri gösterilmektedir.



Şekil 4.34. B ve C noktalarına kadar 200 K'de büyütülen filmlerin tavlama eğrileri

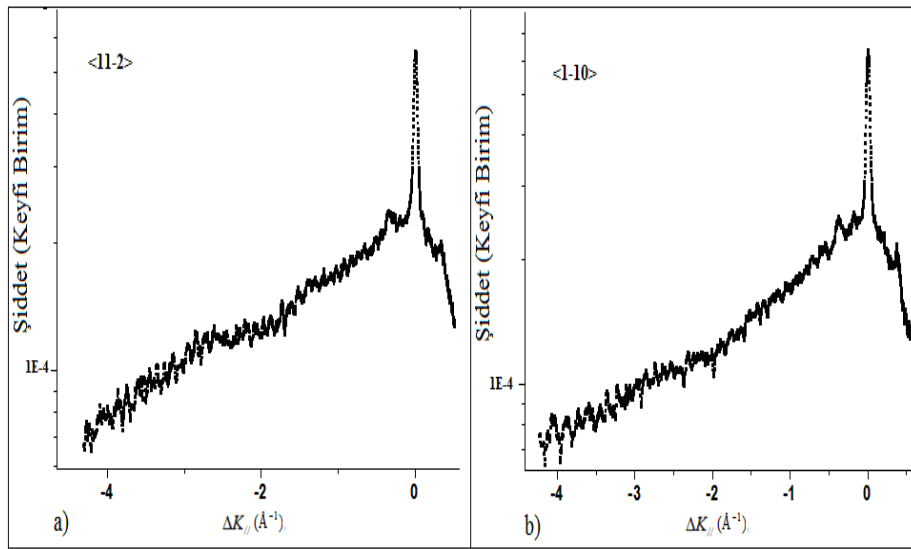
B noktasına kadar büyütülen film tam bir tek tabaka içerdiğinden Şekil 4.34'te de görüldüğü gibi film yüzeyine fiziksel tutunan molekül bulunmamaktadır. Fakat C

noktasına kadar büyütülen film tabakası üzerine fiziksel tutunan moleküller vardır ve bu moleküller yüzeyi 260 K civarında terk etmektedirler. Filmler 600 K'e tavlandığında ise altın yüzeyine kimyasal olarak tutunan moleküller yüzeyden yine 420 ve 470 K civarında iki kez salınarak ayrılırlar. Son olarak dekantiyol deneylerinde olduğu gibi Şekil 4.28'deki G noktasına kadar düşük yoğunlukta 200 K'de film büyütülmüş, bu filmde  $11,8x\sqrt{3}$  ÇF yapısına ait tek ve geniş bir pik görülmüştür. Sonrasında film 350 K'e ısıtılmış ve  $11,8x\sqrt{3}$  ÇF yapısına ait piklerin çoğaldığı ve netleştiği görülmüştür. AY pik şiddetinin ise azaldığı ve tavlama işlemi sırasında 280-330 K aralığında şiddette kısmi bir artış olduğu görülmektedir. Buna göre AY şiddetinde gözlemlenen bu kısmi artış filmin düzenlenmeye başladığını göstermektedir. Tavlama sonrası AY şiddetindeki azalma ve  $23x\sqrt{3}$  YY ait omuz şeklindeki pikler de filmin bahsi geçen sıcaklık aralığında düzenlendiğini desteklemektedir. Filmin tavlama eğrisine bakıldığında He şiddetinin 260 K civarında kısmi olarak arttığı görülmektedir. Buna dayanarak daha kesin bir ifadeyle filmin 260 K civarında düzenlenmeye başladığı söylenilebilir. Şekil 4.35'de 200 K'de tek tabakadan daha az yoğunlukta büyütülen MUD filme ait kaplanma ve tavlama eğrileri görülmektedir.



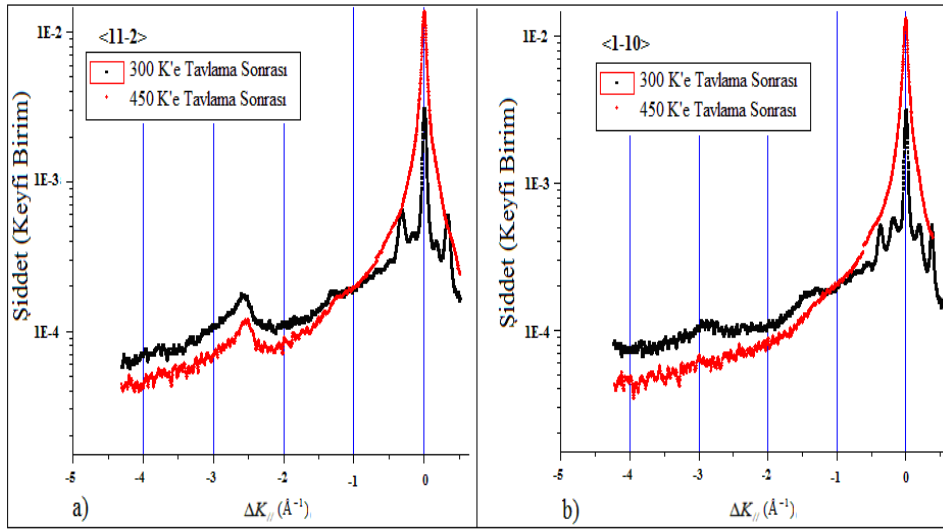
Şekil 4.35. a) 200 K'de G noktasına kadar tek tabakadan az yoğunluklu filme ait kırınım, tavlama sonrası kırınım eğrileri b) 200 K'de G noktasına kadar tek tabakadan az yoğunluklu filme ait tavlama eğrisi

250 K’de Şekil 4.28’deki D noktasına kadar büyütülen MUD filmin He saçılma şiddeti 200 ve 150 K’de büyütülen filmlere göre daha yüksektir. Ayrıca 150 ve 200 K’de büyütülen MUD filmlerde kaplama sonrası kırınım piki görülmez iken 250 K’de  $\langle 1-10 \rangle$  yönünde küçük de olsa pikler görülmektedir. Buna göre filmin kaplanma sırasında azda olsa düzenlendiği düşünülebilir. Şekil 4.36’da 250 K’de büyütülen MUD filmin  $\langle 1-10 \rangle$  ve  $\langle 11-2 \rangle$  yönlerindeki kırınım desenleri görülmektedir.



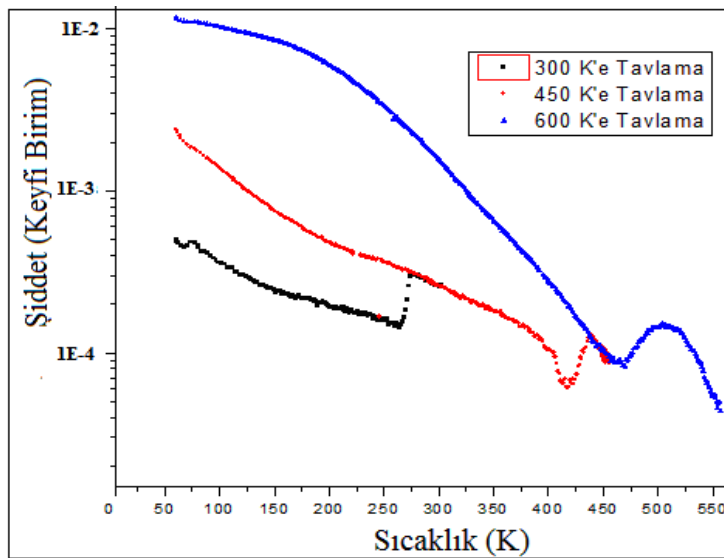
Şekil 4.36. 250 K’de büyütülen MUD KDT ince filmin  $\langle 11-2 \rangle$  ve  $\langle 1-10 \rangle$  yönlerindeki kırınım eğrileri

Film 300 K’e tavlendiğinde film yüzeyine tutunan moleküllerin yüzeyi 260 K’de terk ettiği, tavlama sonrasında ölçülen kırınım deseninde ise  $11,8 \times \sqrt{3}$  dikdörtgen birim hücre yapısına ait pikler gözlemlenmiştir. Film kimyasal tutunan moleküllerin doğası merak edildiğinden daha sonra 450 ve 600 K’e tavlansmıştır. Filme ait 450 ve 600 K’e tavlama sonrası kırınım eğrileri Şekil 4.37’de gösterilmektedir.



Şekil 4.37. 250 K de büyütülen filmin <11-2> ve <1-10> azimutal yönlerinde 300 K ve 450 K'e tavlama sonrası kırınım eğrileri, 450 K'e tavlama sonrası filmin bir miktarı altın yüzeyinden kopmuş için hem kırınım pikleri kaybolmuş hem de yüzeyden saçılan He şiddeti artmıştır

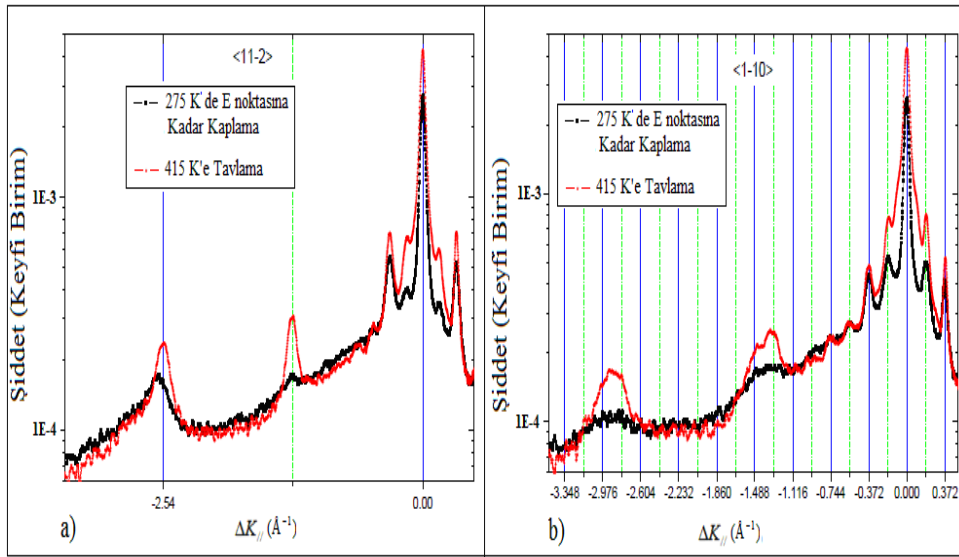
Tavlanan filmde altın yüzeyine kimyasal olarak tutunan moleküllerin yüzeyi 450 K'e tavlama da 420 K'de, 600 K'e tavlama da ise 470 K'de terk ettiği görülmektedir. Filmin tavlama eğrileri Şekil 4.38'de gösterilmektedir.



Şekil 4.38. 250 K'de büyütülen filmin 300, 450 ve 600 K'e tavlama eğrileri, yüzeyden kopma 550 K gibi tamamlandığından ısıtıcı bu sıcaklıkta kapatılmıştır

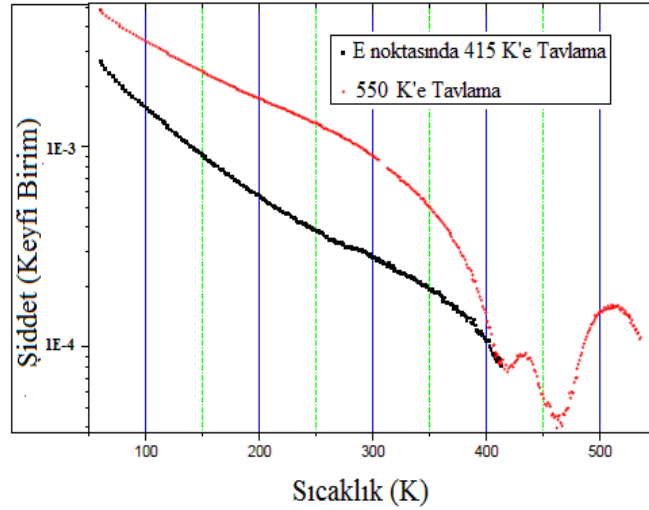
Özetle 250 K'de büyütülen filmin de  $11,8 \times \sqrt{3}$  ÇF dikdörtgen birim hücre yapısına sahip olduğu söylenilebilmektedir. 275 K yüzey sıcaklığında büyütülen MUD

filmlerine ait kırınım desenlerindeki piklerin He saçılma şiddetleri nispeten daha düşük olduğu görülmüştür. Bunun ise az da olsa oluşan film yüzeyine fiziksel olarak tutunan molekülleri yüzünden olabileceği düşünülmektedir. 275 K yüzey sıcaklığı filmin düzenlenmesi için yeterli bir sıcaklık olduğundan film oluşma esnasında düzenlenmeye başlamaktadır. Filmin kırınım desenlerine bakıldığında ise yine  $11,8 \times \sqrt{3}$  dikdörtgen birim hücre yapısına ait pikler görülmektedir. Şekil 4.39'da filmin 275 K'de her iki azimutal yöndeki kaplanma eğrileri ve 415 K'e tavlama eğrileri görülmektedir.



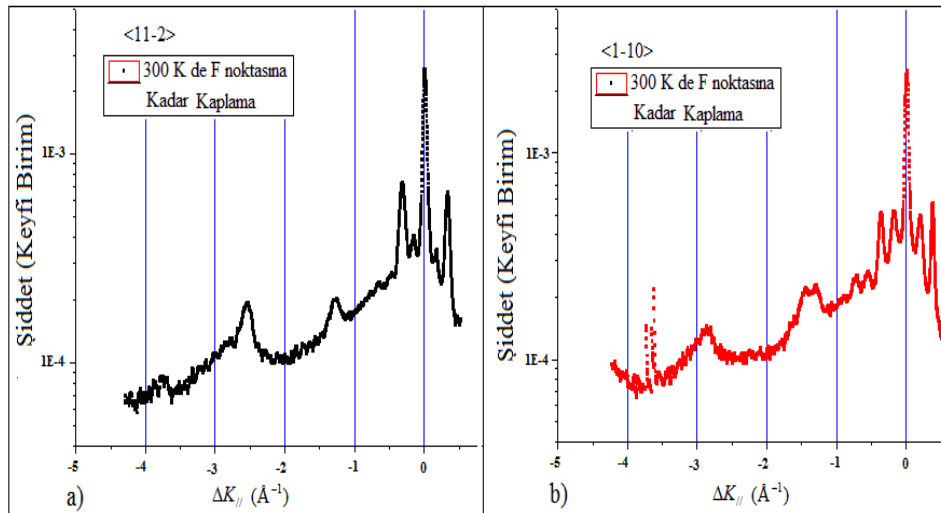
Şekil 4.39. 275 K'de E noktasına kadar büyütülen MUD filmin <11-2> ve <1-10> azimutal yönlerindeki kırınım ve tavlama eğrileri

Film 415 ve 550 K'e tavlandığında Şekil 4.40'da görüldüğü gibi alttaşa kimyasal olarak tutunan moleküllerin yüzeyi 420 ve 470 K civarında terk etmeye başladığı görülmektedir.



Şekil 4.40. 275 K'de E noktasına kadar büyütülen filmin tavlama eğrileri

300 K yüzey sıcaklığında Şekil 4.28'deki F noktasına kadar büyütülen MUD filmin kırınım eğrileri Şekil 4.41'de gayet net olarak görülmektedir. Yüzeyin termal enerjisi sayesinde film üzerine fiziksel olarak tutunan moleküller olmadığından ve yine yüzeyin termal enerjisi sayesinde film oluşmakta iken filmin düzenlenmesinden dolayı kırınım desenleri gayet net olarak kaydedilmiştir.

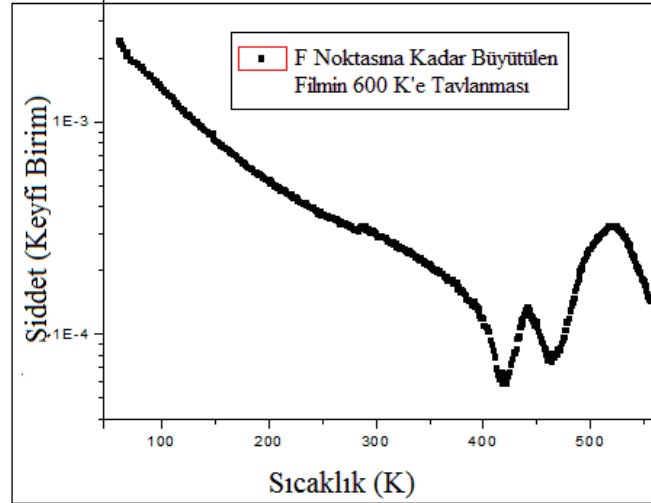


Şekil 4.41. 300 K'de F noktasına kadar büyütülen filmin <11-2> ve <1-10> yönlerindeki kırınım eğrileri

Film, yüzeyine fiziksel tutunan moleküllerin yüzeyden ayrılması için gereken yüzey sıcaklığında büyütüldüğünden 300 K'e tavlınmamıştır. Altın yüzeyine kimyasal



tutunan moleküllerin yüzeyi terk etme sıcaklığını incelemek için ise 600 K'e tavlannmıştır. Tavlama sonucunda yüzeye kimyasal tutunan moleküllerin yüzeyi 420 ve 470 K civarında terk etmeye başladığı görülmüştür. Şekil 4.42'de 300 K'de F noktasına kadar büyütülen filmin 600 K'e tavlama eğrisi görülmektedir.



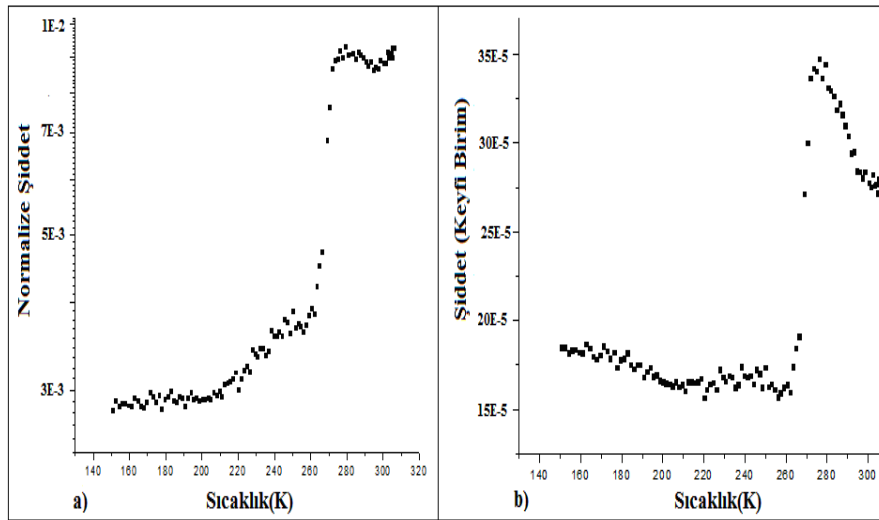
Şekil 4.42. 300 K de F noktasına kadar büyütülen MUD filmin 600 K'e tavlama eğrisi

Bu sıcaklıkta büyütülen film de diğer MUD filmleri gibi  $11,8 \times \sqrt{3}$  dikdörtgen birim hücreli ÇF yapısına sahiptir.

#### 4.4. MUD filmlerin TPD analizleri

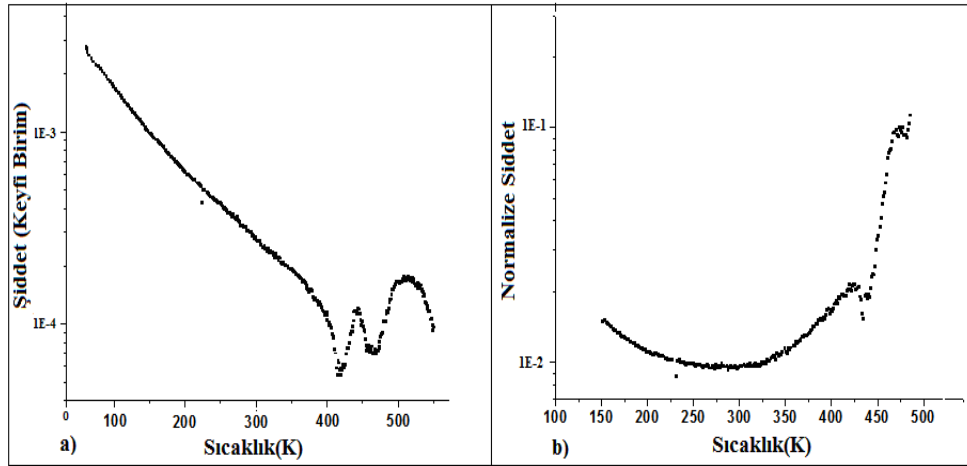
Süpersonik demet metoduyla yüksek vakumda, Au(111) alttaş üzerinde büyütülen MUD molekülünden elde edilen KDT ince filmlerin kırınım verileri içerisinde arka plan ve Debye-Waller etkisini barındırmaktadır. Alınan ölçümleri güvenilir hale getirmek için çıplak Au(111) alttaştan alınan He demetinin sıcaklığa bağlı şiddeti ölçümleri normalize edilmiştir. Bu şekilde örnek tutucunun ısınması sonucu yayılarak dedektörün hassasiyetini azaltan radyasyon etkisi ve Debye-Waller faktörünün olumsuz etkisi alınan verilerden çıkartılmış, sadece ince filmin saçılan He şiddetine etkisi göz önünde tutulmuştur. Bununla birlikte çıplak altından alınan yansıma verileri 150-450 K aralığında olduğundan tavlama esnasında bu sıcaklık aralığı dışında kalan veriler normalize edilememiştir. MUD'un farklı sıcaklıklarda kaplanan filmlerinin tavlannmasından alınan verilere ait düzeltmesiz ve normalize

edilmiş grafikler konu ilerledikçe verilmekte olup bu grafiklere dayanılarak hesaplanan MUD molekülünün yüzeye tutunma enerjileri verilecektir. Yukarıda sunulan bilgiler ışığında 'RedHead'in desorption pik sıcaklığı metodunu kullanarak moleküllerin yüzeyden ayrılma enerjileri Denklem 4.1'de verilen formül ile hesaplanır (bkz. Denklem 4.1). 150 K'lik sıcaklıkta tek tabakadan fazla büyütülen MUD filmin normalize edilmiş ve edilmemiş verilerle çizdirilen tavlama eğrileri Şekil 4.43 ve Şekil 4.44'de görülmektedir.



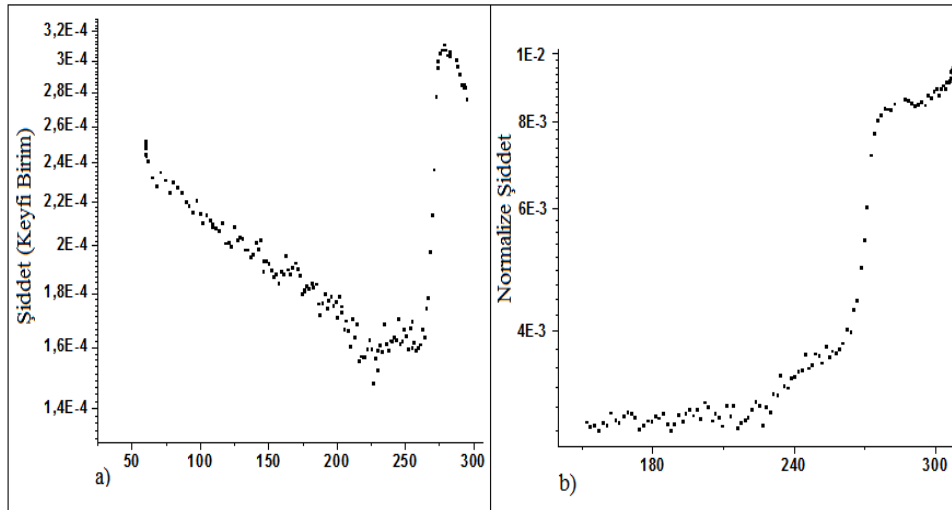
Şekil 4.43 a) 150 K'de büyütülmüş filme ait normalize edilmiş yansıma şiddetinin sıcaklığa karşı grafiği b) 150 K'de büyütülmüş filme ait normalize edilmemiş yansıma şiddetinin sıcaklığa karşı grafiği

Film 600 K'e tavladığında iki adet yüzeyden kopma piki gözlemlenilmektedir. Bu iki pikin gözlenmesine; yüzeyden bazı domainlerin tiol olarak, diğer bazılarının ise S atomları arası kurulan dimerleşme bağı sayesinde disülfid olarak kopmasının neden olabileceği düşünülmektedir [129]. Ayrıca yüzeyi kaplama sırasındaki dozlama hızının filmdeki tek tabakayı etkilediği görülmüştür [129]. Bununla beraber filmin tavlama hızının da altın atomlarının hareketliliğini etkilediği, bu sayede de S atomlarının yüzeye tutunma enerjilerinin farklı olabileceği öngörülmüştür [129]. Şekil 4.44'de altın yüzeyine moleküllerin kimyasal tutunma enerjilerini hesaplamak için normalize edilmemiş ve normalize veriler kullanılarak çizdirilen tavlama eğrileri görülmektedir.



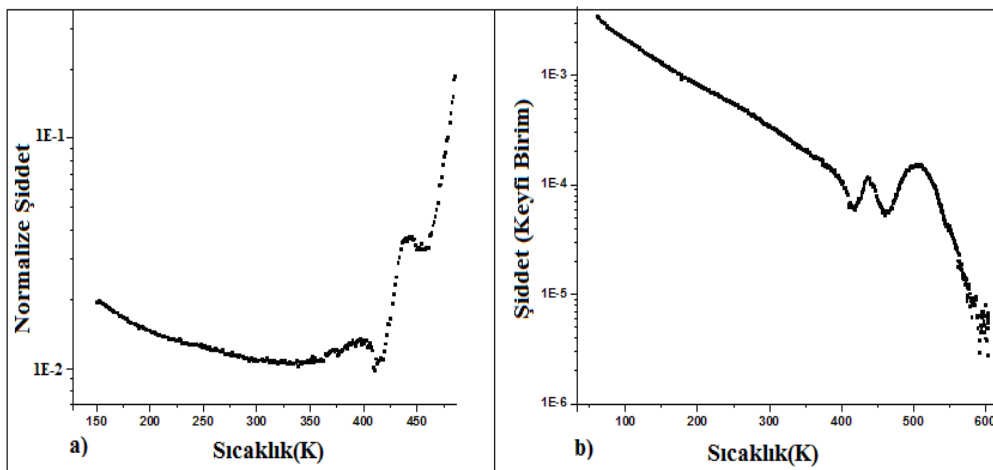
Şekil 4.44 a) 150 K’de büyütülen filmin normalize edilmemiş yansıma şiddetinin sıcaklıkla değişimi grafiği b) 150 - 450 K aralığında normalize şiddetin sıcaklığa karşı grafiği

150 K’de büyütülüp 300 K’e tavlanan film için normalize verilerden  $T_{pi}$  269 K ve ısınma hızı 1,29 K/s, normalize edilmemiş verilerden ise  $T_{pi}$  270,4 K ve ısınma hızı 1,29 K/s’dir. Buna göre normalize verilerden yüzeye fiziksel tutunan moleküllerin yüzeyden kopma enerjileri  $E_{if}=71,2$  kJ/mol, normalize edilmemiş verilerden ise  $E_{if}$  71,1 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Aynı film 600 K’e tavlendiğinde ise normalize veriler 150 – 450 K aralığında olduğundan tavlama sırasında gözlemlenen son pik normalize verilerin aralığı dışında kalmaktadır. Bu yüzden 450 K sonrasındaki sıcaklık değerleri için bolometreden alınan veriler elde bulunmadığından 450 K’den sonra görülen pik normalize edilememiştir. Yüzeye kimyasal tutunan moleküller için normalize verilerden  $T_{pi}=437,1$  K ve ısınma hızı = 0,93 K/s, normalize edilmemiş verilerden ise  $T_{pi}$  435,9 K ve ısınma hızı 0,98 K/s, olarak görülür. Gözlemlenen son pikin  $T_{pi}$  değeri ise 482,6 K ve ısınma hızı ise 0,93 K/s dür. Normalize edilmiş ilk pike ait yüzeyden kimyasal tutunan moleküllerin ilk kısmının kopma enerjisi olan  $E_{iK}$  değeri 118,2 kJ/mol, aynı pike ait normalize edilmemiş verilere göre  $E_{iK}$  değeri ise 118,0 kJ/mol’dür. Şekil 4.44b’deki ikinci pik için ise normalize edilmemiş verilerden yüzeye kimyasal tutunan moleküllerin geri kalanının yüzeyden kopma enerjisi  $E_{iK}$  131,3 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.45a ve b’de, 200 K’de büyütülen MUD filmlerin 320 K’e tavlama sırasındaki sıcaklığa karşı şiddet ve normalize edilmiş şiddet grafikleri görülmektedir.



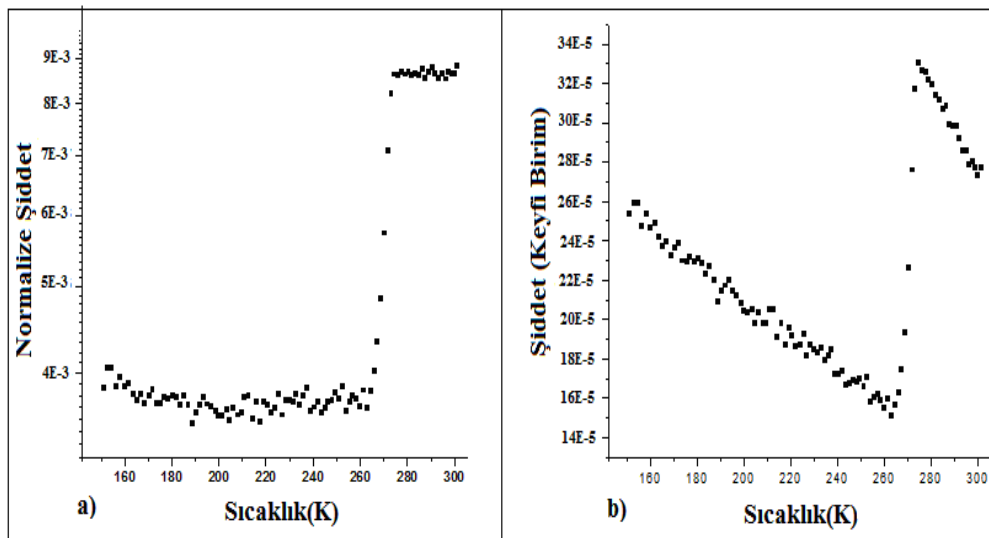
Şekil 4.45 200 K’de büyütülen filmlerin 320 K’e tavlama eğrileri; a) sıcaklığa karşı şiddet grafiği b) sıcaklığa karşı normalize edilmiş şiddet grafiği

320 K’e tavlanan filmin yüzeyine fiziksel tutunan moleküllerin normalize edilmiş ve edilmemiş verilerin her ikisine göre de 278,3 K’de yüzeyi terk ettiği görülmektedir. 200 K’de büyütülen film 600 K’e tavlendiğinde ise aşağıdaki grafikler elde edilir. Şekil 4.46’dan da anlaşılacağı gibi 600 K’e tavlama da görülen ilk pik konumu normalize ve normalize edilmemiş verilerin her ikisine göre de 435,6 K’dir. İkinci pik ise sadece normalize edilmemiş verilerden anlaşılabilir ve bu değerinde 479,3 K’dir.



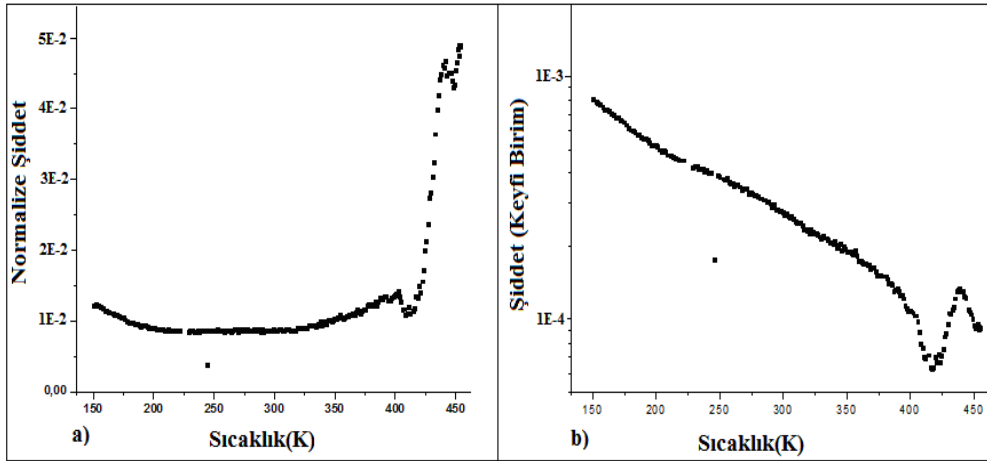
Şekil 4.46 200 K’de büyütülen filmlerin 600 K’e tavlama eğrileri; a) Normalize şiddetin sıcaklığa karşı grafiği, b) normalize edilmemiş şiddetin sıcaklığa karşı grafiği

200 K’de büyütülen film 300 K’e ve 600 K’e tavlendiğinde; 300 K’e tavlama için normalize  $T_{pi}$  değeri normalize edilmeyene eşit ve 270,8 K olup ısınma hızı 1,2 K/s, 600 K’e tavlama ise normalize  $T_{pi}$  değeri 428,4 K, ısınma hızı 1.06 K/s, normalize olmayan  $T_{pi}$  değeri 427,2 ısınma hızı ise 1,1 K/s’dir. Şekil 4.46b’deki ikinci pikle ifade edilen kimyasal tutunan moleküllere ait pik için  $T_{pi}$  değeri de 479,3 K, ısınma hızı 0,9 K/s’dir. Normalize ve normalize edilmemiş verilerin her ikisinden de aynı değerde hesaplanılan yüzeye fiziksel tutunan moleküllerin yüzeyden ayrılma enerjisi  $E_{if}$  71,8 kJ/mol, 600 K’e tavlama esnasında elde edilen normalize verilerden yüzeye kimyasal tutunan moleküllerin ilk kısmı için yüzeyden kopma enerjisi  $E_{iK}$  115,7 kJ/mol, normalize edilmemiş verilerden hesaplanan  $E_{iK}$  değeri ise 115,2 kJ/mol olarak hesaplanılmıştır. Şekil 4.46b’deki ikinci pik için hesaplanan yüzeyden kimyasal kopma enerjisi de normalize edilmemiş veriler vasıtasıyla 130,5 kJ/mol olarak hesaplanılmıştır. 250 K’de büyütülen MUD filmin 320 K’e tavlama ile film yüzeyine fiziksel tutunan moleküllerin hem normalize edilmiş hem de edilmemiş verilere göre yüzeyi terk etme sıcaklıkları 274,3 K olarak ölçülmüştür (bkz. Şekil 4.47). Şekil 4.48’e bakıldığında ise alttaşa kimyasal olarak tutunan film moleküllerinin 439 K’de yüzeyi terk ettiği görülmektedir.



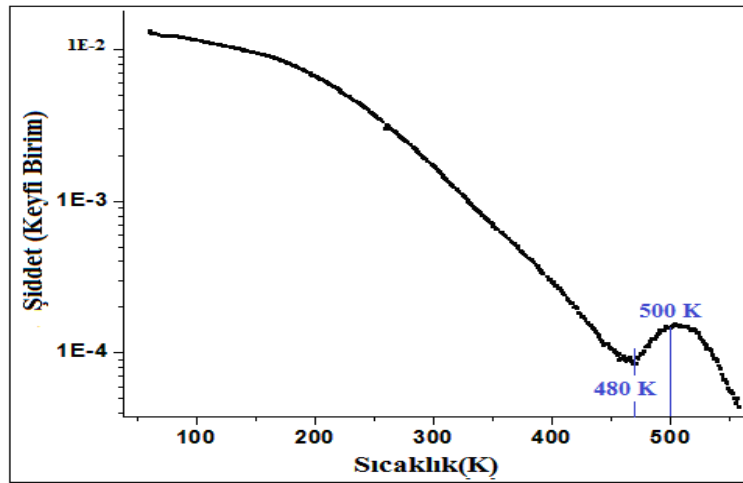
Şekil 4.47 250 K’de büyütülen ve 320 K’e tavlama için ince filme ait tavlama eğrileri; a) Normalize edilmiş şiddet grafiği, b) Normalize edilmemiş şiddet grafiği

Şekil 4.48'e ve Şekil 4.49'a bakıldığında 600 K'e tavlama işleminin iki aşamalı olarak gerçekleştirildiği görülmektedir. Öncelikle film 450 K'e tavllanmış ve kimyasal tutunmanın ilk piki Şekil 4.48'de görüldüğü gibi gözlemlenmiş sonrasında ise film 600 K'e tavlansak kimyasal tutunmanın ikinci piki gözlemlenmiştir (bkz. Şekil 4.49). Film ilk aşamada 450 K'e tavlendiğinde moleküllerin yüzeyi yaklaşık 435 K'de terk ettiği görülür.



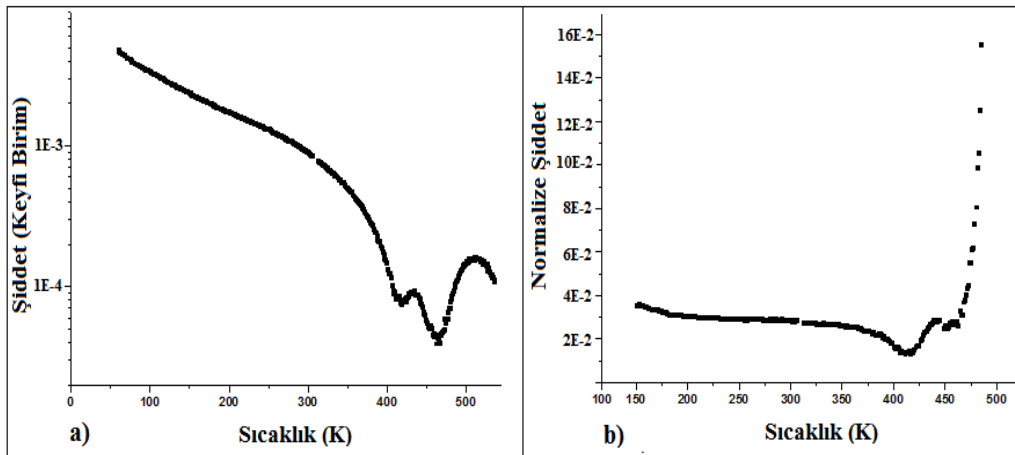
Şekil 4.48 250 K'de büyütölen ve 450 K'e tavlansak ince filme ait; a) Normalize edilmiş şiddetin sıcaklığa karşı grafiği b) Normalize edilmemiş şiddetin sıcaklığa karşı grafiği

Şekil 4.49'da filmin 450 K'e tavlandıktan sonra 600 K'e tavlansakından elde edilen kimyasal tutunma pikinin ikincisi görölmektedir.



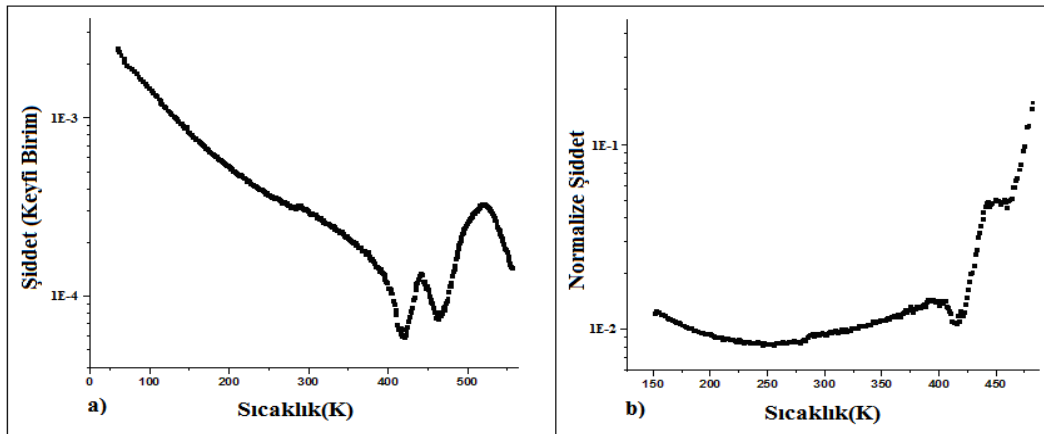
Şekil 4.49 250 K'de büyütölen ve kademeli olarak 600 K'e tavlansakına ait normalize edilmemiş şiddetin sıcaklığa karşı grafiği

250 K yüzey sıcaklığında ölçüm alınırken diğer sıcaklıklardaki ölçümlerden farklı olarak film önce 300 K'e sonra 600 K'e değil de önce 300 K'e sonra 450 K'e ve en son olarak da 600 K'e tavlansmıştır. Burada Şekil 4.47a ve b için aynı  $T_{pi}$  değerleri 271,6 K, ısınma hızı 1,24 K/s, Şekil 4.48a ve 4.48b için ise  $T_{pi}$  değerleri aynı olup 435,5 K, ısınma hızı ise 0,97 K/s'dir. Şekil 4.49'daki verileri normalize edilmemiş kimyasal tutunma piki için  $T_{pi}$  482,4 K, ısınma hızı ise 1,02 K/s olarak gözlemlenmiştir. Buna göre 300 K'e tavlanan filmin yüzeyine fiziksel olarak tutunan moleküllerin yüzeyden ayrılma enerjisi normalize ve normalize olmayan veriler için aynı olup  $E_{if}$  72 kJ/mol'dür. Film 450 K'e tavlendiğinde yüzeye kimyasal tutunan moleküllerin ilk kısmı yüzeyden ayrılır. Bu moleküller için de normalize ve normalize edilmemiş yüzeyden kopma enerjileri sırasıyla 118,2 kJ/mol ve 117,9 kJ/mol'dür. Son olarak Şekil 4.49'daki normalize edilmemiş kimyasal kopma piki için  $E_{ik}$  değeri 130,9 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. 275 K yüzey sıcaklığında büyütülen MUD filminin sıcaklığının fazla olmasından dolayı, filmin oluşumu esnasında kendiliğinden düzenlendiği ve filmdeki moleküllerin üzerine fiziksel bir tabakanın tutunmasına imkân vermediği görülmüştür. Bu yüzden film direkt olarak 600 K'e tavlansmıştır. Şekil 4.50a'daki grafikte 275 K'de büyütülen MUD ince filmine ait moleküller yüzeyi 434,9 K ve 510 K'de terk etmektedirler. Şekil 4.50b'deki grafiğe göre ise yüzeyden ilk ayrılmanın yine 434,9 K'de olduğu görülmektedir.



Şekil 4.50 275 K'de büyütülen ve 600K'e tavlanan ince filme ait; a) Normalize edilmemiş şiddetin sıcaklığa karşı grafiği, b) Normalize edilmiş şiddetin sıcaklığa karşı grafiği

275 K'lik yüzey sıcaklığı moleküllerin film üzerine fiziksel tutunmasını engellediğinden film direkt olarak 600 K'e tavlannmıştır. Şekil 4.50b'deki pike ait normalize veriler için sıcaklığın zamanla maksimum değıştiğı nokta olan  $T_{Pi}$  değeri 437,1 K, ısıtma hızı 1,02 K/s, Şekil 4.43a'daki ilk pike ait normalize olmayan verilere göre  $T_{Pi}$  426 K, ısıtma hızı ise 1,1 K/s'dir. Yine Şekil 4.50a'daki ikinci pik için ise  $T_{Pi}$  486,2 K, ısıtma hızı 0,89 K/s'dur. Şekil 4.50a'daki ilk pik için Normalize verilere göre  $E_{iK}$  118,2 kJ/mol, aynı pik için normalize edilmeyen verilerden bu değeri;  $E_{iK}$  117,6 kJ/mol, ikinci pik içinse normalize edilmeyen verilerden  $E_{iK}$  131,5 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. 300 K'de büyütölen MUD filminde de termal enerji fazla olduğundan film üzerine fiziksel tutunma olmayacaktır. Bu yüzden film direkt olarak 600 K'e tavlannmıştır. Şekil 4.51a'ya göre moleküller yüzeyi 441,6 ve 517,8 K'de terk ederlerken Şekil 4.51b'ye göre ise bu değeri (ilk pike ait) yine 441,6 K olarak görölmektedir. 275 K'de elde edilen filme benzer şekilde alttaş yüzeyinin termal enerjisinin yüksek oluşu nedeniyle film üzerinde fiziksel tutunan moleküller olmaz.



Şekil 4.51 300 K'de büyütölen ve 600 K'e tavlannan ince filme ait; a) Normalizasyon edilmemiş şiddetin sıcaklığa karşı grafiğı, b) Normalizasyon edilmiş şiddetin sıcaklığa karşı grafiğı

Bu yüzden 300 K'de oluşturulan film direkt olarak 600 K'e tavlannmıştır. Tavlama neticesinde sıcaklığın zamana göre maksimum değışim noktaları yani  $T_{Pi}$  değeri ve bu noktalardaki ısıtma hızı değeri şöyledir; Şekil 4.51'deki normalize veriler için  $T_{Pi}$  444,2 K, ısıtma hızı 1,11 K/s, bu pikin normalize edilmemiş verileriyle



çizilen grafiğine tekabül eden Şekil 4.43a'daki ilk pik için  $T_{pi}$  430,5 K, ısıtma hızı 1,02 K/s, Şekil 4.51a'daki ikinci pik için ise  $T_{pi}$  484,2 K, ısıtma hızı 0,93 K/s'dir. Bu bilgiler ışığında Şekil 4.51b'deki normalize edilmiş pikin verilerinden  $E_{iK}$  119,9 kJ/mol, aynı pik için Şekil 4.51a'daki ilk pike ait normalize edilmemiş verilerden  $E_{iK}$  116,4 kJ/mol ve son olarak ta Şekil 4.51a'daki ikinci pik için  $E_{iK}$  131,75 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Yapılan tüm deneylerde elde edilen normalize edilmemiş verilere dayalı parametreler ve enerji hesaplamaları sonuçları Tablo 4.2'de, normalize edilmiş verilere dayalı parametreler ve enerji hesaplamaları sonuçları da Tablo 4.3'de verilmiştir. Alınan ölçümlere göre altın yüzeyine kimyasal tutunan moleküller film ısıtıldığında iki pik'e sebep olurlar. Buna göre altın yüzeyine kimyasal tutunan moleküller yüzeyden iki aşamalı olarak koparlar denilebilir. Tabloda görülen 'ilk pik' ve 'ikinci pik' ifadeleri bu iki aşamalı yüzeyden kopma olayını tanımlayan pikler sembolize etmektedirler.

Tablo 4.2 Farklı yüzey sıcaklıklarında büyütülen filmlerin normalize edilmemiş verilere dayalı elde edilen sıcaklık programlı yüzeyden kopma (TPD) parametreleri

Ölçülen ve Hesaplanan Parametreler	150 K'de Büyütülen Film	200 K'de Büyütülen Film	250 K'de Büyütülen Film	275 K'de Büyütülen Film	300 K'de Büyütülen Film
$T_{pi-fiziksel}$	270,4 K	270,8 K	271,6 K	-----	-----
$T_{pi-kimyasal}$ İlk Pik	435,9 K	427,2 K	435,5 K	426 K	430,5 K
$T_{pi-kimyasal}$ İkinci Pik	482,6 K	479,3 K	482,4K	486,2 K	484,2 K
$E_{fiziksel}$	71,12 kJ/mol	71,83 kJ/mol	71,85 kJ/mol	-----	-----
$E_{Kimyasal}$ İlk Pik	118,0 kJ/mol	115,2 kJ/mol	117,9 kJ/mol	117,6 kJ/mol	116,4 kJ/mol
$E_{Kimyasal}$ İkinci Pik	131,3 kJ/mol	130,5 kJ/mol	130,9 kJ/mol	131,5 kJ/mol	131,8 kJ/mol
$\beta$ -fiziksel	1,291 K/s	1,212 K/s	1,243 K/s	-----	-----
$\beta$ -kimyasal İlk pik	0,980 K/s	1,100 K/s	0,971 K/s	1,112 K/s	1,020 K/s
$\beta$ -kimyasal İkinci pik	0,930 K/s	0,912 K/s	1,020 K/s	0,890 K/s	0,930 K/s

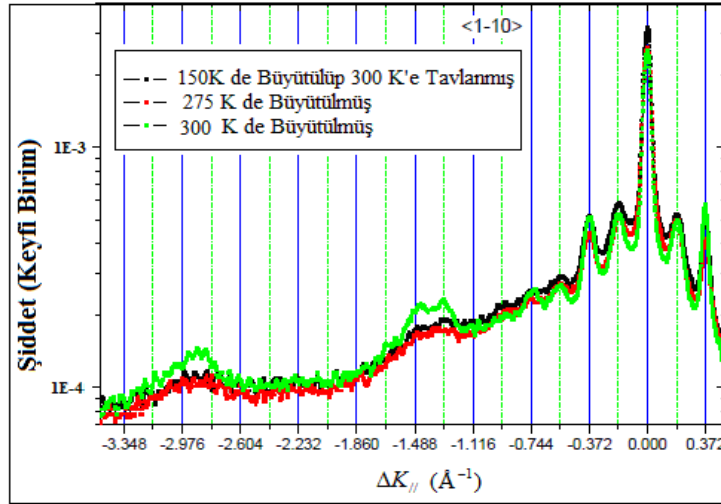
Tablo 4.3'te farklı yüzey sıcaklıklarında büyütülen filmlerin normalize edilmiş verilere dayalı elde edilen sıcaklık programlı yüzeyden kopma (TPD) parametreleri verilmektedir.

Tablo 4.3 Farklı yüzey sıcaklıklarında büyütülen MUD filmlerinin normalize edilmiş verilere dayalı sıcaklık programlı yüzeyden kopma parametreleri ve hesaplanılan yüzeyden kopma enerjileri

Ölçülen ve Hesaplanan Parametreler	150 K'de Büyütülen Film	200 K'de Büyütülen Film	250 K'de Büyütülen Film	275 K'de Büyütülen Film	300 K'de Büyütülen Film
$T_{pi-fiziksel}$	269 K	270,8 K	271,6 K	-----	-----
$T_{pi-kimyasal}$ İlk Pik	437,1 K	428,4 K	435,5 K	437,1 K	444,2 K
$T_{pi-kimyasal}$ İkinci Pik	-----	-----	-----	-----	-----
$E_{fiziksel}$	71,20 kJ/mol	71,81 kJ/mol	72,02 kJ/mol	-----	-----
$E_{Kimyasal}$ İlk Pik	118,2 kJ/mol	115,7 kJ/mol	117,9 kJ/mol	118,2 kJ/mol	119,9 kJ/mol
$E_{Kimyasal}$ İkinci Pik	-----	-----	-----	-----	-----
$\beta$ -fiziksel	1,290 K/s	1,210 K/s	1,240 K/s	-----	-----
$\beta$ -kimyasal İlk pik	0,930 K/s	1,061 K/s	0,970 K/s	1,021 K/s	1,110 K/s
$\beta$ -kimyasal İkinci pik	-----	-----	-----	-----	-----

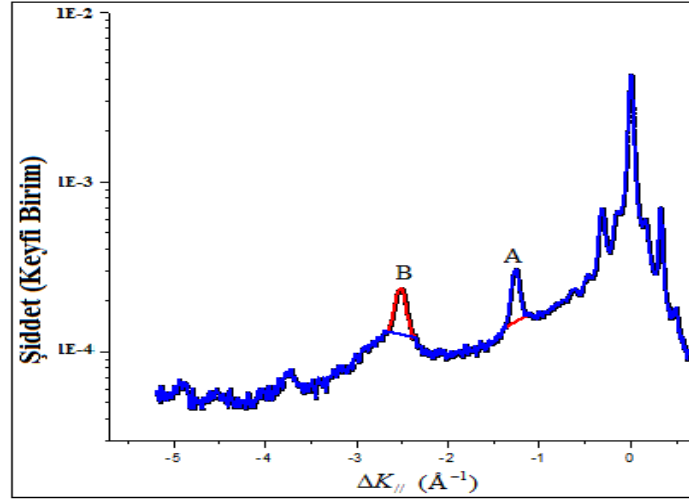
#### 4.5. MUD filmlere ait tartışma ve sonuç

Yüksek vakum altında Au(111) tek kristal alttaş üzerinde süpersonik moleküler demet metoduyla oluşturulan MUD KDT ince filmlere ait ölçümlere göre en düzenli film 300 K'de F noktasına kadar büyütülen filmdir. Yüzeyin termal enerjisinin yüksek oluşu filmin oluşma sırasında düzenlenmesini de sağlamaktadır. Oluşan filmlerin kıyası için 150 K'de büyütülüp 300 K'e tavlanan, 275 K'de büyütülen ve 300 K'de büyütülen filmlerin kırınım desenleri Şekil 4.52'de gösterilmiştir.



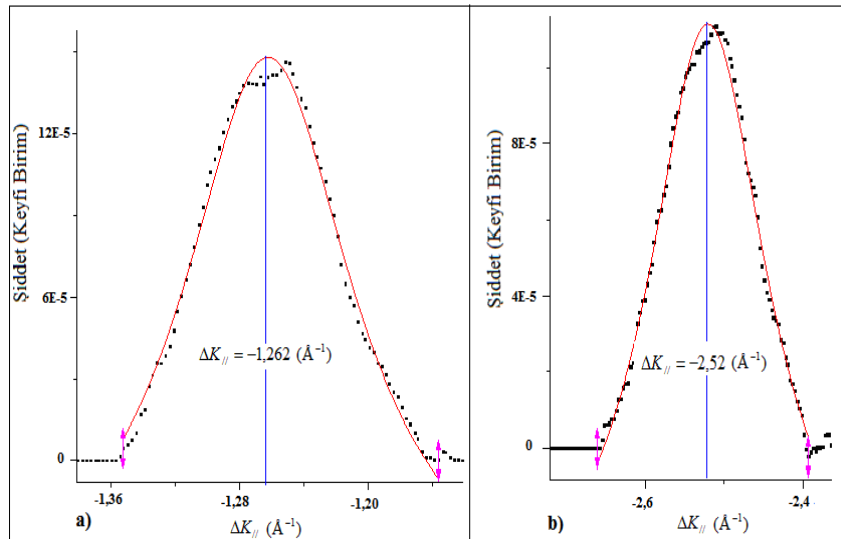
Şekil 4.52. 150 K'de büyütülüp 300 K'e tavlanan, 275 K'de büyütülen ve 300 K'de büyütülen filmin kırınım eğrileri

Şekil 4.52'deki kırınım eğrileri gürültünün etkisi verilerden çıkartılmadan analiz edildiğinde 300 K'de büyütülen filmin yüzeyden saçılan He şiddeti en büyüktür. Buna binaen en düzenli yapı bu sıcaklıkta büyütülen filmde mevcuttur yorumu yapılabilir. G noktasına kadar büyütülen film hariç elde edilen tüm filmlerde  $11,8 \times \sqrt{3}$  ÇF yapısı gözlemlenmiştir. Analiz sürecinde, alttaşın üzerinde farklı yüzey sıcaklıklarında büyütülen MUD filmlerin  $\langle 1-10 \rangle$  ve  $\langle 11-2 \rangle$  yönlerindeki kırınım desenleri kaydedilmiştir. Kaydedilen kırınım verileri bolometre ve kristalin dönme eksenlerinin farklı olabilmesinden kaynaklanan bir hata payına sahip olabilmektedirler. Bu hata payını ortadan kaldırmak için veriler bir düzeltme işlemine tabi tutulmuştur. Düzeltelen verilerden kırınım piklerinin gerçek konumlarının gözlemlenebilmesi için gürültü ve He saçılma şiddetini birbirinden ayırma yöntemine gidilmiştir. Bu ayırma işlemi, seçilen bir gürültü fonksiyonunun kırınım eğrisinden çıkartılması sonucu gerçekleştirilmiştir. Daha sonra da gürültüden ayrılan He saçılma şiddetleri Lorentz fonksiyonlarına çakıştırılarak (fit edilerek) kırınım piklerinin konumları tespit edilmiş ve bu sayede de filmin birim hücre yapısı tespit edilmeye çalışılmıştır. Şekil 4.53'de 275 K yüzey sıcaklığında,  $\langle 11-2 \rangle$  yönünde büyütülen filmin kırınım deseni ve bu kırınım eğrisi için seçilen gürültü fonksiyonu görülmektedir.



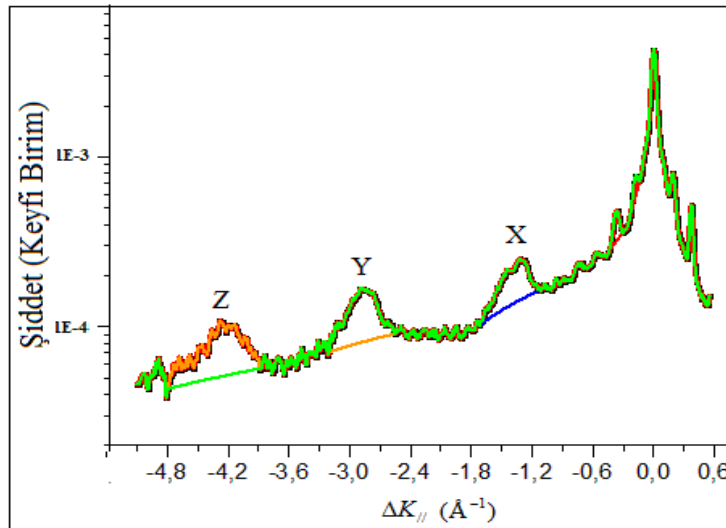
Şekil 4.53. 275 K yüzey sıcaklığında  $\langle 11-2 \rangle$  yönünde büyütülen filmin kırınım deseni ve kırınım deseni için seçilen gürültü fonksiyonları. Mavi renkli olan gürültü fonksiyonu A piki için kırmızı renkli ise B piki için seçilmiştir. A, B ve aynasal yansıma pikleri haricindeki diğer pikler daha önce bahsedilen ölçüm alınan yönün dışında kalan azimut dışı "off" piklerdir

Şekildeki gibi seçilen fonksiyonlar ile gürültüden ayrılan pikler daha sonra birer Lorentz fonksiyonuna fit edilmiş ve bu sayede piklerin gerçek konumları elde edilmeye çalışılmıştır. Şekil 4.54'de 275 K yüzey sıcaklığında  $\langle 11-2 \rangle$  yönünde büyütülen filmdeki piklerin gürültüden ayrıldıktan sonra bir Lorentz fonksiyonuna fitleri görülmektedir.



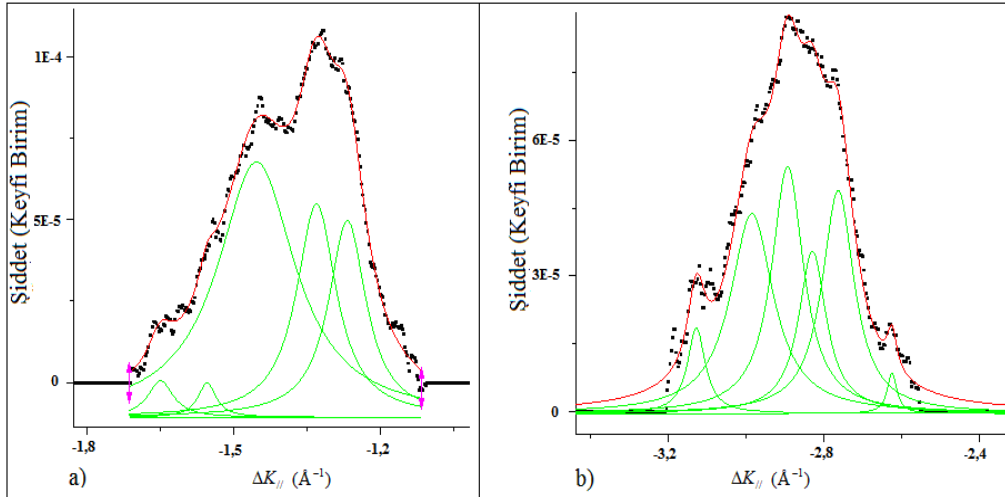
Şekil 4.54. a) 275 K yüzey sıcaklığında,  $\langle 11-2 \rangle$  yönünde büyütülen filmdeki gürültüden ayrılan A pikinin bir Lorentz fonksiyonuna çakıştırma işlemi b) Gürültüden ayrılan B pikinin bir Lorentz fonksiyonuna çakıştırma işlemi

Fit edilen A ve B piklerinin konumları ters uzaydaki çakıştırma işlemi sonucunda -1,262 Å<sup>-1</sup> ve -2,52 Å<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Bu değerler dekantiyol deneyleri de göz önünde tutulduğunda altının birim hücre sabitinin  $\sqrt{3}$  katı olarak hesaplanmıştır. Daha sonra aynı işlemler <1-10> yönündeki kırınım deseni için uygulanmıştır. <1-10> yönündeki pikler dekantiyolün kırınım desenine benzer şekilde aynasal yansıma pikine yakın tek pikler ve aynasal yansıma pikinden uzak iç içe paket pikler olarak iki grupta toplanabilirler. Şekil 4.55'de 275 K yüzey sıcaklığında, <1-10> yönünde büyütülen filmin kırınım eğrisi ve bu desen için seçilen gürültü fonksiyonu görülmektedir.



Şekil 4.55. 275 K yüzey sıcaklığında <1-10> yönünde büyütülen filme ait kırınım deseni ve seçilen gürültü fonksiyonları. Kırmızı renk tek pikler için, turuncu, yeşil ve mavi renkler de pik paketleri için seçilen gürültü fonksiyonlarıdır

HAKC-T deneysel sisteminin azimutal çözünürlüğü aynasal yansıma pikinden uzaklaştıkça azaldığından iç içe girmiş pik paketlerinin gerçek konumlarını tespit etmek zorlaşmaktadır. Yukarıda bahsedildiği gibi gürültüden ayrılan pikler daha sonra seçilen Lorentz fonksiyonlarına fit edilerek gerçek pik konumları tespit edilmeye çalışılmıştır. Şekil 4.56'da x ve y pik paketlerinin fit işlemi görülmektedir. Dekantiyol filmlerinde olduğu gibi fit işlemi sırasında işlemi yapan bilgisayar programında piklerin teorik konumları sabitlenmiş ve bu değerler ile en uyumlu pikler Şekil 4.56 da verilmiştir.



Şekil 4.56. a) Şekil 4.47’de görülen x pik paketinin beş adet Lorentz fonksiyonuna çakıştırma işlemi, b) Şekil 4.47’de görülen y pik paketinin altı adet Lorentz fonksiyonuna çakıştırma işlemi. Yeşil renkli pikler çakıştırma işlemindeki Lorentz piklerini kırmızı renkli eğriler ise toplam çakıştırma işlemi göstermektedir

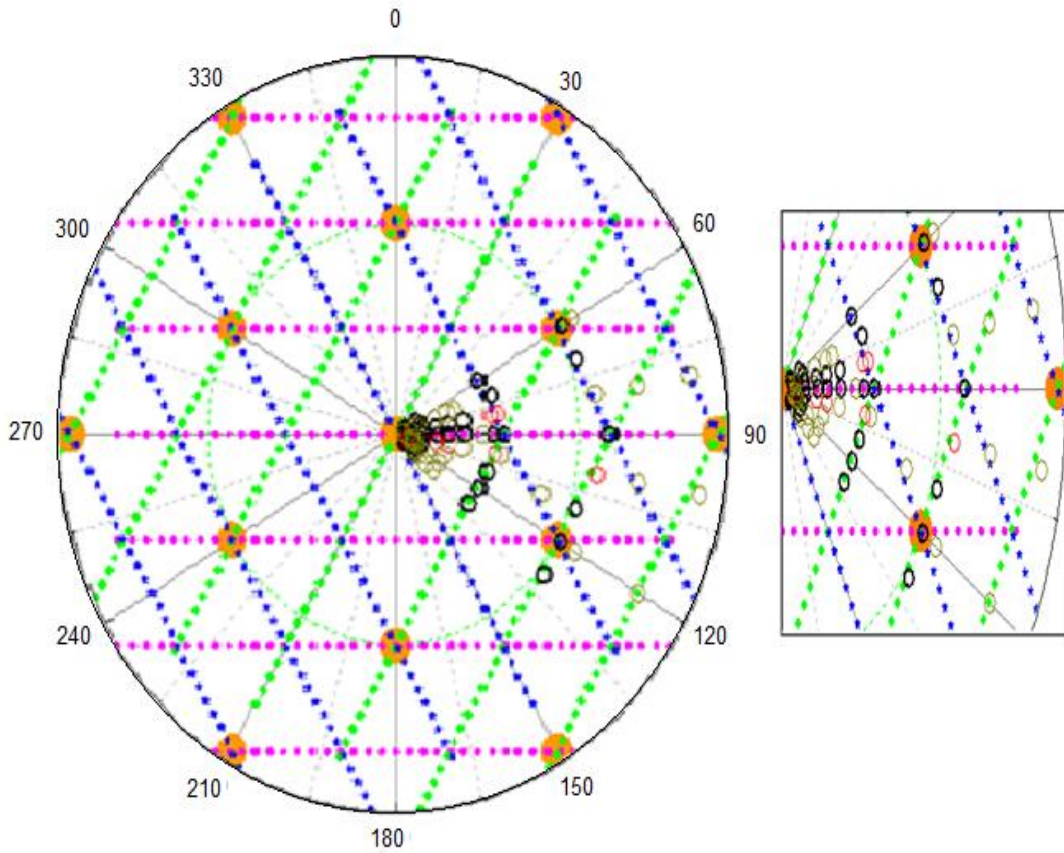
<1-10> yönünde gözlemlenen tüm piklerin fit işlemi sonucunda elde edilen pik konumları Tablo 4.4’de gösterilmektedir. Tablodaki sonuçlara göre <1-10> yönündeki birim hücre sabitinin yaklaşık  $-0,185 \text{ \AA}^{-1}$  olduğu görülmektedir. Bu değer yeniden yapılanmamış altın moleküllerinin birim hücre sabitinin 11,8 katı kadardır.

Tablo 4.4. <1-10> yönünde gözlemlenen tüm piklerin fit işlemi sonucunda elde edilen pik konumları

Pik Grupları	Pik Konumları ( $\text{\AA}^{-1}$ )									
Tekli Paketler	-0,184	-0,370	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
İlk Paket	-1,268	-1,33	-1,454	-1,555	-1,65	-----	-----	-----	-----	-----
İkinci Paket	-2,62	-2,76	-2,83	-2,89	-2,98	-3,13	-----	-----	-----	-----
Üçüncü Paket	-3,92	-4,04	-4,136	-4,2	-4,272	-4,366	-4,472	-4,58	-4,71	-----

Elde edilen bu sonuçlar doğrultusunda altın üzerinde büyütülen MUD filmlerin birim hücresinin  $11,8 \times \sqrt{3}$  ÇF yapısı olduğuna karar verilmiştir. Altın üzerine kimyasal olarak tutunan MUD moleküllerinin ters uzaydaki tutunma konumlarının teorik ve deneysel olarak kıyaslanılabilmesi için kartezyen koordinatlardaki ölçümler kutupsal koordinatlara dönüştürülerek Şekil 4.57’de ters uzayda üst üste yerleştirilmiştir. Şekil 4.57’de altın ve MUD domainlerinin ters uzay örgü noktalarının teorik

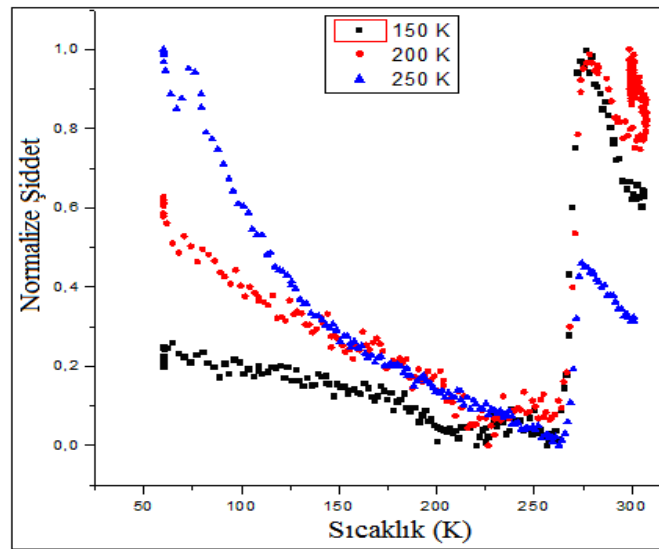
konumları ile deneylerden elde edilen ters uzay pik konumlarının yerleşimi görülmektedir. Alttaş üzerinde birbirine göre  $120^{\circ}$  dönmüş üç domaine sahip MUD KDT filminin analiz edilen kırınım piklerinin konumları kullanılarak altın üzerinde teorik bir ters uzay haritası çıkartılmıştır. Sonra da bu teorik değerlerin üzerine HAKC-T deneysel sistemiyle kaydedilen ters uzay kırınım pik değerleri eklenmiş ve uyumları incelenmiştir. Şekil 4.57'deki halka sembolleri deneylerde ölçülen ters uzaydaki kırınım pik konumlarını, turuncu daire sembolü altın moleküllerini, mor, yeşil ve mavi renkli semboller ise ters uzaydaki MUD domainlerini temsil etmektedirler.



Şekil 4.57. Ters uzayda Au(111) yüzeyindeki teorik MUD domain yerleşimi ve deneysel sonuçların kıyası, birbirine göre  $120^{\circ}$  dönmüş üç adet MUD domaini (mavi, mor ve yeşil noktalar) altın (turuncu daireler) üzerine kimyasal olarak tutunup ÇF yapılarını oluştururlar, içi boş daireler deneylerde ölçülen ters uzaydaki pik konumlarını temsil edip koyulukları azdan çok doğru pikin gözlenebilirliğiyle orantılıdır

Bu şekildeki halkaların koyuluğu gözlemlenen pikin kesinliğiyle orantılıdır. Yani siyah halkalar net gözlemlenen pikleri, mor halkalar orta seviyede gözlemlenen pikleri, gri halkalar ise gürültü seviyesine yakın zayıf pikleri temsil etmektedirler.

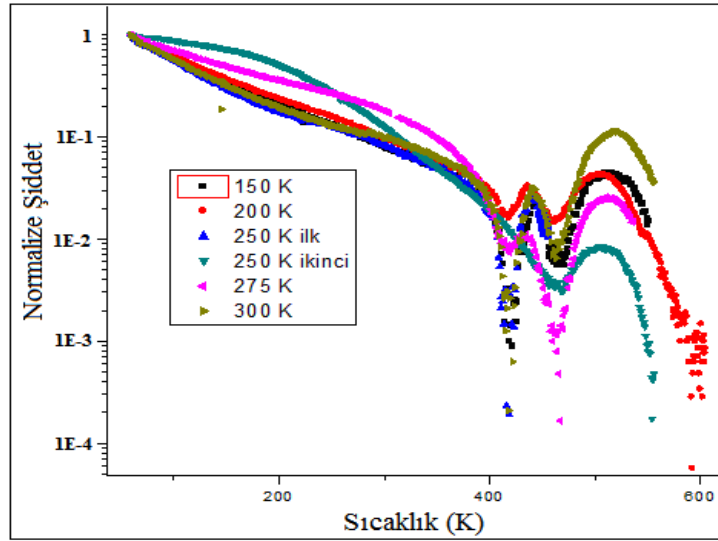
Yapılan incelemelerde büyütülen filmlerin ters uzaydaki pik periyotlarının  $-0,186 \text{ \AA}^{-1}$  ve  $-1,27 \mp 0,002 \text{ \AA}^{-1}$  olduğu görülmüştür. Buna göre oluşan filmin birim hücre yapısı ise gerçek uzayda  $11,8x\sqrt{3}$  çizgili faz yapısı olarak önerilmektedir. Literatürde daha önce altın alttaş üzerinde  $\text{HClO}_4$  ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltileri kullanılarak büyütülen MUD KDT filmleri için STM ile yapılan incelemelerde  $12x\sqrt{3}$  çizgili faz yapısı görüldüğü rapor edilmektedir [130]. Vakumda süpersonik demet metoduyla büyütülen filmler 350 K civarına tavlendiğinde ise film yüzeyine fiziksel tutunan moleküllerin yüzeyi terk ettikleri görülmektedir. Şekil 4.58'de farklı yüzey sıcaklıklarında büyütülen filmlerin normalize şiddet sıcaklık eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.58. Farklı yüzey sıcaklıklarında büyütülen filmlerin normalize edilmiş He saçılma şiddetinin sıcaklığa karşı grafiği

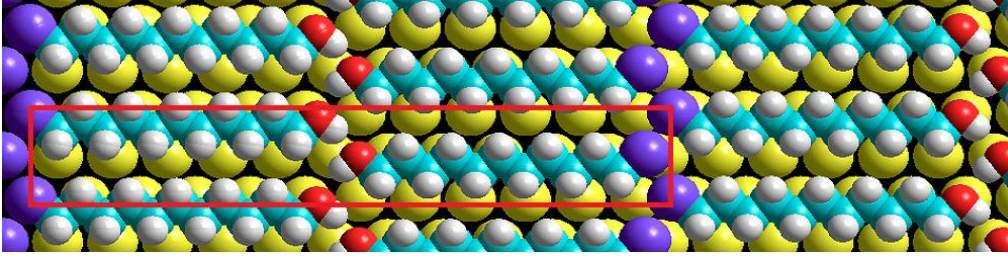
Şekle göre film üzerine fiziksel olarak tutunan moleküller yaklaşık 260 K'de yüzeyden kopmaktadırlar. Şekil 4.59'de ise 600 K'e tavlanan filmlere ait normalize şiddet sıcaklık eğrileri görülmektedir. Bu tavlama film tabakası alttaş yüzeyinden tamamen koparak yüzeyi terk etmektedir.





Şekil 4.59. Farklı yüzey sıcaklıklarında büyütülen MUD filmlerin yüksek sıcaklıklara tavlama eğrileri

Şekil 4.59'a göre alttaşa kimyasal tutunan MUD filmindeki moleküller iki kez yüzeyden salınmaktadır. Bunlardan ilki 420 K, diğeri de 460 K civarında yüzeyden salınmaya başlamaktadırlar. Bu salınımlardan ilkinin MUD'un son grubundaki OH yüzünden ikincinin ise molekülün geri kalan kısmı yüzünden olduğu düşünülmektedir. MUD moleküllerinin yüzeye ve film üzerine kimyasal ve fiziksel tutunma enerjileri sıcaklık programlı yüzeyden kopma metoduyla hesaplanarak Tablo 4.2 ve Tablo 4.3'te gösterilmişlerdir. Son olarak büyütülen filmler için yapılan analizler sonucunda kaynak 130'da yapılan çalışmadaki  $12 \times \sqrt{3}$  dikdörtgen birim hücreli çizgili faz yapısının aksine, MUD birim hücre yapısının Şekil 4.60'daki gibi dikdörtgen birim hücreli bir  $11,8 \times \sqrt{3}$  çizgili faz yapısı olduğu düşünülmektedir. Bu düşüncenin temelinde STM ölçümlerinde filmin sınırlı bir alanının seçilerek sadece o bölgeden ölçüm alınmasıdır. Sadece belirli bir bölgeden ölçüm alınmış olmasının filmin tüm karakterini yansıtmayacağı düşünülmektedir. Ayrıca STM ile ölçüm alabilmek için taranan yüzeyin iletkenliğinin iyi olması gerekmektedir. Buna karşın He kırınım verileri STM'e göre daha büyük bir bölgede ölçüm aldığından ve ölçüm almak için filmin iletken olması şartı olmadığından bu metotla yapılan çalışmaların sonuçlarının film karakterini daha iyi yansıttığı düşünülmektedir.



Şekil 4.60. MUD için önerilen  $11,8x\sqrt{3}$  çizgili faz yapısının temsili çizimi, turkuaz yeşili renkli atomlar karbonu, beyaz renkliler hidrojeni, mor renkliler sülfürü, kırmızı renkliler oksijeni, sarı renkliler ise altın moleküllerini temsil etmektedir

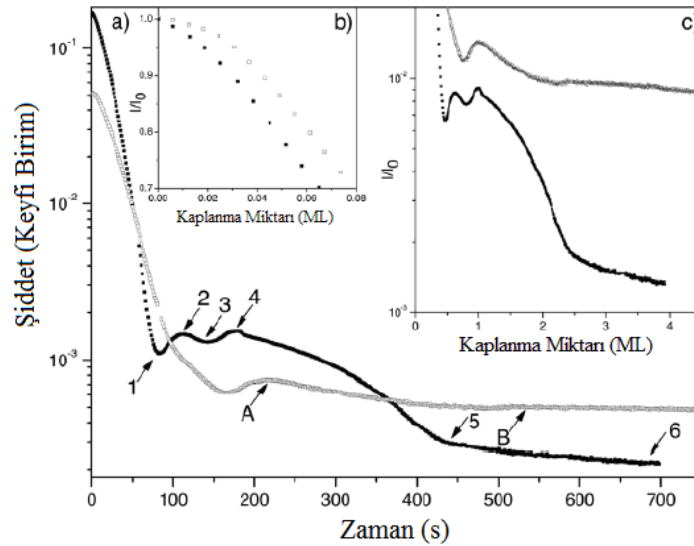
## **BÖLÜM 5. PENTASEN MOLEKÜLÜNÜN LEHAD METODUYLA İNCELENMESİ**

### **5.1. Giriş**

Organik yarı-iletkenler, gelişmiş cihazlarda inorganik eşdeğerlerinin yerine kullanılmaktan oldukça uzak olsalar bile, elastikiyet, ucuz maliyet, mobilite ve üretim kolaylığı gibi, silikon tabanlı tekniklerle sağlanması mümkün olmayan şartları gerektiren uygulamalarda oldukça ümit vaat etmektedirler [20]. Modern moleküler elektronik cihazların temeli olarak bilinen organik ince film transistörler teknolojinin birçok alanında kullanılırlar. Bükülebilir ekranlar, akıllı kartlar, akıllı sensörler, akıllı tekstil malzemeleri ve ışık saçan diyotlar bu tür uygulamalara örnek olarak verilebilir [128-135,156]. Organik yarı iletkenler arasında bir kaç molekül, yapısal bazı özellikleri nedeni ile öne çıkmaktadır. Bu öne çıkan organik yarı iletkenlerden biri olan pentasen molekülü ise son yıllarda ince film transistor (TFT) uygulamalarında, diğer organik moleküllere nazaran özellikle mobilitesinin yüksek olması ve göstermiş olduğu diğer bazı üstün özellikler nedeni ile oldukça fazla kullanım alanı bulmuş ve çok sayıda araştırmaya konu olmuştur [133,134,136,150]. Alt-üst teknolojisi organik ince film transistör (OTFT) yapımında önemli bir yere sahiptir. Bu teknikte dielektrik  $\text{SiO}_2$  (genellikle) malzeme üzerine yük taşıyıcı organik malzeme kaplanarak OTFT yapılır. İşte burda yük taşıyıcı organik molekül olarak pentasen molekülü önemli bir kullanım alanına sahiptir. Normal olarak pentasen filmlerin çeşitli yüzeyler üzerindeki yapısı pentasen üzerine yapılan ilk çalışmalar olmuştur. Günümüzde çeşitli metal alttaşlar üzerindeki silikon ve kimyasal yollarla modifiye edilmiş silikon yüzeyler üzerinde büyütülen pentasen filmler için en verimli film büyütme koşulları ve bu koşulların bağlı olduğu mekanizmalar üzerinde büyük oranda mutabakat sağlanmıştır [133,137,138,139]. OTFT'lerin performansını etkileyen diğer önemli bir etken ise yük taşıyıcıların elektrotlardan organik film tabakasına aktarılmasıdır. Dielektrik tabaka üzerindeki organik molekülün filmi ne

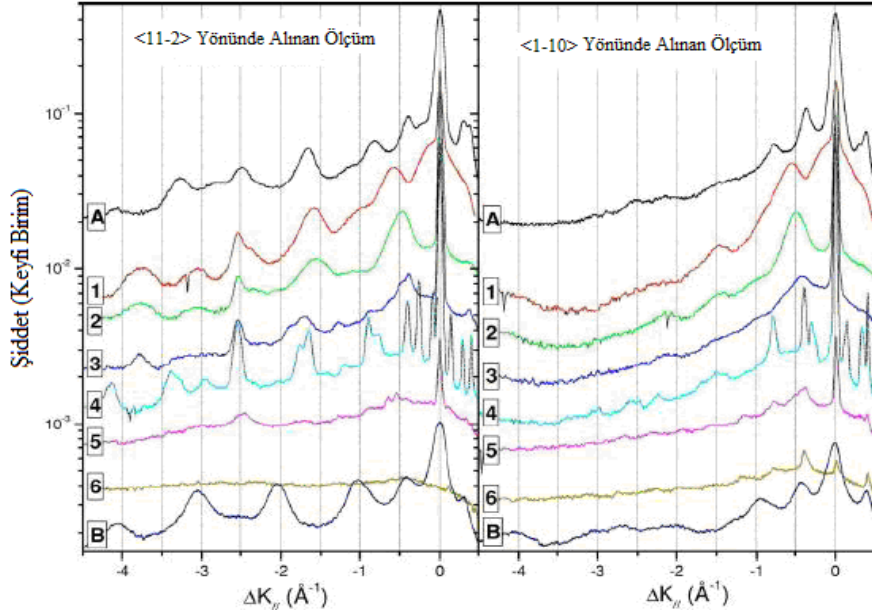
kadar iyi özelliklere sahip olsa da yani yük taşıyıcı hızı organik film içinde ne kadar fazla olsa dahi yük taşıyıcıların elektrotlardan bu tabakaya aktarılma verimi, OTFT'nin kullanıldığı elektronik cihazın performansını direkt olarak etkilemektedir. Dolayısıyla cihazın performansının en iyi hale getirilmesi ya da en azından performansı sınırlayan şartların anlaşılması için, başlıca elektrot materyali olan pentasen gibi organik moleküllerin altın gibi metaller üzerinde oluşturdukları filmlerin yapılarının ve büyüme koşullarının anlaşılması önemli bir araştırma konusu olarak ön plana çıkmıştır [131]. Yüzeye yayılan moleküllerin difüzyon miktarının artırılması için yüzey sıcaklığının yükseltilmesi domain boyutlarının büyümesine sebep olmakla birlikte, yüzey-molekül ve moleküller arası etkileşimlerin arasındaki dengeye bağlı olarak Stranski-Krastanov veya Volmer-Weber büyüme tarzlarından biriyle sonuçlanmakta olduğu görülmüştür [128,129]. Bu durum ise Pentasen ve pentasen gibi bazı moleküllerin yüksek derecede yön bağımlı olan yapılarına (eğimli tutunma yapılı) moleküllerin çoklu morfolojik yapılar oluşturmalarına sebep olmakta ve bu da cihaz performansını olumsuz olarak etkilemektedir. Yüzeyin moleküllerle etkileşimi sayesinde soymetaller üzerindeki ilk film tabakası yüzey üzerine yüz üstü paralel yatmasına sebep olmakta ve bu yönelim ile moleküllerin kristal örgüsü arasındaki uyumsuzluk yüzünden de düzenli üst tabakaların büyümesi mümkün olmamaktadır. Yapılan bazı araştırmalar çerçevesinde pentasen ince filmlerin yapıları çeşitli tek kristal metal yüzeyler üzerinde yoğunlukla taramalı uç mikroskopisi (SPM), ve X-Işını teknikleri ile araştırılmıştır [131,132]. Örneğin Kang ve Zhu Taramalı Tünelleme Mikroskopisi (STM) kullanarak 18 tabakaya kadar, moleküler düzlemleri yüzeye paralel olarak uzanmış moleküllerden meydana gelen tabakalar bildirmiş [136]. Beernink ve arkadaşları X-Işını teknikleri kullanarak, yüzeyi ıslatan ve yüzeye paralel olarak uzanmış moleküllerden oluşmuş tüm yüzeyi kaplayan birinci bir tabakadan sonra, yüzeye dik moleküllerden meydana gelen üst tabakaların oluştuğunu bildirmiştir [137]. Bu grupların elde ettiği sonuçların farklılığı öncelikle organik moleküller yeterince iletken olmadıkları için, tek tabakadan kalın filmler söz konusu olduğunda, güvenilir STM sonuçları elde etmek güçleşmekte ve bir takım sonuçlara ulaşılsa bile bunların değerlendirilmeleri sorunlu olabilmektedir [128,133]. Metal yüzeyler üzerindeki organik film yapısını iyileştirmeye yönelik çalışmalarda ise, film büyütme parametreleriyle oynayarak ya da metal yüzeyi önce farklı bir organik tabakayla modifiye ederek, bu yeni tabakanın

üzerinde istenilen esas filmi büyütme yollarına gidilmiştir [136-139]. Scoles araştırma grubu tarafından yapılan bir çalışmada, süpersonik moleküler demet (SMD) tekniğiyle, pentasen moleküllerinin enerjileri artırıldığı takdirde, çok basamaklı bir yüzeye sahip olan Ag(111) yüzeyi üzerinde büyütülen filmlerin alışılagelmiş tekniklerle büyütülen filmlere nazaran çok daha düzenli olduğunu göstermiştir [140]. Fakat yine Scoles grubunca yapılan bir çalışmada [95] basamak yoğunluğunun her zaman filmin düzenliliğine doğrudan etki etmediği de görülmüştür. Şekil 5.1'de görüleceği üzere farklı basamak yoğunluğuna sahip Ag(111) yüzeyleri üzerinde helyum aynasal yansıma şiddeti, pentasen film kalınlığına bağlı olarak farklı şekilde değişmektedir. Her iki yüzeyde de aynı birinci tek tabaka yapısı elde edilmesine rağmen basamaklı yüzey üzerinde kırınım piki genişlikleri, domain boyutlarının küçük olması nedeniyle çok daha fazladır. Şekil 5.1'deki kaplanma oranlarına kadar büyütülen filmlerin ilk tabakalarının tamamlanması öncesi ve sonrasına ait kaplanma eğrileri Şekil 5.1a ve 1b'de görülmektedir. Düzenli üst tabakalar sadece basamaklı yüzeyde elde edilebilmiş ve bunun sebebinin üst tabakalardaki pentasen moleküllerinin eğimli geometrilerinin ancak basamak kenarları tarafından kararlı hale getirilebilmesi olarak açıklanmıştır.



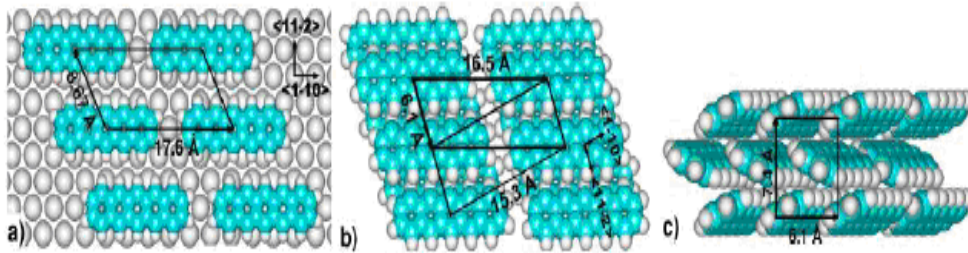
Şekil 5.1. a) İçi dolu kareler düz, içi boş kareler ise basamaklı Ag yüzeyleri üzerinde 200 K yüzey sıcaklığında helyum aynasal yansıma şiddetinin pentasen kaplanma süresine göre değişimi. Normalize edilmiş aynasal yansıma şiddetinin kaplanma oranına göre değişimi, kaplamanın erken (b) ve geç (c) dönemleri için iç şekil olarak verilmiştir. Kaplanma oranı düz yüzey için '4' numaralı noktayı, basamaklı yüzey için ise 'A' noktasını tek tabaka kabul ederek hesaplanmıştır [95]

Şekil 5.2’de ise A, B, 1, 2, 3, 4, 5, 6 noktalarındaki kaplanma oranlarında kaydedilen kırınım desenleri görülmektedir.



Şekil 5.2. Şekil 5.1’de gösterilen noktalarda kaydedilen helyum kırınım desenleri [95]

Pentasen KDT film için önerilen birim hücre yapısının farklı açılardan temsili çizimi Şekil 5.3’te görülmektedir.



Şekil 5.3. a) Birinci pentasen tabakası, b) Üst tabakalar için üstten önerilen kristal yapısı, c) Üst tabakalar için yandan önerilen kristal yapısı, gri daireler gümüş atomlarını, yeşil daireler ise karbon atomlarını sembolize etmektedir [95]

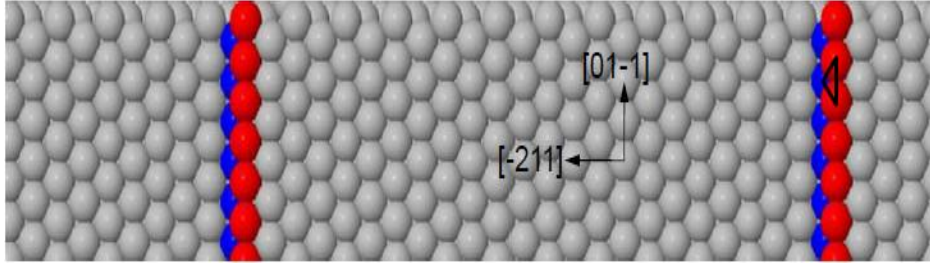
Scoles araştırma grubu, yüzey basamak yoğunluğunun film kalitesi üzerinde belirleyici bir rol üslendiği sonucuna varmış ve moleküllerin enerjilerinin artırılmasının her durumda film kalitesinde bir artış sağlamayabileceğini belirtmişlerdir [95,140]. Yapılan çalışmalarda moleküllerin hızını doğrudan ölçebilecek donanıma sahip

olmadıkları için moleküllerin enerjilerini, taşıyıcı gazın cinsini farklılaştırma yoluna gidilmiştir. Buna göre SMD yüzey basamak yoğunluğu, moleküllerin enerjileri, molekül akısı gibi koşulların hangilerinde üstün özelliklere sahip filmler meydana getirdiği tespit edilememiştir. Bu tezin ikinci kısmı olan pentasen organik molekülünün basamaklı ve düz Ag yüzeyindeki film yapıları, Scoles araştırma grubunun çalışmalarının devamı niteliğinde farklı taşıyıcı gazlar kullanılarak incelenmiştir. Literatürde, rapor edilen farklı film yapılarının aynı tabakaya ait farklı fazlardan mı kaynaklandığı yoksa farklı tabakalara ait filmler mi olduğu önemli bir belirsizliğe sebep olmaktadır. Ayrıca pentasen organik molekülünün incelenerek verimli TFT ve OTFT yapımında kullanılması için literatürdeki bazı eksikliklerin giderilmesi de önem arz etmektedir [141-150]. Bu tezde yapılan pentasen organik molekülü ile alakalı çalışma, yukarıda belirtilen belirsizliklerin giderilmesi ve daha düzenli film yapılarının yüzeye gelen demetin enerjisi ve yüzeyin basamak sayısı ile ilişkisini daha iyi anlamak için yapılmıştır.

## 5.2. Basamaklı ve Düz Gümüş Kristaller Üzerinde Pentasen Film Büyütülmesi

### 5.2.1. Düz Ag(111) kristali üzerinde oluşturulan filmler

Bu bölümde alttaş olarak Mateck GmbH (Jülich, Almanya) firmasından temin edilen, (111) düzlemine en fazla  $0,1^\circ$  'lik açı ile kesilmiş Ag(111) tek kristali (düz Ag(111)) ve (111) düzlemine  $[0\ 1\ -1]$  yönü etrafında  $2,31^\circ$  'lik açı ile kesilmiş Ag(11,12,12) basamaklı (teraslı) tek kristali kullanılmıştır. Gümüşün fcc örgü sabiti  $a_{\text{gümüş}} = 4,0853 \text{ \AA}$  'dür [131]. Yüzey, birbirlerinden  $\{111\}$  basamaklarla ayrılmış teraslardan oluşmaktadır. Basamaklar  $[0\ 1\ -1]$  yönüne paralel,  $[-2, 1, 1]$  yönüne diktir. Teraslar 24 gümüş sırasından oluşmaktadır ve  $58 \text{ \AA}$  genişliğindedir. Şekil 5.4'te basamaklı gümüş alttaşın temsili bir gösterimi görülmektedir.

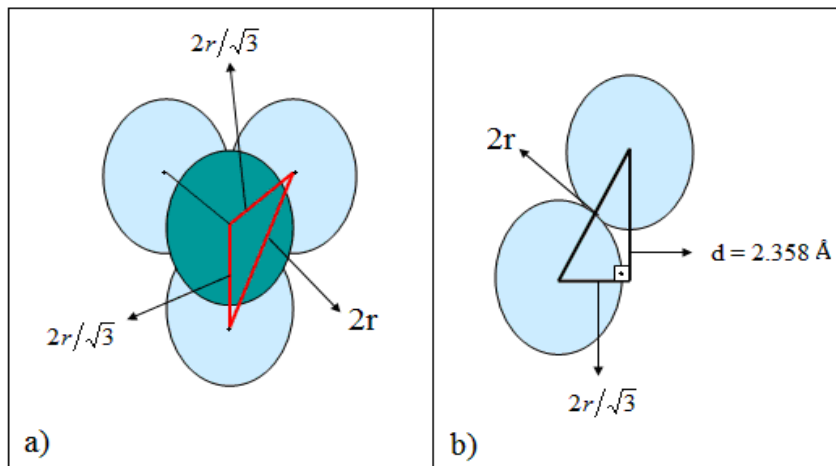


Şekil 5.4. Basamaklı (vicinal) Ag (11,12,12) yüzeyinin temsili gösterimi. Bu yüzey birbirlerinden {111} basamaklarla ayrılmış (111) teraslardan oluşmaktadır. Basamaklar [01-1] yönüne paralel, [-211] yönüne diktir. Teraslar 24 gümüş sırasından oluşmaktadır ve 58 Å genişliğindedir. Her basamak kenarındaki üst katmandaki gümüş atomları kırmızı ile alt katmandakiler mavi ile gösterilmiştir [151]

Basamak uzunlukları Şekil 5.5'deki gibi geometrik olarak hesaplanabilir ya da;

$$d_{hkl} = \frac{1}{\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (6.1)$$

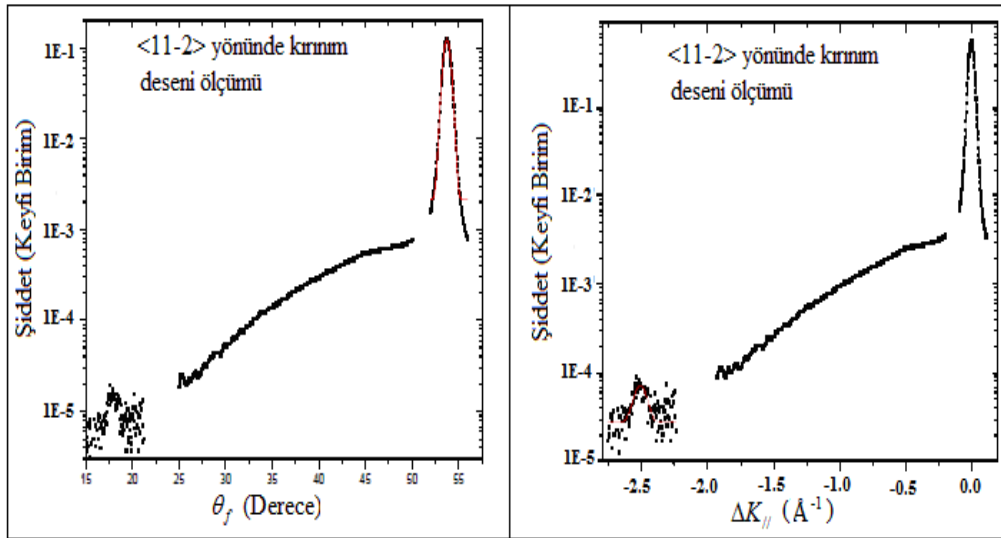
ifadesinden de bulunabilir [96]. Şekil 5.5'te basamaklar arası mesafe  $d$ 'nin geometrik olarak bulunuşu temsili olarak gösterilmektedir. Burada  $h$ ,  $k$ ,  $l$  kristalin kesildiği düzleme ait indislerdir.



Şekil 5.5. Ag(11, 12, 12) basamaklı yüzeyinin ve basamak uzunluğunun gösterimi. a) Yüzeyin ufak bir kesitinin üstten görünüşü, b) Basamak uzunluğu  $d$ 'yi daha iyi anlamak için atomların yandan görünüşü temsil edilmektedir



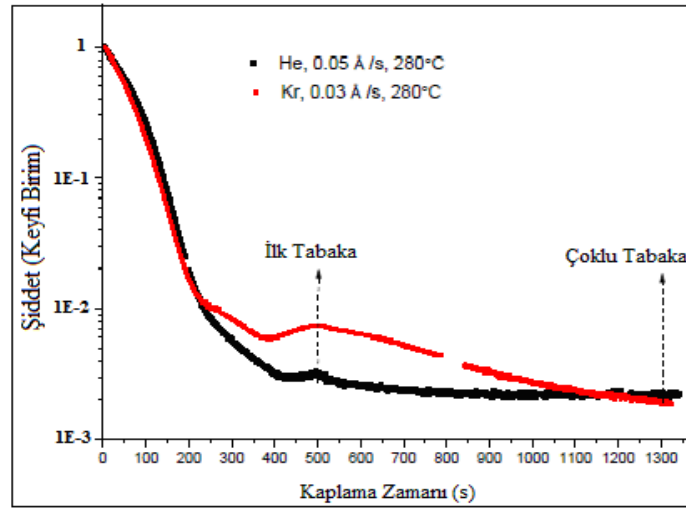
Film büyütme işlemine başlanmadan önce alttaşın yüzeyinin daha önce belirtildiği gibi argon iyonlarını vakum altında yüzeye püskürtme işlemi olan 'sputter' ve yüksek sıcaklıklara tavlanaarak temizlenmesi gerekmektedir. HAKC-T deneysel sistemi kullanılarak Sputter-tavlama işlemlerinden sonra temizlenmiş olan Ag(111) yüzeyinden elde edilen helyum kırınım eğrileri Şekil 5.6'da verilmiştir. Şekillerden de görüleceği üzere HAKC-T sisteminde alttaşın temizliği için gerçekleştirilen sputter- tavlama döngüleri sonucunda Ag(111) yüzeyinden % 65'e varan aynasal yansıma şiddeti ve seçilebilir bir kırınım piki gözlenmiştir. Bu kırınım pikinin açıl konumu sayesinde gelen helyum demetinin dalga vektörünün büyüklüğü  $5,13 \text{ \AA}^{-1}$  olarak ölçülmüştür. Şekil 5.6'da  $\langle 11-2 \rangle$  ve  $\langle 1-10 \rangle$  yönlerinde temizlenen gümüş yüzeyinden alınan kırınım ve aynasal yansıma piki desenleri görülmektedir.



Şekil 5.6. Püskürtmeli temizleme - tavlama döngüleri sonucunda elde edilen temiz Ag(111) yüzeyinin helyum kırınım deseni. Bu yönde aynasal yansıma şiddeti gelen helyum şiddetinin %56'sı kadardır, farklı yönlerde bu oran %65'e kadar çıkmaktadır

Yüzeyine argon iyonları püskürtülerek ve 800 K'e tavlanaarak temizlenen Ag(111) alttaş daha sonra yukarıdaki testlere tabi tutularak temizliği teyit edilmiştir. Ancak temiz kristal yüzeyinden gümüşe ait kırınım piki görülebilmektedir, eğer yüzey kirli ise bu piki görmek mümkün olmamaktadır. Bu aşamadan sonra gümüş kristal üzerinde pentasen KDT ince film büyütülmesi aşamasına geçilmiştir. Pentasen organik molekülü ve taşıyıcı gazdan oluşan süpersonik demet içerisindeki taşıyıcı gaz değiştirilerek demetin enerjisi de farklılaştırılabilmektedir. Bu amaçla büyütülen

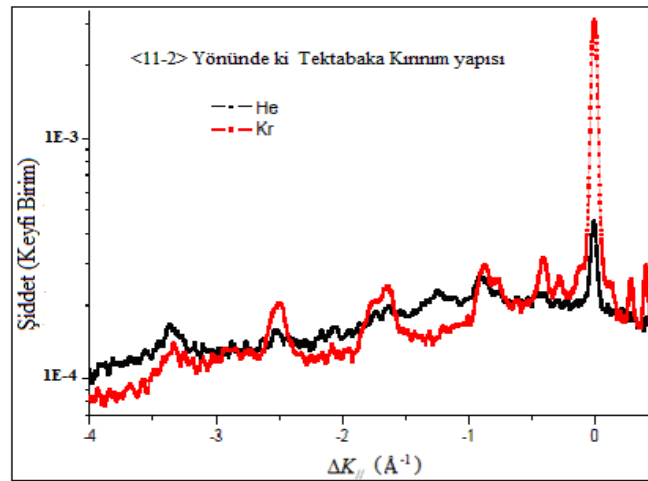
ince filmler yüksek enerjili demet kullanımı için He taşıyıcı gazıyla, düşük enerjili demetin kullanımı için de Kr taşıyıcı gazı kullanılarak oluşturulmuşlardır. Burada öncelikle düz Ag(111) kristali yüzeyinde oluşturulan tek tabakalı ve çok tabakalı filmlerden elde edilen bilgiler değerlendirilecektir. Şekil 5.7’de helyum aynasal yansıma şiddetinin pentasen kaplanma süresi ile değişimi gösterilmektedir. Şekil 5.7’de de görüleceği üzere helyum ve kripton taşıyıcı gaz kullanıldığında yüzeyin kaplanma eğrileri farklılık arz etmektedir.



Şekil 5.7. He ve Kr ile büyütilen pentasen KDT filmlerin ilk ve çoklu tabakalarının oluştuğunu gösterir saçılan He ve Kr gazının kaplanma zamanına karşı grafiği. Taşıyıcı gaz cinsi, pentasen akısı ve SMD kaynağı iğne sıcaklığı şekil içerisinde verilmiştir [151]

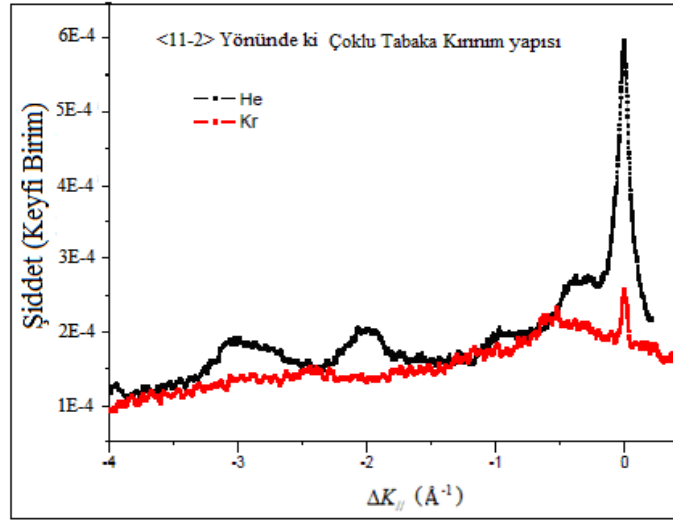
Burada birinci tabaka kripton ile daha yüksek aynasal yansıma şiddeti verirken, çoklu tabakalar büyüdükçe, kripton ile elde edilen şiddet helyum ile elde edilen değer altına düşmektedir. Bu verilerden, ilk tabakanın kripton ile daha düzenli ve düz bir yapıya sahip olduğu ancak kripton ile büyütilen çoklu tabakaların yapısının helyum ile büyütilen çoklu tabakalardan daha az düzgün olduğu sonucuna varılabilir. Aslında bu sonuç, Şekil 5.7a ve 2b’de verilen ilk tabaka ve çoklu tabaka He kırınım desenleri tarafından da teyit edilmektedir. İlk tabakaya ait kırınım piki incelendiğinde; hem He hem de Kr ile büyütilen filmlerin ilk tabaka piklerinin aynı konumda olduğu söylenebilir. Fakat Kr taşıyıcı gazı ile büyütilen filme ait pikin hem genişliği hem de şiddeti He ile büyütilenden fazladır. Her iki kırınım deseni de literatürde daha önce rapor edilen ve Şekil 5.2’de verilen tek tabaka kırınım desenleri ve yapıları ile uyumludur [151]. Çoklu tabaka kırınım desenleri incelendiğinde,

helyum ile büyütülen filmlere ait geniş de olsa kırınım pikleri görülebilirken, kripton ile büyütülen filmlere ait düzenli ve periyodik bir yapının varlığına işaret eden herhangi bir kırınım piki görülememektedir. Helyum ile elde edilen kırınım deseni literatürde daha önce basamaklı Ag(111) yüzeyler üzerinde rapor edilen ve Şekil 5.2 ve Şekil 5.3’de verilen çoklu tabaka kırınım desenleri ve yapıları ile uyumludur [151]. Ancak pik şiddet ve genişlikleri Şekil 5.2’deki basamaklı Ag(111) yüzeyler üzerinde görülenden çok daha kötüdür. Bu durum Ag(111) yüzeyin düz olması sebebiyle düzenli bir çoklu tabaka yapısının basamaklı yüzeydeki kadar kararlı hale getirilememesi ile açıklanabilir. Sonuç olarak düz Ag(111) yüzeyi üzerinde yüksek enerji ile belli oranda düzenli çoklu tabakalar oluşturulabilse bile bu tabakaların daha önce literatürde basamaklı Ag(111) yüzeyler üzerinde elde edilen çoklu tabaka filmlerden daha düzensiz ve daha küçük alanlara sahip olduğu söylenebilir. Yukarıda özetlenen ölçümler farklı pentasen akı değerleri için de tekrarlanmış ve elde edilen sonuçların pentasen akısı ile kayda değer bir değişim göstermediği görülmüştür. Burada farklı akı değerlerindeki sonuçlar gösterilmemiştir. Bu aşamadan sonra elde edilen çoklu tabaka filmler tavlanaarak, tavlama sıcaklığının film yapısına etkileri ve çoklu tabakaların kararlılıkları araştırılmıştır. Şekil 5.8’de He ve Kr ile büyütülen tek tabaka pentasen KDT filmlerin <11-2> yönündeki kırınım desenleri görülmektedir.



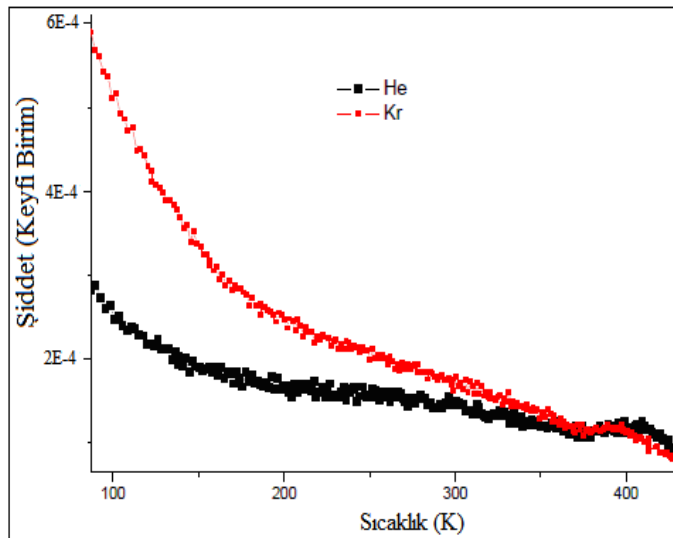
Şekil 5.8. He ve Kr ile büyütülen tek tabaka pentasen KDT filmlerin <11-2> yönündeki kırınım desenleri

Şekil 5.9’da ise He ve Kr ile büyütülen çoklu tabaka pentasen KDT filmlerin <11-2> yönündeki çoklu tabakalarına ait kırınım desenleri görülmektedir.



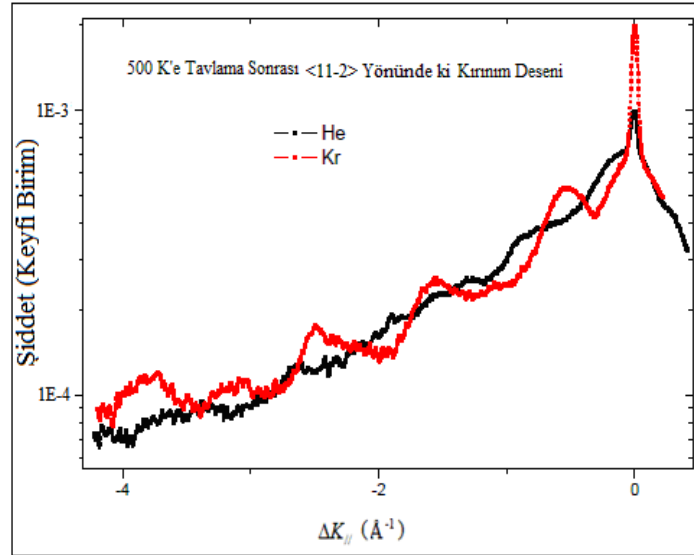
Şekil 5.9. He ve Kr ile büyütülen çoklu tabaka pentasen KDT filmlerin  $\langle 11-2 \rangle$  yönündeki çoklu tabakalarına ait kırınım desenleri

Şekil 5.7’de He ve Kr gazlarıyla aynı alttaş üzerinde büyütülen pentasen filmlere ait kaplama eğrileri görülmektedir. Pentasen filmin ilk tabakası ve çoklu tabakaları oluştuğunda kaplanma kesilerek  $\langle 11-2 \rangle$  ve  $\langle 1-10 \rangle$  azimutal yönlerinde kırınım ölçümleri alınmıştır. Alınan bu ölçümlere ait kırınım eğrileri Şekil 5.8 ve Şekil 5.9’da görülmektedir. Şekil 5.10’da da görülebileceği üzere yaklaşık 400 K’de her iki taşıyıcı gaz ile büyütülen film için de yüzeyden kopma meydana gelmektedir.



Şekil 5.10. He ve Kr ile büyütülen pentasen KDT filmlerin 500 K’e tavlama grafikleri. Her iki taşıyıcı gaz ile büyütülen film de 400 K civarında yüzeyden kopmaktadır

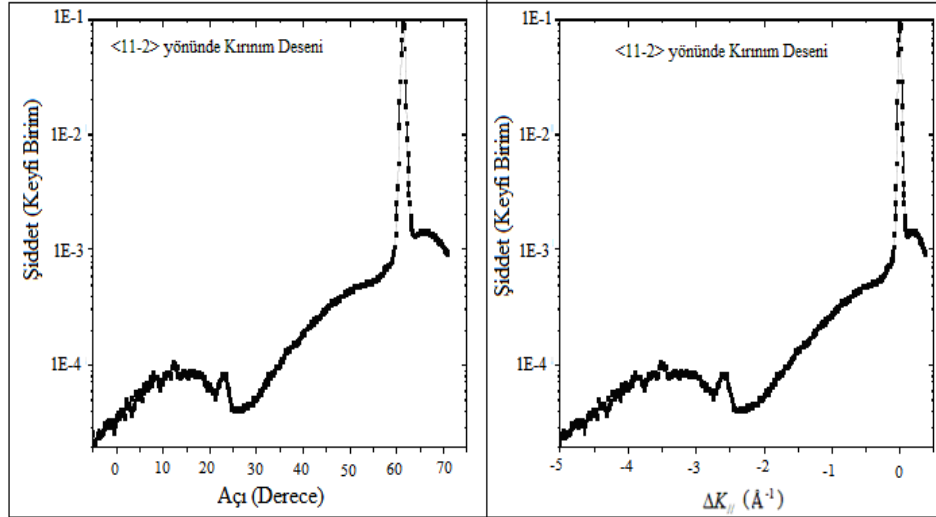
Kırınım ölçümleri alındıktan sonra ise filmler 500 K'e tavlanaarak 400 K civarında moleküllerin yüzeyden ayrılmaya başladığı görülür. 500 K'e tavlama sonrası yüzeyin durumunu teyit eden kırınım ölçümü eğrisi de Şekil 5.11'de verilmiştir.



Şekil 5.11. He ve Kr ile büyütülen pentasen KDT filmlerin 500 K'e tavlama sonrası kırınım desenleri

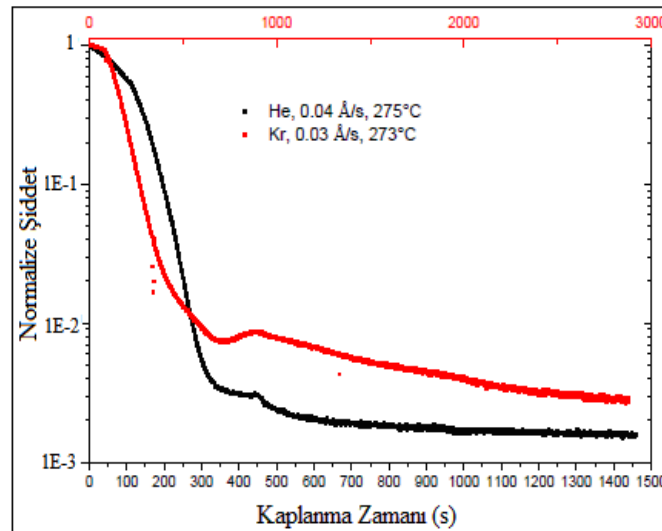
### 5.2.2. Basamaklı Gümüş yüzeyi üzerinde oluşturulan filmler

Şekil 5.12'de temiz Ag(11,12,12) gümüş yüzeyinden elde edilen helyum kırınım eğrileri verilmiştir. HAKC-T sisteminde gerçekleştirilen sputter-tavlama döngüleri sonucunda Ag(11,12,12) yüzeyinden %47'e varan aynasal yansımaya şiddeti ve seçilebilir bir kırınım piki gözlenmiştir. Bölüm 5.2'de verilen düz Ag(111) kırınım desenleri ile karşılaştırıldığında Ag(11,12,12) için aynasal yansımaya ve kırınım pikleri etrafında geniş arka plan pikleri farklı olarak görülebilir. Bu geniş arka plan piklerinin sebebi Ag(11,12,12) yüzeyin basamaklı yapısıdır.



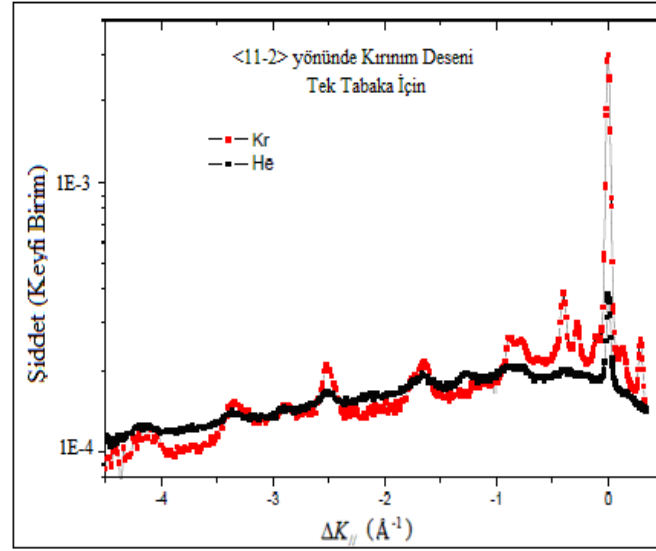
Şekil 5.12. Püskürtmeli temizleme-tavlama döngüleri sonucunda elde edilen temiz basamaklı Ag(111) yüzeyinin helyum kırınım deseni. Bu yönde aynasal yansıma şiddeti gelen helyum şiddetinin %42'si kadardır, farklı yönlerde ve farklı günlerde bu oran %47'e kadar çıkmaktadır

Bu şekilde gümüş yüzeyin temizliği ve düzgünlüğü teyit edildikten sonra bu yüzey üzerinde pentasen film büyütme çalışmalarına başlanmıştır. Aşağıdaki şekillerde helyum taşıyıcı gaz (yüksek enerji) ve kripton taşıyıcı gaz (düşük enerji) ile büyütülen filmler için helyum saçılma eğrileri verilmektedir. Şekil 5.13'de helyum aynasal yansıma şiddetinin pentasen kaplama süresi ile değişimi gösterilmektedir.



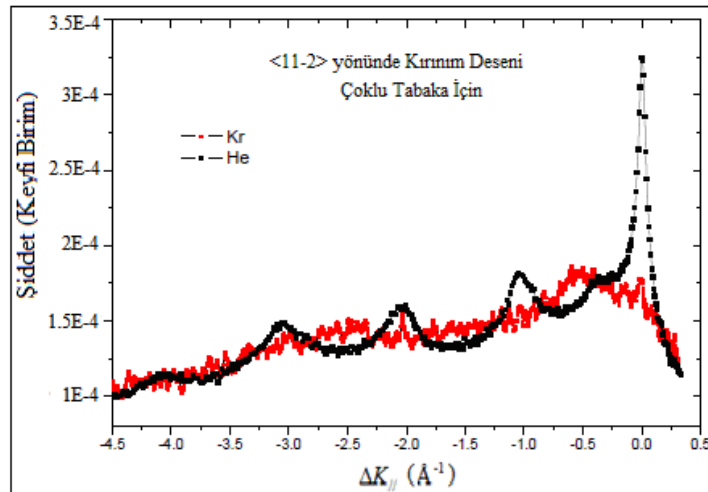
Şekil 5.13. Ag(11,12,12) üzerindeki He ve Kr ile büyütülen pentasen KDT ince filmlerin normalize şiddet-kaplanma zamanı grafiği [151]

Şekil 5.14'te Ag(11,12,12) üzerindeki He ve Kr ile büyütülen tek tabaka pentasen KDT ince filmlerin <11-2> yönündeki kırınım desenleri görülmektedir.



Şekil 5.14. Ag(11, 12, 12) üzerindeki He ve Kr ile büyütülen tek tabaka pentasen KDT ince filmlerin <11-2> yönünde ki kırınım desenleri

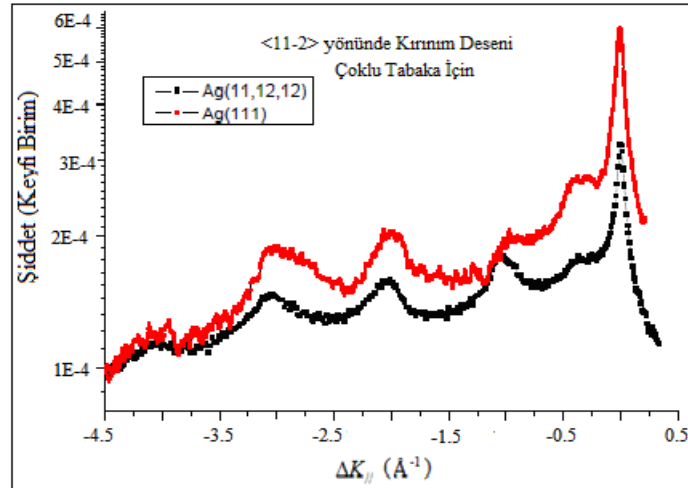
Şekil 5.15'te ise Ag(11,12,12) üzerindeki He ve Kr ile büyütülen çoklu tabaka pentasen KDT ince filmlerin <11-2> yönündeki kırınım desenleri görülmektedir. Şekle göre He kırınım eğrisinin daha düzenli olduğu söylenebilir.



Şekil 5.15. Ag(11, 12, 12) üzerindeki He ve Kr ile büyütülen çoklu tabaka pentasen KDT ince filmlerin <11-2> yönündeki kırınım desenleri

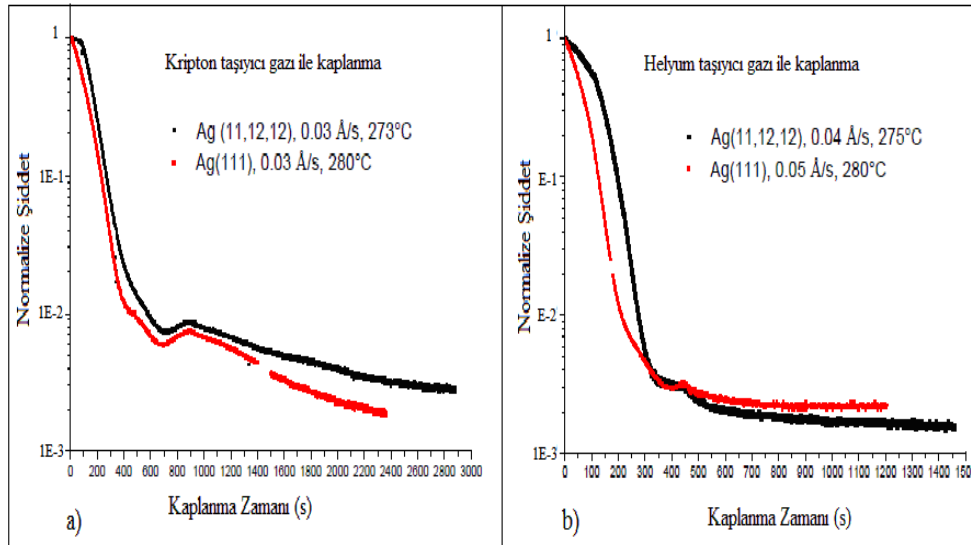
Şekil 5.13’de de görüleceği üzere helyum ve kripton taşıyıcı gaz kullanıldığında çökelme eğrileri farklılık arz etmektedir. Bu farklılık Bölüm 5.2.1’de Ag(111) yüzeyinde görülen farklılık ile aynı şekilde açıklanabilir. Yine Ag(11,12,12) yüzey üzerinde elde edilen ilk tabaka ve çoklu tabaka kırınım desenleri incelendiğinde Bölüm 5.2.1’de düz Ag(111) yüzeyinde elde edilen sonuçlarla aynı şekilde açıklanabileceği görülür. Ancak bu iki yüzeyden elde edilen sonuçlar arasında iki önemli fark mevcuttur. Bunlardan birincisi He ile elde edilen çoklu tabaka filmlerden ölçülen kırınım piki genişliklerinin, Ag(11,12,12) yüzeyi için Ag(111) yüzeyine göre daha düşük olmasıdır. Ag(11,12,12) yüzey üzerindeki filmlerin daha düzenli ve daha geniş alanlara sahip olduğunu gösteren bu durum Şekil 5.16’da açık olarak görülür. Bu gözlem, literatürde daha önce rapor edilen üst tabakalardaki pentasen moleküllerinin eğimli geometrilerinin ancak basamak kenarları tarafından kararlı hale getirilebilmesi hipotezini güçlendirmektedir [140]. Ag(11,12,12) ve Ag(111) yüzeyleri arasındaki ikinci önemli fark kaplanma eğrilerinin başlangıcındaki aynasal yansıma şiddetinin azalma hızıdır. Şekil 5.17a ve b’de görülebileceği üzere gerek He, gerekse Kr ile kaplanmanın başlangıcında (ilk 200 saniye) helyum aynasal yansıma şiddeti Ag(111) üzerinde hızla düşerken, Ag(11,12,12) üzerinde çok daha yavaş bir şekilde azalmaktadır. Bu gözlem film oluşumunun basamak kenarlarından başladığı hipotezini teyit etmektedir. Basamak etkeninin filmleri nasıl etkilediğini daha rahat anlayabilmek için taşıyıcı gazı sabit tutup her iki Ag kristali üzerinde büyütülen filmler kıyaslanılmalıdır. Şekil 5.16’da aynı taşıyıcı gazla farklı kristaller üzerinde büyütülen filmlerin kırınım desenleri görülmektedir.





Şekil 5.16. Farklı gümüş yüzeyleri üzerinde helyum taşıyıcı gaz ile elde edilen pentasen çoklu tabaka kırınım desenleri

Şekil 5.17’de farklı gümüş yüzeyler üzerinde büyütülen pentasen filmlerle yüzeyin kaplanma eğrileri görülmektedir.



Şekil 5.17. Farklı gümüş yüzeyler üzerinde büyütülen pentasen filmlerle yüzeyin kaplanma eğrileri

Yukarıda özetlenen ölçümler farklı pentasen akı değerleri için de tekrarlanmış ve elde edilen sonuçların pentasen akısı ile kayda değer bir değişim göstermediği görülmüştür. Bu yüzden de farklı akı değerlerindeki sonuçlar gösterilmemiştir. Son olarak Ag(11,12,12) üzerinde elde edilen çoklu tabaka filmler tavlanaarak, tavlama sıcaklığının film yapısına etkileri ve çoklu tabakaların kararlılıkları araştırılmıştır.

Buna göre kripton ile büyütülen çoklu tabaka filmler yaklaşık 300 K'de yüzeyi terk ederken, helyum ile büyütülen filmler için bu sıcaklık Ag(111) yüzeyinde olduğu üzere yaklaşık 400 K'dir. 400 K'de her iki taşıyıcı gaz ile büyütülen film için de bir yüzeyden kopma meydana gelmektedir. Ancak Kr ile büyütülen filmler için bu sıcaklığın biraz daha düşük olduğu görülmüştür. Bunun sebebinin Kr ile büyütülen çoklu tabaka filmlerin He ile büyütülenlere göre daha düzensiz olması ve bu sebeple yüzeye veya birbirlerine tutunma enerjilerinin biraz daha düşük olması ile açıklanabilir.

### 5.3. Pentasen Filmler İçin Sonuç ve Tartışma

Bu bölümde (Bölüm 5) son yıllarda çeşitli özellikleriyle bilim dünyasında ilgileri üzerine çeken pentasen organik molekülünün süpersonik demet metoduyla HAKC-T sisteminde düz ve basamaklı gümüş alttaşlar üzerine farklı taşıyıcı gazlar kullanılarak büyütülen KDT filmleri incelenmiştir. Yapılan bu inceleme ile alakalı daha detaylı bilgi kaynak [151]'den elde edilebilir. Yapılan çalışmada pentasen tek tabaka ve çoklu tabaka filmlerin doğası basamaklı ve düz gümüş alttaşlar üzerinde taşıyıcı gaz değiştirilerek incelenmiştir. Taşıyıcı gaz olarak Kr ve He gazları kullanılmışlardır. Düz gümüş üzerinde büyütülen tek tabaka filmlere bakıldığında Kr ile büyütülen filmlerin He ile büyütülen filmlerden daha düzenli olduğu görülmektedir. Çoklu tabaka filmler için ise bunun tam tersi görülmektedir. Çoklu tabaka filmlerin He ile taşınarak oluşturulanları Kr ile taşınarak oluşturulanlarından daha düzenlidirler. Filmler 500 K'e tavlandığında her iki filme ait moleküllerin de neredeyse aynı sıcaklıkta yüzeyden koptuğu görülmüştür. Basamaklı gümüş üzerinde tek tabaka olarak büyütülen filmler için ise benzer şekilde Kr ile taşınarak oluşturulan filmler He ile taşınarak oluşturulan filmlerden daha düzenlidirler. Çoklu tabaka filmlerde ise He ile büyütülen filmler Kr ile büyütülenlerden daha düzenli olarak gözlemlenmişlerdir. Düz ve basamaklı gümüş alttaş üzerinde aynı taşıyıcı gazla büyütülen filmlere bakıldığında basamaklı yüzey üzerinde büyütülen filmlere ait domain alanlarının daha büyük ve filmlerin daha düzenli olduğu görülür. Buna göre tutunmanın basamak kenarlarından başladığı ve moleküllerin eğimli geometrilerini kararlı hale getirmekte basamakların önemli bir etken olduğu söylenebilmektedir. Basamak sayısının ve demetin kinetik enerjisinin filmin

düzenliliğine etkisini içeren sonuçların, Scoles grubunun çalışmasının sonuçlarıyla paralel olduğu görülmüştür.

## BÖLÜM 6. SONUÇ VE TARTIŞMA

### 6.1. Giriş

Gerek HAKC-T ve gerekse HAKC-İ deneysel sistemleri deneylere başlanmadan önce kalibre edilip güvenilir verilerin kaydedilebilmesi için ölçüm şartları iyileştirilmelidir. Sistemlerin optimizasyonu için önerilen yöntemler ise ya NaCl alttaş kullanılması ya da çok bilinen bir model sistem kullanılmasıdır. NaCl kristali HAKC-T ile daha önce çalışılmış ve elde edilen verilerde çok fazla pikin olması sistemin kalibrasyonunu kolaylaştırdığından tercih edilen bir yöntemdir [4]. Daha önceleri çok çalışılmış ve iyi bilinen bir model sistem de cihazların kalibrasyonunda kullanılan faydalı bir yöntemdir. Bu tezdeki çalışmaların yapıldığı deneysel sistemler olan HAKC-T ve HAKC-İ'nin her ikisinin optimizasyonu için de iyi bilinen bir model sistem olan dekantiyol organik molekülü seçilmiştir. Bu sayede daha önceki çalışmalarda tespit edilen dekantiyol KDT filmine ait pik konumları kullanılarak deneysel sistemler optimize edilmiş ve alınan verilerin doğruluğu teyit edilmiştir. Dekantiyol ile yapılan çalışmalar tezin içerisinde Bölüm 4'te verilmiş ve literatüre uyumluluğu tartışılmıştır. Her iki deneysel sistemin de optimize olduğuna kanaat getirildikten sonra daha önce sadece  $\text{HClO}_4$  ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltilerinden büyütülüp STM ile incelenen MUD KDT filmi, Au(111) üzerinde süpersonik demet metoduyla büyütülmüş ve LEHAD metoduyla incelenmiştir [130].

HAKC-İ deneysel sisteminin düşük sıcaklıklarda sağlıklı ölçüm alamaması nedeniyle MUD deneyleri TÜRKİYE'de ODTÜ kimya bölümündeki HAKC-T deneysel sistemi ile yapılmıştır. Daha sonra MUD'un vakum ortamında büyütülen KDT filmine ait analiz sonuçları ve çözeltiden elde edilen filmine ait sonuçlar kıyaslanmıştır. Son olarak ise çeşitli üstün özelliklerinden dolayı organik elektronikte bolca kullanılmakta olan pentasen organik molekülünün HAKC-T deneysel sisteminde süpersonik demet metoduyla büyütülen KDT filmleri incelenmiştir.

## 6.2 Sonuç ve Tartışma

Yapılan deneylerde süpersonik demet metoduyla büyütülen tiyol KDT filmlerin yüzeye fiziksel ve kimyasal tutunma enerjileri, birim hücre yapıları, yine süpersonik demet metoduyla büyütülen pentasenin ise taşıyıcı gaza, dolayısıyla da gaz + taşıyıcı gaz demetinin kinetik enerjisine bağlı film doğası incelenmiştir. Dekantiyol filmler iyi bilinen model tiyol sistemler olduklarından hem HAKC-T hem de HAKC-İ deneysel sistemlerinin optimizasyonunda ve kalibrasyonunda kullanılmışlardır. HAKC-T sisteminde yapılan deneylerde düşük yüzey kaplamalı dekantiyol filmler büyütülmüş ve bu filmlerin  $11 \times \sqrt{3}$  birim hücre yapılı çizgili fazlar olduğu LEHAD metoduyla yapılan incelemeler sayesinde anlaşılmıştır [81,82]. HAKC-T deneysel sistemi kullanılarak daha önce çalışılmamış olan dekantiyol'un altın alttaş ve kendi film tabakası üzerine fiziksel tutunan moleküllerinin fiziksel tutunma enerjileri zaman programlı yüzeyden kopma (TPD) metodu kullanılarak hesaplandı. Elde edilen sonuçlar yaklaşık değerler olmakla birlikte film büyütülürken ki alttaşın sıcaklığıyla film yüzeyine fiziksel tutunma enerjisinin doğru orantılı olarak arttığı görüldü. Bu durum, yüzey sıcaklığı arttıkça tek tabaka filmin daha düzenli oluşu ve filmin üzerindeki fiziksel tutunan moleküllerin de tutundukları filmle daha iyi etkileştiğine yorumlanmıştır. Bu yüzden yüzeye fiziksel tutunma enerjisi 275 K kritik yüzey sıcaklığına kadar artmış, 275 K ve üzeri sıcaklıklarda ise yüzeyin termal enerjisinin fiziksel tutunmaya izin vermeyişi yüzünden herhangi bir fiziksel tutunma gözlemlenmemiştir. Ayrıca dekantiyol ile yapılan çalışmada moleküllerin yüzeye kimyasal tutunma enerjileri de TPD metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Daha önceki dekantiyol için yapılan bir çalışmada, Au(111) yüzeyine kimyasal tutunma enerjisi 126 kJ/mol olarak bulunmuştur [129]. Bu tezde dekantiyol için elde edilen sonuçlar ise bu değerle yaklaşık olarak uyumlu görülmektedir. Bununla birlikte Au(111) yüzeyine kimyasal tutunan dekantiyol moleküllerinin tutunma enerjilerinin alttaşın film oluşumu esnasındaki sıcaklığıyla değişmediği görülmektedir. HAKC-İ sisteminde yapılan deneylerde ise yoğun yüzey kaplanma oranına sahip dekantiyol  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  R-30 birim hücre yapılı ayakta duran faz ve bu faz üzerinde oluşan c(4x2) süper örgü yapısı gözlenmiştir. HAKC-İ deneysel sisteminin düşük sıcaklıklarda iyi ölçüm alamaması nedeniyle bu cihazla yapılacak çalışmalara son verilmiş ve araştırmalara HAKC-T deneysel cihazı ile devam edilmiştir. Dekantiyol ile optimize

edilen HAKC-T sisteminde MUD KDT filmler büyütülerek aynı şekilde yüzeye fiziksel ve kimyasal tutunma enerjileri ve birim hücre yapıları gibi parametreler LEHAD metoduyla incelenmiştir. Yapılan deneylerin sonucunda MUD molekülünün film yapısının  $11,8x\sqrt{3}$  çizgili faz yapısı olduğu anlaşılmıştır. MUD molekülü daha önce LEHAD ile hiç çalışılmadığından literatür ile tam bir kıyas söz konusu olmamıştır. Yapılan TPD analizi sayesinde de MUD moleküllerin yüzeyden kopma enerjileri hesaplanarak MUD'a ait sonuçlar tez içerisinde tablo halinde verilmiştir. MUD'a ait film yüzeyine fiziksel ve kimyasal tutunma enerji değerleri daha önce MUD ile ilgili bu şekilde herhangi bir çalışma olmadığından ilk olarak hesaplanılmışlardır. MUD için fiziksel tutunma enerjisi 74 kJ/mol olarak hesaplanmakla birlikte fiziksel tutunma enerjisinin altta sıcaklığına bağlı olmadığı görülmüştür. Bu durumun ise MUD moleküllerinin yüzeye fiziksel tutunma enerjilerinin dekantiyole göre daha yüksek olduğundan yüzey sıcaklığından daha az etkilenmesi sayesinde olduğu düşünülmektedir. Daha sonra MUD moleküllerinin yüksek sıcaklıklara (600 K) tavlama sonucu altta yüzeyinden iki aşamalı olarak koptukları gözlemlendi. Bu kopma olayı sırasında ilk olarak yüzeyi terk eden moleküllerin yüzeye kimyasal tutunma enerjileri TPD metodu kullanılarak 117 kJ/mol olarak hesaplandı. Altın yüzeyinden ikinci aşamada kopan moleküllerin yüzeye tutunma enerjisi ise 131,2 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu iki pik ile yüzeyden kopma durumu; altta yüzeyindeki bazı domainlerin içerisindeki S atomları arası dimerleşme sonucunda yüzeyi disülfid olarak terk etmeleri diğerlerinin de MUD olarak kopmalarına yorumlanmaktadır [129]. Ayrıca bu duruma tavlama ve yüzeyi kaplama hızlarının da etki edebileceği daha önceki çalışmalarda belirtilmiştir [128]. Yapılan literatür taramasında MUD ile alakalı bir STM çalışmasına rastlanmıştır. Bu STM ile yapılan çalışmada iki farklı çözeltide büyütülen MUD filmler STM ile incelenmiş ve  $\sqrt{3}x\sqrt{3}$  R-30<sup>0</sup> ayakta duran yoğun fazlar ile  $12x\sqrt{3}$  çizgili faz yapısı gözlenmiştir [148]. Bu tezde yapılan hesaplamalara göre ise gözlemlenen MUD filmlerinin  $11,8x\sqrt{3}$  çizgili faz yapısındadır. İki çalışmanın sonuçlarının çelişiyor olmasından kaynaklanan belirsizliğin netleşmesi açısından geniş kapsamlı bir araştırmanın faydalı olabileceği düşünülmektedir. Bununla birlikte STM ile yapılan incelemelerde film yüzeyinin iletkenliği ve hangi tabakadan ölçüm alındığının tespitinin zorluğu gibi durumlar elde edilen sonuçların yorumlanmasında daha fazla hatalar getirebilmektedir. Yapılan tiyol deneylerine ek olarak son zamanlarda TFT ve

OTFT transistörlerin yalıtkan tabakası üzerinde çokça kullanılan pentasen organik molekülünün de süpersonik demet metoduyla farklı taşıyıcı gazlar kullanılarak basamaklı ve düz gümüş tek kristal alttaşlar üzerinde büyütülen filmleri LEHAD metoduyla incelenmiştir [151]. Tek tabaka ve çoklu tabakalar olarak büyütülen filmlerinin düzenliliğinin basamaklı alttaş yüzeyinde daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. Bu bilgiler ışığında bu tezde bahsedilen LEHAD inceleme tekniğine ek olarak diğer deneysel inceleme tekniklerinin de kullanıldığı geniş bir çalışmanın daha tamamlayıcı olacağı düşünülebilir. Daha sonraki çalışmalarda pentasen KDT film tabakalarının film oluşumunu etkileyen diğer (farklı basamaklı alttaş, basınç, sıcaklık gibi) parametrelerinin film doğasına etkililerinin çalışılabileceği düşünülmektedir. Bu şekilde yapılabilecek çalışmalarda elde edilen uygun sonuçlar doğrultusunda TFT'ler ile alakalı daha geniş bir çalışma alanı sunulabileceği öngörülmektedir. Ayrıca sadece tek çeşit bir organik molekül değil de bazı tiyol molekülünün belli oranlarında elde edilen karışımlarından büyütülen KDT filmlerinin de süpersonik demet tekniğiyle çalışılabileceği ve bu çalışmaların sonuçlarının da merak konusu olabileceği düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] NUZZO, R.G.; ALLARA, D.L., “Adsorption of Bifunctional Organic Disulfides on Gold Surfaces”, Journal of the American Chemical Society, volume 105 no: 13, pages 4481-4483, 1983.
- [2] PORTER, M.D.; BRIGHT, T.B.; ALLARA, D.L.; CHIDSEY, C.E.D., “Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 4. Structural Characterization of n-Alkyl Thiol Monolayers on Gold by Optical Ellipsometry, Infrared Spectroscopy, and Electrochemistry”, Journal of the American Chemical Society, volume 109 no:12, pages 3559-3568, 1987.
- [3] BAIN, C.D.; TROUGHTON, E.B.; TAO, Y.T.; EVALL, J.; WHITESIDES, G.M.; NUZZO, R.G., “Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold”, Journal of the American Chemical Society, volume 111, no:1, pages 321-335, 1989.
- [4] SCHREIBER, F., “Structure and Growth of Self-Assembling Monolayers”, Progress in Surface Science, volume 65, no:5-8, pages 151-256, 2000.
- [5] LOVE, J.C.; ESTROFF, L.A.; KRIEBEL, J.K.; NUZZO, R.G.; WHITESIDES, G.M., “Solid-Phase Synthesis of Alkanethiols for the Preparation of Self-Assembled Monolayers”, Chemical Reviews, volume 105, no:4, pages 1103-1169, 2005.
- [6] COSSARA, A.; MAZZARELLO, R.; ROUSSEAU, R.; CASALIS, L.; VERDINI, A.; KOHLMAYER, A.; FLOREANO, L.; SCANDOLO, S.; MORGANTE, A.; KLEIN, M.L.; SCOLES, G., “X-ray Diffraction and Computation Yield the Structure of Alkanethiols on Gold(111)”, Science, volume 321, no:5891, pages 943-946, 2008.



- [1] MAZZARELLO, R.; COSSARO, A.; VERDINI, A.; ROUSSEAU, R.; CASALIS, L.; DANISMAN, MF.; FLOREANO, L.; SCANDOLO, S.; MORGANTE, A.; SCOLES, G., "Structure a CH<sub>3</sub>S Monolayer on Au(111) Solved By The Interplay Between Molecular Dynamics Calculations and Diffractions Measurements", *Physical Review Letters*, volume 98, 016102, no: 1, 2007.
- [2] WOODRUFF, D.P., "The Interface Structure of n-Alkylthiolate Self-Assembled Monolayers on Coinage Metal Surfaces *Physical Chemistry, Chemical Physics*", volume 10, no: 48, pages 7211-7221, 2008.
- [9] NOH, J.; HARA, M., "Nanoscopic Evidence for Dissociative Adsorption of Asymmetric Disulfide Self-Assembled Monolayers on Au(111)", *Langmuir*, volume 16, no:5, pages 2045-2048. 2000.
- [10] HEISTER, K.; ALLARA, D.L.; BAHNCK, K.; FREY, S.; ZHARNIKOV, M.; GRUNZE, M., "Deviations From 1:1 Compositions in Self-Assembled Monolayers Formed From Asymmetric Dialkyl Disulfides", *Langmuir*, volume 15, no:17, pages 5440-5443, 1999.
- [11] ISHIDA, T.; YAMAMOTO, S.; MIZUTANI, W.; MOTOMATSU, M.; TOKUMOTO, H.; HOKARI, H.; AZEHARA, H.; FUJIHARA, M., "Evidence for Cleavage of Disulfides in the Self-Assembled Monolayer on Au(111)", *Langmuir*, volume 13, no:13, pages 3261-3265, 1997.
- [12] NELLES, G.; SCHONHERR, H.; JASCHKE, M.; WOLF, H.; SCHAUB, M.; KUTHER, J.; TREMEL, W.; BAMBERG, E.; RINGSDORF, H.; BUTT, H. J., "On the Two-Dimensional Structure of Disulfides and Thiols On Gold(111) ", *Langmuir*, volume 14, no:4, pages 808-815, 1998.
- [13] CHEN, S.F.; LI, L.Y.; BOOZER, C.L.; JIANG, S.Y., "Controlled Chemical and Structural Properties of Mixed Self-Assembled Monolayers by Coadsorption of Symmetric and Asymmetric Disulfides on Au(111)", *Journal of Physical Chemistry B*, volume 105, no:15, pages 2975-2980, 2001.
- [14] BAÏN, C.D.; BIEBUYCK, H.A.; WHITESIDES, G.M., "Comparison of Self-Assembled Monolayers on Gold: Coadsorption of Thiols and Disulfides", *Langmuir*, volume 5, no: 3, pages 723-727, 1989.
- [15] SCHONHERR, H.; RINGSDORF, H., "Self-Assembled Monolayers of Symmetrical and Mixed Alkyl-Fluoroalkyl-Disulfides on Gold: 1. Synthesis of Disulfides and Monolayer Properties", *Langmuir*, volume 12, no:16, pages 3891-3897, 1996.

- [16] TAKAMI, T.; DELAMARCHE, E.; MICHÉL, B.; GERBER, C.; WOLF, H.; RINGSDORF, H., "Recognition of Individual Tail Groups in Self-Assembled Monolayers", *Langmuir*, volume 11, no:10, pages 3876-3881, 1995.
- [17] CAMILLONE III, N., "Low Energy Helium Atom Diffraction Studies of Alkyl Thiol Monolayers on Gold", P.H.D. Thesis, Princeton University Department of Chemistry, Princeton NJ, November 1994.
- [18] SCHREIBER, F. "Structure and Growth of Self-Assembling Monolayers", *Prog. Surf. Sci.*, volume 65, no: 5-8, pages 151-257, 2000.
- [19] VERICAT, C.; VELA, M.E.; BENÍTEZ, G.; CARRO, P.; and SALVAREZZA, R.C., "Self-Assembled Monolayers of Thiols and Dithiols on Gold: New Challenges for a Well-Known System", *Chemical Society Reviews*, volume 39, no:5, pages 1805-1834, 2010.
- [20] DANISMAN, M.F., "Surface Diffraction Studies of Organic Thin Films", Ph.D. Thesis, Department of Chemistry, Princeton NJ, September 2005.
- [21] TABORSKI, P. J.; VÄTERLEIN, H.; DIETZ, U.; ZIMMERMANN, E.; UMBACH, J., "NEXAFS Investigations on Ordered Adsorbate Layers of Large Aromatic Molecules", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, volume 75, pages 129-147, 1995.
- [22] CHKODA, L.; SCHNEIDER, M.; SHKNOVER, V.; KILIAN, L.; SOKOLOWSKI, C.; HESKE, E. and UMBACH, E., "Temperature-Dependent Morphology and Structure of Ordered 3,4,9,10-Perylene-Tetracarboxylicacid-Dianhydride (PTCDA) Thin Films on Ag(1 1 1)", *Chemical Physics Letters*, volume 371, no:5-6, pages 548-552, 2003.
- [23] BIEBUYCK, H.A.; BAIN, C.D.; WHITESIDES, G.M., "Comparison of Organic Monolayers on Polycrystalline Gold Spontaneously Assembled from Solutions Containing Dialkyl Disulfides or Alkanethiols", *Langmuir*, volume 10, no:6, pages 1825-1831, 1994.
- [24] BAIN, C.D.; BIEBUYCK, H.A.; WHITESIDES, G.M., "Comparison of Self-Assembled Monolayers on Gold: Coadsorption of Thiols and Disulfides", *Langmuir*, volume 5, no: 3, pages 723-727, 1989.
- [25] STRONG, L.; WHITESIDES, G.M., "The Structures of Self-Assembled Monolayer Films of Organosulfur Compounds Adsorbed on Gold Single Crystals: Electron Diffraction Studies", *Langmuir*, volume 4, no:3, pages 546-558, 1988.

- [26] NOH, J.; MURASE, T.; NAKAJIMA, K.; LEE, H.; HARA, M. J., "Nanoscopic Investigation of the Self-Assembly Processes of Dialkyl Sulfides on Au(111)", *Phys. Chem. B*, volume 104, pages 7411-7416, 2000.
- [27] SOMASUNDARAN, P.; MARKOVIĆ, B.; YU, X. and KRISNAKUMAR, S., "In Handbook of Surface and Colloid Chemistry", ed. BIRDI, K. S., CRC Press, Boca Raton, pages 387-435, 2002.
- [28] RUCKENSTEIN, E.; LI, Z.F.; "Surface Modification and Functionalization Through the Self-Assembled Monolayer and Graft Polymerization", *Adv. Colloid Interface Sci.*, volume 113, pages 43-63, 2005.
- [29] GANDHI, D.D.; LANE, M.; ZHOU, Y.; SINGH, A. P.; NAYAK, S.; TISCH, U.; EIZENBERG, M.; and RAMANATH, G., "Annealing-Induced Interfacial Toughening Using a Molecular Nanolayer", *Nature*, volume 447, pages 299-302, 2007.
- [30] CAI, Y.; "The Partially Degraded Hydrophilic Silane Pattern and Its Application in Studying the Structures of Long Chain Alkane Films", *Langmuir*, volume 25, pages 5594-5601, 2009.
- [31] MORRILL, A.R.; DUONG, D.T.; LEE, S.J.; MOSKOVITZ, M., "Imaging 3-Aminopropyltriethoxysilan Self-Assembled Monolayers on Nanostructured Titania and Tin (IV) Oxide Nanowires Using Colloidal Silver Nanoparticles", *Chem. Phys. Lett.*, volume 473, pages 116-119, 2009.
- [32] ULMAN, A., "Ultrathin Organic Films", First Ed.; Academic Press, Inc.: San Diego, 1991.
- [33] HEIJINK, A.; SCHWARTZ, J.; ZOBITZ, M.E.; CROWDER, K.N.; LUTZ, G.E. and SIBONGA, J.D.; "Self-assembled Monolayer Films of Phosphonates for Bonding RGD to Titanium", *Clinical Orthopaedics and Related Research*, volume 466, pages 977-984, 2008.
- [34] SILVERMAN, B.M.; WIEGHAUS, K.A.; SCHWARTZ, J., "Comparative Properties of Siloxane vs Phosphonate Monolayers on A Key Titanium Alloy", *Langmuir*, volume 21, pages 225-228, 2005.
- [35] PAWSEY, S.; YACH, K.; and REVEN, L., "Self-Assembly of Carboxyalkylphosphonic Acids on Metal Oxide Powders", *Langmuir*, volume 18, pages 5205-5212, 2002.

- [36] HANSON, E.L.; SCHWARTZ, J.; NICKEL, B.; KOCH, N.; DANISMAN, M.F., "Chemistry Between Magnesium and Multiple Molecules in Tris-(8-hydroxyquinoline) Aluminum Films", *J. Am. Chem. Soc.*, volume 125, pages 16074–16080, 2003.
- [37] HOQUE, E.; DEROSE, J.A.; HOFFMANN, P.; MATHIEU, H.J.; BHUSMAN, B., "Chemical Stability of Nonwetting, Low Adhesion Self-Assembled Monolayer Films Formed by Perfluoroalkylsilanization of Copper", *J. Chem. Phys.*, volume 124, pages 174710–174716, 2007.
- [38] HOQUE, E.; DEROSE, J.A.; BHUSMAN, B. and HIPPS, K.W., "Low Adhesion, Non-Wetting Phosphonate Self-Assembled Monolayer Films Formed on Copper Oxide Surfaces", *Ultramicroscopy*, volume 109, no: 8, pages 1015–1022, 2009.
- [39] AMALRIC, J.; MUTIN, P.H.; GUERRERO, G.; PONCHE, A.; SOTTO, A.; and LAVIGNE, J.P., "Phosphonate Monolayers Functionalized by Silver Thiolate Species as Antibacterial Nanocoating on Titanium and Stainless Steel", *J. Mater. Chem.*, volume 19, pages 141–149, 2009.
- [40] LOVE, J.C.; ESTROFF, L.A.; KRIEBEL, J.K.; NUZZO, R.G. and WHITESIDES, G.M., "Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology", *Chem. Rev.*, volume 105, pages 1103–1169, 2005.
- [41] DRECHSLER, U.; ERDOGAN, B.; ROTELLO, V.M., "Nanoparticles: Scaffolds for Molecular Receptors", *Chem.–Eur. J.*, volume 10, pages 5570–5579, 2004.
- [42] DANIEL, M.C.; and ASTRUC, D., "Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology" *Chem. Rev.*, volume 104, no :1, pages 293–346, 2004.
- [43] *Nanotribology and Nanomechanics*, ed. B. BHUSHAN, Springer, Berlin-Heidelberg, pages 995-1072, 2008.
- [44] WILBUR, J.L.; and WHITESIDES, G.M., "Self-Assembly and Self-Assembled Monolayers in Micro- and Nanofabrication", *Nanotechnology*, ed. TIMP, G., SPRINGER-VERLAG, New York, 1999.
- [45] GATES, B.D.; XU, Q.; STEWART, M.; RYAN, D.; WILLSON, C.G.; and WHITESIDES, G.M.; "New Approaches to Nanofabrication: Molding, Printing, and Other Techniques", *Chem. Rev.*, volume 105, no :4, pages 1171–1196, 2005.
- [46] DUKE, C.B. and PLUMMER, E.W., "Frontiers in Surface and Interface Science", North Holland, Amsterdam, 2002.

- [47] KATO, T., "Supramolecular Chemistry and Self Assembly", *Science*, volume 295, pages 2313–2556, 2002.
- [48] LEVICKY, R.; HERNE, T.M.; TARLOV, M.J.; and SATIJA, S.K., "Using Self-Assembly to Control the Structure of DNA Monolayers on Gold: A Neutron Reflectivity Study," *Am. Chem. Soc.*, volume 120, pages 9787–9792, 1998.
- [49] BONANNI, B.; BIZZARRI, A.R.; and CANNISTRARO, S.; "Optimized Biorecognition of Cytochrome c 551 and Azurin Immobilized on Thiol-Terminated Monolayers Assembled on Au(111) Substrates", *J. Phys. Chem. B*, volume 110, no: 30, pages 14574–14580, 2006.
- [50] CASTELLANA, E.T.; and CREMER, P.S., "Solid Supported Lipid Bilayers: From Biophysical Studies to Sensor Design", *Surf. Sci. Rep.*, volume 61, pages 429–444, 2006.
- [51] VAN BOMMEL, K.J.C.; FRIGGERI, A.; MATEMAN, D.; GEURTZ, F.A.J.; VAN LEERDAM, K.G.C.; VERBOOM, W.; VAN VEGGEL, F.C.J.M. and REINHOUDT, D.N., "Self-Assembled Monolayers on Gold for the Fabrication of Radioactive Stents", *Adv. Funct. Mater.*, volume 11, no: 2, pages 140–146, 2001.
- [52] VERICAT, C.; VELA, M.E.; BENITEZ, G.A.; MARTIN GAGO, J.A.; TORRELLES, X.; and SALVAREZZA, R.C., "Surface Characterization of Sulfur and Alkanethiol Self- Assembled Monolayers on Au(111)", *J. Phys.: Condens. Matter*, volume 18, pages R867–R900, 2006.
- [53] FENTER, P.; EBERHARDT, A., and EISENBERGER, P.; "Self-Assembly of n-Alkyl Thiols as Disulfides on Au(111)", *Science*, volume 266, no: 5188, pages 1216–1218, 1994.
- [54] SAMANT, M.G.; BROWN, C.A.; and GORDON II, J.G., "Structure of An Ordered Self-Assembled Monolayer of Docosylmercaptan on Gold (111) by Surface X-ray Diffraction", *Langmuir*, volume 7, pages 437–439, 1991.
- [55] HEISTER, K.; ALLARA, D.L.; BAHNCK, K.; FREY, S.; ZHARNIKOV, M.; GRUNZE, M., "Deviations From 1:1 Compositions in Self-Assembled Monolayers Formed From Asymmetric Dialkyl Disulfides", *Langmuir*, volume 15, pages 5440–5443, 1999.
- [56] WHELAN, C.M.; BARNES, C.J.; WALKER, C.G.H. and BROWN, N.M.D., "Benzenethiol Adsorption on Au(111) Studied by Synchrotron ARUPS, HREELS and XPS", *Surf. Sci.*, volume 425, pages 195–211, 1999.

- [57] SCHULTZ, T.M., PhD Thesis, Aarhus University, DK, 1998.
- [58] AZZAM, W.; CYGANIK, P.; WITTE, G.; BUCK, M. and WOHL, C., "Pronounced Odd-Even Changes in the Molecular Arrangement and Packing Density of Biphenyl-Based Thiol SAMs: A Combined STM and LEED Study", *Langmuir*, volume 19, pages 8262–8270, 2003.
- [59] GERLACH, R.; POLANSKI, G. and RUBAHN, H.G., "Growth of Ultrathin Organic Films on Au(111) Surfaces", *Thin Solid Films*, volume 318, pages 270–272, 1998.
- [60] CAMILLONE III, N.; LEUNG, T.Y.B.; SCHWARTZ, P.V.; EISENBERGER, P. and SCOLES, G., "Chain Length Dependence of the Striped Phases of Alkanethiol Monolayers Self-Assembled on Au(111)", *Langmuir*, volume 12, pages 2737–2746, 1996.
- [61] DUWEZ, A.S., "Exploiting Electron Spectroscopies to Probe the Structure and Organization of Self-assembled Monolayers", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, Volume 134, pages 97–138, 2004.
- [62] FEULNER, P.; NIEDERMAYER, T.; EBERLE, K.; SCHNEIDER, R.; MENZEL, D.; BAUMER, A.; SCHMICH, E.; SHAPORENCO, A.; TAI Y. and ZHARNIKOV, M., "Strong Temperature Dependence of Irradiation Effects in Organic Layers", *Surf. Sci.*, volume 593, pages 252–255, 2005.
- [63] BAER, D.R.; ENGELHARD, M.H. and LEA, A.S., "Sample Degradation During AES and XPS", *Surf. Sci. Spectra*, volume 10, pages 47-57, 2003.
- [64] *Computational Physics*, ed. THIJSSSEN, J.M., Cambridge University Press, Cambridge, 1999.
- [65] RUETTE, F., *Quantum Chemistry Approaches To Chemisorption And Heterogeneous Catalysis*, Kluwer Academic, Dordrecht, 1992.
- [66] HAILE, J.M., *Molecular Dynamics Simulation, Elementary Methods*, Wiley, Chichester/Newyork, 1992.
- [67] SCHREIBER, F.; EBERHARDT, A.; LEUNG, T.Y.B.; SCHWARTZ, P.; WETTERER, S.M.; LAVRICH, D.J.; BERMAN, L.; FENTER, P.; EISENBERGER, P.; and SCOLES, G.; "Adsorption Mechanisms, Structures and Growth Regimes of an Archetypal Self-Assembling System: Decanethiol on Au(111)", *Phys. Rev. B*, volume 57, pages 12476–12481, 1998.
- [68] XU, S.; CRUCHON-DUPEYRAT, S.J.N.; GARNO, J.C.; LIU, G.-Y.; JENNINGS, G.K.; YONG, T.-H. and LAIBINIS, P.E., "In Situ Studies of Thiol Self-Assembly on Gold From Solution Using Atomic Force Microscopy", *J. Chem. Phys.*, volume 108, pages 5002–5012, 1998.

- [69] POIRIER, G.E.; and PYLANT, E.D.; "The Self-Assembly Mechanism of Alkanethiols on Au(111)", *Science*, volume 272, pages 1145–1148, 1996.
- [70] YAMADA, R.; and UOSAKI, K., "In Situ Scanning Tunneling Microscopy Observation of the Self-Assembly Process of Alkanethiols on Au(111) in Solution", *Langmuir*, volume 14, pages 855–861, 1998.
- [71] TORRELLES, X.; VERICAT, C.; VELA, M.E.; FONTICELLI, M.H.; MILLONE, M.A.D.; FELICI, R.; LEE, T.L.; ZEGENHAGEN, J.; MUNˆOZ, G.; MARTIN-GAGO, J.A.; and SALVAREZZA, R.C.; "Two-Site Adsorption Model for the ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )-R30° Dodecanethiolate Lattice on Au(111) Surfaces", *J. Phys. Chem. B*, volume 110, pages 5586–5594, 2006.
- [72] ULMAN, A., "Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers", *Chem. Rev.*, volume 96, pages 1533–1554, 1996.
- [73] NUZZO, R.G.; ZEGARSKI, B.R. and DUBOIS, L.H., "Fundamental-Studies of Chemisorption of Organosulfur Compounds on Au(111)-Implications for Molecular Self-Assembly on Gold Surfaces", *J. Am. Chem. Soc.*, volume 109, pages 733–740, 1987.
- [74] RZEZNICKA, II.; LEE, J.; MAKSYMOWYCH, P., and YATES, J.T. Jr, "Nondissociative chemisorption of short chain alkanethiols on Au(111) ", *J. Phys. Chem. B*, volume 109, pages 15992–15996, 2005.
- [75] HASAN, M.; BETHELL, D. and BRUST, M., "The Fate of Sulfur-Bound Hydrogen on Formation of Self-Assembled Thiol Monolayers on Gold: 1H NMR Spectroscopic Evidence from Solutions of Gold Clusters", *J. American Chem. Soc.*, volume 124,no: 7, pages 1132–1133, 2002.
- [76] KANKATE, L.; TURCHANIN, A. and GÖLZHÄUSER, A., "On The Release of Hydrogen From The S-H Groups in The Formation of Self-Assembled Monolayers of Thiols", *Langmuir*, volume 25, pages 10435–10438, 2009.
- [77] KARA, M.; SASABE, H. and KNOLL, W., "Ordered Nucleation of a Self-Assembled Monolayer on Au(111) Studied by Scanning Tunneling Microscopy", *Thin Solid Films*, volume 273, pages 66–69, 1996.
- [78] RODRIGUEZ, L.M.; GAYONE, J.E.; SANCHEZ, E.A.; GRIZZI, O.; BLUM, B.; SALVAREZZA, R.C.; XI, L. and LAU, W.M., "Gas Phase Formation of Dense Alkanethiol Layers on GaAs(110)", *J. Am. Chem. Soc.*, volume 129, pages 7807–7813, 2007.
- [79] POIRIER, G.E., "Coverage-Dependent Phases and Phase Stability of Decanethiol on Au(111) ", *Langmuir*, volume 15, pages 1167-1175, 1999.

- [80] ULMAN, A., "Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers", Chem. Rev. Volume 96, pages 1533-1554, 1996.
- [81] DARLING, S.B.; ROSENBAUM, A.W.; WANG, Y. and SIBENER, S.J., "Coexistence of the  $(23 \times \sqrt{3})$  Au(111) Reconstruction and a Striped Phase Self-Assembled Monolayer", Langmuir, volume 18, pages 7462-7468, 2002.
- [82] DELAMARCHE, E.; MICHEL, B.; BIEBUYCK, H.A. and GERBER, C., "Golden Interfaces: The Surface of Self-Assembled Monolayers", Adv. Mater., volume 8, pages 719-729, 1996.
- [83] STRONG, L. and WHITESIDES, G.M., "The Structures of Self-Assembled Monolayer Films of Organosulfur Compounds Adsorbed on Gold Single Crystals: Electron Diffraction Studies", Langmuir, volume 4, pages 546-558, 1988.
- [84] WIDRIG, C.A.; ALVES, C.A. and PORTER, M.D., " Scanning Tunelling Microscopy of Ethanthiolate and n-Octadecanethiolate Monolayers Spontaneously Adsorbed at Gold Surfaces", J. Am. Chem. Soc., volume 113, pages 2805-2810, 1991.
- [85] FENTER, P.; EISENBERGER, P. and LIANG, K.S., "Chain-Length Dependence of the Structures and Phases of  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1} \text{SH}$  Self-Assembled on Au(111)", Phys. Rev. Lett., volume 70, no: 16, pages 2447- 2450, 1993.
- [86] CAMILLONE III, N.; CHIDSEY, C.E.D.; LIU, G.Y. and SCOLES, G., "Superlattice Structure at the Surface of a Monolayer of Octadecanethiol Self-Assembled on Au(111) ", J. Chem. Phys., volume 98, no: 4, pages 3503-3511, 1993.
- [87] CAMILLONE III, N.; LEYUNG, T.Y.B.; SCOLES, G., "A Low Energy Helium Atom Diffraction Study of Decanethiol Self-Assembled on Au(111)", Surface Science, volume 373, pages 333-349, 1997.
- [88] CHIDSEY, C.E.D.; LIU, G.-Y.; ROWNTREE, P. and SCOLES, G., "Molecular Order at the Surface of An Organic Monolayer Studied by Low Energy Helium Diffraction", J. Chem. Phys., volume 91, pages 4421-4423, 1989.
- [89] DUBOIS, L.H.; ZEGARSKI, B.R.. and NUZZO, R.G., "Molecular Ordering of Organosulfur Compounds on Au(111) and Au(100): Adsorption From Solution and in Ultrahigh Vacuum", J. Chem. Phys., volume 98, pages 678-688, 1993.
- [90] DIMITRAKOPOULOS, C.D.; MALENFANT, P.R.L., "Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics", Adv. Mater., volume 14, page 99, 2002.



- [91] MAMUN A. H. A.; HAHN J.R., "Effects of Immersion Temperature on Self-Assembled Monolayers of Octanethiol on Au(111) ", Surface Science, volume 606, pages: 664-669, 2012.
- [92] WITTE, G.; WÖLL, C., "Growth of Aromatic Molecules on Solid Substrates for Applications in Organic Electronics", Journal of Materials Research, volume 19, pages 1889-1916, 2004.
- [93] KÄFER, D.; RUPPEL, L. and Witte, G., "Growth of Pentacene on Clean and Modified Gold Surfaces", Physical Review B, volume 75, 085309, 2007.
- [94] RAYCHAUDHURI S.; DAYEH S.A.; WANG D.; T. YU E., "Precise Semiconductor Nanowire Placement Through Dielectrophoresis", Nano Letters, volume: 9, pages: 2260-2266, 2009.
- [95] DANISMAN, CASALIS et al., "Supersonic Molecular Beam Deposition of Pentacene Thin Films on Two Ag(111) Surfaces with Different Step Densities, Phys. Rev. B 72, 085404, 2005.
- [96] KITTEL C., "Introduction to Solid State Physics", J. Wiley & Sons, 1986.
- [97] Oura K., Lifshits V. G., Saranin A. A., Zotov A. V. and Katayama M. "An Introduction -Springer-Verlag", Surface Science, Berlin, Heidelberg, New York, page 440, 2003.
- [98] ASHCROFT N.W. and NERMIN N.D., Solid State Physics, Publisher HOLT, RINEHART and WINSTON, 1976.(kitap)
- [99] [http://Folk.Uio.No/Dragos/Solid/Bravais\\_Table.jpg](http://Folk.Uio.No/Dragos/Solid/Bravais_Table.jpg) (Alıntı tarihi Mayıs 2012)
- [100] CABRERA, N.; CELLI, V.; GOODMAN, F.O. and MANSON, J.R., "Scattering of Atoms From Solid Surfaces I", Surface Science 19, 67, 1970.
- [101] SCHWARTZ, P.V., "Molecular Beam Studies of the Growth and Kinetics of Self-Assembled Monolayers", Phd. Thesis, Princeton University, Princeton NJ 1998.
- [102] FARIAS, D. and RIEDER, K.H., "Atomic Beam Diffraction From Solid Surfaces", Reports on Progress in Physics, volume 61, NO :12, pages 1575-1664, 1998.
- [103] GARIFALDE, U.; LEVI, A.C.; SPADACINI, R. and TOMMEI, G.E., "Quantum Theory of Atom-Surface Scattering: Diffraction and Rainbow", Surf. Sci., volume 48, 649-675, 1975.

- [104] COMSA, G.; KERN, K.; POELSEMA, B., "Physisorbed Rare Gas Adlayers Studied with Helium Scattering", Springer Series in Surface Sciences, editor HULPKE, E., Berlin: SPRINGER-VERLAG, volume 27 1992.
- [105] COMSA, G., "Coherence Length and/or Transfer Width? ", Surf. Sci. volume 81, pages 57-68, 1979.
- [106] CAMILLONE III, N.; CHIDSEY, C.E.D.; LIU, G.Y.; PUTVINSKI, T.M.; SCOLES, G., "Surface Structure and Thermal Motion of n - Alkane Thiols Self - Assembled on Au(111) Studied by Low Energy Helium Diffraction", J. Chem. Phys., volume 94, page 8493, 1991.
- [107] VIDALI, G.; IHM, G.; KIM, H.-Y.; COLE, M., "Potentials of physical Adsorption", Surf. Sci. Rep. 12,133, 1991.
- [108] MILLER, D.R.; SCOLES, G. (editor), "Atomic and Molecular Beam Methods", volume 1, New York: Oxford Univ. Press, 1988.
- [109] OJA, V.; and SUUBERG, E.M., "Vapor Pressures and Enthalpies of Sublimation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Derivatives", J.I. Chem. Eng. Data, volume 43, 486-492 , 1998.
- [110] SCOLES, G. (editor), "Atomic and Molecular Beam Methods", volume 1, chapter 10, New York: Oxford University Press, 1992.
- [111] BUATIER DE MONGEOT, F.; COSTANTINI, G.; BORAGNO, C.; VALBUSA, U., "Ripple Rotation in Multilayer Homoepitaxy", Phys. Rev. Lett., volume 84, page 2445, 2000.
- [112] HONTINFINDE, F.; FERRANDO, R., "Ripple Formation and Rotation in the Growth of Ag/Ag(110) : A Microscopic View", Phys. Rev. B, volume 63, art. no:121403, 2001.
- [113] VAN DER VEEN, J.F.; FRENKEN, J.W.M. "Order-Disorder Transitions at Surfaces", Surf. Sci., volume 1, pages 251-252, 1991.
- [114] PEDEMONTE, L.; GUSSONI, A.; TATAREK, R.; BRACCO, G., "High-Resolution Scattering Apparatus for Surface Studies", Review of Scientific Instruments, Volume 73, number 12, page 4257, 2002.
- [115] BRACCO, G.; CANTINI, P.; CAVANNA, E.; TATAREK, R. and GLACHANT, A., "Selective Adsorption and Interaction Potential of He/Xe- Graphite ", Surf. Sci., volume 136, no:1, pages 169 -183, 1984.

- [116] ZEPPENFELD, P.; BUCHEL, M.; OERGE, J.G.; DAVID, COMSA, G.; RAMSEYER, C.; GIRARDET, C., "Effect of the Structural Anisotropy and Lateral Strain on the Surface Phonons of Monolayer Xenon on Cu(110)", *Phys. Rev. B*, volume 19, pages 14667-14670, 1994.
- [117] GERLACH, R.; GRAHAM, A.P.; TOENNIES, J.P.; WEISS, H., "A Helium Atom Scattering Study of the Structure and Dynamics of a Xe Monolayer on NaCl(001)", *J. Chem. Phys.*, volume 109, page 5319, 1998.
- [118] FARIAS, D. and RIEDER, K.H., "Atomic Beam Diffraction From Solid Surfaces", *Reports on Progress in Physics*, volume 61, no:12, pages 1575-1664, 1998.
- [119] LEUNG, T.Y.B.; GERSTENBERG, M.C.; LAVRICH, D.J.; SCOLES, G.; SCHREIBER, F.; POIRIER, G.E., "1,6-Hexanedithiol Monolayers on Au(111): A Multitechnique Structural Study", *Langmuir*, volume 16, page 549, 2000.
- [120] BRACCO, G.; ACKER, J.; WARD, M.D.; and SCOLES, G., "Helium Diffraction Study of Organic Single-Crystal Surfaces: Hydrogen-Bonded and Methyl-Terminated (001) Cleavage Planes of a Guanidinium Methanesulfonate Crystal", *Langmuir*, volume 18, no: 14, pages 5551-5557, 2002.
- [121] GRAHAM, A.P. and TOENNIES, J.P., "Determination of the Lateral Potential Energy Surface of Single Adsorbed Atoms and Molecules on Single Crystal Surfaces Using Helium Atom Scattering, *Surf. Sci.*, volumes 427-428, pages 1-10, 1999.
- [122] PEDEMONTE, L.; BRACCO, G.; TATAREK, R., "A Critical Discussion About the Roughening Temperature Estimation: the Ag (110) Case", *Surf. Sci.* volumes 524, pages 377-379, 1997.
- [123] ERNST, H.J.; FOLKERTS, R.; SCHWENGER, L., "Thermal Roughening of Cu(115): An Energy-Resolved Helium-Atom-Beam Scattering Study", *Phys. Rev. B*, volume 52, pages 8461-8470, 1995.
- [124] FRENKEN, J.W.M. and HINCH, B.J., "In Springer Series in Surface Science", edited by HULPKE, E., Springer, Berlin, Vol. 27, page 287, 1992.
- [125] Coolstar Coldhead, Model 6/30, Edwards High Vacuum International, Crawley, West Sussex, England.
- [126] DARLING, S.B.; ROSENBAUM, A.W.; WANG, Yi and SIBENER, S.J., "Coexistence of the  $(23 \times \sqrt{3})$  Au(111) Reconstruction and Striped Phase Self-Assembled Monolayer", *Langmuir*, volume 18, pages 7462-7468, 2002.

- [127] MALENFANT, P.R.L.; DIMITRAKOPOULOS, C.D.; GELORME, J.D.; et al. "N-type Organic Thin-Film Transistor With High Field-Effect Mobility Based on A N,N-dialkyl-3,4,9,10-Perylene Tetracarboxylic Diimide Derivative", *Applied Physics Letters*, volume: 80 no: 14, Pages: 2517-2519, 2002.
- [128] WHEELER W. D.; PARKINSON B.A.; DAHNOVSKY Y. "The Adsorption Energy and Diffusion of a Pentacene Molecule on a Gold Surface", *The Journal of Chemical Physics*, volume: 135, Issue:2, 2011
- [129] LAVRICH, D.J.; WETTERER, S.M.; BERNASEK, S.L.; and SCOLE, G., "Physisorption and Chemisorption of Alkanethiols and Alkyl Sulfides on Au(111)", *J. Phys. Chem. B*, volume 102, pages 3456-3465, 1998.
- [130] YANG, Y.-C.; CHANG, T.-Y. and LEE, Y.-L., "Adsorption Behavior of 11-Mercapto-1-undecanol on Au(111) Electrode in an Electrochemical System", *J. Phys. Chem. C*, volume 111, pages 4014-4020, 2007.
- [131] HSU Y. H.; YAU S.L.; LIN Y.-J.; HUANG P.-Y.; CHEN M.-C., "In Situ STM Imaging of Fused Thienothiopyrene Molecules Adsorbed on Au(111) Electrode", *Langmuir*, volume: 26, pages: 13353-13358, 2010.
- [132] WAN A.; MENON V.; FORREST S.R.; et al., "Characterization of GaAs Grown by Molecular Beam Epitaxy on Vicinal Ge(100) Substrates", *Journal of Vacuum Science & Technology*, volume 22,no:4, pages 1893-1898, 2002.
- [133] KELLEY T.W.; BAUDE P.F.; GERLACH, C; et al., "Recent Progress in Organic Electronics: Materials, Devices, and Processes", *Chemistry of Materials*, volume:16 no: 23 pages: 4413-4422, 2004.
- [134] RUIZ, R.; CHOUDHARY, D.; NICKEL, B.; et al., "Pentacene Thin Film Growth", *Chemistry of Materials*, volume: 16, no: 23, pages: 4497-4508, 2004.
- [135] WITTE G.; WOLL C., "Growth of Aromatic Molecules on Solid Substrates for Applications in Organic Electronics", *Journal of Materials Research*, volume: 19, no: 7, pages 1889-1916, 2004.
- [136] KANG, J.H.; ZHU, X.-Y., "Pi-stacked pentacene thin films grown on Au(111)", *Appl. Phys. Lett.*, volume 82, page 3248, 2003.
- [137] BEERNINK G.; STRUNKUS T.; WITTE G.; et al., "The Importance of Dewetting in Organic Molecular Beam Deposition: Pentacene on Gold", *Applied Physics Letters*, volume: 85 no: 3 pages: 398-400, 2004.

- [138] CHKODA L.; SCHNEIDER M.; SHKLOVER V.; et al., "Temperature-Dependent Morphology and Structure of Ordered 3,4,9,10-Perylene-Tetracarboxylicacid-Dianhydride (PTCDA) Thin Films on Ag(111)", *Chemical Physics Letters*, volume 371 no: 5-6, pages: 548-552, 2003.
- [139] EREMTCHENKO M.; TEMIROV R.; BAUDER D.; et al., "Formation of molecular order on a disordered interface layer: Pentacene/Ag(111)", *Physical Review B*, volume 72, no:11, Article Number: 115430, 2005.
- [140] CASALIS, L; DANISMAN, M. F.; NICKEL, B.; et al., "Hyperthermal Molecular Beam Deposition of Highly Ordered Organic Thin Films", *Physical Review Letters*, volume 90, no: 20, 2003.
- [141] TANG MING, L.; ROBERTS MARK, E.; LOCKLIN JASON, J.; et al., "Structure Property Relationships : Asymmetric Oligofluorene-Thiophene Molecules for Organic TFTs", *Chemistry of Materials*, volume 18, no: 26, pages 6250-6257, 2006.
- [142] MALENFANT, P.R.L.; DIMITRAKOPOULOS, C.D.; GELORME, J.D.; et al., "N-type organic thin-film transistor with high field-effect mobility based on a N,N'-dialkyl-3,4,9,10-perylene tetracarboxylic diimide derivative", *Applied Physics Letters* volume 80, no: 14, Pages: 2517-2519, 2002.
- [143] RUIZ R.; NICKEL B.; KOCH N.; et al., "Dynamic Scaling, Island Size Distribution, and Morphology in the Aggregation Regime of Submonolayer Pentacene Films", *Physical Review Letters*, volume: 91 no: 13, Article Number: 136102, 2003.
- [144] PRATONTEP S.; BRINKMANN M.; NUESCH F.; et al.; "Nucleation and Growth of Ultrathin Pentacene Films on Silicon Dioxide: Effect of Deposition Rate and Substrate Temperature", *Synthetic Metals*, volume 146, no: 3, pages: 387-391, 2004.
- [145] YAGI, I.; TSUKAGOSHI, K.; AOYAGI, Y., "Growth Control of Pentacene Films on SiO<sub>2</sub>/Si Substrates Towards Formation of Flat Conduction Layers", *Thin Solid Films*, volume 467, no: 1-2, pages 168-171, 2004.
- [146] SCHROEDER, P.G.; FRANCE, C.B.; PARK, J.B.; et al., "Orbital Alignment and Morphology of Pentacene Deposited on Au(111) and SnS<sub>2</sub> Studied Using Photoemission Spectroscopy", *Journal of Physical Chemistry B*, volume 107, no: 10, pages 2253-2261, 2003.
- [147] CORRADINI, V.; MENOZZI, C.; CAVALLINI M.; BISCARINI, F.; BETTI, M.G.; MARIANI C.; "Growth Morphology and Electronic Structure of 2D Ordered Pentacene on the Au(1 1 0)-(1x2) Surface", *Surface Science*, volume, 532, pages 249-254, 2003.

- [148] RUIZ, R.; CHOUDHARY, D.; NICKEL, B.; et al., "Pentacene Thin Film Growth", *Chemistry of Materials*, volume 16, no: 23, pages: 4497-4508, 2004.
- [149] KÄFER, D.; RUPPEL, L.; WITTE, G., "Growth of Pentacene on Clean and Modified Gold Surfaces", *Physical Review B*, volume 75 no: 8, 2007.
- [150] PICCOLO L.; BARBIER B., "Chemical Order Driven Morphology of a Vicinal Surface of Fe<sub>3</sub>Al(1 1 1): an He Diffraction and STM Study", *Surface Science*, volume: 505, pages: 271-284, 2002.
- [151] METE E.; DEMIROĞLU I.; ALBAYRAK E.; BRACCO G.; ELLIALTIOĞLU Ş.; DANIŞMAN M. F., "Influence of Steps on the Tilting and Adsorption Dynamics of Ordered Pentacene Films on Vicinal Ag(111) Surfaces", *J. Phy. Chem. C*, volume: 116, pages: 19429-19433, 2012.

## ÖZGEÇMİŞ

Erol ALBAYRAK 1978 yılında Kırşehir'in Mucur ilçesinde doğdu. İlköğrenimini Karkın Köyü İlkokulunda, ortaokulu Mucur Hürriyet ilköğretim okulunda, lise öğrenimini ise Kırşehir Lisesinde tamamladı. 1997 yılında Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nü kazandı. 2003'de mezun olup 2004 yılında Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümünde yüksek lisansa başladı. 2007 yılında yüksek lisans eğitimini bitirip 2008'de askerlik görevini kısa dönem yedek subay olarak Çanakkale Gelibolu'da tamamlayıp 2009 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik bölümünde doktora başladı. 28 Haziran 2010 tarihinde 209T084 numaralı TÜBİTAK projesinde araştırmacı olarak ODTÜ Kimya bölümün'de çalışmaya başladı. Bu proje bilateral bir proje olduğundan 2010 ve 2011 yıllarında G. BRACCO'nun CENOVA'daki laboratuvarında toplamda iki ay deneysel çalışmalarda bulundu. Tezin yazarı 2012 yılının 25 haziran tarihinde evlenmiş ve tezini tamamladığı tarih olan şu günlerde nisan 2013'te doğması beklenen çocuğu için ilk kez baba olmaya hazırlanmaktadır.