T.C. SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZnO:AI KAPLANMIŞ AMORF CAMLARIN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hasan AYGÜN

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Doç. Dr. İbrahim OKUR

T.C. SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZnO:AI KAPLANMIŞ AMORF CAMLARIN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hasan AYGÜN

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Bu tez 12 / 09 /2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Doç.Dr.	Yrd.Doç.Dr.	Yrd.Doç.Dr.
İbrahim OKUR	Yusuf KARAKUŞ	H. Özkan TOPLAN
Jüri Başkanı	Üye	Üye

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada derin sabrı ve engin bilgisiyle bana yol gösteren ve üzerimde büyük emeği olan hocamız sayın Doç. Dr. İbrahim OKUR'a, bana bilimi sevdiren sayın Prof. Dr. Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ'ye, ince film kaplama konusunda bilgi ve tecrübelerinden yaralandığımız sayın Yrd.Doç.Dr. Yusuf KARAKUŞ ve Yrd.Doç.Dr. Erdoğan ŞENTÜRK'e, Fizik Bölümü imkanlarını bize açan ve her zaman yardımcı olan sayın Yrd.Doç.Dr.Sıtkı DUMAN, araştırma görevlileri Davut AVCI, Adil BAŞOĞLU, Hakan YAKUT, Sadık BAĞCI ve Betül KARAÇOBAN'a, XRD ve SEM ölçümlerimizi gerçekleştiren Uzman Fuat KAYIŞ'a, UV-vis ölçümlerinde ve laboratuar imkanlarını kullanmamızda yardımlarını esirgemeyen Doç.Dr.Mehmet KANDAZ'a, beraber pek çok aşama kaydettiğimiz Barış ERKANTAR ve Fırat AKKUŞ'a, gece gündüz demeden bana hep destek olan eşim Hatice AYGÜN'e teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLOLAR LİSTESİ	ix
ÖZET	X
SUMMARY	xi

BÖLÜM 1.

KATILAR	1
1.1. Amorf Yapı	1
1.1.1. Amorf katılarda kırınım	2
1.1.2. Amorf yarıiletkenler	3
1.2. Kristal Yapı	4
1.2.1. Kristal örgü	4
1.2.2. Temel örgü türleri	5
1.2.3. Üç boyutlu örgü türleri	6
1.2.4. Cisim merkezli kübik yapı	8
1.2.5. Yüzey merkezli kübik yapı	8
1.2.6. Elmas kristal yapı	8
1.2.7. Kübik çinko sulfit	9

BÖLÜM 2.

İNCE FİLM VE İNCE FİLM ÜRETİM TEKNİKLERİ	10
2.1. İnce Film	10
2.2. İnce Filmlerin Teknolojik Uygulamaları	11
2.3. İnce Film Kaplama Teknikleri	11

2.3.1. Mekanik yöntemler	11
2.3.2. Termal püskürtme ile kaplama yöntemi	15
2.3.3. İyon aşılama (dikme) yöntemi ile kaplama	15
2.3.4. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile kaplama (PVD)	16
2.3.5. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile kaplama (CVD)	17
2.4. İnce Filmlerde Kalınlık Ölçüm Teknikleri	17
2.4.1. Film kalınlığı	17
2.4.2. Kalınlık ölçümündeki teknikler	18
2.4.2.1. Fotometri	19
2.4.2.2. Polarimetri	19
2.4.2.3. Elipsometri.	19
2.4.2.4. Taramalı akustik mikroskobu ile ince filmlerin	
kalınlığının ölçülmesi	20
2.4.2.5. Kullanılan diğer kalınlık ölçüm teknikleri	20
2.4.2.6. Michelson interferometresi ve X-ışını soğrulması	33
2.4.2.7. Geçirmeli elektron mikroskopisi (TEM)	34
2.4.2.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	34

BÖLÜM 3.

ZnO İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR	39
3.1. Giriş	39
3.2. ZnO İnce Film Oluşturmayla İlgili Çalışmalar	41
3.3. ZnO'nun Taban Madde Olarak Kullanıldığı Çalışmalar	47
3.4. Al Katkılı ZnO İnce Film Yapımı Çalışmaları	48
3.5. ZnO İle İlgili Diğer Çalışmalar	50

BÖLÜM 4.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER	53
4.1. Giriş	53
4.2. Deney Düzeneği ve Deneyin Yapılışı	53
4.2.1. X-ışını sonuçları	54
4.2.2. UV-vis sonuçları	57
4.2.3. SEM sonuçları	58

4.3. Sonuçların Değerlendirilmesi	61
4.4. Öneriler	62
KAYNAKLAR	62
ÖZGEÇMİŞ	64

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

a, b, c	Temel öteleme vektörleri
A ^o	10^{-10} metre
CMP	Kemomekanik yolla parlatma
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi
E _t , E _r , E _i	Sırası ile ışının geçen, yansıyan ve gelen elektrik alanları
h	filmin kalınlığı
n	Kırılma indisi
MBE	Moleküler ışın katmansal büyütmesi
SAM	Taramalı akustik mikroskobu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobunda
PL	Fotoışıldama
PLD	Atmalı lazer ile çöktürme
PVD	Fiziksel buhar biriktirme
U	taşıyıcı hızı
$\theta_{I}, \theta_{r}, \theta_{t}$	Sırası ile ışının gelme, yansıma, kırılma açıları
λ_0	boşluktaki dalga boyu
φ, ψ, δ	Fazdeğişimleri
φ, δ	Sırası ile mod açısı ve prizma açısı
α, β, γ	Üç boyutlu örgü vektörleri arasındaki açılar
η	sıvının viskozitesi
$X_{1}X_{2}X_{3}$	Keyfi seçilen katsayılar

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1a.	Kristal yapıdaki SiO ₂ (Kuartz)	1
Şekil 1.1b.	Amorf yapıdaki SiO ₂ (Cam)	1
Şekil 1.2.	Silika cam için kırınım açısının fonksiyonu olarak X ışını	
	kırınımı etkisini gösteren grafik	3
Şekil 1.3.	Wigner-Seitz hücresi	5
Şekil 1.4.	İki boyutlu uzayda beş örgü türü	6
Şekil 1.5.	Örgü ve öteleme vektörleri aralarındaki açılar	7
Şekil 1.6a.	Cisim merkezli kübik (bcc)	8
Şekil 1.6b.	Yüzey merkezli kübik (fcc)	8
Şekil 1.7a.	Yüzey merkezli yapı için yer değiştirme vektörleri	9
Şekil 1.7b.	Elmas kristal yapı	9
Şekil 1.8.	Kübik çinko sülfitin kristal yapısı	9
Şekil 2.1.	Daldırma yoluyla kaplama düzeneği	12
Şekil 2.2.	Daldırma yöntemi ile film kaplamanın şematik gösterimi	13
Şekil 2.3.	Döndürme yöntemi ile film kaplamanın şematik gösterim	14
Şekil 2.4.	İnce film, hava ve taşıyıcıdan meydana gelen bir dalga	
	kılavuzu	21
Şekil 2.5.	$n_1 > n_2$ olacak şekilde iki ortamı ayıran ara yüzeye gelen	
	elektromanyetik dalganın davranışının gösterilmesi	22
Şekil 2.6.	$n_2 < n_1$ ve $\theta_i > \theta_c$ olacak şekilde ışık demetlerinin dalga	
	kılavuzundaki zig-zag yolu	25
Şekil 2.7.	Bir düzlemsel dalga kılavuzu içerisinde aynı θ_i açısına sahip	
	demet yolları. Bir dalga cephesi aynı faza sahip olmak	
	zorunda olan F,E,A,C noktaların bir araya getirecek şekilde	
	gösterimi	25
Şekil 2.8.	Bir düzlemsel dalga kılavuzu boyunca ilk dört TE moduna gelen	
	kılavuz açıları	27

Şekil 2.9a.	Gelme düzlemindeki E'li bir ışın, bir TM moduna karşılık gelen	
	H _x , E _y ve E _z üç alan bileşeni açığa çıkar	29
Şekil 2.9b.	Gelme düzlemindeki H ile verilen demette ise, bir TE moduna	
	karşılık gelen E_x , H_y ve H_z bileşenleri açığa çıkar	29
Şekil 2.10.	$n_1 > n_2 > n_0$ ve $\theta_i > \theta_c$ olacak şekilde ışığın ince film içinde	
	kılavuzlanması	29
Şekil 2.11.	Prizma-film çiftlenimi	32
Şekil 2.12.	Uygun faz şartı gösterimi	32
Şekil 2.13.	Taramalı elektron mikroskobunun şematik yapısı	35
Şekil 2.14.	Elektron demeti ile numune etkileşimi	36
Şekil 2.15.	Toz metalurjisinde kullanılan bronz tozlarının küçük ve yüksek	
	büyütmelerde ikincil elektron görüntüsü	36
Şekil 2.16.	PbO sıvı fazında sinterlenmiş ZnO kristalleri.	
	a. İkincil elektron görüntüsü(sol üstte)	
	b. Topografik görüntü (sol altta)	
	c. Kompozisyon görüntüsü(sağ üstte)	
	d. Gölge görüntüsü (sağ altta)	37
Şekil 3.1.	ZnO ile ilgili yapılan çalışmalar	40
Şekil 3.2.	Atma lazeriyle ZnO ince film yapımının şematik gösterimi	45
Şekil 4.1a.	5 kat kaplanmış saf ZnO' in X-ışınımı kırınımı grafiği	54
Şekil 4.1b.	10 kat kaplanmış saf ZnO' in X-ışınımı kırınımı grafiği	54
Şekil 4.2a.	%1 Al katkılı ZnO ince filmi	55
Şekil 4.2b.	%2 Al katkılı ZnO ince film	55
Şekil 4.2c.	%5 Al katkılı ZnO ince filmi	56
Şekil 4.2d.	%10 Al katkılı ZnO ince filmi	56
Şekil 4.2e.	%20 Al katkılı ZnO ince filmi	57
Şekil 4.3.	Al katkılı ve katkısız filmlerin UV-vis sonuçları	58
Şekil 4.4a.	5 kat kaplı ZnO'nun SEM görüntüsü	59
Şekil 4.4b.	10 kat kaplı ZnO'nun SEM görüntüsü	59
Şekil 4.4c.	5 kat %2 Al kaplı ZnO'nun SEM görüntüsü	60
Şekil 4.4d.	5 kat %2 Al kaplı ZnO'nun SEM grafiği	60

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1.	Üç boyuttaki 14 örgü türü	7
Tablo 3.1.	ZnO ile ilgili yapılan çalışmaların yıllara göre dağılımı	40
Tablo 3.2.	ZnO ince film yapımıyla ilgili çalışmalar	41
Tablo 3.3.	ZnO ince filmlerinin teknik özellikleri	42

ÖZET

Anahtar kelimeler: ince film, daldırma yöntemi, ZnO, amorf taban, Al katkı

Bu çalışmada ince filmler ve ince film tekniklerinin yanı sıra 1990 yılından günümüze kadar ZnO ile ilgili yapılmış çalışmalar araştırılmış, saf ZnO ince filmiyle değişik oranda (%1-20) katkılanmış Al:ZnO ince filmlerin üretimi hedeflenmiştir.

Çalışmanın ilk bölümünde amorf ve kristal yapılar hakkında bilgiler verilmiş, ikinci bölümde ise ince film kaplama teknikleri kısa bir şekilde özetlenmeye çalışılmıştır. Üçüncü bölümde ise ZnO üzerine yapılmış bilimsel çalışmalar istatistiksel anlamda incelenmiş ve bunların bazıları da kısaca açıklanmıştır. Bu tezin dördüncü bölümünde ise yapılan deneysel sonuçlar verilmiştir. Bu bölümde saf ve katkılı ZnO ince filmlerin XRD sonuçları, UV-vis ve SEM spektrumları sunulmuş ve sonuçlar yorumlanarak gelecekte yapılabilecek çalışmalara kısaca değinilmiştir.

OPTICAL PROPERTIES OF AL DOPPED THIN FILMS

SUMMARY

Key Words: thin films, dipping method, ZnO, amorphous substrates, Al doping.

In this work, thin films and thin film preparation techniques are described and the works done by the researchers from the year 1990 upto now are summarised. Undoped and aluminium doped thin films are prepared and their optical properties are searched.

The first chapter of the thesis consists of the information about amorphous and crystallic structures whereas in the second chapter the techniques producing the thin films are mentioned shortly. In the third chapter the works done by the researchers throuhout the scientific world on ZnO structures are briefly summarised. The last chapter gives the results related to the Al-doped and undoped ZnO thin films. In this chapter XRD patterns, UV-vis spectra and SEM data are reported and at the end of the chapter some future works are described.

BÖLÜM 1. KATILAR

1.1. Amorf Yapı

Bir katı madde (gerçekte) atomlarını belli bir düzende bir arada tutan bir yapıdadır. Fakat amorf katıların yapısında atomların yerleri uzun mesafede periyodik bir düzende değildir. Amorf yapılara cam ve bazı plastik türleri örnek alarak verilebilir.

Amorf yapılar bazen mükemmel sıvılar olarak da tanımlanabilmektedir. Bunun sebebi moleküllerinin (tıpkı bazı sıvı yapılardaki gibi) gelişigüzel biçimde düzenlenmiş olmasıdır. Örnek olarak camı ele alırsak, camın kristal yapıya sahip olan kuartz kumu, ya da silisyum dioksitten oluşan basit bir yapıya sahip olduğunu görürüz. Kum eritildiğinde, kristalleşmesini önlemek için çabucak soğutulur ve cam adı verilen amorf katı şeklini alır. Amorf katılar, katı halden sıvı hale geçerlerken belirli bir erime noktasında keskin bir faz geçişi göstermezler. Bundan ziyade ısıtıldıklarında yavaş yavaş, yumuşak bir faz geçişi gösterirler. Amorf katıların fiziksel özellikleri herhangi bir eksen boyunca bütün yönlerde aynıdır. Bu nedenle izotropik bir yapıya sahip oldukları söylenebilir (Şekil 1.1)



Şekil 1.1a. Kristal yapıdaki SiO2 (Kuartz)



b. Amorf yapıdaki SiO₂ (Cam)

1.1.1. Amorf katılarda kırınım

Uzun mesafeler katedildiğinde periyodiklikten bir miktar sapma gösteren tek kristallerin amorf veya mikrokristallere sahip katılarla karşılaştırıldığında daha sağlam sonuçlara götürecek incelemeye izin verdiği açık bir gerçektir. Ancak katıların içindeki uzun mesafeli diziliş hatalarının ihmal edilmemesi de gerekmektedir. Nokta ve çizgi kusurlu yapıların idealde mükemmel varsayılan kristal yapılarda, kendileriyle ilgili deneysel hesap işlemleri başta olmak üzere bazı problemlere yol açabileceği gözden ırak tutulmamalıdır. Bu kusurlu yapılarla yapılan deneylerde yapıyı anlatan geometrik parametreler elde edilebilmekte ve aynı düzenli spektroskopik sonuçlar (mesela X-ışını kırınım deseni vs.) bazen de amorf dediğimiz yapılarda da karşımıza çıkabilmektedir.

Altmışlı yıllardan beri amorf katılar, özellikle yarı iletken amorf katılar, büyük ilgi uyandırmıştır. Örneğin, amorf kalsojen camlar anahtarlama özelliği gösterebilmeleri sebebiyle yaygın olarak kullanılmaya başlanmışlardır.

Yalıtılmış atomların gelişi güzel bir dağılımı paralel tek renkli bir X-ışını demetini kırınıma uğratarak atomik saçılma çarpanı eğrisi yoluyla kontrol edilen bir açısal dağılım üretmektedir. Bir sıvı veya amorf katının kırınım deseni çok kristalli bir katının X-ışını desenine kabaca benzeyen, birçok merkezcil geniş ve yaygın halkalar içermektedir ve bu halka yapı ilk kez açığa çıktığında bir kristalleşmenin varolduğu intibaını uyandırmıştır. Ancak durum böyle değildir (kristalleşme yoktur). Bir kristal katı ile bir amorf katı arasındaki temel fark, kristal denilen yapıda düzenliliğin sonsuza kadar (katının sınırlarına kadar) uzanması ve bu kristal bölgeciklerinin amorf yapıda son derece küçük miktarda bulunuyor olmasıdır (ppm mertebesinde de olsa küçük kristal bölgeciklerinin adi camlarda bulunduğu iyi bilinen bir gerçektir).

Bir (amorf) katıda uzun mesafeli düzenlilik bulunmaması durumunda bile, az sayıda oldukça belirgin atomlar arası mesafenin varlığı titreşimle ilgili terimlerin oldukça düşük $\sin\theta/\lambda$ değerleri için bile belirgin hale gelmelerini sağlamaktadır. 1.2 şekli silisyum için böyle bir eğriyi göstermektedir.



Şekil 1.2. Silika cam için kırınım açısının fonksiyonu olarak X ışını kırınımı etkisini gösteren grafik.

1.1.2. Amorf yarı iletkenler

Geçmiş yıllarda bilinen en önemli amorf yarı iletken, (pek çok fotokopi makinesinde aktif materyal olarak da kullanılan) selenyumun cam fazı olmuştur.

Periyodik tablonun 6. grup elementlerinden olan Te, Se, S, O (kalsojen elementleri) 5. gruptan olan Bi, Sb, As, P elementleri ile 4. gruptan olan Si ve Ge elementlerini kapsayan muntazam dörtlü ve üçlü alaşımlar, ikili bileşikler ve elementler olmak üzere yarı iletken özelliklere sahip amorf maddeler vardır. Bunlar asıl katılanlar olmasına rağmen, bazı geçiş metal oksitleri amorf yarı iletken form oluşturabilir ve (CdAs₂Ge gibi) diğer elementler de yukarıda ismi geçen elementlerle bir arada bulunabilirler.

İdeal bir kovalent cam uzun sıra dizilimi olmayan fakat mükemmel kısa sıra dizilimli gelişigüzel bir ağ örgüsü olarak tanımlanabilir. Böyle bir cam (boşluk gibi) yapısal kusurlara sahip olmamalı ve bütün atomları bağ yapamayacak şekilde taban durumda olmalıdır. Belki de bu ideale en fazla yaklaşanlar vakum buharlaştırma yöntemiyle hazırlanan germanyum ve silisyumun amorf filmleridir. Her bir silisyum atomu tıpkı kristal yapıdaki silisyum gibi birbirine aynı mesafede dört silisyum komşusuna sahiptir. Ayrıca, hem silisyum hem de germanyum amorfları, ayrı ayrı kristal yapılara yakın yoğunlukta filmler olarak depo edilebilir.

1.2. Kristal Yapı

Bilinen üç boyutlu uzayda atomların periyodik olarak belli bir düzene ve temele göre dizilmeleri sonucu oluşan yapı kristal yapı olarak adlandırılır. Bu düzenli diziliş tekrarlanan bir yapıya sahiptir. Rasgele bir doğrultuyu ele aldığımızda atomlar arası uzaklığın ve atomların çevrelerinin birbirine özdeş olduğu görülür. Düzenli yapıda görülen en küçük hacimli birime hücre denir. Bir hücre kristal yapının bütün özelliklerini taşır. Hücre tanınırsa kristal yapı da tanınır. Kristaller her düğüm noktasında atomlar grubu bulunan bir örgü yapısı ile tanımlanır. Her düğüm noktasında bulunan atomlar grubuna baz denir. Kristal, bazın uzayda tekrarlanması ile oluşur.

1.2.1. Kristal örgü

Sanal noktalardan oluşan, kristalin üzerine kurulduğu varsayılan ve kristal atomlarıyla sabit bir bağıntısı bulunan yapıya örgü denir. Bu yapıda her atom denge konumlarına yerleştirilen bir nokta ile temsil edilir. Bu noktalar bir araya getirilerek takım düzlemleri oluşturulur. Noktalar takımı, her takımdaki düzlemler eşit aralıklı ve birbirine paralel olmak üzere üç takım düzleme bölünür. Böylece, büyüklük şekil ve kendi komşuna göre birbirine eşdeğer hücreler takımı oluşur.

Kristal örgü *a*, *b*, *c* gibi temel öteleme vektörleri ile tanımlanan sıralanmış atomlardan oluşur. Atomların sıralanışı, *r* konumlu yerde nasıl ise $r' = r + x_1a + x_2b + x_3c$ olan *r'* konumlu yerde de aynıdır. Buradaki x_1, x_2 ve x_3 rasgele seçilmiş tam sayılardır. Kristal yapı örgü ve bazdan oluşur. Herhangi iki *r* ve *r'* noktasından bu atomik sıraya bakıldığında atomların sıralanışı aynı olacak şekilde $\{x_1, x_2, x_3\}$ tamsayı üçlüsü her zaman bulunabiliyorsa *a*, *b*, *c* vektörlerine ilkel öteleme vektörleri denir. Kristalin en küçük yapı taşı olan hücre ilkel öteleme vektörü ile oluşur. $\{x_1, x_2, x_3\}$ tamsayıları uygun olarak seçilirse atomik düzenlemenin aynı olduğu *r* ve

r' noktaları için $r' = r + x_1a + x_2b + x_3c$ ifadesi gerçekleşir. Bu örgüye ve *a*, *b*, *c* öteleme vektörlerine ilkel adı verilerek kristallerde yapı birimi olarak kullanılabilecek en küçük hacimli hücre birimi olduğu vurgulanır. Yani yapı birimi olarak kullanılabilecek daha küçük bir hücre yoktur. İlkel hücre *a*, *b*, *c* ilkel eksenleri ile tanımlanan paralel kenar prizmaya denir. Herhangi bir örgü noktasından diğer bütün yakın komşu örgü noktalarına çizilen çizgilerin orta noktalarından dik olarak geçen çizgiler yada düzlemlerle oluşturulan en küçük hacim şeklinde meydana gelebilir. Böylece elde edilen minimum hacimli hücreye Wigner-Seitz hücresi denir. (Şekil 1.3)



Şekil 1.3. Wigner-Seitz hücresi

1.2.2. Temel örgü türleri

İki boyutlu bir örgü *a* ve *b* ile bunların arasındaki γ açısıyla belirlenir. Örgü öteleme vektörlerinin boylarında ve aralarındaki açının değerinde bir sınırlama olmadığından olabilecek örgü türü sayısı sonsuzdur. Aşağıdaki Şekil 1.4a'da sadece öteleme simetrisine sahip bir örgü ilkel bir hücrenin üç tane mümkün seçimiyle gösterilmiştir. Daha yüksek simetrili örgüler, Şekil 1.4 b'de gösterilmiştir. Şekil 1.4 b'deki örgüde $\gamma = 90^{\circ}$ 'dir. Şekil 1.4 c'de *a* = b olarak alınırsa rombik örgü elde edilir. İki boyutu bulunan bir örgüde *a* = b olacak şekilde aralarındaki açı γ 'ya özel değerler verdiğimizde, örneğin, $\gamma = 60^{\circ}$ olursa, Şekil 1.4'de her bir örgü noktası düzgün bir altıgenin köşelerindeki altı komşu tarafından çepeçevre çevrelenen üçgen elde edilir; $\gamma = 90^{\circ}$ olursa kare örgü elde edilir (1.4 e).



Şekil 1.4. İki boyutlu uzayda beş örgü türü

1.2.3. Üç boyutlu örgü türleri

Üç takım düzlemle uzayı bölersek bu düzlemlerin simetri özelliklerine ve seçiliş şekline göre birim hücreler elde edebiliriz. Uzay, geometrik kurallar yardımıyla yedi farklı biçimde eşit hacimlere bölünebilir; bu nedenle doğada yedi farklı kristal sistemi oluşur. Bu kristal sistemleri, triklinik, monoklinik, otorombik, tetrogonal, kubik, trigonal ve altıgen yapılardır. Kristal sistemde başka nokta düzlemleri de vardır. Bravais örgüsü denilen bu nokta düzlemlerinin 14 çeşidi mevcuttur. *a*, *b*, *c* örgü öteleme vektörleri ve aralarındaki açılar aşağıdaki gibi (Şekil 1.5) olmak şartıyla 14 Bravais örgüsü Tablo 1.1'de gösterilmiştir.



Şekil 1.5. Örgü ve öteleme vektörleri aralarındaki açılar

Kristal sistemi	Bravais örgüsü	Birim hücre özellikleri
		$a \neq b \neq c$
Triklinik	Basit	$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq90^\circ$
	Basit	$a \neq b \neq c$
Monoklinik	Taban merkezli	$a \neq 0 \neq 0$ $a = \beta = \alpha = 00^{\circ}$
		$\alpha - \rho - \gamma - 90$
	Basit	$a \neq b \neq c$
Ortorombik	Taban merkezli	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$
	Cisim merkezli	
	Yüzey merkezli	
	Basit	$a=b \neq c$
Tetragonal	Cisim merkezli	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
	Basit	a=b=c
Kübik	Cisim merkezli	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$
	Yüzey merkezli	α-μ-γ-90
		a=b=c
Trigonal	Basit	α=β=γ≠90°
		a=b≠c
Hekzagonal	Basit	$\alpha = \beta = 90^{\circ} \gamma = 120^{\circ}$

Tablo 1.1. Üç boyuttaki 14 örgü türü

1.2.4. Cisim merkezli kübik yapı

Böyle bir yapıda tüm atomların çevreleri özdeştir ki bundan dolayı örgü yapı ile aynı olur. Cisim merkezli kübik yapıda birim hücrede 2 tane örgü noktası bulunur.

Na (sodyum), K (potasyum), Cr (krom), Ba (baryum) metalleri böyle bir yapıda (bcc) kristalleşirler (Şekil1.6 a).

1.2.5. Yüzey merkezli kübik yapı

Örgü noktaları, yüzey merkezlerinde ve köşelerde olur. Yüzey merkezli kübik yapının birim hücresinde dört örgü noktası vardır. Birinci örgü noktası sekiz köşede bulunan ve paylaşılan köşe atomlarından oluşur. Diğer üç örgü noktası ise altı yüzlünün merkezlerinde bulunan atomlardır. Böyle bir yapıda her atomun çevresi özdeşleşir ve sonuçta kristal örgü atomik yapıya karşılık gelir. Yüzey merkezli kübik yapıda kristalleşen elementlere, bakır, nikel, alüminyum örnek olarak verilebilir.



Şekil 1.6a. Cisim merkezli kübik (bcc)



b.Yüzey merkezli kübik (fcc)

1.2.6. Elmas kristal yapı

Elmasın sahip olduğu uzay örgüsü yüzey merkezli kübik örgüdür. Yüzey merkezli yapı merkezli kübik yapıya (111) doğrultusunda ikinci bir yüzey merkezli yapı birleşmesiyle elmas yapı oluşur. Bu yapıda her bir atom düzenli bir dört yüzlünün köşelerinde olan en yakın dört komşusuyla kovalent olarak bağlıdır.

Elmas yapı ilkel hücre örgü sabiti b olan bir yüzey merkezli küp olarak seçilirse Şekil 1.7 a'daki yer değiştirme vektörleri aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$a_1 = \frac{a}{2}(0,1,1), \quad a_2 = \frac{a}{2}(1,0,1), \quad a_3 = \frac{a}{2}(1,1,0)$$
 (1.1)

Periyodik yapının IV. grubunda bulunan silisyum ve germanyum yarı iletken elementleri, elmas yapıda kristalleşir (Şekil 1.7 b).





Şekil 1.7a. Yüzey merkezli yapı için yer değiştirme vektörleri

b. Elmas kristal yapı

1.2.7. Kübik çinko sülfit

Bu yapıda, yüzey merkezli kübik örgülerin (fcc) birinde Zn(çinko) atomları, diğerinde ise S(kükürt) atomları vardır. İlkel hücre küp şeklindedir (Şekil 1.8). Zn atomlarının koordinatları 000, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, ve S atomlarının $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$ olur. Örgü yapısı yüzey merkezli kübik (fcc) örgüdür. İlkel hücrede 4 adet ZnS molekülü bulunur. Her atomun etrafında karşı cinsten 4 atom düzgün bir dörtgenin köşelerinde bulunur.



Şekil 1.8. Kübik çinko sülfitin kristal yapısı

BÖLÜM 2. İNCE FİLM VE İNCE FİLM ÜRETİM TEKNİKLERİ

2.1. İnce Film

Kalınlığı birkaç mikrometreden, birkaç Å'a kadar olan tabakalara ince film denir. İnce filmlerin optiksel özellikleri dalga kılavuzlama yöntemi başta olmak üzere değişik yöntemlerle tespit edilebilmektedir. Kullanılan malzemelerin cinsine bağlı olarak ince film çeşitleri; şeffaf iletken, süper iletken, amorf yarıiletken alaşımlı, inorganik polimerik, organik, payro elektrik, ferroelektrik ince filimler şeklinde sıralanabilir. Yetmişli yılların başlarından beri ince filmlerin optik özellikleri üzerine çalışmalar yapılmaktadır. İnce filmlerin optik dalga boyu ile karşılaştırılabilecek kalınlıklara sahip olmalarından ve ışığın büyük bir kısmının film içine kılavuzlanmasından dolayı film içindeki ışık şiddeti çok büyük olabilmektedir.

İnce filmlerin kalınlığı, kırılma indisi ve soğurması gibi lineer optik özelliklerle lineer elektro-optik etki, ikinci harmonik üretimi gibi nonlineer özelliklerin tespit edilmesi teknolojik uygulamalar açısından önemlidir. İnce filmlerin çeşitli özelliklerinin araştırılmasında ve bunların belirli uygulama alanlarında kullanılabilmesinde en önemli sorun bir maddenin ince filminin kontrol edilebilen koşullarda üretilebilmesidir.

Bir ince film aygıtının en önemli avantajı ince filmin tüm elemanları yüzeye yayıldığından, ölçüm açısından yüzeyin rahatlıkla incelenebilmesidir. İkinci olarak mikro dalgalarla kıyaslandığında optik dalga boyu yaklaşık yüz kez daha küçüktür. İnce film optik aygıtlar çok küçük yapılabilirler ve tek bir taşıyıcı üzerine yerleştirilerek bir diğerinin yanında yer alabilirler. İnce filmlerden oluşturulan optik sistemler doğal olarak daha az yer kaplarlar. Çevresel değişikliklerden daha az etkilenir ve daha ekonomiktirler. Üçüncü avantajı, film optik dalga boyu ile kıyaslanabilir bir kalınlığa sahiptir. Bu nedenle ışık enerjisinin çoğu film içinde

hapsolur ve film içindeki ışık şiddeti bir lazer gücü seviyesinden çok daha büyük olabilir. Bu güç yoğunluğu lineer olmayan etkileşimler için önemlidir.

2.2. İnce Filmlerin Teknolojik Uygulamaları

İnce filimler çok amaçlı olarak teknolojik anlamda birçok yerde kullanılmaktadır. Optik kaplama amacıyla yapılan ince filmlerin, yüksek yansıtıcı filmler, yansıtmayan filmler, koruyucu filmler, saydam iletken filmler, lazer aynaları, girişim filtreleri, kutuplayıcılar, demet bölücüler, optik disk bellekler gibi uygulamalarda kullanım alanları bulunmaktadır.

İnce film kaplamaların elektronik uygulama amaçlı kullanım yerleri bulunmaktadır. Bunların bazıları şöyle listelenebilir; RC şebekeleri ve mikrodalga devreleri için kaplamalar, yarı iletken uygulamaları için tek ve çok katmanlı meta1izasyon, entegre devre meta1izasyonu, melez devre üretimi.

Optik ve elektronik uygulama amaçlı kaplama dışında ince filmlerin dekoratif, kuyumculuk ve sert yüzey elde etme gibi kullanım alanları da bulunmaktadır.

2.3. İnce Film Kaplama Teknikleri

Birçok teknolojik alanda kullanılan ince filmler için birçok elde ediliş yöntemleri bulunmaktadır. Genel olarak ince film elde ediliş yöntemlerini dört ana grupta toplayabiliriz: Isıl buharlaşma, katodik püskürtme, kimyasal yöntemler ve mekanik yöntemler (döndürme ve daldırma yöntemi). Bunlardan yaygın olarak kullanılan bazılarını biraz daha genişleterek açıklayalım.

2.3.1. Mekanik yöntemler

Mekanik yöntemlerden birincisi olan daldırma işlemi beş ayrı aşamadan meydana gelmektedir. Aşamalar aşağıda verilen sırayı takip eder:

1. Daldırma

- 2. Yukarı çekme
- 3. Kaplama ve Süzülme
- 4. Süzülme
- 5. Buharlaşma

Alkol gibi çözücülerle yapılan kaplamalarda süzülme safhasına gerek yoktur. Hareket halindeki taşıyıcı çözeltiye daldırıldığı an akışkanlar mekaniği kanunları gereği kaplama alanı üzerinde çözelti ihtiva eden bir sınır tabaka oluşur. Kaplama ve süzülme aşamasında sözü edilen sınır tabakası, iç tabaka ve dış tabaka olmak üzere ikiye ayrılır. İç tabaka taşıyıcı ile birlikte hareket ederken dış tabaka ters yöne doğru hareket ederek çözeltiye geri döner. Şekil 2.1'de daldırma yoluyla kaplama düzeneği ve Şekil 2.2'de daldırma yöntemiyle ince film elde etmenin şematik gösterimi görülmektedir.



Şekil 2.1. Daldırma yoluyla kaplama düzeneği

Film kalınlığı aşağı ve yukarı hareket eden tabakaları ayıran ana akıntının şiddetine bağlıdır. Film oluşumunu yönlendiren başlıca kuvvetler şöyle sıralanabilir:

- 1. Yukarı hareket eden taşıyıcının sıvı ile oluşturduğu sürtünme kuvveti
- 2. Yer çekimi kuvveti

- 3. Taşıyıcıya tutunmaya çalışan çözeltinin yüzey gerilimi
- 4. Kaplama alanına ulaşan çözeltinin eylemsizlik momenti
- 5. Ayırıcı ya da birleştirici basınç



Şekil 2.2. Daldırma yöntemi ile film kaplamanın şematik gösterimi

Eğer sıvının viskozitesi (η) ve taşıyıcı hızı (U) yeteri kadar büyükse kaplanan filmin kalınlığı (h), viskoz sürüklenme ($\alpha\eta$ U/h) ile yer çekimi kuvvetini (ρ gh) dengeleyen kalınlık olarak adlandırılır. Kalınlık ifadesi aşağıda verilmiştir:

$$h = c_1 (\eta U / \rho g)^{\frac{1}{2}}$$
(2.1)

Burada c₁ orantı sabitidir ve Newton sıvıları için 0.8 değerini alır. Taşıyıcı hızı ve sıvı viskozitesi yeteri kadar büyük değil ise, denge viskoz sürüklenmenin sıvı-buhar yüzeyindeki gerilim (γ_{LV}) oranı ile belirlenir:

$$h = 0.94 (\eta U / \gamma_{1V})^{1/6} (\eta U / \rho g)^{1/2}$$
(2.2)

Bu ifadenin basitleştirilmiş hali ise,

$$h = 0.94(\eta U)^{2/3} / (\gamma_{1V})^{1/6} (\rho g)^{1/2}$$
(2.3)

şeklindedir. Kalınlığı hesaplamaya yarayan bu denklemlerin uygulanabilirliği konusunda yapılan çeşitli deneyler, uygulanabilirliğin zayıf olduğunu göstermektedir. Kalınlık hesaplama konusundaki bu sorunun başlıca sebepleri şöyle sıralanabilir: pH etkisi, viskozitenin sabit olmaması, her sıvının Newtoniyen olmaması ve en önemlisi buharlaşma etkisinin bu formüllerde gösterilmemesi. Bütün bu etkiler filmlerin gerçekte daha kalın olması ile sonuçlanır. Daldırma işlemi ile kaplanan filmlerde buharlaşma oranı, film yüzeyindeki gaz fazının yüzeyin dışına doğru yayılmasıyla ilişkilidir.



Şekil 2.3. Döndürme yöntemi ile film kaplamanın şematik gösterimi

Mekanik yöntemlerden ikincisi olan döndürme yönteminde (Şekil 2.3), taşıyıcı malzemenin döndürülmesiyle meydana gelen merkezkaç kuvvetinden faydalanılarak

hemen hemen mükemmele yakın homojen ince filmler oluşturulabilir. Elde edilen film kalınlığı 100 nm ile 200 nm arasındadır. Yöntemde, kullanılan taşıyıcı malzeme çok hızlı bir şekilde döndürülen bir diskin üzerine yerleştirilir. Bir sonraki aşamada çözelti dönen diskin üzerindeki taşıyıcıya damlatılır. Çözelti dönmenin etkisiyle taşıyıcının üzerinde yayılarak homojen bir film halini alır. Dönen taşıyıcının sürekliliği 'de ratator' adı verilen bir düzenek ile kontrol edilir. Bu düzenek ile dönen görüntü, bilgisayar tarafından tespit edilerek duran bir resme dönüştürülür. Döndürme yöntemi ile film kaplama dört safhada gerçekleşir. Bu aşamalar sırası ise şunlardır: kaplama, döndürme, döndürme sonu ve buharlaşma.

2.3.2. Termal püskürtme ile kaplama yöntemi

Plazma kaplama yöntemi bir tabakanın kuvvetlendirilmiş yüzey özellikleri ile bir ana metalin veya diğer bir alt tabaka malzemenin istenilen kapasite özelliklerinin birleştirilmesine imkân sağlar. Endüstride kullanılan plazma püskürtme yardımıyla, aşınma, ısınma veya paslanmayla bozulmuş özel alanların kaplama yapılmasıyla tamiratı da mümkündür. Plazma kaplama aynı zamanda işlem esnasında ana metal sıcaklığını düşük tutarak hassas parçaların ısıl bozulmalara uğrama endişesini ortadan kaldırır. Plazma püskürtme teknolojisindeki ana amaç, pahalı olmayan ana malzeme üzerine ince ve koruyucu değeri yüksek bir tabaka meydana getirmektir. Süreç iyonlaşmış bir gaz içinde ergimiş olan malzemenin kaplanacak yüzeye çok hızlı bir şekilde püskürtülmesiyle yürütülmektedir.

2.3.3. İyon aşılama (dikme) yöntemi ile kaplama

İyon aşılaması çok yüksek enerjili iyonların taban (substrate) yüzeyine gönderildiği bir yüzey geliştirme uygulamasıdır. Neredeyse her tür atomun iyonları bu yöntemle aşılanabilmektedir. Nano teknolojinin son yıllardaki gelişimi nedeniyle optoelektronik alanındaki çalışmalarda birinci teknik halini alan iyon dikme yöntemiyle amorf ve kristal fazındaki malzemelerin yüzeylerine belli derinliklere ulaşacak şekilde farklı enerjilerde iyonlardan dikilerek, yüzey değişimleri ve nano boyutlu oluşum eldesi sağlanmakta ve bu yapıların mekanik, elektriksel, optik ve elektronik özellikleri geniş bir şekilde araştırılmaktadır.

İyon aşılama cihazları, özel olarak tasarlanmış kaynaklarca çok yüksek enerjilerde (10-6000 keV) üretilen iyonları hızlandırır. Buna karşılık, plazma nitrürlemedeki iyon ve atomların enerjisi çok düşüktür (1 keV'den daha düşük). İyon aşılanması, çökeltilerin difüzyon-kontrollü teşekkülü ve yüzey altı mikro yapısının kabalaşmasını en aza indirecek şekilde oda sıcaklığı civarındaki tabanlara uygulanır. Düşük uygulama sıcaklığı ve işlemin çok iyi vakumlu (10⁻⁵ torr veya daha iyi) hızlandırıcılarda yapılması temiz yüzey eldesi sağlar ve oksidasyon gibi arzu edilmeyen kimyasal reaksiyonlarını azaltır. İyon aşılanması, sadece ışının çevresindeki bölgeleri etkileyen bir uygulamadır, yani sadece iyon ışınına direkt olarak maruz kalan nispeten küçük alanlar aşılanabilmektedir. Işından daha geniş alanların kaplanması için, ya numune döndürülmelidir veya iyon ışını numune yüzeyi üzerinde hareket ettirilmelidir.

2.3.4. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile kaplama (PVD)

Fiziksel buhar biriktirme (PVD), katı bir kaynağın vakum altında atomik boyuta indirgenmesi veya buharlaştırılması ve bu maddenin kaplama oluşturmak için taban üzerine biriktirilmesidir. PVD tekniği, yüksek güç elektrik ve elektroniğinde, vakum teknolojisinin gelişmesinden sonra büyük bir gelişme göstermiştir. PVD'nin gelişmesinde en büyük rolü plazma destekli (iyon kaplama ve reaktif) PVD türlerinin geliştirilmesi oynamıştır. Plazma destekli PVD tekniklerinin gelişmesi ile,

1. Kaplanacak parçaların ısıtma sırasında sıçratma (sputtering) mekanizması ile temizlenmesi,

- 2. Kaplanacak malzemenin kaplanacak yüzeye difüzyonu,
- 3. Daha yoğun kaplama yapısı,
- 4. Düşük sıcaklıklarda bile iyi bir kaplama yapısı ve buna bağlı olarak gelişen özellikler,

5. Parçaların ısıtılmasında ekstra bir ısıtıcı kaynağa ihtiyaç göstermemesi ve yüksek birikme hızları

sağlanabilmiş olması dolayısıyla aşınma ve sürtünme uygulamaları için çok uygun özellikli seramik kaplamalar üretilmeye başlanmıştır.

Optik amaçlı kaplamalar, lazer optiklerinde, aynalarda, merceklerde, büyük projektörlerde, kamera ve lens filtrelerinin kaplanmasında kullanılmaktadır. Bu şekilde saydam ve sert kaplamaların üretilmesi mümkün olmaktadır. PVD kaplamaları yarı iletkenlerde, melez devrelerde, kondansatörlerde, süperiletken kaplama yapımında, kontak parçalarında ve güneş pillerinde kullanılmaktadır. PVD kaplamalarının elektronik endüstrisine girme sebebi, yapılan kaplamaların çok ince ve hatasız bir şekilde üretilebilmesi, istenen yüzeye kaplama yapılabilmesi ve birden fazla katmanlı tabaka üretimine imkân sağlamasıdır.

Kimyasal amaçlı uygulamalar korozyona maruz (deniz araçları ve gaz türbin motor vb.) parçaların kaplanmasını içermektedir. Kaplamaların hatasız ve boşluksuz üretilmesi maksimum paslanma dayanımı sağlamaktadır.

PVD yöntemi, daha önce CVD ile yapılan kesme uçlarının kaplanmasında da artan bir şekilde kullanılmaktadır. PVD yöntemi ile üretilen TiN kaplamalar özellikle kesici takımlarda, kalıp parçalarında, askeri amaçlı uygulamalarda, jet motorlarının türbinlerinde kullanılmaktadır.

2.3.5. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile kaplama (CVD)

Kapalı bir kap içerisinde ısıtılmış malzeme (taban madde) yüzeyinin, taşıyıcı bir gazın kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan katı bir tabaka ile kaplanması kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi olarak tanımlanır. Yöntem, temelde 'buhar fazından' ve basıncı istenilen değerlere ayarlanmış bir ortamda 'kimyasal (reaksiyonlarla) olaylarla' katı kaplama malzemesi üretilmesine dayanmaktadır.

2.4. İnce Filmlerde Kalınlık Ölçüm Teknikleri

2.4.1. Film kalınlığı

Bir kaplamanın kalınlığı üç şekilde elde edilebilir.

1. Geometrik kalınlık

2. Kütle kalınlığı

3. Yapı kalınlığı

Geometrik kalınlık iki yüzeyin ayrılmasıyla elde edilir. Bu yöntemle mikroinç, nanometre, angstrom, mikron mertebelerindeki kalınlıklar ölçülebilir. Kütle kalınlığının aldığı ölçüm mikrogram/cm³ mertebesindedir. Yapı kalınlığı, X-ışını soğurulması ya da elektriksel geçirgenlik gibi bazı yapısal özellikleri ölçer ve filmin yoğunluğuna, mikro yapısına, karışımına, kristalografik yönelimine bağlıdır.

2.4.2. Kalınlık ölçümündeki teknikler

Bir ince filmdeki lineer optiksel sabitler olan kırılma indisi, soğurma katsayısını ve ince filmin kalınlığını ölçmede kullanılan teknikler üç gurupta toplanabilir. Bu ölçme tekniklerine optik ölçme teknikleri diyebiliriz.

- a) Fotometri
- b) Polarimetri
- c) Elipsometri

Fotometride kutuplanmanın s ve p durumları için T geçirgenliği, polarimetri ve elipsometri tekniklerinde ışık geçişlerindeki faz değişimleri elde edilir. İnce filmlerde, film-hava yüzeyi arasında bir tabaka oluşması ve filmlerin homojen olmaması nedeniyle Bousquet ve Rouard'ın bulduğu ölçüm teknikleri tercih edilir (spektrofotometri, interferometri, polarimetri). Film-hava yüzeyi arasındaki bu geçiş tabakası özellikle Brewster açısı civarında alınan ölçümler için sorun yaratır. Bu nedenle Brewster açısının gerekli olduğu durumlarda elde edilen sonuçlar yeteri kadar hassas olmaz. Ayrıca filmlerin anizotropik olmaları da ölçümler için problem oluşturur. Fakat elipsometri tekniği özellikle taban madde olarak (taşıyıcı) camın kullanıldığı ince filmler için çok duyarlı bir yöntemdir.

2.4.2.1. Fotometri

Bir ince filmin kalınlığı, absorbsiyon katsayısı ve kırılma indisi birbirinden bağımsız üç optiksel fonksiyonun ölçülmesiyle bulunabilir. Bunlar R hava-film yüzeyindeki yansıtma, *R*['] film-taşıyıcı yüzeydeki yansıtma ve T geçirgenliğidir. Bahsi geçen üç fonksiyonda filmin yüzeyine düşen ışığın S veya P kutuplanması için aynı gelme açısında elde edilir.

2.4.2.2. Polarimetri

Bu teknikte filmin kalınlığı, kırılma indisi ve absorbsiyon katsayısı sabitleri, yansımalardaki faz değişimlerinin ölçülmesiyle elde edilir. Uygulamalarda optiksel taşıyıcıların üzerine kaplanan yarı geçirgen filmler kullanılır. Bir interferometre tarafından taşıyıcının kaplı olan ve olmayan yüzeyleri arasındaki saçak değişikleri ölçülür. Bu faz değişimleri filmin optiksel sabitlerine karşı çok duyarlıdır. Bu nedenle filmlerin oksit formları ya da eskimiş olmaları tercih edilmelidir.

2.4.2.3. Elipsometri

Optiksel sabitlerin ve çok ince kalınlıkların elde edilmesinde kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde film içinden geçen ışığın polarizasyonundaki değişim ölçülerek, filmin kalınlığı bulunur. Filmin kalınlığı ancak dielektriğin kırılma indisinin bilinmesiyle elde edilebilir. Bu yöntemle ölçülebilen film kalınlığı 1nm ile sınırlıdır. Ayrıca spektroskobik elipsometri yöntemiyle çok katmanlı ince filmlerin kalınlıkları ölçülebilir. Bu teknik çok yaygın ve konumuzla ilgili olduğu için nasıl uygulandığını inceleyelim. Yöntem; geçirgen bir tabaka içinden ışığın geçmesi numunenin kırma indisine bağlı gelen dalganın fazının değiştiriyorken, ışığın kutuplanmasına bağlı bir dielektrik ara yüzeydeki yansıma prensibine dayanır. Bir elipsometre 1 nm'den birkaç mikron kadar ince filmlerin kalınlığını ölçmek için kullanılabilir. Tam olarak ince filmlerin kalınlıklarının ölçülebildiği gibi numunenin yapısını bozmadan kimliğinin belirlenmesine ve yüzey hakkında bilgi edinilmesine yapılan uygulamalar yardımcı olmuştur.

Taramalı akustik mikroskobunun (SAM) şeffaf olmayan maddelerin optik yolla içlerine girerek ve maddenin yapısını (özelliğini) bozmaksızın değerlendirme yapabilen bir aygıt olduğu kanıtlanmıştır. SAM maddelerin makroskopik özellikleri kadar iyi mikroskopik özelliklerini keşfetmemizi sağlar. Yani taramalı modelde akustik görüntüleme ölçümleri ve taramasız modelde nicel (niceliğe bağlı) ölçümler yapma şansını verir. Görüntüleme ölçümü maddenin içyapısı, iç yapıyla ilgili kusurlar ve uygulanabilecek işlemler hakkında önemli bilgiler verir. SAM'ın niceliğe bağlı modeli yüzey akustik dalgasının (SAW) zayıflaması ya da daralmasını ve hızını ölçebilir. Böylece bir mikroskopik ölçümde mesafeye gerek duymadan bir taban madde üstüne koyulmuş film kalınlığını ölçmek ve numunenin elastik özelliklerini analiz etmek için kullanılır. Ölçüm hassasiyeti yaklaşık %1 ile %1,5 aralığında olmaktadır. Ayrıca bu teknikle taban madde içeriğine bağlı ince filmlerdeki kalınlık ölçümü ± 5 nm ile ± 40 nm arasında değişir. Hassasiyet yaklaşık 1/10 Rayleigh dalgaboyu ile sınırlı olabilir.

2.4.2.5. Kullanılan diğer kalınlık ölçüm teknikleri

İnce film kalınlık ölçümlerinde kullanılan diğer bir optik yöntemde dalga klavuzlama tekniğidir. Bu yöntemin en büyük avantajı kalınlık ölçümü için filmin kırılma indisine gerek duyulmamasıdır. Ölçüm sonuçları filmin kalınlığı ve kırılma indisini birlikte verir. Emisyon / FT-IR spektroskopi tekniği, Fourier transform infrared spektrometresini kullanarak katmansal filmlerin kalınlıklarını ölçer. Bu iki yöntem dışında Michelson interferometri ve kütle kalınlığı ölçen X-ray floresan tekniklerinden bahsedilecektir.

1. Dalga klavuzlama modeli

Bir ince filmin kalınlık ve kırılma indisinin hesaplanmasında kullanılan bu teknik Tien tarafından bulunmuştur. Bu metodun amacı ışığı ince filmin içinde kılavuzlamaktır. Bunun için ince filmin kırılma indisinin ortamın kırılma indisinden büyük olması şarttır ve bu sayede tam yansıma koşulu gerçekleşmektedir. Bir ortam içinde bir ışık dalgasını kılavuzlamak için üç ayrı ortam mevcuttur. Bir ince film, ince filmin üstünü saran hava ve alt kısımda kalan taban madde yani taşıyıcıdan oluşan bu ortamlar şekilde gösterilmiştir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. İnce film, hava ve taşıyıcıdan meydana gelen bir dalga kılavuzu.

Matematiksel olarak bu problem film-taşıyıcı (taban madde) ve film-hava yüzeylerindeki sınır şartlarına uygun Maxwell denklemlerinin çözümlerini gerektirir. Çözümler ışığın yayılması için üç olası mod gösterir. İlki, ışık dalgası ince film tarafından sınırlandırılır ve kılavuzlanırsa dalga kılavuzu modları olarak adlandırılır. Işık dalgası filmden hava ve taşıyıcının içine yayıldığı zaman hava modları, yalnızca taşıyıcının içerisine yayıldığı zaman taşıyıcının modları olarak adlandırılır. Bu modların tanımlanması basit ve sade bir şekilde Snell'in kırınım kanunu ve toplam iç yansıma olgusu kullanılarak yapılabilir.

2. Toplam iç yansıma

Bir elektromanyetik dalga, kırılma indisleri n_1 ve n_2 olan farklı iki ortamın sınırına geldiğinde, genelde bu dalganın bir kısmı yansır ve kalanı geçer. Normalle θ_i açısı yaparak gelen dalganın Şekil (2.5)'te gösterildiği gibi, sırasıyla θ_r ve θ_t açılarında yansıdığını ve geçtiğini varsayıyoruz. Bu açılar arasındaki bağıntı yansıma ve kırılma kanunlarıyla verilmiştir.

$$\theta_i = \theta_r$$
 ve $n_1 \sin \theta_i = n_2 \sin \theta_r$ (2.4)



Şekil 2.5. $n_1 > n_2$ olacak şekilde iki ortamı ayıran ara yüzeye gelen elektromanyetik dalganın davranışının gösterilmesi.

Bir elektromanyetik dalga $n_1 > n_2$ olacak şekilde farklı iki ortamın sınırına geldiğinde, dalga normalden uzaklaşarak diğer ortama geçer. Yani $\theta_i < \theta_r$ olur ve θ_i büyüdükçe θ_t de büyür. $\theta_i = \theta_c$ olduğunda (θ_c : sınır açısı) dalga iki ortamı ayıran sınır çizgisini takip eder. Bu durumda $\theta_t = 90^\circ$ 'dir. Ayrıca

$$\theta_{\rm c} = \sin^{-1} \left(\frac{\mathbf{n}_2}{\mathbf{n}_1} \right) \tag{2.5}$$

olur. $\theta_i > \theta_c$ olduğunda gelen ve yansıyan demetlerin şiddetlerinin aynı olduğu ve kırılan demet olmadığı görülmüştür. Bu toplam iç yansımadır. Tekrar burada

$$\cos\theta_{\rm c} = (1 - \sin\theta_{\rm t})^2 \tag{2.6}$$

olur. Buradaki $\sin^2 \theta_t$ (2.4) eşitliğinden yerine yazılırsa aşağıdaki denklem elde edilir.

$$\cos\theta_{t} = \left[1 - \left(\frac{n_{1}}{n_{2}}\right)^{2} \sin\theta_{i}\right]^{1/2}$$
(2.7)

 $\theta_i > \theta_c$ olduğundan,

$$\sin\theta_i > \frac{n_2}{n_1} \tag{2.8}$$

denklemi elde edilir ve $\cos\theta_t$ 'nin sanal olacağı anlaşılacaktır. Buradan;

$$\cos\theta_{t} = \pm iB$$
 $(\theta_{i} > \theta_{c})$ (2.9)

$$\mathbf{B} = \left[\left(\frac{\mathbf{n}_1}{\mathbf{n}_2} \right)^2 \sin^2 \theta_i - 1 \right]^{1/2}$$
(2.10)

yazabiliriz.

Fresnel eşitlikleri geçen ve yansıyan elektrik alanların (E_t , E_r) gelen E_i alanına göre büyüklüyle ilgilenirler. Elektrik alan vektörünün gelme düzlemine dik ve paralel olduğu durumları sırasıyla E^{\perp} ve E^{\parallel} ile göstereceğiz. Şimdi gelen ve yansıyan demetler arasında oluşan farkını hesaplayalım. Öncelikle elektrik alan vektörünün gelme düzlemine dik olduğu durumu inceleyelim. Fresnel eşitliklerinden gelme düzlemine dik durum için yansıyan ve gelen elektrik alan vektörlerinin oranı aşağıdaki denklem ile gösterilir:

$$\frac{\mathbf{E}_{\mathbf{r}}^{\perp}}{\mathbf{E}_{\mathbf{i}}^{\perp}} = \frac{\mathbf{A} + \mathbf{i}\mathbf{B}}{\mathbf{A} - \mathbf{i}\mathbf{B}}$$
(2.11)

Burada,

$$A = \frac{n_1}{n_2} \cos\theta_i \tag{2.12}$$

dir. Böylece

$$\frac{E_{r}^{\perp}}{E_{i}^{\perp}} = \frac{\cos\psi + i\sin\psi}{\cos\psi - i\sin\psi} = \frac{\exp(i\psi)}{\exp(-i\psi)} = \exp(2i\psi)$$
(2.13)

$$\tan \psi = \frac{\sin \psi}{\cos \psi} = \frac{B}{A} = \frac{n_2 \left[\left(\frac{n_1}{n_2} \right)^2 \sin^2 \theta_i - 1 \right]^{1/2}}{n_1 \cos \theta_i}$$
(2.14)

veya

$$\tan \psi = \frac{\sin^2 \theta_i - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^{1/2}}{\cos \theta_i}$$
(2.15)

yazılabilir. Benzer şekilde elektrik alan vektörlerinin gelme düzlemine paralel durumu için yansıyan ve gelen elektrik alan vektörlerinin oranı aşağıdaki denklemler ile verilir:

$$\frac{E_{r}''}{E_{i}''} = \exp(2i\delta)$$
(2.16)

$$\tan \delta = \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 \tan \psi \tag{2.17}$$

dir. E^{\perp} ve E^{\parallel} için yansımadaki faz değişimleri sırasıyla 2ψ ve 2δ ile verilirler. Her iki durumda da E_r faz olarak E_i 'nin önündedir.

3. Düzlemsel dielektriksel dalga kılavuzu

Şimdi $n_2 < n_1$ olacak şekilde, n_2 kırıla indisli iki ortam asına sıkıştırılmış, n_1 kırılma indisli ve d kalınlıklı bir katman optiksel dalga kılavuzunu inceleyeceğiz. Bir ışık demeti Şekil (2.6)'da gösterildiği gibi böyle bir dalga kılavuzu içerisinde zig-zag çizerek ilerleyecektir. Bunun olabilmesi için toplam iç yansımanın gerçekleşmesi gerekir (yani $\theta_i > \theta_c$). Şekil (2.6)'da sadece bir demet çizmemize rağmen gerçekte birbirinden farklı yerleştirilmiş sonsuz sayıda böyle dalga, kılavuz boyunca ilerleyecektir. Gerçekte demetler Şekil (2.7)'de gösterildiği gibi düzlem dalga
cephelerinde normal olarak çizilen doğru çizgileri temsil eder ve aynı dalga cephesi boyunca özdeş fazlara sahip olurlar.



Şekil 2.6. $n_2 < n_1$ ve $\theta_i > \theta_c$ olacak şekilde ışık demetlerinin dalga kılavuzundaki zig-zag yolu.



Şekil 2.7. Bir düzlemsel dalga kılavuzu içerisinde aynı θ_i açısına sahip demet yolları. Bir dalga cephesi aynı faza sahip olmak zorunda olan F,E,A,C noktaların bir araya getirecek şekilde gösterimi.

Şekil (2.7)'deki dalga cephesini ele alırsak, A ve C noktalarında aynı demetin yukarı yönde hareket eden parçalarının ikisiyle kesiştiğini görürüz. C noktasındaki faz A noktasındaki fazdan 2π 'nin katları şeklinde değişme zorundadır. Aksi takdirde ışığın kılavuz boyunca düzgün bir şekilde ilerlemesini imkânsız kılan yıkıcı girişim elde edilir. Burada A ve C noktaları arasındaki demet yolu boyunca hareket

$$(AB + BC)2\pi n_1 / \lambda_0 - 2\phi \qquad (2.18)$$

ifadesindeki kadar bir toplam faz değişimi içerir (λ_0 : boşluktaki dalga boyu). Buradaki ilk terim AB + BC yolundan, ikinci terim B ve C noktalarındaki iki faz değişiminden doğar. Elektrik alanın gelme düzlemine paralel veya dik olmasına bağlı olarak ϕ , 2ψ ve 2 δ ile verilecektir. ABC üçgeninden

$$AB = BC\cos 2\theta \tag{2.19}$$

ve

$$AB + BC = BC(\cos 2\theta + 1)$$
(2.20)

dir. Buradan

$$\cos 2\theta = 2\cos^2 \theta - 1 \tag{2.21}$$

$$AB + BC = 2BC\cos^2\theta \tag{2.22}$$

olur. Ayrıca BDC üçgeninden;

$$BC\cos\theta = d \tag{2.23}$$

$$AB + BC = 2BC\cos\theta \tag{2.24}$$

sonucuna ulaşırız. Böylece toplam faz değişimi ifademiz aşağıdaki hali alır:

$$\frac{4\pi n_1 \cos\theta}{\lambda_0} - 2\phi \tag{2.25}$$

C noktasındaki fazın A noktasınkinden 3π 'nin katları şeklinde değişmesi gerektiğinden mod için ilerleme şartı,

$$\frac{4\pi n_1 d\cos\theta}{\lambda_0} - 2\phi = 2\pi m \tag{2.26}$$

veya

$$k = \frac{2\pi}{\lambda_0}$$
(2.27)

$$2\mathrm{kn}_{\mathrm{i}}\mathrm{d}\cos\theta_{\mathrm{i}} - 2\phi = 2\pi\mathrm{m} \tag{2.28}$$

şeklindedir. Burada m bir tam sayıdır. Her bir m değerine karşılık gelen bir θ_m değeri vardır (bkz. Şekil 2.8). (2.28) eşitliğinden,

$$\cos\theta_{\rm m} = \frac{(m\pi + \phi)}{{\rm kn_1}d} \tag{2.29}$$

bulunur.



Şekil 2.8. Bir düzlemsel dalga kılavuzu boyunca ilk dört TE moduna gelen kılavuz açıları.

 θ sadece θ_c ile $\pi/2$ arsında değerler alabilir. Bu durumda θ_m 'in alabileceği en küçük değer θ_c olur. θ_m 'in en küçük değerine karşılık gelen m değeri en büyük olur. Bu değeri (2.28) eşitliğini düzenleyerek hesaplayabiliriz.

$$m = \frac{kn_1 d\cos\theta}{\pi} - \frac{\phi}{\pi}$$
(2.30)

Toplam iç yansıma için

$$\sin\theta_{\rm m} > n_2/n_1 \tag{2.31}$$

olması gerektiği ve buna bağlı olarak

$$\cos\theta_{\rm m} < \left[1 - \left(n_2 / n_1\right)^2\right]^2 \tag{2.32}$$

olmalıdır. Sonuç olarak

$$m \le \frac{kn_1 d}{\pi} \left[1 - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2 \right]^{1/2} - \frac{\phi}{\pi}$$
 (2.33)

veya

$$m \le \frac{2V}{\pi} - \frac{\phi}{\pi} \tag{2.34}$$

olmalıdır. Burada.

$$V = \frac{kn_1 d}{2} \left[1 - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2 \right]^{1/2} = \frac{\pi d}{\lambda_o} \left(n_1^2 - n_2^2\right)^{1/2}$$
(2.35)

dir. V bazen normalleştirilmiş film kalınlığı veya normalleştirilmiş frekans olarak bilinir. Her biri m değeri, dalga kılavuzu içindeki bir ayrık dalga deseni veya mod ile beraberdir. Eğer

$$m > 2\left(\frac{V}{m}\right) - \frac{\phi}{\pi} \tag{2.36}$$

ise toplam iç yansıma şartı sağlanmayacaktır. Bir ara yüzey üzerine gelen elektromanyetik dalga iki farklı durumdan söz etmiştik. Bunlardan birisi E gelme düzlemi içinde (E^{\parallel}), diğeri E gelme düzlemine dik (E^{\perp}) olduğu durumdur. Toplam iç yansıma gerçekleştiğinde bu iki hal farklı faz kaymaları içerir. Böylece iki bağımsız mod setinin ortaya çıkması sağlanır. Bu mod setleri enine manyetik (TM) ve enine elektrik (TE) olarak adlandırılır. TM modu H_x, E_y ve E_z alan bileşenlerini içerirken, TE modu E_x, H_y ve H_z bileşenlerinden oluşur (Şekil 2.9).



Şekil 2.9a. Gelme düzlemindeki E'li bir ışın, bir TM moduna karşılık gelen H_x , E_y ve E_z üç alan bileşeni açığa çıkar b. Gelme düzlemindeki H ile verilen demette ise, bir TE moduna karşılık gelen E_x ,

 $\rm H_y$ ve $\rm H_z$ bileşenleri açığa çıkar

Şimdi de cam üzerine kaplanmış ince filmin optiksel dalga kılavuzunu inceleyelim. Burada n₁ kırılma indisli ince film, n₀ kırılma indisli hava ve n₂ kırılma indisli cam arasına sıkıştırılmış bir ortam gibi düşünülür. Toplam iç yansıma durumunda (yani $\theta_i > \theta_c$) ışığın ince filmde ilerlemesi Şekil (2.10)'daki gibi olacaktır.

Şekil (2.10)'da sadece bir demetin kılavuz boyunca ilerlemesi gösterildi. Gerçekte böyle birçok demet kılavuz boyunca ilerleyebilir. Daha önce elde ettiğimiz sonuçları buraya uygularsak (2.28) eşitliğinden



Şekil 2.10. $n_1 > n_2 > n_0$ ve $\theta_i > \theta_c$ olacak şekilde ışığın ince film içinde kılavuzlanması.

$$2kn_1 d\cos\theta_1 - 2\phi_{10} - 2\phi_{12} = 2\pi m \tag{2.37}$$

eşitliği elde edilir. Burada ϕ_{10} ve ϕ_{12} sırasıyla hava ve camdaki yansımalardan kaynaklanan faz değişimleridir, ϕ_{10} ve ϕ_{12} faz değişimlerini

TE modu için:

$$\tan \phi_{10} = \frac{\left(n_1^2 \sin^2 \theta_1 - n_0^2\right)^{1/2}}{n_1 \cos \theta_1}$$
(2.38)

$$\tan\phi_{12} = \frac{\left(n_1^2 \sin^2 \theta_1 - n_2^2\right)^{1/2}}{n_1 \cos \theta_1}$$
(2.39)

TM modu için:

$$\tan\phi_{10} = \frac{n_1^2 \left(n_1^2 \sin^2 \theta_1 - n_0^2\right)^{1/2}}{n_0^2 n_1 \cos \theta_1}$$
(2.40)

$$\tan\phi_{12} = \frac{n_1^2 \left(n_1^2 \sin^2\theta_1 - n_2^2\right)^{1/2}}{n_2^2 n_1 \cos\theta_1}$$
(2.41)

eşitliklerinden elde edebiliriz. Buradan da hareketle film kalınlığı

$$\beta = kn_1 \sin \theta_1 \tag{2.42}$$

olmak üzere TE modunda

$$V(1-b)^{1/2} = m\pi + \tan^{-1} \left(\frac{b}{1-b}\right)^{1/2} + \tan^{-1} \left(\frac{b+a}{1-b}\right)^{1/2}$$
(2.43)

eşitliğiyle hesaplanır. Burada,

$$\mathbf{V} = \mathbf{k} \mathbf{d} (\mathbf{n}_1^2 - \mathbf{n}_2^2)^{1/2}$$
(2.44)

$$b = \frac{\left(\beta^2 / k^2 - n_2^2\right)}{n_1^2 - n_2^2} \quad (\text{normalleştirilmiş kılavuz indisi}) \tag{2.45}$$

$$\beta/k = n_1 \sin \theta_1$$
 (etkin kılavuz indisi) (2.46)

$$a = \frac{n_2^2 - n_0^2}{n_1^2 - n_2^2} \tag{2.47}$$

ve TM modunda film kalınlığı

$$V\left(\frac{q_{s}^{1/2}n_{1}}{n_{2}}\right)(1-b)^{1/2} = m\pi + \tan^{-1}\left(\frac{b}{1-b}\right)^{1/2} + \tan^{-1}\left(\frac{b+a(1-bf)}{1-b}\right)^{1/2}$$
(2.48)

ifadesiyle bulunur. Burada;

$$b = \frac{\left(\beta^2 / k^2 - n_2^2\right)}{\left(n_1^2 - n_2^2\right)\left(n_1^2 / n_2^2 q_s\right)}$$
(2.49)

$$q_{s} = \left[\frac{\left(\beta^{2}/k^{2}\right)}{-n_{1}^{2}} + \frac{\left(\beta^{2}/k^{2}\right)}{n_{2}^{2}} - 1\right]$$
(2.50)

$$a = (n_2^4 - n_0^4) / (n_2^2 - n_0^2) / (n_1^2 - n_2^2)$$
(2.51)

$$\mathbf{f} = \left(1 - \frac{n_2^2}{n_1^2}\right) \left(1 - \frac{n_0^2}{n_1^2}\right)$$
(2.52)

şeklindedir.

4. Prizma-çiftlenimi

Prizma-çiftlenimi yöntemiyle lazer ışını ince film içinde ya da dışında verimli bir şekilde kılavuzlanabilir. Ayrıca bu düzenekler, ince filmin yapısı içinde yayılan herhangi bir ışık dalgasının tek bir modunu harekete geçirebilir.



Şekil 2.11. Prizma-film çiftlenimi.



Şekil 2.12. Uygun faz şartı gösterimi.

Şekil (2.12) bir prizma-film çiftini göstermektedir. İnce filmin içindeki tüm olası dalga kılavuzu modlarının harekete geçirebilmek için prizmanın kırılma indisi n, filmin kırılma indisi n_1 den daha büyük olmalıdır. Gelen dalga prizmanın içine girdikten sonra prizmanın tabanında toplam yansıma gerçekleşir. Prizmanın tabanındaki elektromanyetik alanın sınır şartları, prizma içindeki ışığın dalga vektörünün yatay bileşeninin kılavuz içindeki dalganın yatay bileşenine eşit olmasını gerektirir. Bu şart uygun faz şartı olarak adlandırılır. Bu koşul gerçekleşirse özel bir θ açısı için bir dalga kılavuzu modu içerisinde çiftlenim olayı meydana gelir. Snell yasasından

$$\frac{\sin\varphi}{\sin\alpha} = \frac{n_{\rm p}}{n_{\rm h}} \tag{2.53}$$

$$\alpha = \sin^{-1}(\sin\varphi/n_{\rm p}) \tag{2.54}$$

yazılabilir. Eğer yukarıdaki eşitlikleri kullanırsak,

$$(90+\alpha)+\theta+\delta=180 \tag{2.55}$$

$$\theta = 90 - (\alpha + \delta) \tag{2.56}$$

ifadesini dalga kılavuzu modu için elde etmiş oluruz. Eşitliklerde kullanılan n_h havanın kırılma indisi, n_p prizmanın kırılma indisi, φ mod açısı, δ prizma açısını temsil eder. Bir ara yüzey üzerine gelen dalga için iki durum söz konusudur. Bunlardan ilki ışığın elektrik alanının gelme düzlemi içinde, diğeri ise gelme düzlemine dik olduğu durumdur. Dalga kılavuzlandığında bu iki hal farklı faz kaymalarını içerir. Böylece iki mod setinin ortaya çıkması sağlanır. Bu mod setleri enine manyetik (TM) ve enine elektrik (TE) olarak adlandırılır. TM modu H_x, E_y ve E_z alan bileşenlerini içerirken, TE modu E_x, H_y ve H_z bileşenlerinden oluşur. TE ve TM modunda film kalınlıkları (2.42) ve (2.48) eşitliklerinden hesaplanabilir.

Prizma-çiftlenimi dalga kılavuzlama tekniğine dayanan metotlardan biridir. Işık dalgasının TE ve TM modları için ayrı φ mod açıları ölçülür ve bu açı değerleri kullanılarak film için etkin mod indisleri hesaplanır. Son olarak filmin kalınlığı ve bulk kırılma indisi bir bilgisayar programı ile hesaplanır.

2.4.2.6. Michelson interferometresi ve X-ışını soğrulması

Michelson interferometresi, ışığın bölünmesinden faydalanarak yol farkını ölçer. Farklı optik yol uzunlukları yapıcı ve yıkıcı girişim deseni verir. Yol farkı ışığın dalga boyunun ve saçak sayısının bilinmesiyle hesaplanabilir. Bu yöntemle ölçülebilen kalınlık 300-200000 A⁰ arasındadır. X-ışını soğurulma yöntemi malzemenin birim alan başına düşen kütlesini ölçer. Varsayılan bir yoğunluk yardımıyla alınan ölçümler kalınlık olarak ifade edilebilir. Ölçülebilen kalınlık malzemeye bağımlı olarak 100 nm ile 40 mikron asında değişir.

2.4.2.7. Geçirmeli elektron mikroskopisi (TEM)

Yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronlar bir numune üzerine gönderilirse, elektronlar ile numune atomları arasında çeşitli etkileşimler olur ve numuneden değişik enerjide elektronlar ve x-ışınları çıkar. Bu etkileşimlerden yararlanılarak numunenin incelenmesi elektron mikroskobunun prensibini oluşturur. Eğer hızlandırılmış elektronlar ince numune üzerine gönderilmiş ise, elektronların bir kısmı etkileşmeden diğer kısmı da Bragg şartları sonucu kırınıma uğrayarak numunenin alt yüzünden dışarı çıkar. Bu tür elektronları kullanarak numunenin iç yapısının incelenmesi geçirmeli elektron mikroskobunda yapılır (Transmission Electron Microscobe, TEM). Elektron mikroskopları temel olarak ve fonksiyonel olarak, optik mikroskopların aynısıdır. Yani her iki mikroskopta çıplak gözle görülemeyen cisimleri büyütmek için kullanılır. İkisi arasındaki fark ise, optik mikroskopta ışık ışını, elektron mikroskobunda elektron kullanılmasıdır.

2.4.2.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek gerilim ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Bu mikroskop Optik Kolon, Numune Hücresi ve Görüntüleme Sistemi olmak üzere üç parçadan oluşmaktadır (Şekil 2.13). Optik kolon kısmında elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırma mercekleri, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta delikler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10⁻⁴ Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır.



Şekil 2.13. Taramalı elektron mikroskobunun şematik yapısı.

Yüksek gerilim altında ivmelendirilen elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim sonuçları Şekil (2.14)'te şematik olarak gösterilmektedir. Bu girişim hacmi su damlası görünümü olarak tanımlanır. Yüksek enerjili demet elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi taşır ve Auger Spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronları ikincil elektronlar numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır.



Şekil 2.14. Elektron demeti ile numune etkileşimi.

Şekil (2.15)'te bronz toz numunesinin topografik görüntüsü görülmektedir. Ayrıca numune atomları ile elektron demeti arasında elastik olmayan girişimler sonucu numunede karakteristik X-ışınları ve sürekli ışımalar da meydana gelmektedir. Karakteristik ışımalar, dalga boyu veya enerji dağılımlı X-ışını analitik sistemlerde değerlendirildiğinde, numunenin kimyasal bileşimi hakkında bilgi vermektedir. Bu yöntem Elektron Mikroskobu Analizi olarak bilinir.



Şekil 2.15. Toz metalurjisinde kullanılan bronz tozlarının küçük ve yüksek büyütmelerde ikincil elektron görüntüsü.

Numune üzerine odaklanan elektron demeti, numune atomları ile ayrıca elastik girişimlerde de bulunabilir. Bu girişimlerde demet elektronları, numune atomlarının çekirdeğinin çekim kuvveti ile saptırılarak numune yüzeyinden geri saçılmaktadır. Bu elektronlar geri sacılmış (back scattered) elektronlar olarak tanımlanır ve objektif merceğin altında yer alan özel üç adet silikon dedektörde (A, B, C) toplanarak görüntü oluşumunda kullanılır. Böyle bir görüntü geri saçılmış elektron görüntüsü olarak tanımlanır. Geri saçılmış elektron miktarı, numunenin atom numarasıyla orantılıdır. Bu nedenle geri saçılmış elektron görüntüsü özellikle çok fazlı sistemlerde atom numarası farkına dayanan kontrast içerir. Geri saçılmış elektron dedektöründe sinyaller toplandığında (A+B) atom numarası kontrastına bağlı kompozisyon görüntüsü elde edilir. Eğer sinyal farkı alınarak görüntü elde edilirse (A-B), topografik bileşim görüntüsü oluşur. Ayrıca üçüncü algılayıcı (C), bir açı altında tutulup sinyaller toplandığında (A+B+C) gölge görüntüsü de elde edilir. Söz konusu görüntü türlerine örnek Şekil (2.16)'da verilmiştir. Geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlara göre numune yüzeyinin daha derin bölgesinden geldiği için görüntünün ayırım gücü düşük olmaktadır. Bu nedenle geri saçılmış elektron görüntüleri en fazla x2000 büyütmeye kadar olan incelemelerde kullanılmaktadır.



Şekil 2.16. PbO sıvı fazında sinterlenmiş ZnO kristalleri.

- a. İkincil elektron görüntüsü(sol üstte)
- b. Topografik görüntü (sol altta)
- c. Kompozisyon görüntüsü(sağ üstte)
- d. Gölge görüntüsü (sağ altta).

Mikroskopta bir seferde 10 mm yüksekliğinde 9 mm çapında 4 adet numune incelenebilmektedir. Mikroskopta yapılacak incelemelerde numuneler genellikle inorganik ve organik olarak iki grupta toplanabilir. Ayrıca inorganik numuneler de metal ve metal-olmayanlar şeklinde iki gruba ayrılabilir. Metal numuneler iletken oldukları için yüzeyleri kaplama yapılmadan incelenebilir. Ancak metal olmayan yalıtkan numunelerin yüzeyleri en fazla 20 nm mertebesinde iletkenliği sağlayan altın veya karbon ile kaplanması gerekmektedir. Karbon kaplama genellikle Xışınları ile yapılacak analizlerde uygulanır. Mevcut sistemimizde her iki kaplama ünitesi de bulunmaktadır. Yüksek çözünürlüğe ve kontrasta sahip numune görüntüsü elde etmek için, incelenecek numuneler metal olsa bile yüzeylerine altın kaplama işlemi uygulanmaktadır.

BÖLÜM 3. ZnO İle İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

3.1. Giriş

Bu bölümde amorf yapı üzerine ince film tabakası olarak kaplanması düşünülen ZnO yarıiletken filmleri ile ilgili 1990-2006 yılları arasında yapılmış ve SCI dergilerinde basılmış çalışmalarla ilgili özet bilgiler verilmesi ve bu çerçevede yapılacak çalışmanın bilimsel yeri hakkında netlik kazandırılmasını sağlamaktır. 4. bölümde hem saf ZnO ince film, hem de katkılı (Al) ZnO ince filmleri üretiminin deneysel sonuçları, optik ve spektroskopik ölçüm sonuçlarıyla birlikte verilecektir.

Bu çerçevede geçmişte yapılmış çalışmalar bu bölümde 4 ana guruba ayrılmıştır.

- a) ZnO ince filmlerin oluşturulması ile ilgili makaleler,
- b) ZnO'nun taban madde olarak kullanıldığı çalışmalar,
- c) ZnO'ya katkı yapılarak elde edilen filmlerle ilgili çalışmalar,
- d) ZnO ile ilgili farklı çalışmalar.

Bu dört ana madde 3. bölümün bundan sonraki alt başlıklarını oluşturacaktır. Bu incelemenin daha sonra bu konuda çalışacak bilim insanlarına büyük ışık tutacağı da aşikardır.

Yapılan araştırmada ZnO ile ilgili yayın çalışmalarının 1990-2006 yılları arasındaki sayısının yaklaşık olarak 5300 olduğu görülmüştür. Yapılan yayınların yıllara göre dağılımına bakıldığında açık bir şekilde son yıllarda ZnO üzerinde yoğun bir ilginin olduğu ve bu ilginin giderek arttığı fark edilmektedir. Bu durum Tablo 3.1'de açık bir şekilde izlenmektedir.

Yıl	<u>Çalışma sayısı</u>
1990	68
1991	90
1992	106
1993	121
1994	127
1995	151
1996	166
1997	191
1998	220
1999	194
2000	265
2001	317
2002	347
2003	516
2004	606
2005	794
2006	1004
2007*	459

Tablo 3.1. ZnO ile ilgili yapılan çalışmaların yıllara göre dağılımı

* 2007 yılının ilk iki aylık dönemi içindeki yapılan makale sayısıdır





Birinci gurupta yapılan çalışmalar 5300 adet yayın içinde 440 adetle %8,3'lük, 2. gurup çalışmalarda yer alan 27 adet yayın %0,5'lik, 3. guruptaki çalışmaların (116 adet) ise %2,8'lik dilimi kapladığı, kalan çalışmaların ise dördüncü maddeyle ilgili çalışmaların büyük bir kısmını (%89) teşkil ettiği görülmüştür. 4. guruptaki çalışmalara büyük bir yüzdeyle rastlanmasının sebebi, bu gurupta sadece fizik ile ilgili değil aynı zamanda mühendislikten sanayiye kadar geniş bir aralıktaki çalışmaların içerilmiş olmasıdır.

3.2. ZnO ince film oluşturmayla ilgili çalışmalar

ZnO yarıiletken ince filmin değişik taban maddeler üzerinde ince film olarak üretildiği çalışmalara bakıldığında bu konuda yapılan çalışma sayısıyla ilgili aşağıdaki durum açığa çıkmıştır (Tablo 3.2).

Yıl	<u>Yayın sayısı</u>
1990-1995	46
1996-1998	51
1999-2000	71
2000-2005	110
2006-	262
2007*	120

Tablo 3.2. ZnO ince film yapımıyla ilgili çalışmalar

* İlk iki ayın verileri kullanılmıştır.

Saf ZnO ince film yapımıyla ilgili yapılan çalışmalar, kullanılan taban madde, ince film üretim yöntemi, film oluşumundaki teknik özellikler (sıcaklık, basınç, film kalınlığı) ile ince film üretim amacı açısından incelendiğinde Tablo 3.3'teki sonuçla karşılaşılmıştır.

Kullanılan Taban Madde	Yöntem	Film Üretim Sıcaklık/ Basınç/kalınlık değerleri	Film Üretim Amacı
1Si/Si (001) /Si (100) Si (111) - n-tipi Si - SiO ₂ - Corning 7059/Si	 Sıvı çözelti (Sol- gel) O₂ destekli kimyasal banyo çöktürme 	 Yönteme bağlı olarak oda sıcaklığı-1500 °C 1,5 mTorr/atm basınç 	 ZnO ince film Üretimi Nano çubuk eldesi Nanotop eldesi Nano kristal eldesi Güneş pili yapımı
- Y_2O_3 / Si - Ru-Si - 6H-Si - (La-Si) TiO ₃ - Si : Au 2 Cam - SiO ₂ / Kuartz	 2 PLD SPLD 3 CVD Plazma destekli CVD Stcak Flamen 	- 2,5 nm-700nm - 1 μm-200 μm kalınlık	 Sensor yapımı Optoelektronik aygıt Gözenekli ZnO eldesi Varistor eldesi Akustik rezonatör eldesi Mekanik kaplama
 Sn kaplı cam Soda-kireçli cam ITO kaplı cam Pet cam Isı cam (Pyrex) Bor silikat cam 	CVD - Metaloorganik CVD - Rezonans CVD - Elektron- siklatron CVD		
3. - Al ₂ O ₃ - α- Al ₂ O ₃ (0001)	4 Elektro çöktürme		
4. - Elmas	5 MBE - Laser MBE		
 5 GaN / GaAs 6 ZnO / MgO ZnO İnce Film 	6Magnetron Püskürtme - Rf - Dc - Rf termal		
 7 PlastiklerPolimerler 8 Diğerleri 	Buharlaştırma 7 VPE		
- Zn/Ag/Al - Cu-Zn -InP/TiO ₂ /NaCl/CaF ₂ - TCO/ LiNbO ₃ - CuInS ₂ /ScAIMgO ₄	 8 Diğerleri Döndirme Daldırma Çökeltme (galvonik, vakum, homojen) Püskürtme (kimyasal) Reaktif plazma çöktürme Isıl ayrıştırma İyonik katman yapıştırma Ultrasonik sprey eritme Reaktif atma lazeri tavlaması Langmuir- Bladget film çöktürme Atma lazeri ile çöktürme 		

Tablo 3.3. ZnO ince filmlerinin teknik özellikleri

Yapılan çalışmalar incelendiğinde en çok kullanılan taban maddesinin Silisyumla değişik camlar olduğu, bunların yanı sıra safir (Al₂O₃), elmas, galyum, çinko oksit, magnezyum oksit, plastik polimerler ile üçlü ve dörtlü bileşiklerinde nadiren de olsa taban madde olarak kullanıldığı görülmektedir.

ZnO ince film üretiminde en sıklıkla kullanılan yöntemlerin CVD ve sol-jel yöntemleri olduğu diğer yöntemlerin de araştırmalarda belli oranda kullanıldığı görülmektedir. Bu yöntemlerden bazıları zaman ve mali açılardan bakıldığında diğerlerine göre bazı avantajlar sağlayabilmektedir. Elde edilecek sonucun bilimsel açıdan hassasiyeti göz önüne alındığında lazer MBE gibi belli bir mali yatırımı gerektiren süreçlerde kullanılmaktadır. Bu çalışmada ise sol-jel yöntemiyle film üretimi planlanmaktadır.

Üretilen ZnO ince filmlerin teknik özelliklerine bakıldığında elde edilecek filmin kullanım amacına bağlı olarak filmin kalınlığının değişebildiği, örneğin katmanlı bir yapı amaçlanıyorsa filmin 200 µm'ye kadar kalınlıkta üretilebildiği, nanotüp veya çubuk eldesi arzulanıyorsa bu kalınlığın birkaç nm olacak şekilde ayarlandığı görülmektedir. Kullanılan yöntemin içeriği sebebiyle ZnO ince film üretim şartları da (sıcaklık, basınç vs) değişim gösterebilmektedir.

Özellikle son yıllarda yapılan çalışmalar incelendiğinde ZnO ince film yapım amacının nanoteknoloji boyutlu olduğu gözden kaçmamaktadır. Bu çerçevede optoelektronik aygıt yapımı da amaçlar arasında görülmektedir. Güneş pili-sensörvaristör yapımı gibi amaçlarla mekanik kaplama işleminin de araştırmalara konu edildiği de bir gerçek olarak karşımıza çıkmaktadır.

ZnO kullanılarak yapılan çalışmalardan birinde, bir hedef kullanılarak radyo frekans magnetron püskürtme yöntemi ile Si(001) tabanı üzerinde Zn nanokabloları büyütüldü. Si taban standart temizleme yöntemiyle temizlendi. Si(001)'in merkez bölgesi Zn hedefinden 50 mm uzakta olacak şekilde yerleştirildi. Püskürtme odası 7,5.10⁻⁴ Pa'lık basınç ile başlatılmış, 0,67 Pa basınçtaki argon gazı ile gerçekleştirilmiştir. RF ile on dakika boyunca hedefi bombardıman edilmiştir. Ancak Zn'yi büyütmeden önce Zn nano yapılarının morfolojisi üzerinde büyütme durumunun etkisini incelemek için hedefi 50 Volt ve 150 Voltluk RF ile oda sıcaklığında ve 100 ⁰C'da bombardıman etmişlerdir. Yapılan bu işlemler neticesinde Zn'nin morfolojik özelliklerini gözlemlemek için SEM kullanılmıştır. Zn nano kablo oluşumu XRD ve HRTEM metoduyla SAED tarafından desteklenerek incelenmiştir [1].

Başka bir çalışmada hedef olarak saf Zn disklerinin kullanıldığı DC magnetron püskürtme yöntemiyle cam taban üzerine ZnO ince filmleri hazırlanmıştır. Cam taban aseton banyosunda ultrasonik olarak temizlendikten sonra üzeri azot gazı ile kurulanmıştır. Bu çalışmada taban sıcaklığı 200 ⁰C alınmış, taban basıncı 8.10⁻³ Pa, çalışma basıncı da 9.10⁻¹ olarak seçilmiştir. Yapılan bu filimler 15 dakika içersinde 150 Volt'luk gerilim altında çöktürülmüştür [2].

Diğer bir çalışmada, ZnO kuantum topları Si (111) üzerinde MOCVD tekniği ile büyütülmüştür. ZnO çukurlarının yoğunluk ve büyüklükleri, taban maddenin sıcaklığı değiştirilerek kontrol edilmiştir. Bu çalışma taban maddenin sıcaklığı 350 ^oC'den 500 ^oC'ye kadar 50 ^oC arttırılarak gerçekleştirilmiştir [3].

ZnO nano yapının CVD yöntemiyle büyütülmesi ile ilgili bir çalışmada, SiO2/Si taban üzerine 20 nm çaplı Au nano parçacıkları yerleştirilerek gerçekleştirilmiştir. Bu büyütme iki çeşit taban maddenin hazırlanmasıyla yapıldı. Birincisi; SiO2/Si taban madde üzerine nano boyutlu Au parçaları spin kaplama ve hava kurutma yöntemlerinin kullanılmasıyla üç defa uygulanarak hazırlanmış ikincisinde ise, birincide yapılan aynı işlemler bu kez altı defa tekrarlanmıştır. Hem birinci hem de ikinci metotta ZnO'nun MO-CVD yöntemiyle büyütülmesi 200 torr basınç altında ve 30 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir. Böylece ZnO büyütme işlemi gerçekleştirilmiştir [4].

Yüksek sıcaklıktaki sulu ortamda atma lazer tavlama yöntemini kullanan ZnO nano çubuklarının hazırlandığı diğer bir çalışmada ise oda sıcaklığında U.V. laseri kullanılmıştır. ZnO'nun bu çalışmada seçilme sebebi, bu yarıiletkenin kısa dalga boylu optik araçlar ve düşük voltaj için cezp edici özelliklere sahip olması, oda sıcaklığında geniş eksiton bağlanma enerjisine (60 MeV) ve geniş bant aralığına (3,37 eV) sahip olması yanında, optik olarak şeffaf olmasıdır. Bu çalışmada sıvı ortamda lazer tavlama yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem, uygulamanın ucuz ve basit oluşu ile ihtiyaç duyulan kimyasal maddeleri sağlamanın kolaylığı bakımından tercih edilen bir metottur. İyonlaşmış suda Zn Metali PLA ile hazırlanır Zn metali Nd:YAG lazerinin üçüncü harmoniği ile tavlanır. Zn metali 10 cm³ su ile dolu cam kap içersine yerleştirilir. Lazer ışını 250 mm odak boyutlu bir mercekle hedef yüzeyine odaklanır (Şekil 3.2). Cam kap tavlama için sırasıyla 40, 60 ve 80 ^oC'de 40'ar dakika olacak şekilde kuru sıcak banyoyla hazırlanan bir Al blok üzerine yerleştirilir. Süspansiyon doğal oda sıcaklığına düşürülür. Süspansiyon Si yüzey üzerine damlatılır ve X-ışını kırınımı ölçülür. Ayrıca elektron mikroskobunda da taranır. Düşük maliyetli oluşu nedeniyle ZnO bu çalışmada kullanılmıştır. Katı haldeki gaz sensörleri çok katmanlı fototermal çevirici sistemler ve güneş pilleri gibi farklı tekniklerle hazırlanabildiğinden dolayı ZnO kullanılmaktadır [5].



Şekil 3.2. Atma lazeriyle ZnO ince film yapımının şematik gösterimi.

ZnO/MgO çok katmanlı filimler 600 0 C'de PLD yöntemi ile 1x1 cm² boyutundaki Si(111) yüzeyinde büyütülmüştür. Bir iyon pompası ile taban basıncı 1.10⁻⁸ Pa'a düşürülmüş ve KrF atma lazeri ile işlem yapılmıştır. Hedef olarak seramik ZnO ve MgO kullanılmış, hedeflerden 50 mm öteye bir yüzey tutucu yerleştirilmiştir. Ve hedefler döndürülmüşlerdir. Büyütmeden önce ZnO katmanı 100 0 C'de 10 dakikalığına vakumlanarak çöktürülmüş ve daha sonra yüzey sıcaklığı 600 ⁰C'ye yükseltilerek 20 Pa'lık oksijen basıncı uygulanmıştır [6].

ZnO ince film yapımıyla ilgili diğer bir çalışmada sprey püskürtme yöntemi kullanılmıştır. Sprey için ZnCl2 sulu çözeltisi hazırlanmış, sprey çökeltisine AlCl3 eklenerek katkılanmış ve bu karışım daha sonra mikroskop camı üzerine püskürtülmüştür. 300-540 ^oC aralığındaki yüzey sıcaklığında aynı kalınlıktaki cam yüzeylerde çalışılmış ve ayrıca %0,3 Al katkısı yapılarak 430 ^oC civarında da optik özellikler gözlenmiştir [7].

Döndürme yöntemiyle kaplama ZnO ince film yapımıyla ilgili yapılan bir çalışmada bu nano yapılı filmlerin optik özelliklerinin tanımlanması amaçlanmış ve bu çerçevede hazırlanan film için taban madde olarak cam kullanılmıştır. Cam yüzey sırayla etanol ve aseton ile temizlenerek her seferinde arıtılmış su ile yıkanmıştır. Daha sonra oda sıcaklığında 1,5 gr çinko asetat sulu çözelti içinde pvp (1gr) karıştırılmıştır. Üç kez döndürerek kaplama yapılması şeklinde bir yöntem izlenmiştir. Deney oksijen ortamı içinde yapılmıştır [8].

ZnO ince filmlerin morfolojik, kristallik ve uyumu üzerinde çekirdek katmanın etkisini araştırma amacıyla PLD ve sol jel yönteminin bir arada kullanıldığı çalışmalar da bulunmaktadır. Böyle bir çalışmada taban madde olarak Si(100), yöntem olarak ise sol jel kullanılmıştır. Fakat çekirdek katman PLD yöntemiyle ilk olarak çöktürülmüş ve çekirdek katman üzerindeki ZnO filmlerin tek bir (002) düzleminde uyum sağladıkları gözlenmiştir. Ancak çıplak silikon taban üzerindeki ZnO filmlerin daha uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır [9].

Kimyasal banyo çöktürme metoduyla gözenekli ince filmlerin ve ZnO gibi nanoyapılı parçacıkların kontrollü üretimi de yapılan araştırmalar arasında bulunmaktadır. Bu yöntem özellikle ucuz ve kolay yapılabilir olma açısından tercih edilir bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır [10].

3.3. ZnO'nun Taban Madde Olarak Kullanıldığı Çalışmalar

ZnO ile yapılan çalışmalar incelendiğinde bu maddenin taban olarak kullanıldığı çalışmaların oldukça az sayıda olduğu (%0,5) gözlenmiştir. Bunun temel sebebi kristal formdaki ZnO'nun mali açıdan yüksek fiyata sahip olmasıdır. Ayrıca deney sırasında meydana gelebilecek kayıplar telafisi her zaman mümkün olamayacak sonuçlarla (amorf yapıya geçme, örgü bozukluklarının oluşumu vs.) karşımıza çıkabilmektedir.

Yapılan bir çalışmada PLD yöntemiyle ZnO ince film üzerine altın parçacıkları büyütülmüştür. Altın/ZnO nano yapıları paslanmaz çelik bir vakum odası içersinde büyütülür. Bunlar 6.10⁻⁴ Pa'lık basınç altında boşaltılmıştır. Çinko ve altın hedefler YG851, Nd:YAG lazerinin üçüncü harmoniği ile bombardıman edilip, çinko filimler çöktürülmüşür. Çöktürme işlemi 20 Pa'lık oksijen basıncında gerçekleştirilmiştir. Zn ve Au hedefler bilgisayar kontrollü XY masasında vakum içersine yerleştirilmiş, çok katmanlı lazer aydınlatma etkisi altında yüzey yapılarındaki değişiklik incelenmiştir. Si (001) hedeflerden 40 mm uzaklıkta onlara paralel olacak şekilde yerleştirilmiştir. Yüzeyler ZnO inve filmle birlikte büyütülürken ısıtılırlar ve buna mukabil altın 200 °C sıcaklığa ulaşmıştır. Netice itibariyle Au-ZnO yüzey yapısı üzerinde SEM çalışması yapılmıştır [11].

Başka bir çalışmada ise ZnO çok katmanlı yapıları üzerine ZnO ince film büyütmesi incelenmiştir. Çok kristalli saflığı yüksek oranda olan ZnO hedef materyal olarak kullanılmıştır. Yine saflığı yüksek oranda olan oksijen iyon kaynağı olarak kullanılmıştır. Püskürtülen gaz olarak argon gazı kullanılmıştır. Al₂O₃ (1000) yüzeyler sırayla eksiltilerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Kimyasal işlemler tamamlandıktan sonra yüzeyler bir büyütme odasının içersine monte edilmiştir. ZnO büyütülmeden önce Al₂O₃ (1000) on dakika içersinde 850 ⁰C sıcaklığa yükseltilmiştir. ZnO çok katmanlı yapısı RF Magnetron püskürtme ile basınç altında çöktürülmüştür. Daha sonra ZnO çok katmanlı yapısı oksijen ortamında 30 dakika içinde 850 ⁰C'ye çıkartılmıştır. ZnO aktif katmanı çöktürülmesi 850 ⁰C'de gerçekleştirilmiştir [12].

Yapılan başka bir çalışmada hidrotermal metot uygulanarak yapılan diğer bir çalışmada nispeten daha büyük boyutlu kristaller ve kristallik özelliği yüksek olan örnekler büyütme için kullanılmıştır. Çalışmada aşağıdaki sıra izlenmiştir. Kristal ZnO taban maddesi kemomekanik (CMP) yolla parlatılmıştır. Daha sonra ZnO kristalinin oksijenle biten yüzeyi farklı derinliklerdeki trifloraasetik asit (CF3COOH) ile kazınmıştır. Numunelere asit uyguladıktan sonra ve önce XRD, PL ölçümlerini kullanarak karsılastırılmıştır. PL(fotoısıldama) ölçümünde 325 nm dalga boyunda salma yapan He-Cd lazerini kullanılmıştır. N2 veya O2 atmosferi içindeki Zn kutuplu ZnO taban maddeleri üzerinde (farklı yaklaşım olarak ısısal tavlama ile) farklı tavlama şartlarının etkisi araştırılmıştır. ZnO taban maddeleri 900-950-1000 ° C de 1 ile 5 saat arasında tavlanmıştır. Tavlanmış taban maddelerin yapısı yüksek çözünürlüklü AFM ve XRD kullanılarak incelenmiştir. Daha sonra kristal özelliklerinin geri dönüşüm ve yüzey değişimleri araştırılmıştır. Sonuçta tavlanan (0001) ZnO taban maddeleri üzerinde ZnO filmleri büyütülmüştür. Ek olarak 800° C de RF oksijen plazması yoluyla ZnO katmanlarını büyütmek için plazma destekli MBE (P-MBE) kullanılmıştır [13].

3.4. Al Katkılı ZnO İnce Film Yapımı Çalışmaları

ZnO'ya katkılı olarak yapılan çalışmaların diğer ZnO ile ilgili yapılan çalışmalara göre oldukça az olduğu görülmektedir. Son zamanlarda bu katkılama işleminin yaygınlaştığı açıkça görülmektedir.

Yapılan bir çalışmada, polimer yüzeylerde radyo frekans (RF) magnetron püskürtme yöntemiyle ZnO'ya Al katkılandırılarak ince filimler hazırlanmıştır. Saflık derecesi %99,99 olan ZnO ve yine saflık derecesi %99,99 olan Al₂O₃ karışımı ana metaryal olarak kullanılmıştır. 10⁻³ Pa basınç altında 12 cm çaplı Al katkılı ZnO hedeflere püskürtme yapılarak filmler çöktürülmüştür. Hedefler hazırlanırken geleneksel sintering işlemi yapılmıştır. Al₂O₃ %1, %2, %3, %5 ve %10 olacak şekilde katkılanmıştır. Püskürtülen %99,99 saflıktaki Ar gazı yüksek frekans güç kaynağı denetimli bir kristal yardımıyla kontrol edilmiştir. Polimer yüzeyler için seçme kriteri hazırlanan filmlerin yüzeylere yapışmasıdır [14].

Diğer bir çalışmada DC Magneron Püskürtme Yöntemiyle Al katkılı ZnO ince filmlerin büyütüldüğü görülmektedir. Al katkılı ZnO filmler cam yüzeye asimetrik tek kutuplu atmalı DC magnetron püskürtme ile çöktürülmüştür. Püskürtme hedefi %99 ZnO, %1 Al₂O₃ tozları karışımından oluşturulmuştur. Püskürtme odası turbo moleküler pompa ile 5x10⁻⁶ Torr basınca düşürülmüş ve püskürtme gazı olarak Ar kullanılmıştır. Bu çalışma 400 °C sıcaklıkta, 5 mTorr basınç altında 10-50 kHz atma frekansı aralığında gerçekleştirilmiştir [15].

Yapılan başka bir çalışmada Sol-jel metodu kullanılmıştır. Bu yöntemde saflığı %99,5 olan Zn(CH₃COO)₂.2H2O, saflığı %98 olan AlCl₃.6H₂O, 2-metoxetanol ve monoetanolamin (MEA) kullanılmaktadır. Çözelti corning1737 cam üzerine daldırma kaplama yöntemiyle çöktürülmüştür. Bu çalışmada mikro yapıdaki ısısal davranış Al yoğunluğunun etkisi ve ZnO filmlerin optik ve elektrik özellikleri incelenmiştir. Al oranı %1 ve %2 kadardır. Ayrıca katkı konsantrasyonunun üç ısısal davranışı (PT1, PT2, PT3) kullanılmıştır [16].

2007 yılına ait yapılan başka bir çalışmada sol-jel'le hazırlanan Al katkılı ZnO ince filmlerin optik ve foto ışıldama özellikleri incelenmiştir. Yine bu çalışmada Zn(CH₃COO)₂.2H₂O (çinkoasetatikihidrat), çözücü olarak etano, sol-stabilize (Dietanolamin) olarakta $HN(CH_2CH_2OH)_2$ kullanılmıştır. Katkı olarak Al(NO₃)₃.9H₂O'dan alınan Al üç farklı Al/Zn (%0, %0,5, %2,0) oranda eklenmiştir. Çinko asetatın etanolik çözeltisi çözücü olarak kullanılmıştır. 30 dakika kuvvetlice uyarıldıktan sonra dietanolamin damla damla çözeltiye eklenmiştir. Daha sonra karışımdaki molar oranı 1'e sabitlenmiştir. Bu çözelti bir gece sürekli karıştırıldıktan sonra ince film kaplamaya hazır hale getirilmiştir. Burada yüzey olarak kuartz ve corning cam kullanılmıştır. 300 nm kalınlığındaki Al katkılı ZnO ince filmler daldırma kaplama yöntemiyle yüzeyler üzerine hazırlanmıştır. Cöktürmeden önce yüzeyler iyice temizlenmektedir. Bu işlemden sonra 0,5 Molar çözelti içersine daldırılmıştır. Arzulanan kalınlıkta film elde etmek için saniyede 1,2 mm olacak şekilde yüzeyler geri çekilmiştir. Kaplama bittikten sonra 400 °C sıcaklıkta 4 dakika boyunca kurulama yapılmıştır. Yapılan teknik işlemlerden sonra X-ışınları kırınımı, iletkenliğin ve yoğunluğun dalga boyuna göre değişimi incelenmiştir [17].

3.5. ZnO ile İlgili Diğer Çalışmalar

ZnO ile ilgili fiziksel alanda yapılan çalışmalardan başka, tıp alanından tutunda, sera meyve ve sebze yetişiriciliğine kadar çok geniş bir perspektifte çalışmalar yapılmıştır.

Yapılan bir çalışmada iletken elektronik araçlarda kullanılmaz üzere çoklu kristal yapıdaki ZnO üzerinde durulmuştur. Bu çalışma bir gaz sensörü olarak kullanılmak üzere üretilmiş, katkısız ZnO filmlerin çöktürme şartlarının optimizasyonu ile ilgili sonuçları içerir. Yapılan deneyde süper iletken materyallerden seramik oksit hedef ZnO kullanarak soda camı üzerine ZnO filmler çöktürülmüştür. Magnetron püskürtme yöntemi ile oda sıcaklığında bu olay gerçekleştirilmiştir [18].

Yakıt pili ile çalışan araçlarda kullanmak için kalıcı ve olağan dışı dinamik etkisi göz önüne alınarak metanol islahat çalışmasının yapılması sırasında yine ZnO'dan faydalanılmıştır. Metanol geliştirme düşüncesi bir katalitik ateşleyiciyi bir benzin temizleme ünitesini, yakıt pili gücüyle çalışan arabalarda kullanmak üzere geliştirilmiş bir elektrik motorunu içerir [19].

Başka bir çalışmada ZnO nano parçacıkları hazırlamak için alışılmışın dışında bir kimyasal yoldan bahsedilmektedir. Bu çalışma ZnO'nun mümkün mekanizması, reaksyon sıcaklığının etkileri ve ZnO tozlarının en yeni kimyasal sentezlerine odaklanmaktadır. ZnO parçacıklarının eldesi ile ilgili dikkate değer bazı avantajlar üzerinde durmuştur. Geniş ölçekli üretimler için bu metot yoluyla işlenmemiş haldeki ZnO'lar işlenir hale getirilmektedir. Nano boyuttaki parçacıkları erişebilir kılmaktadır. Reaksiyon durumunun değişimi ile TEM sayesinde parçacıklar farklı yapılarda görülebilmektedir. Düşük sıcaklıktaki ZnO nano çubuklarının üretimine yeni bir yol oluşturmaktadır [20].

Süt üretiminde de çinkonun rolü vardır. Yapılan bir besleme çalışmada Zn'nin yağ çözücülüğünde ve sütteki mineral içeriğindeki etkisi araştırılmıştır. Yağsız asitlere etkisinin olmadığı görülmüştür. Fakat 72 saat boyunca soğuk hava deposunda

bekletildiğinde yağsız asit gelişiminin azaldığı gözlenmiştir. Sonuçta hayvan yemlerine Zn eklendiğinde sütün kaymağının arttığı görülmüştür [21].

Başka bir çalışmada üç boyutlu ZnO fotonik kristallerinden güçlü ışık salınımı incelenmiştir. Elektron çöktürme işlemi kullanılarak polisterin opal kalıplarının filtrelenmesi yoluyla optik etkili ZnO ters opal taşları üretilmiştir. Elektroçöktürme ile hazırlanmış ZnO filmlerine kıyasla üç boyutlu ZnO yapı güçlü bir ışık salınım sergilemektedir. Ayrıca PL spektromunda fotonik geniş band etkisi ZnO ters opal yapısından da net olarak görülmüştür [22].

CoO, Cr₂O₃, La₂O₃ katkılı ZnO-Pr₆O₁₁ tabanlı varistörlerin DC hızlandırılmış yıpratıcı zorlanmasına karşı kararlı ve doğrusal olmayan elektriksel özelliklerindeki toplanma sıcaklığının etkisi yapılan bu çalışmada incelenmiştir. CoO, Cr₂O₃, La₂O₃ katkılı ZnO-Pr₆O₁₁ tabanlı seramiklerin oluşumunda DC hızlı yıpranma etkisine karşı kararlılığı faklı toplanma sıcaklıkları için araştırılmış ve toplama sıcaklığındaki artışın daha yoğun seramikli oluşmasına yol açtığı, buna karşılık varistör voltajı ve doğrusal olmayan özelliklerinin azaldığı tespit edilmiştir [23].

Başka bir çalışmada Al katkılanmış düşük gerilimli ZnO varistörlerinin kararlığı ve elektriksel davranışları incelenmiştir. Al katkılı düşük gerilimli ZnO varistörlerinin AC hızlı yıpranma etkisine karşı kararlılığı ve doğrusal olmayan elektriksel davranışları Al içeriğini bir fonksyon olarak araştırmıştır. Al içeren varistörler, Al katkılanmamış olanlara göre otuzdan fazla doğrusal olmayan bir katsayı ortaya koyduğu gözlenmiştir. 200 ppm Al⁺³ varistörler çok yüksek ve doğrusal olmayan yapı ortaya koyarlar. Buna karşın Al katkılı varistörler, varistör geriliminin değişim oranında yüksek kararlılık göstermişlerdir [24].

UV güneş yağında metaloksitlerin atomik spektrometrik taraması için çözümsel yöntemlerle ilgili bir çalışma yapılmıştır. Satılan güneş kremi ürünlerinde demiroksit, çinkooksit, titanyumoksitin belirlenmesi için metodlardan bahsedilmiş ve deneyler yapılmıştır. Güneş kremindeki TiO₂'nin saptankması için amaçlanan yöntemler, HNO₃ ve HCl varlığında kapalı bir teflon reaktör içinde organik bileşikleri parçalamak için mikrodalga destekli işleme dayalıdırlar. ZnO veFe₂O₃ ölçümü için

amaçlanan yöntemler, bir numuneyi emisyonlaştırma yöntemine dayanır. Buradaki numune işlemi klasik metotlardan daha tasarrufludur [25].

ZnO ince film tabanlı fotoiletken UV dedektörleri ile ilgili çalışma yapılmıştır. PLD tekniği ile cam taban madde üzerinde cam düzlemine iyi uymlandırılmış ZnO ince filmleri büyütülmüştür. UV foto dedektörleri metal-yarıiletken-düzlemsel yapılar üzerinde üretilmiştir. Işık duyarlılığı ve parçacık verimliliği görünür bölgeden UV bölgesine gittikçe yükselir. Dedektörün tepki eğrisi eksponansiyel eğrisiyle iyibir uyum gösterir. Büyük foto akım, kristallera arası engelin yüksekliğinin azalması ve iletkenlik elektronlarının akarak toplanması etkisinden meydana gelir [26].

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

4.1. Giriş

Mikroskop camı (amorf) üzerine saf ZnO ince filmi kaplaması (5–10 kat) yapıldıktan sonra Al (%1, 2, 3, 5, 10, 20) katkılı ZnO kristal ince filmi üretilmeye çalışılmış ve bu filmlerin X-ışını kırınım spektrumları ile UV ve SEM spektrumları oluşturulmuştur. Bu spektrumlar bu bölümde verilip yorumlanmış ve bölümün sonuç kısmında daha sonra yapılabilecek çalışmalara değinilmiştir.

4.2. Deney Düzeneği ve Deneyin Yapılışı

Deney düzeneği 2. bölümde açıklanan daldırma düzeneğidir. Bu düzenekte 15 cm / dk hızla numune hazırlanan çözelti içine daldırılıp ve numune 2 dakika bekletildikten sonra düzenekten alınmıştır.

Çözelti hazırlanırken başlangıç malzemeleri olarak çinko asetat (Zn(CH₃COO)₂.2H₂O) kullanılmış ve bu başlangıç malzemesi 2- metoksietanol içinde kısmen ve bu çözeltiye de stabilizatör olarak etanolamin eklenmesiyle tamamen çözülmüştür. Daha sonra çözelti 1 saat boyunca 60 °C sıcaklıkta bir manyetik karıştırıcı ile karıştırılırken arıtılmış su ilave edilmiştir ve 0,4 M' lık çözelti elde edilmiştir. Saf ZnO ince filmi yapımında bu çözelti kullanılmıştır. Her bir daldırmada (1 kat) numune firinda 200 °C' de ısıtılarak istenmeyen elementlerin yapıdan uzaklaşması sağlanmıştır. 5 ve 10 katlık kaplama aynı yolla tamamlandıktan sonra numune, yeniden kristalleşmesinin sağlanabilmesi için tekrar fırında 600 °C' de tavlanmıştır. Numuneler bu işlemeler bitirildikten sonra X-ışını kırınımı, UV-vis ve SEM ölçümlerine hazır hale getirilmişlerdir.

4.2.1. X-ışını sonuçları

5 ve 10 kat kaplı saf ZnO filmlerinin x-ışını kırınım deseni Şekil 4.1 a ve b' de gösterilmiştir.



Şekil 4.1a. 5 kat kaplanmış saf ZnO' in X-ışınımı kırınımı grafiği



Şekil 4.1b. 10 kat kaplanmış saf ZnO' in X-ışınımı kırınımı grafiği

5 kat %1, %2, %5, %10 ve %20 Al katkılı filmlerin X-ışını kırınımı sonuçları şekil 4.2 a, b, c, d, e'de verilmiştir.



Şekil 4.2a. %1 Al katkılı ZnO ince filmi



Şekil 4.2b. %2 Al katkılı ZnO ince film



Şekil 4.2c. %5 Al katkılı ZnO ince filmi



Şekil 4.2d. %10 Al katkılı ZnO ince filmi



Şekil 4.2e. %20 Al katkılı ZnO ince filmi

4.2.2. UV-vis sonuçları

İnce film üretimim yapılmış numune ile saf ZnO ve %1, 2, 5, 10, 20 Al katkılı 5 katlı filmlerin UV-vis spektrumları Şekil 4.3' de gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Al katkılı ve katkısız filmlerin UV-vis sonuçları

UV-vis spektrumundan saf ZnO ince filminin geçirme maksimum dalga boyunun 375 nm civarında konuşlandığı %1 Al katkılanmış numunelerde bu pikin 10 nm' ye kadar kırmızı renge kaydığı, %10'dan sonra bu pikin tekrar katkısız numune pik değerine doğru döndüğü gözlenmiştir. Literatürde gözlemlediğimiz incelemede %4' e kadar yapılan Al katkılı deneylere bu çerçevede bakıldığında elde edilen değerlerin %5' e kadar anlamlı değerde kalacağı anlaşılmaktadır.

575 nm' de gözlenilen 2. geçirme pikininde yapılan katkılarda kararlı bir şekilde varlığını sürdürmesi bu dalga boyunun Al katkıya ait olacağı imajını vermektedir.

4.2.3. SEM sonuçları

Hazırlanan numunelerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.4.a, b, c ve d ' de sunulmuştur.



Şekil 4.4a. 5 kat kaplı ZnO'nun SEM görüntüsü



Şekil 4.4b. 10 kat kaplı ZnO'nun SEM görüntüsü



Şekil 4.4c. 5 kat %2 Al kaplı ZnO'nun SEM görüntüsü



Şekil 4.4d. 5 kat %2 Al kaplı ZnO'nun SEM grafiği
SEM ölçümleri 5 kat kaplanmış saf ZnO filmlerinin ortalama 1,8 µm kalınlıkta, 10 kat olanların ise yaklaşık 4 µm kalınlığında olduğu görülmüştür(Şekil 4.4a. ve Şekil 4.4b.).

Al katkılı 5 kat kaplanmış ZnO ince filmlerinin ortalama kalınlığı 1 µm civarında olduğu (Şekil 4.4c.) ve filmlerdeki Al katkısının açıkca SEM sonuçlarından gözlendiği görülmüştür(Şekil 4.4d.).

Film kalınlıklarındaki değişimlerin sol-jel yöntemiyle kaplanan filmlerin çözelti içerisindeki bekletme sürelerindeki farklılıklardan ve yüzeydeki düzgün olmayan film yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.3. Sonuçların Değerlendirilmesi

SEM sonuçlarından, üretilen filmlerin 5 kat olanlarının kalınlıklarının yaklaşık 2 μm, 10 kat olanlarının ise ortalama 4 μm olduğu gözlenmiştir. X-ışını kırınımı deseninde görülen saf ZnO ince filminde ZnO kristallerinin (002) ve (101) yönlerinde sinyal verdiği gözlenmiş, yapılan katkıların %2' den sonra bu pikleri bozmaya başladığı gözlenmiştir. Bu optimum katkının %2 seviyesinde sağlandığı izlenimini vermektedir. UV-vis spektrumlarına bakıldığında saf ZnO ince filmlerinde soğurma piklerinin 375 nm dalga boyu civarında maksimum değere ulaştığı görülmektedir.

4.4. Öneriler

Yaptığımız çalışmaların devamı niteliğinde TEM spektrumları incelenebilir. Elde edilen filmlerin lazer aktiflikleri araştırılabilir. Elde edilen filmlerin elektriksel iletkenlikleri' de araştırılabilir. Ayrıca farklı katkı malzemeleri (Co, Mn vs gibi metal elementler) kullanılabilir. Taban maddesi değiştirilebilir(örneğin kristal altlıklar kullanılabilir). ZnO ince filminden başka MgO, SnO gibi filmler için benzer çalışmalar yürütülebilir. Çok katmanlı filmler üretilip mekanik, elektriksel ve optik özellikleri ayrıntılı bir şekilde çalışılabilir.

KAYNAKLAR

- KIM, S., JEONG, M-C., OH, B-Y., LEE, W., MYEOUNG, J-M., Journal of Crystal Growth 290 (2006) 485-489
- [2] WANG, C., JI, Z., XI, J., DU, Z., Materials Letters 60 (2006) 912-914
- [3] YANG, L-M., YE, Z-Z., ZENG, Y-J., ZHU, W-Z., XU, L-P., ZHAO, B., Solid State Communications 138 (2006) 577-579
- [4] KIM, S-W., FUJİTA, S., PARK, H-K., YANG, B., KIM, H-K., YOON, D., journal of Crystal Growth 292 (2006) 306-310
- [5] ISHIKAWA, Y., SHIMIZU, Y., SASAKI, T., KOSHIZAKI, N., journal of colloid and Interface Science 300 (2006) 612-615
- [6] WANG, Z-Y., HU, L-Z., ZHAO, J., ZHANG, H., WANG, Z., Vacuum 80 (2006) 977-980
- [7] MOHAMMAD, MT., HASHIM, A., Al-MAAMORY, H., Materials Chemistry and Physics 99 (2006) 382-387
- [8] ZHANG, Z., TANG, G-Q., Optical Materials 27 (2004) 17-220
- [9] ZHANG, C-Y., LI, X-M., ZHANG, X., YU, W-D., ZHAO, J-Li., Journal of Crystal Growth 290 (2006) 67-72
- [10] WANG, H., XIE C., journal of Crystal Growth 291 (2006) 187-195
- [11] GYÖRGY, E., SANTISO, J., FIGUERAS, A., GIANNOUDAKOS, A., KOMPITSAS, M., MIHAILESCU, I.., DUCU, C., Applied Surface Science 252 (2006) 4429-4432
- [12] NO, Y., KIM, T-W., JUNG, Y-S., CHOI, WK., Applied Surface Science 252 (2006) 8121-8125
- [13] CHO, MW., HARADA, C., SUZUKI, H., MINEGISHI, T., YAO, T., KO,
 H., MAEDA, K., NİKURA, I., Supperlattices and Microstructures 38 (2006) 349-363

- [14] ZHANG, D., YANG, T., MA, J., WANG, Q., GAO, RW., MA., L. Applied Surface Science 158 (2000) 43–48
- [15] K-O, H., TAİ, W-P., KİM, K-C., KİM, S-H., SUH, S-J., KİM, Y-S., Journal of Crystal Growth 277 (2005) 352-358
- [16] MUSAT, V., TEİXEİRA, B., FORTUNATO, E., MONTEİRO, RC., VİLARİNHO, P., Surface and Coatings Technology 180-181 (2004) 659-662
- [17] WANG, M., LEE, K., HAHN, S., KİM, E., KİM, S., CHUNG, J., SHİN,
 E., PARK, C., Materials Letters 61 (2007) 1118-1121
- [18] PETERS, R., DUSTERWALD, H., HOHLEIN, B., Journal of Power Sources 86 2000 507–514
- [19] WU, C., QIAO, X., CHEN, J., WANG, H., TAN, F., LI, S., Materials Letters 60 (2006) 1828–1832
- [20] HERMANSENA, J., LARSEN T. and NDERSENB J., A Materials Letters 65 (2005) 1790–1802
- [21] WU, C., QIAO, X., CHEN, J., WANG, H., TAN, F., LI, S., Materials Letters 60 (2006) 1828–1832
- [22] NAHM, C-W., Materials Letters 60 (2006) 3311-3314
- [23] WANG, M-H., HU, K-A., ZHAO, B-Y., ZHANG, N-F., Materials Chemistery and Physics 100 (2006) 142-146
- [24] SALVADOR, A., MARTI, M., ADEL, J., REQUENI, A., MARCH, J., Journal of Pharmaceutical and biomedical Analysis 22 (2000) 301-306
- [25] ZHENG, X., LI, Q-S., ZHAO, J., CHEN, D., ZHAO, B., YANG, Y., ZHANG, L., Applied Surface Science 253 (2006) 2264-2267

ÖZGEÇMİŞ

Hasan AYGÜN, 27.09.1971 de Aydın'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Aydın İncirliova'da tamamladı. 1996 yılında Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünden mezun oldu. Gümüşhane ilinde beş yıl öğretmenlik yaptıktan sonra 2001 yılında Sakarya iline tayin oldu ve halen Arifiye Anadolu Öğretmen Lisesinde görev yapmaktadır. Evli ve iki çocuk babasıdır.