

**NANOYAPILI İNCE FİLM ÖRNEKLERİN, GEÇİRMELİ VE
YÜZEY TARAMALI X-IŞINI SAÇILMA YÖNTEMLERİ
(SAXS-GISAXS) İLE İNCELENMESİ**

**STRUCTURAL INVESTIGATION OF NANOSTRUCTURED
THIN FILM SAMPLES BY USING TRANSMITTED AND
GRAZING INCIDENT (SAXS-GISAXS) X-RAY
SCATTERING METHODS**

BEGÜM ÇINAR BAM

PROF. DR. SEMRA İDE
Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2017

Begüm ÇINAR BAM'ın hazırladığı “NANOYAPILI İNCE FİLM ÖRNEKLERİN, GEÇİRMELİ VE YÜZEY TARAMALI X-İŞİNİ SAÇILMA YÖNTEMLERİ (SAXS-GISAXS) İLE İNCELENMESİ” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Aynur Eray
Başkan

Prof. Dr. Semra İde
Danışman

Doç. Dr. Abdullah Ceylan
Üye

Doç. Dr. Akın Bacıoğlu
Üye

Doç. Dr. Gökhan Demirel
Üye

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

- Tezimin/Raporumun tamamı dünya çapında erişime açılabilir ve bir kısmı veya tamamının fotokopisi alınabilir.


(Bu seçenekle teziniz arama motorlarında indekslenebilecek, daha sonra tezinizin erişim statüsünün değiştirilmesini talep etmeniz ve kütüphane bu talebinizi yerine getirirse bile, tezinin arama motorlarının önbelleklerinde kalmaya devam edebilecektir.)

- Tezimin/Raporumun 12.06.2017 tarihine kadar erişime açılmasını ve fotokopi alınmasını (İç Kapak, Özet, İçindekiler ve Kaynakça hariç) istemiyorum.

(Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin/raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir, kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı ve ya tamamının fotokopisi alınabilir)

- Tezimin/Raporumun tarihine kadar erişime açılmasını istemiyorum, ancak kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı veya tamamının fotokopisinin alınmasını onaylıyorum.

- Serbest Seçenek/Yazarın Seçimi


Begüm Çınar Bam

12.../06.../2017

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

12/06/2017

BEGÜM ÇINAR BAM

ÖZET

NANOYAPILI İNCE FİLM ÖRNEKLERİN, GEÇİRMELİ VE YÜZEY TARAMALI X-IŞINI SAÇILMA YÖNTEMLERİ (SAXS-GISAXS) İLE İNCELENMESİ

Begüm ÇINAR BAM

Yüksek Lisans, Fizik Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Semra İDE

Haziran 2017, 96 sayfa

Bu tez kapsamında, kristal, amorf ve polimer yapılı ince film yapıların analizinde üç boyutlu yapısal bilgilere ulaşabileceğimiz SAXS (Small Angle X-ray Scattering) ve GISAXS (Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering) yöntemleri kullanılmıştır. Tez kapsamında yapılan GISAXS ölçümleri, Anton Paar firması Ar-Ge laboratuvarında üretilmiş, sinkrotron ışın akısına çok yakın akıya sahip X-ışını kaynağı olan modern laboratuvar tipi GISAXS sistemi ile yapılmıştır. Böylece, ince film yapılar SAXS yöntemi ile sadece X-ışını geçirme modunda incelenmemiş aynı zamanda GISAXS yöntemi ile yüzeyleri taranarak ve yüzey derinliğine inilerek de ayrıntılı ve daha gerçekçi analizler yapılabilmektedir. Bu analizlerde Hacettepe Üniversitesi ve Gazi Üniversitesi'nde, ince film konusunda uzman bilim insanları tarafından hazırlanan tek ve çok katmanlı ince filmler analiz edilmiştir. Böylece hazırlanan örneklerin ileri sevide yapılacak analizleri ve teknolojik kazanımları için uygun olup olmadıkları belirlenmiştir.

Tez kapsamında, üç farklı grup ince film üzerinde çalışılmıştır. İlk grupta, magnetron kopartma tekniği ile hazırlanan Ge nanoparçacık gömülü ZnO ince film örnekler,

hızlı ısı tavlama (RTA) işlemi görmüş ve ısı işlem görmemiş (Asmade) örnekler olmak üzere iki grupta incelendi. Her iki gruba ait ince filmler üzerinde farklı O₂ basıncının (1, 3, 5 mTorr) etkisi incelendi. Özellikle artan basınç, 1 mTorr'da dikdörtgen prizma morfolojisine, 3 mTorr'da silindirik ve 5 mTorr'da daha kompakt küresel oluşumlara işaret ettiği görüldü. Böylelikle, morfoloji kontrollü nano ölçekli büyüme, oksit matrisleri için O₂ kısmi basıncının değiştirilmesi ile başarılabilir.

İkinci grupta ise, plazma destekli kimyasal buhar biriktirme sisteminde (PECVD) farklı oranlarda (%99, %95 ve %90) hidrojen ile seyreltilerek hazırlanan "hidrojenlendirilmiş nano kristal silisyum" (nc-SiO_x:H; x<1) ince film örnekler incelenmiştir. %90 hidrojen seyreltme oranına sahip K23 ve K28 kodlu örneklerin oldukça üniform dağılımlı, çekirdek-kabuk yapılarına sahip olduğu görülürken, % 95 hidrojen seyreltme oranına sahip K15 kodlu ince filmin nano ölçekli fraktal oluşumlara sahip oldukları görülmüştür. Benzer nano oluşumlar CKSiO_x8 kodlu hidrojenlendirilmiş amorf silisyum altoksit ince filmde de görülmüştür. Farklı kodlarla ifade edilen ince film örneklerine ait fiziksel parametreler tez kapsamında ayrıca verilmektedir. Bu örneklerin nano oluşum morfolojilerinin, hidrojenlendirilmiş ortama bağlı olarak kontrol altına alınabileceği belirlenmiştir.

Üçüncü gruba ait ince filmler ise altın nano kristal ince film ve Parilen-C (PPX) ince filmlerdir. Üstün elektriksel kararlılıkları ve yalıtkanlık özellikleri ile ticari öneme sahip olan Parilen-C ince filmler, geleneksel buhar biriktirme ve eğik açılı buhar biriktirme yöntemleri kullanıldığında farklı nano oluşumlara ve yapısal özelliklere sahip oldukları belirlenmiştir. Değişken yarıçaplı küre-kabuk morfolojisinde fraktal oluşumlar sergileyen bu tek katmanlı filmlerin farklı alttaşlar üzerine buhar biriktirme yöntemi ile üretilmeleri sonucunda, özellikle 3D nano oluşum fraktal kümelenmelerinde morfoloji ve dağılımlarda farklılıklar belirlenmiştir. Eğik açı biriktirme yöntemi ile elde edilen altın nano kristal ince filmlerin yönelime bağlı büyüme doğrultuları da ayrıca belirlenmiştir.

Yapılan tez çalışması sonucunda, odaklanılan ince filmlerin içerdiği nano oluşum morfolojileri, boyutları, uzaklık dağılımları, üç boyutlu en olası şekillenimleri, farklı morfolojilere ait ayrıntılı yapısal parametreleri, elektron yoğunluk bilgilerini de içerecek şekilde elde edilmiştir.

Aynı ince film örneklerin yapıları SAXS ve GISAXS yöntemleri ile incelendiğinde, ulaşılan yapısal bilgilerin GISAXS analizlerinde çok daha hassas ve doğru oldukları

görülmüştür. Böylece, yüksek akılı X-ışını kaynaklarının bu tür analizlerde mutlaka kullanılması gerekliliği de ayrıca sınanmıştır.

Anahtar Kelimeler: SAXS, GISAXS, ince film, kristal, amorf, yarı iletken.

ABSTRACT

STRUCTURAL INVESTIGATION OF NANOSTRUCTURED THIN FILM SAMPLES BY USING TRANSMITTED AND GRAZING INCIDENT (SAXS-GISAXS) X-RAY SCATTERING METHODS

Begüm ÇINAR BAM

Master Of Science, Department Of Physics Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Semra İde

June 2017, 96 pages

In this thesis, SAXS (Small Angle X-ray Scattering) and GISAXS (Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering) methods were used to analyze 3D nano scale structures of the crystalline, amorphous and polymer thin films. A high flux modern laboratory type GISAXS system which was produced in Anton Paar's R&D laboratory was utilized for the GISAXS measurements. Thus, the thin film structures were not only examined in the X-ray transmission mode by the SAXS method but also the detailed and more realistic analyzes were carried out by scanning the surfaces and descending to the surface depth with GISAXS method. In these researches, several single and multilayer thin films fabricated by expert scientists at Hacettepe University and Gazi University have been analyzed. Therefore, in this thesis study, power of X-ray scattering techniques, namely SAXS and GISAXS, for providing detailed structural information from nanostructured thin films have been investigated in three structurally distinct sample sets.

In the first group, Ge nanoparticles embedded multilayered ZnO thin film samples prepared by sequential magnetron sputter technique were investigated in two groups as Rapid Thermal Annealed (RTA) and untreated (Asmade) samples. The effect of different O₂ partial pressures (1, 3 and 5 mTorr) utilized during ZnO growth were investigated. It has been realized that especially, increasing pressure induces orthogonal like prismatic morphology at 1mTorr, cylindrical at 3mTorr and more compact spherical formation at 5 mTorr. Such that, it has been understood that, pronounced morphology control at nano scale can be achieved by changing the O₂ partial pressure for the oxide matrices.

In the second group, "hydrogenated nanocrystalline silicon suboxide" (nc-SiO_x: H; x <1) thin film samples prepared by hydrogen dilution at different ratios (99%, 95%, 90%) in plasma enhanced chemical vapor deposition system (PECVD) were investigated. It has been found that K23 and K28 coded samples with a 90% hydrogen dilution ratio have highly uniform distribution of core-shell nano aggregations while K15 coded thin film with a 95% hydrogen dilution ratio has nano-scale fractal formations. The similar nano formations have been also seen in the hydrogenated amorphous silicon suboxide multilayer CKSiO_x8 coded thin film. The physical parameters of the second group samples expressed in different codes were also given in the scope of the thesis. As a result of the study for this group it may be said that morphologies, sizes and distributions of the nano aggregations can be taken under control by the hydrogenation.

Thin films of the third group were gold nanocrystall and Parylene-C (PPX) thin films. It was obtained that Parylene-C films, which have superior electrical stability and insulating properties and commercial preservation, have different nanoformations and structural morphologies at the end of the applied conventional vapor deposition and oblique angle vapor deposition methods. Differences in the morphology and distribution of 3D nano-forming fractal clusters have been identified as a result of the vapor deposition method on different substrate of these single-layer films exhibiting fractal formations in poly core shell morphology with variable radius. Directionally oriented growth directions of gold nanocrystalline thin films obtained by oblique angle deposition method were also determined.

As a result of the present study, morphologies, physical dimensions, sizes, distance distributions, the most possible (*ab-initio*) 3D formations of the nano aggregations have been acquired in electron density level.

As a general result of the study, it has been clearly understood the obtained nano structural information is much more precise and accurate in GISAXS analysis with respect to that of SAXS analyses. So, it should be noted that high flux X-ray sources must be used for the nanostructural investigations of thin films.

Keywords: SAXS, GISAXS, thin film, crystal, amorphous, semiconductor.

TEŞEKKÜR

Yapmış olduğum çalışmam boyunca bana sürekli yol göstererek, bilimsel bakış açımın gelişmesine yardımcı olan, karşılaştığım maddi ve manevi tüm zorluklarda benden desteğini hiç esirgemeyen değerli hocam ve tez danışmanım Prof. Dr. Semra İde'ye çok teşekkür ederim.

Tez kapsamında incelediğim örneklerin teminini sağlayan, Sayın Doç. Dr. Abdullah Ceylan ve grubuna, Sayın Doç. Dr. Akın Bacioğlu ve çalışma grubunda bulunan Kemal Rüzgar'a, Sayın Doç. Dr. Gökhan Demirel ve grubuna çok teşekkür ederim.

Tezimin gerçekleşmesinde yapıcı eleştirilerinden, bilgi ve katkılarından yaralandığım Sayın jüri üyeleri'ne,

Tezimdeki örneklerin GISAXS ölçümlerinin yapılması aşamalarında sağladığı olanak ve desteklerinden dolayı, Austria/Graz'da bulunan Anton Paar firmasının yönetici ve yetkililerine, GISAXS cihaz sorumluları, Sayın Dr. Andreas Keilbach ve Dr. Alexander Pichler'e,

Çalışmalarımda bana yardımcı olan aynı laboratuarda görev yaptığım Elif Hilal Şen ve Dr. Ilghar Orujalipoor' a da ayrıca teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen anneme, babama ve eşime de teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER	x
ÇİZELGELER	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ	1
2. KULLANILAN YÖNTEMLERLE İLGİLİ TEMEL BİLGİ	5
2.1. X-Işınlarına Genel Bakış	5
2.1.1. X-Işınlarının Madde ile Etkileşimi	6
2.2. Küçük Açık X-Işını Saçılma (SAXS) Yöntemi	7
2.2.1. SAXS Grafiğinin İncelenmesi	11
2.2.1.1. Küçük q bölgesi ve Guinier yaklaşımı	12
2.2.1.2 Orta q Bölgesi	14
2.2.1.2.1. Form faktörü	14
2.2.1.2.2. Yapı faktörü	16
2.2.1.2.3. Büyük q Bölgesi ve Porod Yasası	17
2.2.2. Parçacık yapısı	21
2.3. Yüzeğe yakın gelen Işıklar ile Küçük Açık X-Işını Saçılma (GISAXS) Yöntemi	22
2.3.1. Yüzeğ/Ara Yüzeğde X- Işını Yansıması ve Kırılımı	26
3. DENEY DÜZENEGİ	33
3.1. X-Işını Tüpü	34
3.2. Örnek Tutucu	35
3.3. Kolimatörler	35
3.4. Vakum Sistemi	36
3.5. Dedektör	36
4. İNCELENEN ÖRNEKLER VE YAPILAN ANALİZLER İLE İLGİLİ SİSTEMATİK BİLGİ	38
4.1. Ge nanoparçacık katkılı ZnO İnce filmler	38
4.1.1. GISAXS Analizleri	40

4.2. Hidrojenlendirilmiş Amorf Silisyum Altoksit ve Hidrojenlendirilmiş Nanokristal Silisyum Altoksit	50
4.2.1. SAXS Analizleri	54
4.2.2. GISAXS Analizleri	62
4.3. Poli (kloro-p-ksililen) (Parilen-C) ve Altın nano kristal İnce filmler	65
4.3.1. SAXS Analizleri	71
4.3.2. GISAXS Analizleri	76
5. SONUÇLAR	80
5.1. İlk grupta incelenen örneklerle ilgili bulgular	80
5.2. İkinci grupta incelenen örneklere ait bulgular	81
5.3. Üçüncü grupta incelenen örneklere ait bulgular	84
KAYNAKLAR.....	89
EK-1	95
ÖZGEÇMİŞ	96

ŞEKİLLER

sayfa

Şekil-2.1. X-ışınlarının genel özellikleri ve madde ile etkileşimi.	5
Şekil-2.2. Elektromanyetik Spektrum [17].	6
Şekil-2.3. Bir nano oluşumun iki noktasından (A,E) saçılan ışınlarla ilgili geometrik gösterim.	8
Şekil-2.4. SAXS deney düzeneği.	9
Şekil-2.5. Karakteristik SAXS saçılma profili ve gerçek uzayda Fourier gözlüğü ile görülebilen hayali q-pencereleri.	12
Şekil-2.6. Homojen matriste bulunan seyreltik parçacıklar için şematik gösterimi.	15
Şekil-2.7. Yoğun çözeltideki parçacık-parçacık etkileşiminin geometrisi.	16
Şekil-2.8. Fraktal yapılar [14].	18
Şekil-2.9. Dallanma noktaları ve çapraz bağlar içeren kütle fraktal yapısının şematik gösterimi. Bu yapı monomerik birimlerden veya kümelenmiş küçük parçacıklardan yapılır.	19
Şekil-2.10. Arayüzey pürüzlülüğünün fraktal yapısının şematik gösterimi.	20
Şekil-2.11. Parçacık şeklini ifade eden uzaklık dağılım fonksiyonları [30].	22
Şekil-2.12. GISAXS Geometrisi.	24
Şekil-2.13. Kırınım pikleri de içeren GISAXS deseni [29].	25
Şekil-2.14. Yansıma/kırılma geometrisi	26
Şekil-2.15. Düzlemsel geometri (a) ve düzlemsel olmayan (b) saçılma geometrileri.	28
Şekil-2.16. Farklı morfolojiler için Form Faktörü belirlemede yararlanılan GISAXS profilleri [35].	30
Şekil-2.17. DWBA durumunda alttaş kaynaklı kırılma-yansıma etkilerinin göz önüne alınması [35].	31
Şekil-2.18. GISAXS deseni ve gerçek uzay yapıları [36].	32
Şekil-3.1. SAXS ve GISAXS deney düzenekleri ve özellikleri.	33
Şekil-3.2. X-ışını tüpünün genel yapısı (sol) ve 50 kV hızlandırma gerilimi 40mA tüp akımına sahip olan Cu hedefli X-ışınları tüpünde elde edilen spektrum	35
Şekil-4.1. Anton Paar GISAXS deney sistemi ve örneklerin ölçüm aşamaları ile ilgili görseller.	40
Şekil-4.2. Asmade örnekler için yüzey paraleli (q_y) boyunca GISAXS profili.	41
Şekil-4.3. RTA örnekler için yüzey paraleli (q_y) boyunca GISAXS profili.	41

Şekil-4.4. Asmade örnekler için yüzey normali (q_z) boyunca GISAXS profili.	42
Şekil-4.5. RTA örnekler için yüzey normali (q_z) boyunca GISAXS profili.	42
Şekil-4.6. 1mTorr, 3mTorr ve 5mTorr q_y Asmade için fit işlemi, P(r) grafiği ve en olası şekillenim.....	47
Şekil-4.7. 1mTorr, 3mTorr ve 5mTorr q_y RTA için fit işlemi, P(r) grafiği ve en olası şekillenim.....	47
Şekil-4.8. 1mTorr, 3mTorr ve 5mTorr q_z Asmade için fit işlemi, P(r) grafiği ve en olası şekillenim.....	48
Şekil-4.9. 1mTorr, 3mTorr ve 5mTorr q_z RTA için fit işlemi, P(r) grafiği ve en olası şekillenim.....	48
Şekil-4.10. ZnO:Ge filmlerde yüzey taraması sonucu basınç artışının şekillenim ve boyuta etkisi.	49
Şekil-4.11. ZnO:Ge filmlerde derinlik taraması sonucu basınç artışının şekillenim ve boyuta etkisi.	49
Şekil-4.12. Silisyum yapıda mevcut olan atomik özellikler ve bunlara bağlı gelişen elektronik özellikler [50]	50
Şekil-4.13. (a) Kristal silisyum (b) Hidrojenlendirilmiş amorf silisyum yapının 2D atomik gösterimi [51].	51
Şekil-4.14. Mikrokristal silisyumun büyüme parametreleri ve ara fazlar [56].	52
Şekil-4.15. K6,K15,K23,K28 ve CKSiOx8 kodlu örneklerin SAXS profili.	55
Şekil-4.16. K6 örneği için yapılan fit işlemi, P(r) grafiği ve en olası şekillenim.....	59
Şekil-4.17. K15 örneği için yapılan fit işlemi,P(r) grafiği ve en olası şekillenim.....	60
Şekil-4.18. K23 örneği için yapılan fit işlemi,P(r) grafiği ve en olası şekillenim.....	60
Şekil-4.19. K28 örneği için yapılan fit işlemi,P(r) grafiği ve en olası şekillenim.....	60
Şekil-4.20. CKOx8 örneği için yapılan fit işlemi,P(r) grafiği ve en olası şekillenim.....	61
Şekil-4.21. Nano oluşumların şekillenimleri ve maksimum boyutları.	61
Şekil-4.22. CKSiOx8 örneği için yüzey paraleli boyunca GISAXS profili.	62
Şekil-4.23. CKSiOx8 örneği için yüzey normali boyunca GISAXS profili.	62
Şekil-4.24. CKSiOx8 örneği q_y için yapılan fit işlemi, P(r) grafiği ve en olası şekillenim.....	64
Şekil-4.25. CKSiOx8 örneği q_z için yapılan fit işlemi, P(r) grafiği ve en olası şekillenim.....	64
Şekil-4.26. CKSiOx8 örneği için uzaklık dağılım grafikleri ve şekillenimleri.	65
Şekil-4.27. Parilen monomer tiplerinin kimyasal yapıları.	67

Şekil-4.28. PPX ince filmleri biriktirme yöntemleri	69
Şekil-4.29. Üçüncü grup ince film örnekler (a)Yönelimsel Au-Cam (b) Düzlemsel PPX (c) Yönelimsel PPX-Cam (d) Yönelimsel PPX.....	71
Şekil-4.30. Üçüncü grup (Yönelimsel PPX, Yönelimsel PPX-Cam, Düzlemsel PPX, Yönelimsel Au-Cam) ince filmlerin SAXS profili.....	71
Şekil-4.31. Yönelimsel Au-Cam örneği için fit işlemi, P(r) grafiği ve en olası şekillenim.....	74
Şekil-4.32. Düzlemsel PPX örneği için fit işlemi, P(r) grafiği ve en olası şekillenim.	75
Şekil-4.33. Yönelimsel PPX örneği için fit işlemi, P(r) grafiği ve en olası şekillenim.	75
Şekil-4.34. Yönelimsel PPX-Cam örneği için fit işlemi, P(r) grafiği ve en olası şekillenim.....	75
Şekil-4.35. Yönelimsel Au-Cam örneği için GISAXS profilleri	76
Şekil-4.36. Yönelimsel PPX örneği için GISAXS profilleri.....	76
Şekil-4.37. Yönelimsel Au-Cam örneği için q_y boyunca fit işlemi, P(r) grafiği ve en olası şekillenim.	78
Şekil-4.38. Yönelimsel Au-Cam örneği için q_z boyunca fit işlemi, P(r) grafiği ve en olası şekillenim.	79
Şekil-4.39. Yönelimsel PPX örneği için q_y boyunca fit işlemi, P(r) grafiği ve en olası şekillenim.....	79
Şekil-4.40. Yönelimsel PPX örneği için q_z boyunca fit işlemi, P(r) grafiği ve en olası şekillenim.....	79
Şekil-5.1. 5 mTorr'da 3D eliptik oluşumların yönelimleri.	81
Şekil-5.2. CKSiOx8 örneğinin nano ölçekte 3D birim yapı taşı	82
Şekil-5.3. Yönelimsel Au-Cam filminin nano ölçekte 3D birim yapı taşı.....	85
Şekil-5.4. Yönelimsel PPX filminin nano ölçekte 3D birim yapı taşı.....	85
Şekil-5.5. GISAXS analizi ile belirlenen nano oluşumun moleküler [81] ve yönelimsel içeriği.	86

ÇİZELGELER

sayfa

Çizelge-4.1. Film yüzeyine paralel (q_y) saçılmalar için elde edilen morfoloji bilgileri ve etkin yarıçap değerleri.	43
Çizelge-4.2. Film yüzeyine dik (q_z) saçılmalar için elde edilen morfoloji bilgileri ve etkin yarıçap değerleri.	43
Çizelge-4.3. Asmade örneklerde q_y boyunca elde edilen saçılma verilerinin fit ve artırım işlemleri sonucunda ulaşılan yapısal parametreler.	45
Çizelge-4.4. RTA örneklerde q_y boyunca elde edilen saçılma verilerinin fit ve artırım işlemleri sonucunda ulaşılan yapısal parametreler.	45
Çizelge-4.5. Asmade örneklerde q_z boyunca elde edilen saçılma verilerinin fit ve artırım işlemleri sonucunda ulaşılan yapısal parametreler.	45
Çizelge-4.6. RTA örneklerde q_z boyunca elde edilen saçılma verilerinin fit ve artırım işlemleri sonucunda ulaşılan yapısal parametreler.	46
Çizelge-4.7. K6, K15, K23 ve K28 kodlu örneklerin hazırlanma parametreleri.	54
Çizelge-4.8. CKSiOx8 kodlu örneğin hazırlanma parametreleri.	54
Çizelge-4.9. K6, K15, K23, K28 ve CKSiOx8 kodlu örneklerinden elde edilen morfoloji bilgileri ve etkin yarıçap değerleri.	55
Çizelge-4.10. K6 örneği ile ilgili fit ve artırım işlemi sonucunda ulaşılan yapısal parametreler.	57
Çizelge-4.11. K15 örneği ile ilgili fit ve artırım işlemi sonucunda ulaşılan yapısal parametreler.	58
Çizelge-4.12. K23 örneği ile ilgili fit ve artırım işlemi sonucunda ulaşılan yapısal parametreler.	58
Çizelge-4.13. K28 örneği ile ilgili fit ve artırım işlemi sonucunda ulaşılan yapısal parametreler.	58
Çizelge-4.14. CKSiOx8 örneği ile ilgili fit ve artırım işlemi sonucunda ulaşılan yapısal parametreler.	59
Çizelge-4.15. CKSiOx8 ince film yüzeyine paralel (q_y) ve film yüzeyine dik (q_z) saçılmalar için elde edilen morfoloji bilgileri ve etkin yarıçap değerleri.	63
Çizelge-4.16. CKSiOx8 örneği için q_y boyunca elde edilen fit ve artırım işlemi sonucunda ulaşılan yapısal parametreler.	63
Çizelge-4.17. CKSiOx8 örneği için q_z boyunca elde edilen fit ve artırım işlemi sonucunda ulaşılan yapısal parametreler.	63

Çizelge-4.18. Yönelimsel PPX, Yönelimsel PPX-Cam, Düzlemsel PPX, Yönelimsel Au-Cam örneklerindeki nano oluşumların farklı şekillenimleri ve ölçülen etkin yarıçap değerleri ($\pm 0,09 - 0,11\text{nm}$).....	72
Çizelge-4.19. Yönelimsel Au-Cam örneği için fit ve arıtım işlemi sonucunda ulaşılan yapısal parametreler.....	72
Çizelge-4.20. Düzlemsel PPX örneği için fit ve arıtım işlemi sonucunda ulaşılan yapısal parametreler.....	73
Çizelge-4.21. Yönelimsel PPX örneği için fit ve arıtım işlemi sonucunda ulaşılan yapısal parametreler.....	73
Çizelge-4.22. Yönelimsel PPX-Cam örneği için fit ve arıtım işlemi sonucunda ulaşılan yapısal parametreler.	74
Çizelge-4.23. Yönelimsel Au-Cam örneği için q_y boyunca fit ve arıtım işlemi sonucunda ulaşılan yapısal parametreler.....	77
Çizelge-4.24. Yönelimsel Au-Cam örneği için q_z boyunca fit ve arıtım işlemi sonucunda ulaşılan yapısal parametreler.....	77
Çizelge-4. 25. Yönelimsel PPX örneği için q_y boyunca fit ve arıtım işlemi sonucunda ulaşılan yapısal parametreler.	78
Çizelge-4. 26. Yönelimsel PPX örneği için q_z boyunca fit ve arıtım işlemi sonucunda ulaşılan yapısal parametreler.	78
Çizelge-5. 1. İnce film analizlerinin genel özeti.....	88

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler:

\vec{r}	Yerdeğiştirme (görelî konum) vektörü
2θ	Saçılma açısı
Å	Angström birimi
$A(q)$	Saçılma genliği
\vec{E}_i	Gelen dalğanın (elektrik alan bileşeni) genliği
\vec{E}_f	Yansıyan dalğanın (elektrik alan bileşeni) genliği
I	Işın (saçılma) şiddeti
ν	Parçacıkların özgül hacmi
n_p	parçacıkların sayıca yoğunluğu
μ	Çizgisel zayıflama katsayısı
n	Kırıcılık indisi
nm	Nano Metre
N_A	Avogadro sayısı
$P(q)$	Form faktörü
$P(r)$	(PDDF) Uzaklık dağılım fonksiyonu
q	Saçılma vektörü
Q	Yapı değişmezi (Invariant)
R_g	Jirasyon yarıçapı
\vec{k}_i	Gelen ışın dalga vektörü
\vec{k}_s	Saçılan ışın dalga vektörü
S	Yüzey alanı
$S(q)$	Yapı faktörü
S_i	İç ara yüzey alanı
t	Tabakalı yapının kabuk kalınlığı
V	Hacim
λ	Dalga boyu
Λ	Penetrasyon derinliği
μm	Mikro Metre
ρ	Elektron yoğunluğu
3D	Üç boyutlu

Kısaltmalar:

CCD	Elektriksel Yük Çiftlenimli Aygıt (Charge Coupled Device) dedektör
CMOS	Tamamlayıcı Metal Oksit Yarı İletken (Complementary Metal Oxide Semiconductor)
GISAXS	Yüzeye yakın gelen Işınlara ile Küçük Açılı X-Işını Saçılması (Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering)
PDDF	Uzaklık Dağılım Fonksiyonu (Pair Distance Distribution Function)
SANS	Küçük Açılı Nötron Saçılması (Small Angle Neutron Scattering)
SAXS	Küçük Açılı X-Işını Saçılması (Small Angle X-Ray Scattering)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
SWAXS	Küçük ve Geniş Açılı X-Işını Saçılması (Small and Wide Angle X-Ray Scattering)
TEM	Tünellemeli Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscope)
WAXS	Geniş Açılı X-Işını Saçılması (Wide Angle X-Ray Scattering)

1. GİRİŞ

20. yüzyılın sonlarına doğru bilim, nano ölçekli malzemeleri inceleme, atomun düzenlenimini kontrol etme ve malzemeyi istenen özelliğe sahip olacak yapıya getirebilme yeteneği kazanmıştır. Böylece, nano malzemeler bilimsel araştırmaların ve teknolojinin gündeminde baş sırayı almaya başlamıştır. Nano malzemelerin birçok araştırma ve uygulama alanında fayda sağlayan büyük potansiyellere sahip olduğu görülmektedir. Nano malzemelerin özellikleri iki ana sebepten dolayı makroboyutlu malzemelerden belirgin olarak farklılık göstermektedir. İlk olarak, nano ölçekte belirginleşen kuantum etkisi malzemelerin yapısal, optik [1], elektriksel [2] ve manyetik [3] özelliklerini etkileyerek nano ölçekte malzemelerin üstün özellikler kazanmasına yol açar. Diğer sebep ise, aynı kütleli makroskopik malzemelerle kıyaslandığında daha geniş yüzeylere sahip olmalarından dolayı, fiziko-kimyasal olarak daha reaktif özelliklerin ortaya çıkmasıdır. Bazı durumlarda, daha büyük halde atıl olan malzemeler, nano ölçekli formda üretildiğinde reaktif davranışlar kazanabilirler. Ayrıca elektriksel ve mukavemet özellikleri de nano ölçekte geliştirilebilir. Geçmiş yıllardan günümüze, 2D ya da çok katmanlı malzemeler, daha yakın zamanlarda 1D nanoteller ve 0D kuantum noktalar ve nanopartiküller gibi malzemelerin hazırlanması ve araştırılması büyük önem taşımaktadır. Nanoparçacıkların büyüme mekanizmalarının daha iyi anlaşılması ve büyük boyutlarda uygulanabilirliği onları daha değerli kılabilmektedir. Bu, nanoskopik özellikler yarı iletken cihazlarda da geçerlidir. Üstün özellikleri nano ölçekli yapıların boyut, şekil, arayüz yapısı, pürüzlülük, kusurlar ve alttaşı üzerindeki konumsal düzenlenimlerine oldukça bağlıdır. Parçacık toplulukları üzerinden bu morfolojik parametrelerin herhangi birinde ortaya çıkabilen en ufak bir değişiklik özelliği doğrudan etkilemektedir. Bu nedenle, yapısal parametreleri büyüme parametrelerinin bir fonksiyonu olarak karakterize etmek çok önemlidir [4].

İnce filmler, 2000'li yılların başından itibaren, gelişen deneysel olanaklar (uygun vakum ve fiziki koşullar, farklı deneysel yöntemler vb.) ile elektronik ve optik aygıtlarda [5], hafıza donanımlarında [6], kaplama yapımlarında [7] yaygın olarak kullanılmakta ve atomik boyuttan, nano ve mikrometre boyutuna kadar, yapıları kontrol altında tutulabilen mükemmel ince filmler yapılabilmektedir. Hedeflenen özelliklere bağlı olarak ince filmler metal [8], inorganik ve organik bileşikler [9] veya biyolojik moleküller kullanılarak üretilmektedirler. Nano oluşumların fiziksel ve

kimyasal özellikleri, şekil, boyut, konum gibi morfolojik özelliklere bağlıdır. Nanometrik ölçekte (1-100 nm) doğru bilgi elde etmek için birçok teknik geliştirilmiştir. Bunların arasında, Atomik Kuvvet Mikroskopi (AKM), örnek yüzeyinin doğrudan görüntülenebilmesine izin verir. Diğer taraftan, X-Işını Saçılma (SAXS: Küçük Açık X-Işını Saçılması, WAXS: Geniş Açık X-Işını Saçılması, GISAXS: Yüzeye Yakın Gelen Küçük Açık X-Işını Saçılma) teknikleri, yüzeyin doğrudan gerçek uzaydaki topografyası ile ilgili bilgilere değil, ters uzayda bulunan yapı fonksiyonları ile ilgili bilgiye ulaşılabilmesine olanak tanır. Yani yüzey morfolojisi yanında ince filmlerin 300-400 nm derinliklerine kadar inilerek yüzeye paralel taramalar yaparak, filmlerin iç yapıları hakkında da ayrıntılı bilgiler elde edilebilir. Bu aşamada ters uzaya ait bilgiler yardımı ile (yapı fonksiyonları kullanarak) matematiksel karşılığı olan Fourier analizleri yapılarak gerçek uzaya ait yapısal bilgilere ulaşılır. Yapılar modellenerek hesaplanan saçılma verileri, ölçülen verilerle uyum içinde olduğunda (fit işlemi sonucunda) 3D yapısal bilgi elde edilmiş olur. Ters uzayda belirli bir doğrultu boyunca periyodik ilerleyen yapısal düzenlenim, bu doğrultu boyunca dalga vektörü transferinin taranması ile kolayca belirlenebilir. Bu tür taramalar, malzeme yüzeyinde, gelen ışının kapladığı alan ile ilişkili, istatistiksel bilgi sağlar. Saçılma deseni bu nedenle geniş bir alanda (tipik olarak 1 cm x 300 µm ölçekte) yapısal bilgi içerir. Bu yapısal bilgi, AFM gibi ayrıntılı mikroskopik analizlerle ulaşılan yapısal bilgiler kadar lokalize olmayıp, 3D yapısal bilgiyi X-Işınının giriciliği ölçüsünde araştırmacıya sunabilir [10].

İnce filmlerde nanoyapılar genellikle yüzeyde veya arayüzeylerde (alttaş-film ve tabakalar arası bölümlerde) oluşturulur ve bu nanoyapılar birçok durumda yüzeye ve arayüzeye normal ve paralel doğrultularda anizotropik dağılım sergilerler [11]. Elektron mikroskobu, iyon demeti saçılması, tarama-tünelleme yöntemleri, manyetik rezonans, optik spektroskopi gibi pek çok yöntemle ince filmlerin yapıları incelenebilmektedir. Küçük açı X-Işını saçılma (SAXS) yöntemi de, bahsi geçen yöntemler gibi, birbirini tamamlayıcı yapısal bilgiler edinilmesini sağlayan modern deneysel yöntemlerdendir. SAXS verisi, 0°'ye yakın saçılma açılarında (2θ), X-Işını saçılma şiddetinin (malzemedeki saçılma yolu ile oluşan) saçılma vektörünün büyüklüğüne bağlı olarak ölçülmesi ile elde edilir. Nano ölçekli yapısal bilgilere ulaşmak için bu yöntem yaygın olarak kullanılır. Malzeme içinde kendiliğinden oluşan veya kontrollü biçimde oluşturulan nanoyapıların, ortalama parçacık boyutu,

şekilleri, dağılımları, ara yüzey alanları, vb. yapısal bilgiler bu bağlamda sayılabilir [11]. İnce filmlerin nanoyapı morfolojileri, üretimleri sırasında var olan, dış fiziko kimyasal durumlarda doğrudan etkilenmeleri nedeni ile daha büyük boyutlu ve yığın şeklindeki (küresel) yapıların morfolojilerinden oldukça farklılık göstermektedirler. Bu nedenle, ince film geometrisinde, hem alttaş, hem de malzemeyi çevreleyen ortamla ilgili dinamik etkileşimler her zaman göz önünde bulundurulmalıdır. Bu dinamik, değişken ve etkileşime açık yapı, entalpi ve serbest enerji değerlerini de doğrudan değiştirebildiği için çok farklı ve sürpriz nano oluşum morfolojilerinin ortaya çıkmasına neden olur. İnce film kalınlığı çok küçük olduğunda (örneğin, bir ince film 10 nm'den küçük nano oluşumlar içerdiğinde) SAXS/WAXS (X-ışını Küçük/Geniş Saçılma) ya da SANS/WANS gibi (Nötron Küçük/Geniş Saçılma) yöntemleri, yapı analizlerinde, SEM/TEM gibi görüntüleme tekniklerine göre daha az tercih edilirler. Temelde, X-ışınlarının ve nötron demetlerinin malzemenin içlerine doğru, üstün girici özelliklerinden dolayı 3D yapılarda kullanımları çok daha yaygındır [12]. Malzeme içindeki nano oluşum büyüklükleri, sayıları ve dağılımları, saçılma deseni verecek kadar etkin olabilmelidir. Bu bilgiler elektron yoğunluklarına ve bu yoğunluklardaki kontrastlara bağlı olduğu için her bir incelenecek malzeme için özeldir. Genel ve kesin bir bilgi vermek doğru olamaz.

Dünyada sayıları 70'e yaklaşan Sinkrotron Işın (SR) merkezlerinde kullanılabilen yüksek akıllı X-ışınları ve gelişmiş deneysel (dedektörler, vakum sistemleri, yazılımlar vb.) donanımlar sayesinde malzeme yüzeyini çok daha küçük (Grazing) açılarda ($\theta \sim 0,2 - 0,6^\circ$) tarayarak geçebilen X-ışınları kullanılarak yüzeyde ve yüzeye çok yakın küçük boyutlu nano oluşumlar da incelenmeye başlanmıştır. Bu yolla, yüzey katmanı içindeki X-ışınının aldığı yol, yüksek akı etkisi ile önemli ölçüde artırılarak daha gelişmiş bir yüzey saçılma sinyali elde edilebilmektedir [13]. İnce filmlerde, yüzeye paralel ve normal doğrultularda anizotropik dağılım gösteren, mikro ve nanoyapılı oluşumlarının incelenmesi için, GISAXS olarak adlandırılan ve yüzeye hemen hemen paralel doğrultuda (çok küçük açı ile) gelen X-ışını saçılma tekniğinin, SAXS yöntemi ile birlikte kullanımı çok daha etkin olmaktadır [12]. Bu konuda çalışan bilim insanlarının üzerinde durdukları en önemli konu, ince filmin hazırlanması sürecinde, atomların alttaş ve tabakalar üzerinde, amaçlanan işlevselliği yerine getirebilecek, nano ölçekte en uygun düzende yerleşimlerini sağlayabilmektir. GISAXS, ince filmlerin, dış yüzeylerinde ve gömülü (iç)

arayüzeylerinde meydana gelen, mikro ve nano ölçekli oluşumların elektron yoğunluk ve kontrast bilgileri, şekil, boyut ve dağılım bilgileri gibi yapısal bulgularına ulaşmada kullanılır.

Günümüzde, nanometrik ölçekte yapısal içeriğe ait kesin bilgiler elde etme amaçlı birçok teknik geliştirilmiştir. Buna rağmen, GISAXS kullanımı, yüzeye dik elektron yoğunluğuna bağlı yapısal bilgiye ulaşabilmenin yanında, malzeme yüzeyinin pürüzlülüğü, yanal yönelimli dağılımlar ve fraktal özellikler gibi üç boyutlu önemli bilgilere ulaşmayı da mümkün kılmaktadır [14]. Ayrıca, örnek yüzeyinin gerçek uzayda doğrudan görüntülenmesine izin veren, TEM ve AFM gibi mikroskopik analizler GISAXS analizleri ile birbirini çok güzel tamamlamaktadır. Bu mikroskopik yöntemlere kıyasla, GISAXS yönteminin kullanımı, aşağıda belirtilen çok sayıda avantajı beraberinde getirir. Bunlardan bazıları aşağıda sıralanmıştır.

- Işınlanan örnek yüzeyinin tamamını kapsayacak yapısal bilgi, ortalama istatistiksel bulgulara doğrudan ulaşabilmeyi sağlar.
- Basınç, sıcaklık, gaz uygulamaları gibi dış etkiler altında dinamik yapı değişimleri rahatlıkla incelenebilir.
- Yüzey morfoloji karakterizasyonlarının yanında, yüzeye yakın gömülü nano oluşumlar hakkında da yapısal bilgilere ulaşılabilir [13].

GISAXS analizleri kullanarak incelenebilen ince filmler için kullanılan temel malzemeler çok farklı özellik ve formda olabilir. Katıhal fiziğinde önemli olan metal [15], metal alaşım, yarı iletken [16] ve seramik malzemelerin kullanıldığı ince filmlerden başka, opto-elektronik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan kompozit yapılar olan polimer temelli daha esnek ince filmler de [12] GISAXS yöntemi ile incelenebilmektedir.

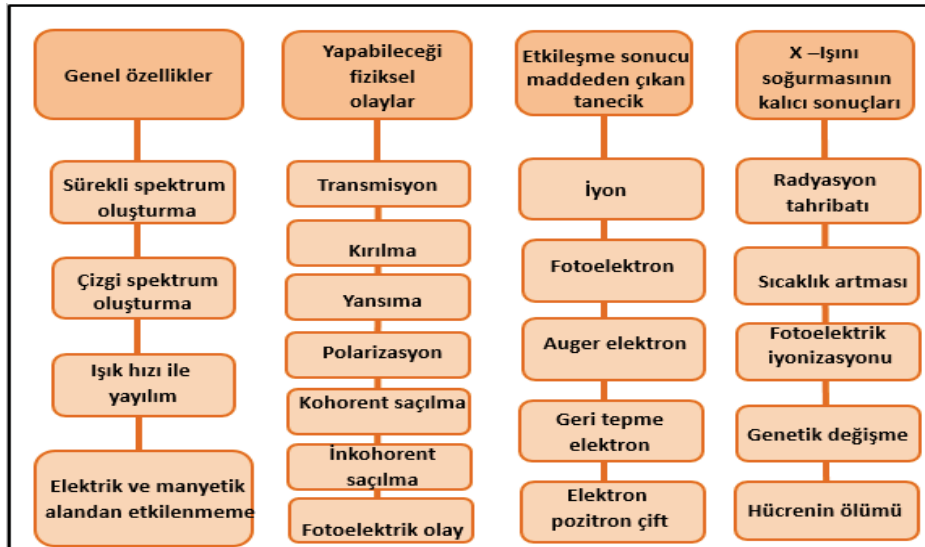
Bu tez kapsamında SAXS ve GISAXS yöntemleri kullanarak, farklı amaçlar için hazırlanan kristal, amorf ve polimer yapıları ince filmlerin nanoskopik analizlerinin yapılması planlanmıştır. İnce film hazırlama aşamasında kullanılan fiziko-kimyasal parametrelerin malzeme içerisinde kendiliğinden oluşan nanoyapıların morfolojileri, boyutları ve dağılımları gibi yapısal bilgiler üzerindeki etkileri incelenecektir. Bu çalışma ile aynı ince filmlerin hem SAXS, hem de GISAXS yöntemleri ile incelenmesi sonucu, yüksek akıllı X-Işını kaynaklarının, nano ölçekli analizlerdeki başarısına etkisi de ayrıca incelenmiş olacaktır.

2. KULLANILAN YÖNTEMLERLE İLGİLİ TEMEL BİLGİ

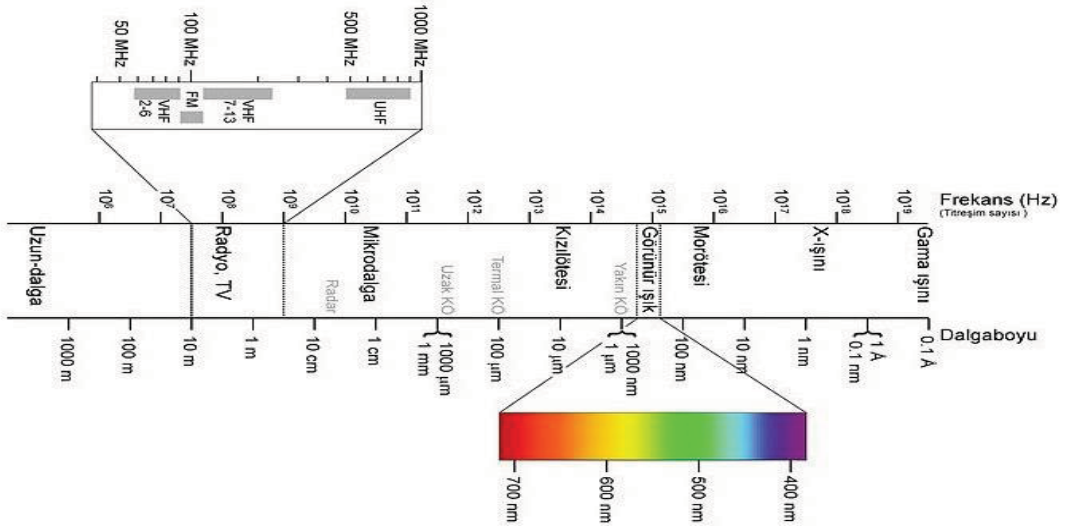
2.1. X-Işınlarına Genel Bakış

Günümüz görüntüleme yöntemlerinin temelini oluşturan ve tıp biliminde yeni bir çağ açan X-Işınları, 1895 yılında Alman Fizik Profesörü Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiştir. X-Işınları yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması veya atomların iç yörüngelerindeki elektron geçişleri ile meydana gelen ve dalga boyları 0,1-100 Å arasında değişen elektromanyetik dalgalardır. X-Işınlarının frekansı görünür ışığın frekansından ortalama 1000 defa daha büyüktür. X-Işını fotonu, elektromanyetik spektrumda görünür ışık fotonundan çok daha yüksek enerjiye sahiptir. Kısaca, X-Işınlarının en önemli iki temel özelliği, kısa dalga boylu ve yüksek enerjili olmalarıdır.

X-Işınları bilindiği üzere, hem dalga hem de tanecik özelliği gösterirler. X-Işınları ile gerçekleştirilen, Fotoelektrik olay, Compton saçılması, gaz iyonizasyonu ve sintilasyon olayları tanecik özellikleri ile, ölçülen göreceli hızları, polarizasyon özellikleri ve Rayleigh saçılması (kohorent saçılma) da dalga özellikleri ile açıklanabilmektedir. X-Işını kullanan bilim insanları ve araştırmacılar tarafından bilinmesi gereken temel özellikler ve etkiler Şekil-2.1'de özetlenmiştir. X-Işınlarının, elektromanyetik spektrumdaki yeri ise, gamma ışınları ile mor ötesi ışınları arasındadır (Şekil-2.2).



Şekil-2.1. X-Işınlarının genel özellikleri ve madde ile etkileşimi.



Şekil-2.2. Elektromanyetik Spektrum [17].

X-ışınları, karakteristik X-ışınları ve sürekli X-ışınları olmak üzere iki grupta toplanabilir.

Elektron demeti, hedef atomun çekirdeğine yaklaştığında, çekirdeğin pozitif yükünden kaynaklanan elektrik alandan etkilenir ve ivmeli hareket yapmaya zorlanarak ışıma yapar. Sürekli enerji spektrumuna sahip bu ışıma sürekli (beyaz) X-ışınları olarak tanımlanır. Bu olaya Bremsstrahlung olayı ya da frenleme ışınımı adı da verilmektedir.

Karakteristik X-ışınları ise, atomun L ve M gibi iç yörünge elektronlarının daha alt yörüngedeki bir elektron boşluğuna geçişi sırasında yayınlanırlar. Bir atoma yüksek enerjili bir elektron çarptığında o atomun iç yörüngelerinde bulunan bir elektron rahatlıkla koparılabilir. Atomdan koparılan bu elektronun boşalan yerine daha yüksek enerji seviyelerinden (L,M gibi) bir elektron geçerek, kopan elektron boşluğu doldurulabilir. Bu geçişle açığa çıkan enerji, salınan X-ışını fotonun enerjisi kadardır. Bu ışınlar yayınlanan malzemenin atomik yapısı ile doğrudan ilgili oldukları için o malzemenin karakteristik X-ışınları olarak tanımlanır. Atomik yörüngeler arası enerjiler söz konusu olduğu için, yayınlanan karakteristik X-ışınları belirli, kesikli enerjilere sahip olurlar.

2.1.1. X-ışınlarının Madde ile Etkileşimi

Elektromanyetik dalgalar, kendi dalga boylarına yakın ölçekte yapısal boyutları olan maddeler ile etkileşime girerler. Görünür ışık, mikrometre mertebesinde dalga boyuna sahip olduğundan, görme hücreleri ile etkileşime girerken, X-ışınları ise,

10^{-9} – 10^{-10} m dalga boyları ile atomik ölçekte düzenlenime (kristal/kristalin) sahip yapılar ile etkileşime girerler. X-ışınlarının madde ile etkileşimi Kohorent (Klasik) Saçılma, Compton Saçılması, Fotoelektrik Olay, Çift oluşum, Fotodisintegrasyon olmak üzere beş farklı yolla meydana gelmektedir. Kohorent (Klasik) saçılmada, elektronun yakınından geçen elektromanyetik dalga elektronun salınım yapmasına neden olur. Salınım yapmaya başlayan elektron, kazanmış olduğu enerjiyi gelen dalgayla aynı frekansta ışıyım yaparak geri verir. Böylece enerji değişmez yani saçılan ışının dalga boyu ile gelen X-ışının dalga boyu aynıdır ve saçılma esnektir. Esnek olmayan saçılmada ise, ħk momentumuna ve $h\nu$ enerjisine sahip foton, elektron ile etkileştiğinde enerjisini elektrona aktarabilir ve bunun sonucunda saçılan fotonun frekansı, gelen fotonun frekansına göre daha düşük olur. Bu esnek olmayan saçılma süreci Compton Etkisi olarak bilinir. X-ışınlarının esnek saçılması, malzeme yapılarının araştırılmasında yararlanılan temel süreçtir.

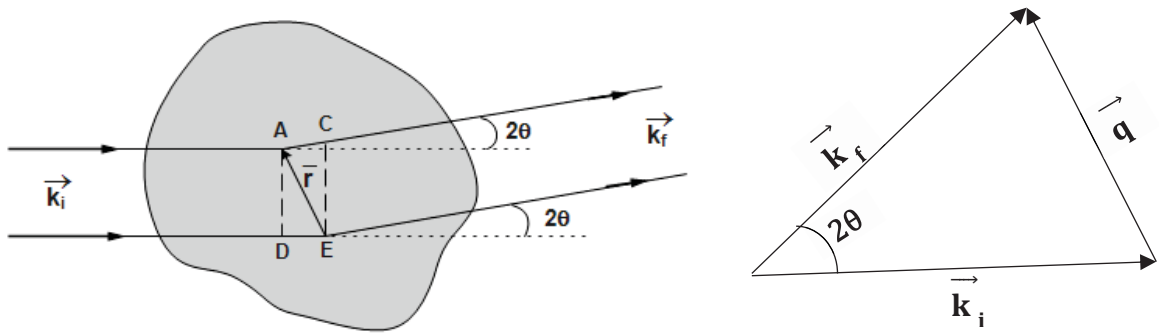
2.2. Küçük Açılı X-ışını Saçılma (SAXS) Yöntemi

Küçük açılı X-ışını saçılma yöntemi, nano ölçekte parçacık sistemlerinin yapısal özelliklerini ayrıntılı olarak incelemek için kullanılır. İncelenecek malzeme katı, sıvı, yoğun gaz formunda olabilir ve aynı ya da farklı malzemelerin herhangi kombinasyonunda (kompozit formunda) katı, sıvı ya da gaz formları da birlikte bulunabilir. Kohorent olmayan saçılma, küçük açılarda ihmal edilebilir bir zayıflıkta olduğundan, veri toplama ve değerlendirme aşamaları kohorent saçılmalar ile sınırlanır [18]. SAXS metodu, elektron mikroskobu, atomik kuvvet mikroskobu vb. tekniklerini tamamlayıcı bir tekniktir. Mikroskopide malzemenin küçük bölümleri büyütülür ve elde edilen bulgular genele kolay yayılamaz. Saçılma tekniklerinde ise ışınlanan tüm örnek hacmi incelenir ve daha genel yapısal sonuçlar elde edilebilir. Sonuç olarak yapısal parametrelerin ortalama değerleri SAXS ile elde edilir. Bu ortalama bütün örnek ve örneğin bütün yönelimleri üzerinden alınır. Bu nedenle TEM, SEM gibi görüntüleme yöntemlerinin yanında yapıyı daha ayrıntılı ve daha geniş alanda inceleyebilme olanağı sağlar. Ayrıca 3D yapı analizlerinde elektron yoğunluğu bilgilerine doğrudan nicel olarak ulaşılabilirdiği için diğer yöntemlere göre üstünlük söz konusudur. İstatiksel bilgiler de sağlayan SAXS yöntemi, özellikle zamanın fonksiyonu ya da sıcaklık, basınç ve nem gibi bazı dış fiziksel parametrelerin fonksiyonu olarak, anında yapısal bilgiler elde etmek için de kullanışlı bir tekniktir. SAXS analizlerinde çok az örnek kullanılmakla birlikte, çok kısa süreli

ölçümler alınması da örnek üzerinde X-Işını harabiyeti oluşmasına engeldir. Yani incelen örnekler başka analizlerde de kullanılabilir. Bu da yöntemin bir başka avantajıdır. Biyolojik malzemeler, polimerler, kolloidler, kimyasallar, nanokompozitler, metal, mineral, gıda ve ilaç malzemelerini içeren geniş bir örnek analiz imkanı sunar [19].

Özellikle, çok fazla etkileşim içinde olmayan, elektron yoğunluk farkları yeterince belirgin olan nanoyapılı malzemelerin incelenmesinde, bu yöntem sıklıkla başvurulur. Çünkü enerjileri gereği X-Işınları malzemenin elektron yoğunluklarının doğrudan algılanabilmesine olanak tanır.

SAXS yönteminde, incelenen malzemedeki küçük açıda saçılan X-Işını şiddetinin, saçılma açısının bir fonksiyonu olan, saçılma vektörünün büyüklüğüne göre ölçümü yapılır. Şekil-2.3'de bu saçılma geometrisi görselleştirilmiştir.



Şekil-2.3. Bir nano oluşumun iki noktasından (A,E) saçılan ışınlarla ilgili geometrik gösterim.

SAXS deneylerinde, dalga vektörü \vec{k}_i olan monokromatik X-Işını örneğe çarpar ve saçılan X-Işını fotonları saçılma açısının (2θ) fonksiyonu olarak toplanabilir (Şekil-2.3). Esnek (koherent) saçılmalar sıfır enerji kaybı ile karakterize edildiğinden, saçılan ışının dalga vektörü (\vec{k}_f) büyüklüğü gelen ışının dalga vektörünün büyüklüğüne eşittir ($k_i=k_f$). Tipik bir SAXS deneyinde, saçılan fotonlar dedektör kullanılarak toplanır ve daha sonra saçıcı elektronların oluşturduğu saçılma şiddetleri, doğrudan geçen ışın merkezli halkalar boyunca kaydedilir [20].

Saçılma açıları büyüdükçe, algılanan uzunluk ölçeği küçülür. Aynı saçılma olayı ile küçük açıda nano ölçekli, geniş açıda moleküler-atomik ölçekli yapılar incelenebilir. Bu durum aşağıda açıklanmaya çalışılmıştır.

Şekil-2.3'de görülen nano oluşumun A ve E noktalarından saçılan dalgalar ile ilgili eşitlikler,

$$|\overline{AC}| - |\overline{DE}| = \vec{r} \cdot (-\vec{k}_i) + \vec{r} \cdot \vec{k}_f = \vec{q} \cdot \vec{r} = \text{yol farkı} \quad (2.1)$$

$$\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i, \quad |\vec{k}_f| = |\vec{k}_i|, \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad (2.2)$$

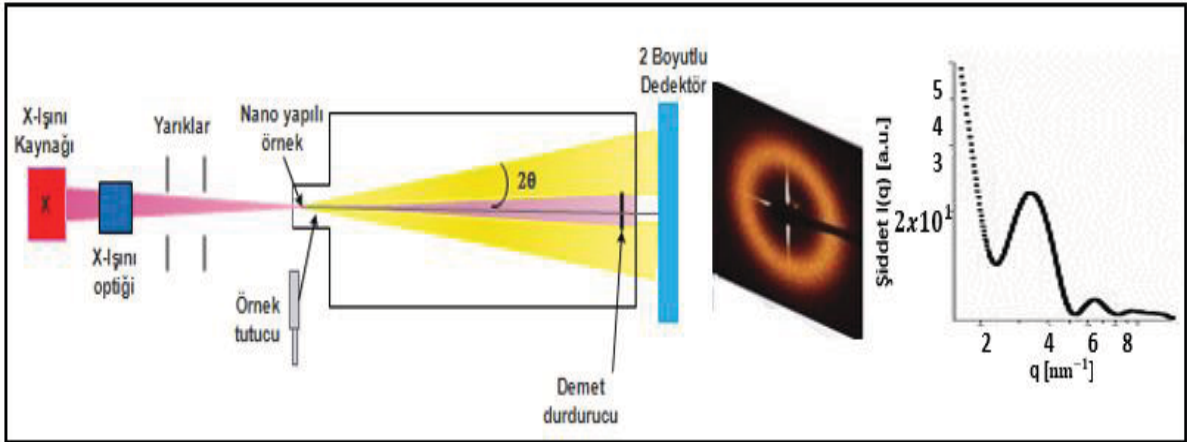
$$|\vec{q}| = 2 \cdot |\vec{k}_f| \cdot \sin \theta = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \theta \quad (2.3)$$

şeklinde verilebilir. Görüldüğü gibi q 'nun birimi, uzunluk⁻¹ yani L⁻¹ fiziksel boyutunda olmalıdır.

Ölçülen X-ışını saçılma deseni, ışınlanan örnekteki elektron yoğunluk dağılımının Fourier dönüşümü ile ilişkilidir. Yani elde edilen veri, ters uzaya ait bilgileri doğrudan verir. Bu yüzden deneylerde incelenen gerçek uzaya ait elektron yoğunluk bilgileri uzunluk skalası q 'nun tersi ile ilişkilidir (Eşitlik (2.4)). X-ışını dalga boyunun birimi, Å olduğu için q 'nun birimi Å⁻¹ ya da nm⁻¹ olarak alınır.

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad (2.4)$$

Yöntemde saçılma vektörünün büyüklüğü doğrudan ölçüldüğü için, verilerin kaydedilmesinde, saçılma açısı yerine q niceliğindeki değişime odaklanılır. SAXS deney düzeneğinin basit bir geometrisi Şekil-2.4'de görülmektedir.



Şekil-2.4. SAXS deney düzeneği.

X-ışını kaynağından çıkan X-ışınları optik elemanlar tarafından şekillendirilerek istenen boyut ve dağılımda örnek üzerine düşürülür. Bu X-ışını demetinin büyük bir kısmı doğrudan örnek içinden geçerken çok küçük bir kısmı da, gelme doğrultusundan farklı yönlere saçılır. Dedektör ile saçılma şiddeti saçılma açısına bağlı olarak kaydedilir (Şekil-2.4).

İyi bir SAXS deneyi için öncül şart, küçük boyutlu, iyi kolime edilmiş, tercihen yüksek akıllı X-ışınlarının kaynak olarak kullanılabilmesidir. Kendiliğinden doğal

kolimasyonu ve şiddetli parlak özelliği ile sinkrotron ışın (SR) kaynakları bu amaç için çok uygundur ve aynı zamanda mükemmel açısal çözünürlük sağlarlar.

SAXS deneyleri, X-ışını fotonunun elektron ile etkileşmesi sonucu malzeme içindeki elektron yoğunluğu farklılıklarını ve bu farklılıkların dağılımlarını inceler. Bu teknik, yığın oluşumların ve kolloid yapıların nano ölçekte morfolojilerinin belirlenmesi ve boyutlarının ölçülebilmesi için de çok elverişlidir. Bu yöntem ile incelenecek malzeme için, önceden yapı modeli oluşturmalı ve bu modele göre analizler yapılmalıdır.

SAXS deneylerinde, 2θ açı aralığı birkaç mikro radyandan 0,1 radyan açı değerine kadar anlamlıdır. Küçük saçılma vektöründe [$q \approx (\frac{4\pi}{\lambda})$], $I(q)$ 'yu q 'nun fonksiyonu olarak ölçmek için nano ölçekli (elektron yoğunluğu farkına sahip) oluşumlar gerekir. $d = \frac{2\pi}{q}$ bu açıklamalarda anlam taşır. d anlamlı ölçülebilir uzunluk değeri, q saçılma vektörü büyüklüğü ile ters orantılıdır. d 'nin "nm" ölçeği için q 'nun (dolayısıyla θ saçılma açısının) çok küçük değerlere yaklaşması gerekir. Bu kristalografik uzaklıklardan (birkaç Angstromdan) kolloidal boyutlara uzanan nanoyapı karakteristik boyutlarına kadar malzemenin yapısı araştırılabilir. Bu farklı ölçekleri inceleyebilmek için dedektör ve örnek arasındaki uzaklık değiştirilir. Kısa mesafelerde ($< 1 - 2m$) daha büyük katı açığa ve daha küçük uzunluk ölçeğine ulaşılırken, 10 m ve daha büyük dedektör-örnek mesafesi daha büyük ölçeğe uygundur.

Dikkate alınması gereken diğer bir nokta, malzemenin elektron yoğunluğu kontrastına duyarlı mutlak saçılma şiddetinin etkin biçimde ölçülebilmesidir. Tüm örnek hacmi X-ışını fotonlarını saçtığından, elektron kontrastı saçıcı oluşumlar ve çözelti (matris) arasındaki elektron yoğunluğu farkından kaynaklanır. Kontrast arttıkça daha iyi saçılma sinyali elde edilebilir. Sinyalin mutlak şiddetinin ölçülebilmesi, parçacıkların fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi için gereklidir. Bu ise, sinyali normalize etmek amacı ile örnek tarafından gelen ışının soğurulma miktarının ölçülmesi ile sağlanır [20]. Veriler, saçılma şiddetinin, saçılma vektörü (\vec{q}) büyüklüğünün fonksiyonu olarak çizilmesi ile yorumlanır. q değer aralığı, deney geometrisi kullanılarak belirlenir. Kavramsal olarak, odaklanılan hayali yapı penceresinin genişliği, q ile ters orantılıdır. Yani incelenen mesafeleri, $\frac{2\pi}{q}$ değeri belirler.

Saçılma verisi ters uzaya ait bilgi içerdiğinden, Fourier analizi ile gerçek uzaya geçişin yapılabilmesi ve nano oluşumların boyut ve şekilleri ile birbirine olan uzaklıkların belirlenmesi gerekir. X-Işını demetinin içinden geçtiği örneğin herhangi yapısal dağılımı için gerçek uzay, üç boyutlu koordinat sistemine göre \vec{r} konum vektörü ve elektron yoğunluk dağılım $\rho(\vec{r})$ fonksiyonu ile tanımlanır. Malzemeden saçılan X-Işınlarının genliği olarak tanımlanan $A(\vec{q})$, \vec{q} vektörü ile birlikte ters uzaya ait bilgiyi tanımlar. Saçılan dalganın genliği örnek içindeki gerçek uzayda bilinen elektron yoğunluğuna bağlı olduğundan, küçük bir dV hacminden saçılan dalganın genliği,

$$A(\vec{q}) = A_e \int_V \rho(\vec{r}) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) dV \quad (2.5)$$

eşitliği ile verilir. Burada A_e , sadece bir elektrondan saçılan dalganın genliğidir.

Bu çoklu saçılma ve soğurma etkileri dikkate alınmadan X-Işını saçılmasının kinematik teorisi incelenemez [21].

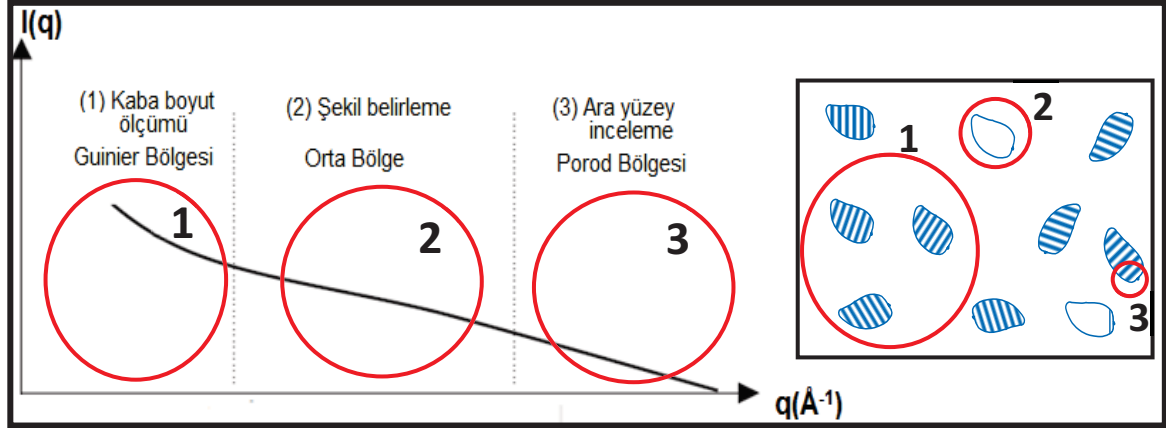
Tek bir elektrondan saçılma şiddeti Eşitlik (2.6)'daki gibi, genliğin ($A(\vec{q})$) kompleks konjugesi ($A(\vec{q})^*$) ile çarpımına eşittir.

$$I(\vec{q}) = A(\vec{q}) \cdot A(\vec{q})^* \quad (2.6)$$

2.2.1. SAXS Grafiğinin İncelenmesi

SAXS verilerinin yorumlanması, nanoyapılı malzemenin önceden çalışılmış olan ideal dağılımlı sistemlere bire bir benzemediği durumda zor olabilir. Birkaç yüz Å mertebesinde olan nano ölçekli periyodik yapılara ait Bragg pikleri, SAXS profillerinde de gözlenir. Yani nano ölçekli oluşumlar da kendi aralarında kristalin düzenlenimler oluşturarak, kristalografik düzlem mesafeleri nanoskopik ölçekte olan kırınım piklerinin kaydedilmesine de olanak tanır. Tipik bir SAXS eğrisi Şekil-2.5'deki gibidir. Saçılma şiddeti, deney sisteminin elverdiği q_{min} ve q_{max} aralığında q 'ya karşı çizilir. Elde edilen bu grafik üç ana bölümden oluşur. Çok küçük açılarda, Guinier Bölgesinde (1 nolu bölge), saçılma eğrisi fonksiyonu nano parçacıkların jirasyon yarıçapının (etkin büyüklüklerinin) belirlenmesinde kullanılabilir. Daha geniş açılarda (2 nolu bölge), etkileşim halinde olmayan benzer şekilli (monodispers) parçacıkların sistemi araştırıldığında, parçacığın morfolojisi ile ilişkili geniş pikler gözlemlenir. Son olarak daha geniş açılarda (3 nolu bölge) Porod Bölgesinde, eğrinin şekli (matematiksel ifadesi) oluşumların farklı fazlar arasında meydana gelen

arayüzey özellikleri hakkında yapısal bilgiler edinilmesini sağlar. Bütün bu yorumlamalar, parçacık içinde ve arka planda üniform yoğunluğa sahip matris olduğu farz edilerek açıklanır [20].



Şekil-2.5. Karakteristik SAXS saçılma profili ve gerçek uzayda Fourier gözlüğü ile görülebilen hayali q-pencereleri.

Şekil-2.5'de görülen ve 1,2,3 ile numaralandırılmış olan halkalar gözlem pencerelerini tanımlar. Saçılma sinyali, eğer halka içindeki kontrast sıfırdan farklı ise gözlemlenebilir. Matris malzemesinin içine gömülü parçacıkların SAXS'ta görünür hale gelebilmesi için matristen farklı elektron yoğunluklarına sahip olması gerekir. Farklı boyutlu oluşumların incelenmesi pencere boyutu $d = \frac{2\pi}{q}$ ile belirlenir. "d" ölçüm rezolüsyonu olarak da tanımlanır. C-H bağı (0,95 Å) ölçeğini dedekte edebilmek için q artar, bir makro moleküler yapının çapı olarak bilinen 10 Å ölçeğini algılayabilmek için ise q azalır. Öngörülen yapı modeline göre "d" değeri tahmin edilerek çalışılacak "q" aralığı, dolayısı ile saçılma açı aralığı önceden belirlenir. En küçük/ en büyük gözlem penceresi D_{\min} / D_{\max} ölçeği ile tanımlanır [22]. Kısacası, küçük q değerlerinde örnek içindeki saçıcıların birbirleri ile etkileşmesi hakkında bilgi alınırken, q değeri büyüdükçe saçıcıların kendi büyüklükleri ve morfolojileri hakkında bilgi alınır. Daha da büyük q değerlerinde ise saçıcılar ile buldukları ortam arasındaki arayüzey yapısı hakkında bilgilere ulaşılır.

2.2.1.1. Küçük q bölgesi ve Guinier yaklaşımı

Saçılma vektörü büyüklüğü q'nun fonksiyonu olarak tek bir parçacıktan saçılma şiddeti I(q),

$$I(\vec{q}) \propto \frac{1}{V} \left| \int \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} dV \right|^2 \quad (2.7)$$

eşitliği ile verilir.

Burada $\rho(\vec{r})$, konuma bağlı elektron yoğunluğu, V ise ışınlanan toplam hacimdir. Guinier yasası (Guinier, 1955), jirasyon yarıçapı ve moleküler ağırlık gibi basit moleküler parametrelerin belirlenmesi için kullanılmaktadır. Monodispers seyreltik çözeltiler için, Eşitlik (2.7)'deki saçılma fonksiyonu, düşük q aralığında ($q.R_g < 1$) parçacık yönelimlerinin konumsal ortalamasının dikkate alındığı ve çözeltinin izotropik olduğu farz edilerek Eşitlik (2.8)'e genişletilebilir.

$$I(q) \propto \frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \frac{1}{V} (\int \rho(r) dr)^2 \left[1 - \frac{1}{3} q^2 R_g^2 + \dots \right] \quad (2.8)$$

Eşitlik (2.8)'in $q \rightarrow 0$ Guinier yaklaşım hali Eşitlik (2.9) ile verilir.

$$I(q) = I(0) \exp\left(-\frac{1}{3} q^2 R_g^2\right) \quad (2.9)$$

Burada R_g jirasyon yarıçapı, $I(0)$ ise $q=0$ 'daki saçılma şiddetidir.

$$R_g^2 = \frac{\int_V \rho_e(r) r^2 dV}{\int_V \rho_e(r) dV} \quad (2.10)$$

eşitliği ile jirasyon yarıçapı çok daha iyi ifade edilebilir. Bu büyüklük çözeltilerde dinamik olan ve kütle merkezleri etrafında dönerken hareket edebilen nano oluşumların, eylemsizlik momentlerinin kütlelerine oranı alınarak belirlenebilir. Eşitlik (2.10)'daki pay, eylemsizlik momentini, payda ise saçıcı nano oluşum kütlelerini ifade eder.

$\rho_e(r)$, parçacık merkezinden r kadar uzaklıktaki saçıcı elektron yoğunluğudur. Jirasyon yarıçapı, farklı yönelimlere sahip nano oluşumların elektron yoğunlukları özdeş olmadığı için tanımlanan ve parçacıkların etkin büyüklüğünün bir göstergesi olan yarıçaptır. Bu, parçacıkların boyutunu belirlemek için basit ama bir o kadar da doğru bir yöntemdir. Saçılma verilerinin yapı faktörü bilgisini içermemesi daha kolay yapı analizi yapılmasını sağlar. Bu durum genellikle seyreltik sistemler için geçerlidir. Ek olarak, yine rahat yapı analizi için veriler yeterince küçük açılarda, $q < 1/R_g$, ölçülmelidir [23].

İnce film katman içine bakıldığında, örnek hazırlanırken atomların yerleşimleri aşamasında pek çok farklı elektron yoğunluğu bölgesi oluşur. Bu oluşumlar atomik yığılmalar, kristalin yığılmalar, kusurlar ve gözenekler şeklinde ortaya çıkar. Bu farklı elektron yoğunluğu bölgeleri üç boyutlu ise "hacimsel", iki boyutlu ise "plaka (ya da disk)", tek boyutlu ise "ince çubuk" şeklinde tanımlanır. Nano oluşumların hacimsel,

plaka ve çubuk morfolojileri 3D, 2D ve 1D yapılar olarak da ifade edilebilir. Bir ince film yapıda kristal tabakadan bahsedilirken, 1-3D morfolojilerde nano oluşumlar gözlenirse, bu örneğin hazırlanma aşamasında, her bir adımda SAXS analizleri yapılarak bu kusur ve yığılmaların kontrol altında tutulması sağlanabilir. Bu oluşumların şekil ve büyüklükleri kabaca küçük q yaklaşımı ile Guinier Bölgesinden elde edilebilir [24].

Seyrek nano oluşum içeren sistemlerde Guinier bölgesinden belirlenebilecek olan bir diğer önemli parametre de moleküler ağırlıktır. Eğer saçılma şiddeti mutlak şiddete kalibre edilebilirse, $I(0)$ saçıcı hacimdeki toplam elektron sayısına karşılık gelir ve

$$I(0) = \frac{d\Sigma(0)}{d\Omega} = \frac{N}{V} (\rho_P - \rho_0)^2 V_P^2 \quad (2.11)$$

eşitliği ile verilir. Burada $\rho_P - \rho_0$, parçacık ve ortam arası elektron yoğunluğu kontrastıdır.

Eğer parçacık konsantrasyonu $c(\text{mg/mL}) = \frac{NV_P}{vV}$ ve parçacık moleküler ağırlığı $M_w = \frac{V_P N_A}{v}$ kullanırsak burada N_A Avogadro sayısı, v parçacığın özgül hacmi, V ışınlanan hacim ya da saçılan hacim ve V_P parçacık hacmi olmak üzere, Eşitlik (2.12) elde edilir.

$$\frac{d\Sigma(0)}{d\Omega} = \frac{cvM_w}{N_A} (\rho_P - \rho_0)^2 \quad (2.12)$$

Uygulamada mevcut diğer parametreler kullanarak molekül ağırlığı böylece hesaplanabilir [18],[21].

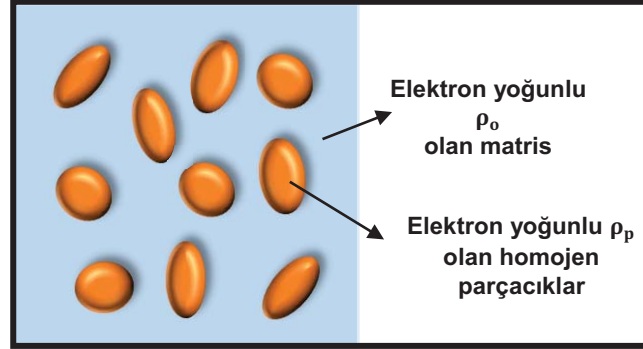
2.2.1.2 Orta q Bölgesi

Nano malzemeyi incelemeye olanak sağlayan pencere, nano saçıcıların boyutuna uygun olmalıdır. Bu durumda tek bir parçacığın şeklini matematiksel olarak ifade eden form faktörü belirlenebilir [22].

2.2.1.2.1. Form faktörü

Young, görünür ışık ile çift yarık deneyini yaptığında, küçük açıda saçılma desenine iki şeyin katkı yaptığını gördü. Biri, parçacık ya da gözenek boyutundan ve şeklinden gelen katkıdır. Buna “form faktörü” denir. Diğeri ise saçılma birimlerinin (parçacıklar ya da gözeneklerin) düzenlenimlerinden gelir. Bu katkı ise “yapı faktörü” olarak

tanımlanır. Şekil-2.6'da görülen ρ_p elektron yoğunluğuna sahip oluşumların şekli ve boyutu form faktörü ile, birbirlerine göre dağılımları ve düzenlenimleri ise yapı faktörü ile tanımlanır.



Şekil-2.6. Homojen matriste bulunan seyreltik parçacıklar için şematik gösterimi.

Birçok atomdan oluşmuş nano parçacıktan saçılma, parçacık içindeki her bir elektrondan saçılarak dedektöre ulaşan dalgaların oluşturduğu saçılma deseni ile incelenir. Dedektör konumunda tüm dalga vektörlerinin toplanması ve bu toplamların karelerinin alınması girişim (saçılma) deseni ile sonuçlanır. Bu desen, farklı parçacık morfolojileri için karakteristik bir biçimde oluşur. Bu nedenle form faktörü bilgisi saçılma profillerinden yararlanılarak bulunur [19].

Form faktörü $P(q)$ tek parçacıktan saçılma olarak tanımlanır ve bu parçacığın şekline ve boyutuna bağlıdır. Şekil-2.6'da gösterildiği gibi elektron yoğunluğu ρ_p ve hacmi V_p olan homojen parçacıklar, elektron yoğunluğu ρ_0 olan homojen matris içinde dağılmıştır. Eşitlik (2.11)'de verilen saçılma şiddeti $I(q)$, elektron yoğunluğunun Fourier dönüşümünün karesi ile orantılıdır. Özdeş parçacıklar için, $\rho(r)$ sabit ve toplam saçılma şiddeti,

$$I(q) = \frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \frac{N}{V} (\rho_p - \rho_0)^2 V_p^2 \left| \frac{1}{V_p} \int \rho(r) e^{-iqr} dr \right|^2 \quad (2.13)$$

ile verilir. $\rho(r) = \rho_p - \rho_0$ parçacık ve matris arasındaki elektron yoğunluğu farkıdır. Form faktörü ise,

$$P(q) = \left| \frac{1}{V_p} \int \rho(r) e^{-iqr} dr \right|^2 \quad (2.14)$$

ile verilir.

Pratik uygulamalarda birçok parçacık aynı zamanda ışınlanır ve gözlenen saçılma deseni,

i) bütün parçacıkların şekil ve boyutları aynı (yani monodispers)

ii) konumları birbirlerinden çok uzak (yani seyreltik sistem) ise bir parçacığın form faktörüne karşılık gelir [19].

Eğer incelenen sistem seyreltik ve farklı şekillerden oluşmuş bir sistem ise saçılma fonksiyonu Eşitlik (2.15) ile ifade edilebilir.

$$I(q) = N_1[P_1(q)]^2 + N_2[P_2(q)]^2 + \dots N_N[P_N(q)]^2 \quad (2.15)$$

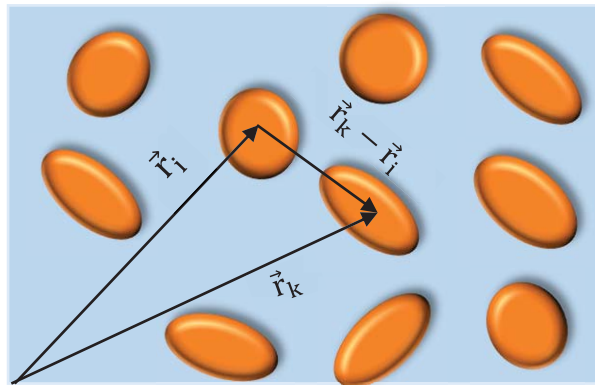
Burada N incelenen hacim içindeki, P(q) form faktörüne sahip parçacık sayısıdır. P(q) ise tek bir parçacığın şeklini matematiksel olarak karşılayan “form faktörü”dür. Kısaca, monodispers olmayan sistemlerde her bir parçacığın ayrı ayrı form faktörü ve birim hacimde farklı sayıları bulunur Örneğin, küresel ve elipsoit form faktörleri olan nano oluşumları içeren bir malzeme için saçılma şiddeti,

$$I(q) = N_{\text{küre}}[P_{\text{küre}}(q)]^2 + N_{\text{elipsoit}}[P_{\text{elipsoit}}(q)]^2 \quad (2.16)$$

eşitliği ile verilir.

2.2.1.2.2. Yapı faktörü

Buraya kadar bahsedilenler, parçacıklar arası etkileşmenin önemsiz olduğu seyrek çözeltiler içindir. Parçacıklar yoğun olarak paketlenildiğinde, birbirlerine göre uzaklıkları parçacık içindeki mesafeler ile aynı büyüklük mertebesine gelir. Parçacık konsantrasyonunun artmasıyla, tüm parçacıklar Şekil-2.7’de görüldüğü gibi komşularının varlığını hissedeceklerdir. Bu yüzden SAXS profili komşu parçacıklardan gelen saçılma katkılarını da içerecektir.



Şekil-2.7. Yoğun çözeltideki parçacık-parçacık etkileşiminin geometrisi.

Etkileşimsiz parçacıkların toplamından saçılan şiddet, Eşitlik (2.17)’deki gibidir.

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \frac{1}{V} \sum_{k=1}^N \langle |F_k(q)|^2 \rangle + \frac{1}{V} \langle \sum_{k=1}^N \sum_{j=1, j \neq k}^N F_k(q) F_j^*(q) e^{-i\vec{q}(\vec{r}_k - \vec{r}_j)} \rangle \quad (2.17)$$

Burada r_k ve r_j sırasıyla k ve j parçacıklarının kütle merkezlerinin konumlarıdır. Saçılma şiddet genliği monodispers küresel parçacıklar için, $F_k(q)=F^*_j(q)=F(q)$ olup, Eşitlik (2.17) ve Eşitlik (2.18) ile birbirine Fourier analizi ile dönüştürülebilir.

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = n\langle |F_k(q)|^2 \rangle \left\{ 1 + \langle \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N e^{-i\vec{q}(\vec{r}_k - \vec{r}_j)} \rangle \right\} \quad (2.18)$$

Eşitlik (2.18)'in sağ tarafındaki birinci terim, parçacığın form faktörüne $P(q)$ karşılık gelir. Büyük parantez içindeki ikinci terim ise boşluktaki parçacıkların dağılımlarını verip onların etkileşimlerini tanımlar. Bu ikinci terim genel olarak Eşitlik (2.19) ile gösterilebilir.

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = n_p P(q) S(q) \quad (2.19)$$

Burada n_p , parçacıkların sayıca yoğunluğu, $P(q)$ bilindiği üzere form faktörü, $S(q)$ ise yapı faktörüdür. Seyrek sistemler için, $S(q)=1$ yaklaşımını rahatlıkla yapabilir. Kısaca, yapı faktörü saçıcı oluşumların yapı içinde birbirine göre nasıl dağıldıklarının bir göstergesi olan matematiksel ifadedir.

2.2.1.2.3. Büyük q Bölgesi ve Porod Yasası

Bu bölgede SAXS algılama penceresi çok küçüktür ve sadece iki farklı yapı formu arasında oluşan ara yüzeydeki elektron yoğunluk farklarına duyarlıdır. Bu bölge Porod Bölgesi olarak tanımlanıp, fraktal oluşumlar hakkında bilgi edinilmesini sağlar.

İki ortam keskin bir arayüzey tarafından ayrıldığında, saçılma şiddeti büyük q bölgesinde asimtotik bir davranış sergiler.

$$I(q) = Aq^{-4} + B \quad (2.20)$$

Eşitlik (2.20) bu davranışı ifade eden yasa Porod Yasasıdır. Saçılma profillerine uygulanan ve Porod'un oluşturduğu iki genel kural vardır. Birinci kural, örneğin elektron yoğunluk kontrastı bilindiğinde ve şiddet mutlak skalada ifade edildiğinde asimtotik değer, parçacıkların belirli yüzeyinin hesaplanmasını mümkün kılar [22]. Eşitlik (2.20)'deki A ve B sabitleri, $I(q).q^4$ - q grafiğinden elde edilebilir. Öyle ki, $I(q).q^4$ değerinin büyük q bölgesinde hemen hemen sabit kaldığı değer, iki farklı elektron yoğunluğuna sahip yapının arayüzey alanı S hakkında bilgi edinilmesini sağlar.

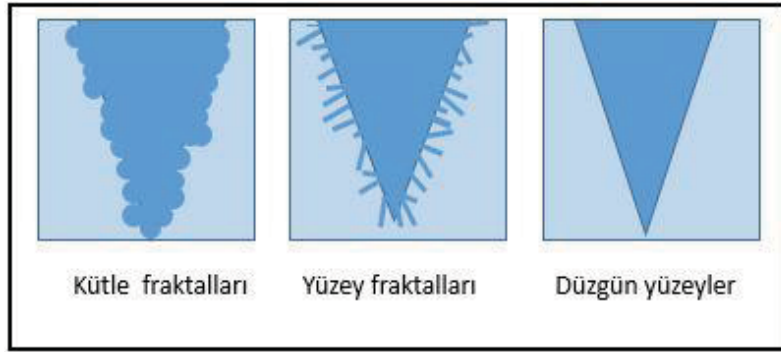
İkinci kural ise, herhangi bir saçılma profilinin evrensel bir sabiti Q (Eşitlik (2.21)) yapı değişmezi olarak adlandırılıp toplam saçıcı hacim ile orantılıdır. Q (yapı

değişmezi), yüzey alanı/ hacim oranı gibi bilgileri de içinde barındırır. Eşitlik (2.22)'de bu orana nasıl ulaşılabileceği görülmektedir [25].

$$Q = \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq \quad (2.21)$$

$$\frac{S}{V} = \frac{\pi \lim_{q \rightarrow \infty} I(q) q^4}{Q} \quad (2.22)$$

Tek katmanlı filmlerde yüzey morfolojileri, çok katmanlı filmlerde ise arayüzey morfolojileri incelenerek, fraktal boyut belirleme analizi yapılır. Bu analiz, genelde Porod bölgesi olarak tanımlanan büyük q bölgesine ait veriler kullanılarak yapılabilir. Fraktal boyutun anlamını açıklamak gerekirse, iki farklı fazdan (elektron yoğunluğu farklı iki yapıdan) oluşan bir malzemeye örnek verilerek işe başlanabilir [24]. Örneğin, bir su kıyısında küçük taşlardan oluşan su-kıyı ara yüzeyi varsa bu yapı üç boyutlu kütle fraktalları, plaka şeklinde küçük taşlardan oluşan bir arayüzey varsa bu yapı yüzey fraktalları, büyük kayalardan oluşan bir zemin varsa bu da düzgün yüzeyli fraktal olmayan yapıları tanımlar. Şekil-2.8'de bu arayüzeyler görselleştirilmiştir.



Şekil-2.8. Fraktal yapılar [14].

Matematiksel olarak ifade etmek gerekirse, sırası ile aşağıda verilen bilgilerden faydalanılır.

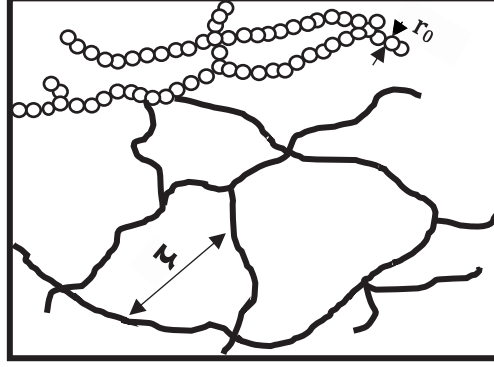
Genel olarak, saçılma kesiti, Eşitlik (2.23)'den yararlanarak

$$\frac{d\Sigma(q)}{\Omega} = \phi \Delta \rho^2 V_p P(q) S(q) \quad (2.23)$$

ile verilir.

Burada $\frac{N}{V} = \frac{\phi}{V_p}$ parçacık sayı yoğunluğu, V_p parçacık hacmi, ϕ parçacık hacim fraksiyonu, $P(q)$ form faktörü, $\Delta\rho^2$ kontrast faktörü, $S(q)$ yapı faktörüdür. Kütle ve hacim fraktallarının ayrıntılı matematiksel ilişkileri aşağıda açıklanmaktadır.

1. Kütle fraktalı



Şekil-2.9. Dallanma noktaları ve çapraz bağlar içeren kütle fraktal yapısının şematik gösterimi. Bu yapı monomerik birimlerden veya kümelenmiş küçük parçacıklardan yapılır.

Kütle fraktalı üç boyutlu bir ağ oluşturmak için dallanma ve çapraz bağ içeren bir yapıdır.

Parçacıklar arası yapı faktörü,

$$S_i(q) = 1 + 4\pi \frac{N}{V_p} \int_0^\infty r^2 [P(r) - 1] \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (2.24)$$

ile verilir.

Burada $P(r)$, başlangıç noktasında (orijinde) bir saçıcı olduğu göz önüne alındığında \vec{r} konumunda başka bir saçıcının bulunma olasılığını verir. Kütle fraktal boyutu D_m tanımlanırken $P(r)$, Eşitlik (2.25)'deki gibi modellenir.

$$\frac{N}{V_p} [P(r) - 1] = \frac{D_m}{4\pi r_0^{D_m}} r^{D_m-3} \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right) \quad (2.25)$$

Eşitlik (2.25) kütle fraktalına benzeyen bir parçacığın sayıca yoğunluğundan gelir (Eşitlik (2.26)).

$$N(r) = \frac{N}{V_p} \int_0^r dr P(r) 4\pi r^2 = \frac{r^{D_m}}{r_0} \quad (2.26)$$

Eşitlik (2.25)'deki ξ parametresi, kütle fraktalı için karakteristik bir boyuttur, r_0 ise fraktal nesneyi oluşturan parçacıkların yarıçapıdır. Fourier dönüşümü gerçekleştirildiğinde Eşitlik (2.27) elde edilir.

$$S_i(q) = 1 + \frac{1}{(qr_0)^{D_m}} \frac{D_m \Gamma(D_m - 1)}{[1 + \frac{1}{q^2 \xi^2}]^{\frac{(D_m - 1)}{2}}} \sin[(D_m - 1) \tan^{-1}(q\xi)] \quad (2.27)$$

Küçük q sınırı, standart açılımlar kullanarak elde edilir,

$$\tan^{-1}(z \rightarrow 0) = z - \frac{z^3}{3} \dots \quad (2.28)$$

$$\sin(z \rightarrow 0) = z - \frac{z^3}{3!} \dots \quad (2.29)$$

$$S_i(q \rightarrow 0) = 1 + \Gamma(D_m + 1) \left(\frac{\xi}{r_0}\right)^{D_m} \left\{1 - \frac{D_m(D_m + 1)}{6} q^2 \xi^2\right\} \quad (2.30)$$

Bu kütle fraktalının tahmini yarıçapını verir (Eşitlik (2.31)).

$$R_g^2 = \frac{D_m(D_m + 1)\xi^2}{2} \quad (2.31)$$

Büyük q sınırı, asimptotik q bağıllığını sağlayan Eşitlik (2.32)'deki açılım kullanılarak Eşitlik (2.33)'deki gibi elde edilir,

$$\tan^{-1}(z \rightarrow \infty) = \frac{\pi}{2} - \frac{1}{z} \dots \quad (2.32)$$

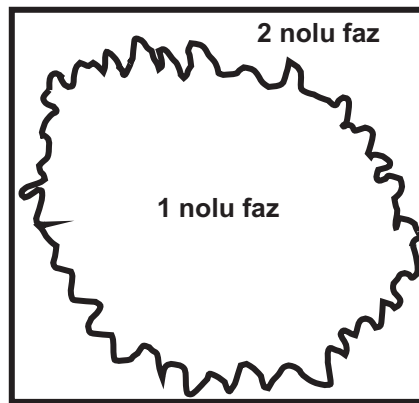
$$S_i(q \rightarrow \infty) = 1 + \frac{1}{q^{D_m} r_0^{D_m}} D_m \Gamma(D_m - 1) \left\{ \sin[(D_m - 1) \frac{\pi}{2}] - \cos[(D_m - 1) \frac{\pi}{2}] \frac{(D_m - 1)}{q\xi} \right\} \quad (2.33)$$

$$\xi^{-1} \leq q \leq r_0^{-1}$$

Bu modifiye $\frac{1}{q^{D_m}}$ davranıştır. Kütle fraktal boyutu D_m , 2 ile 3 arasında değişir ve Porod üssüne eşdeğerdir.

2. Yüzey fraktalı

İki fazlı yapıda fraktal boyutu D_s , 3 ile 4 arasında olan 1 nolu faza sahip fraktal özellikli bir parçacığın şematik gösterimi Şekil-2.10'da verilmiştir.



Şekil-2.10. Arayüzey pürüzlülüğün fraktal yapısının şematik gösterimi.

Porod Yasası fraktal yüzeyler için genelleştirilecek olursa,

$$S_p(r) \sim \frac{r^{D_s}}{r_0} \quad (2.34)$$

Fraktal yüzeyli parçacık için form faktörü büyük q bölgesinde olur,

$$\phi V_P P(q \rightarrow \infty) = \phi \pi \frac{S_P}{V_P} \Gamma(5 - D_s) \sin\left[\frac{\pi(D_s-1)}{2}\right] \frac{1}{q^{6-D_s}} \quad (2.35)$$

Bu sonucun $D_s = 3$ için sıfır olduğu görülmektedir. Kütle fraktal modelinde büyük q açılımında daha yüksek bir terime gidilerek benzer bir tutarsızlıktan kaçınılmıştır.

Bir Porod grafiğinin ($\log [I(Q)] - Q$) eğimi $-6 + D_s$ 'dir. Yüzey fraktal boyutu $D_s = 2$, düzgün bir yüzeye karşılık gelir. Büyük q için,

$$P(q \rightarrow \infty) = \frac{3}{2r_0^3} \frac{S_P}{V_P} \frac{1}{q^4} \quad (2.36)$$

Burada S_P ve V_P parçacık yüzeyi ve hacmidir. Eşitlik (2.36) pürüzsüz (düzgün) yüzeyler için iyi bilinen Porod kanunudur [26,27,28].

2.2.2. Parçacık yapısı

Her parçacık, şekil ve yapı olarak karakteristik bir form faktörü ile ifade edilir. Form faktörünün salınımlı olan büyük q bölgesi, gerçek uzaya dönüştürülerek incelenir. Çünkü form faktörü ters uzaya ait bilgi içerir. Fourier analizi ile gerçek uzaya geçişin yapılması gerekli olup, deneysel $P(q)$ üzerinden $P(r)$ hesabı,

$$P(q) = 4\pi \int_0^\infty P(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (2.37)$$

eşitliği ile yapılır.

$P(r)$ dağılımı "uzaklık dağılım fonksiyonu" (pair distance distribution function) olarak adlandırılır. Uzaklık dağılım fonksiyonunun belirlenmesi ile nano oluşumlar arası etkileşim ve dağılım hakkında daha çok bilgi elde edilebilir [29].

Önceki açıklamalardan anlaşılacağı üzere $I(q)$ ve $P(r)$ birbirleri ile bağlantılıdır. Şiddet profili açık olarak ifade edilirse,

$$I(q) = \int_0^{d_{\max}} P(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (2.38)$$

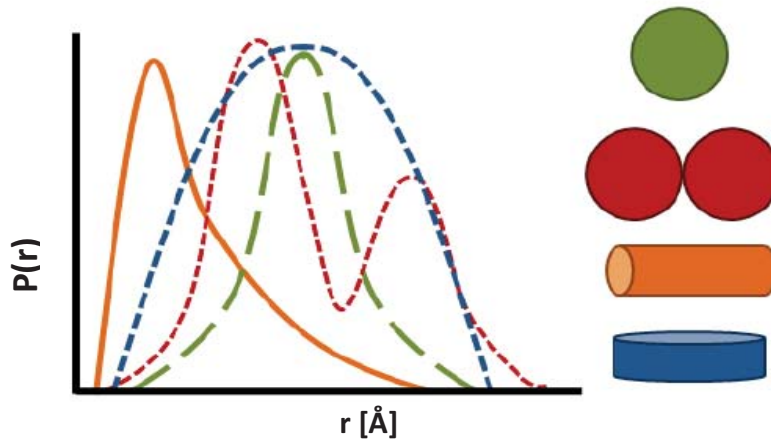
eşitliği Debye Formülü'nden türetilerek (Debye,1915) ve ters dönüşüm yapılarak $P(r)$ 'yi (Eşitlik (2.39)) hesaplamak mümkün hale gelir.

$$P(r) = \frac{r}{2\pi^2} \int_0^\infty q I(q) \sin(qr) dq \quad (2.39)$$

Uzaklık dağılım fonksiyonu, saçıcı oluşumların geometrik yapılanmasını r 'nin (yani radyal uzaklığın) bir fonksiyonu olarak, histogram şeklinde elde edilen dağılım ile

gerçek uzaya ait yapı dönüşümünü ortaya çıkarır. Radyal mesafe, saçıcı bir parçacık kenarından, diğer bir parçacık içinde bulunan herhangi bir noktaya olan uzaklıktır. Parçacığın bir konumda bulunma olasılığı, parçacık içindeki eş uzunluk vektörlerinin sayısı ile ilişkilidir. $P(r)$ 'nin sıfıra gittiği nokta maksimum çizgisel boyut ya da parçacığın çapı olarak belirlenebilir [30].

Uzaklık dağılım fonksiyonu $P(r)$ ile birçok yapısal bilgi elde edilebilir. $P(r)$ fonksiyonu, nano oluşumların şekli hakkında değerli bilgiler içerir (Şekil-2.11). Şiddet profilinin $I(q)$, nitel olarak daha ayrıntılı yorumlanmasına izin verir ve ayrıca üç boyutlu model kurulumunda öncü bilgiler bu dağılımdan elde edilir [31].



Şekil-2.11. Parçacık şeklini ifade eden uzaklık dağılım fonksiyonları [30].

2.3. Yüzeğe yakın gelen ışınlar ile Küçük Açılı X-ışını Saçılma (GISAXS) Yöntemi

SAXS yöntemi, elektron yoğunluğu kontrastına ve dağılımına hassas bir yöntem olduğu için yoğun malzemeler için de uygundur. Bununla birlikte incelenen nanoyapı içeriği malzemenin yüzey bölgesinde yerleşecek şekilde bulunuyorsa ve ince film geometrisinde olduğu gibi saçıcı hacmi azalırsa SAXS yöntemine sınırlamalar getirilir. Bu sınırlamanın üstesinden gelmek ve yüzey hassasiyetini artırmak için SAXS geometrisi, üst katmana duyarlı yeni bir saçılma geometrisi ile yer değiştirmelidir. Bu sebeple GI (Grazing Incidence) hemen hemen yüzeye paralel gelen ışın geometrisi ve temel SAXS (Small Angle X-Ray Scattering) geometrisinin kombinasyonu sonucu ortaya çıkan GISAXS tekniği kullanılmaktadır [32]. İlk GISAXS deneyleri 1989'da, J. Levine tarafından cam üzerindeki Au çökeltilerini inceleme amacı ile üzerinde döner anot X-ışını kaynağı kullanılarak gerçekleştirilmiştir [33]. Naudon ise, yakın yüzeylerdeki kümelenmeyi incelemek

için, LURE'de (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique, France) GISAXS yöntemini geliştirmeye odaklanmıştır. Yapılan ilk analizlerde metalik kümelerin büyüüp büyümedikleri incelenmiştir [34].

X-Işını teknikleri yüzeye yakın geliş açısı (Grazing Incidence) geometrisine uygulandığında elde edilen bulguların yüzey yapısına ve yüzey altı morfolojilerine ait olduğu görülür. Bu yüksek yüzey hassasiyeti, iyi bilinen Lambert-Beer yasasının göz önüne alınması ile kolayca anlaşılabilir. Bu yasa,

$$I = I_0 e^{-\mu z} \quad (2.40)$$

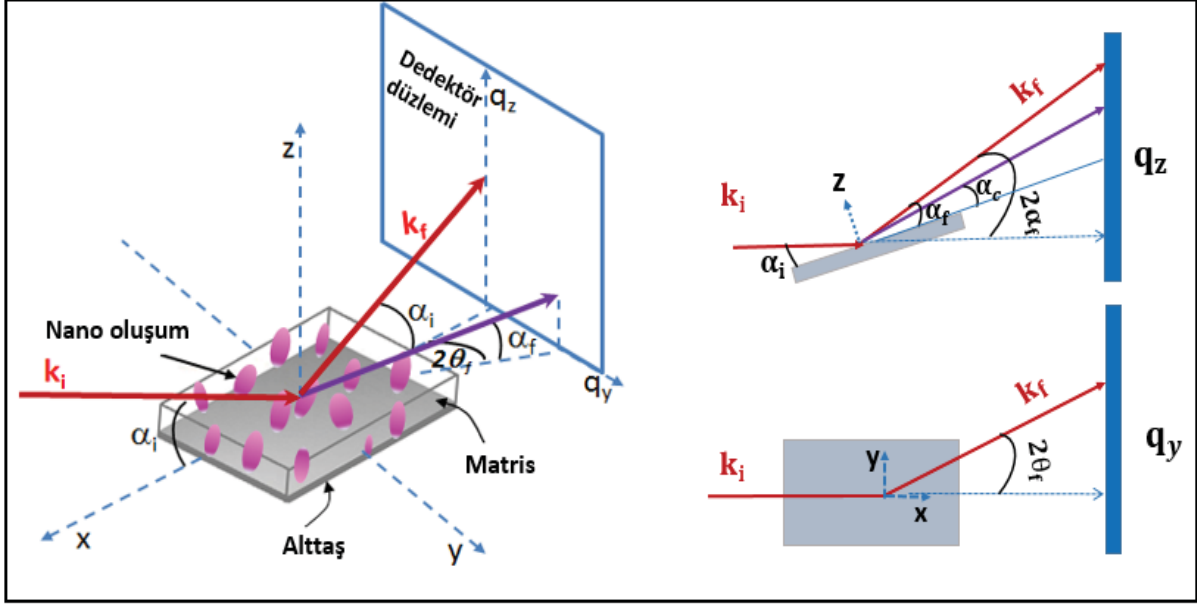
eşitliği ile betimlenir.

Burada I ve I_0 sırasıyla, gelen ve malzemeden geçen ışının şiddetidir. μ ve z ise sırasıyla, çizgisel zayıflama katsayısı ve ışının geçtiği malzemenin kalınlığıdır. Işın, malzeme yüzeyine yaklaşık $\frac{1}{\mu}$ 'ye eşit derinlikte difüz eder. Eğer ışın geliş açısı α_i açısında yüzeye çarparsa ulaştığı gerçek derinlik, $\frac{1}{\mu} \sin \alpha_i$ 'ye düşecektir. Bu yüzden daha küçük açı, daha hassas yüzey bilgilerinin elde edilmesi anlamı taşır [35].

SAXS tekniği 0° 'ye yakın saçılma açılarında, saçılma şiddetini ölçerek mikrometre ve nanometre ölçekli malzemelerin yapılarını belirlemek için kullanılan bir tekniktir. Ortalama parçacık boyutu, şekli, dağılımı, yüzey hacim oranı bu teknik ile saptanabilir. İnce filmlerde, hem yüzeye normal hem de paralel yönler boyunca, anizotropik mikro ve nanoyapıları belirlemek için ise GISAXS yöntemine gerek duyulur. Yüzeyde adacık oluşumu, pürüzlülük ya da homojen olmayan nano ölçekli elektron kontrast değişimi gibi yapısal özellikler mevcut ise yüzeye yakın çok küçük açıda saçılan ışınlar ile bu morfolojiler ve yüzey topografyası incelenebilir.

GISAXS'ın deney düzeneği geometrisi Şekil-2.12'de gösterilmektedir. Bu geometriye göre, λ dalga boyuna sahip ve dalga vektörü \vec{k}_i olan monokromatik X-Işını örnek yüzeyine bir kaç derecelik α_i gelme açısı ile çarpır. Gelen X-Işını dalga vektörü, istenmeyen arka plan saçılmalarını en aza indirmek ve nanoparçacık kaynaklı yüzeye yakın saçılmaları artırmak için örnek yüzeyine göre çok küçük bir açıda tutulur [4]. Bu açı, doğrudan, saçılmadan geçen ışına göre kritik bir değere sahip olmalıdır. X-Işını, herhangi bir nano boyutlu elektron yoğunluğu etkisi sonucu $2\theta_f, \alpha_f$ açı değerleri ile \vec{k}_f boyunca saçılır. Saçılma şiddeti, düzlem içi ve düzlem dışı olarak tanımlanan $(2\theta_f, \alpha_f)$ iki açının fonksiyonu olarak kaydedilir. Bu açılar, Eşitlik

(2.41) ile verilen dalga vektörü dönüşüm (transfer) koordinatları ile ilgilidir. Şiddet ters uzayın başlangıç noktasına çok yakın ölçülür ve dolayısıyla q_y , q_z skaler saçılma bileşenleri birkaç nm^{-1} lik küçük bir aralık boyunca uzanır.



Şekil-2.12. GISAXS Geometrisi.

Dalga vektör transferi $q(x,y,z)$ $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$

$$q_x = \frac{2\pi}{\lambda} [\cos(2\theta_f) \cos(\alpha_f) - \cos \alpha_i]$$

$$q_y = \frac{2\pi}{\lambda} [\sin(2\theta_f) \cos(\alpha_f)] \quad (2.41)$$

$$q_z = \frac{2\pi}{\lambda} [\sin(\alpha_i) + \sin(\alpha_f)]$$

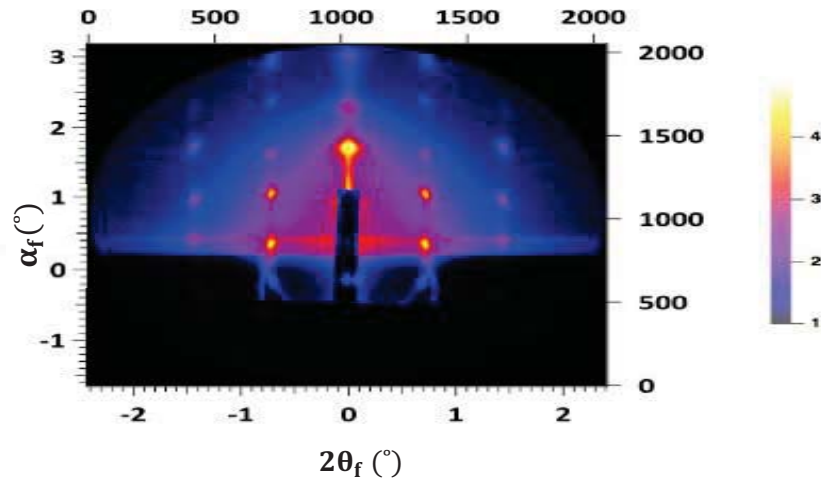
eşitlikleri ile verilir.

Tipik GISAXS deneyinde, kaydedilen veriler saçılma açılarının fonksiyonu olarak elde edilir ve bu veriler ters düzlemde malzemenin haritasını oluştururlar. Küçük açılar için, iki boyutlu dedektör q_y ve q_z saçılma bilgilerini elde etmede kullanılır. $q_x \ll q_y, q_z$ olduğundan Ewald küresi üzerindeki katı açı çok küçüktür ve böylece saçılma küresindeki eğrilik ihmal edilebilir [12].

Kısacası, GISAXS deneylerinde X-ışını saçılma verileri, ince filmin hem yüzey normali hem de paraleli yönünde toplanır. q_z ve q_y boyunca ölçülen GISAXS eğrileri ince filmin yüzeyinde ve arayüzeyinde anizotropik nano yapıların incelenebilmesi için elverişlidir [11]. Gelen X-ışını açısını seçerek ölçülecek derinlik ayarlanabilir. Böylece seçime bağlı olarak yüzeydeki ya da yüzeye yakın gömülü örnek

katmanlarının ve parçacıkların yapısal bilgileri elde edilebilir. Tüm bilinmesi gereken, her katmanın kritik açısıdır. Kritik açı malzemenin kırıcılık indisi $n = 1 - \theta_c^2$ tarafından belirlendiği için materyalin karakteristiğidir. Tipik kritik açı, $0,2^\circ$ ve $0,5^\circ$ arasındadır. Bütün açılar küçük olduğunda, dalga vektör transferi genel olarak 0 ve 1 nm^{-1} aralığında küçük değere sahiptir. Böylece gerçek uzayda büyük boyutlar rahatlıkla araştırılabilir.

Tipik bir GISAXS deseni, hem dikey hem de yatay bileşenler içerdiğinden alan dedektörü ile çalışma zorunluluğu vardır. Malzeme içinde bulunan nano oluşumlar düzenli (kristalin) yapılara ve dağılımlara sahipler ise Bragg saçılması GISAXS deseni üzerinde düzgün kırınım pikleri (noktalar) oluşturur (Şekil-2.13) [29].



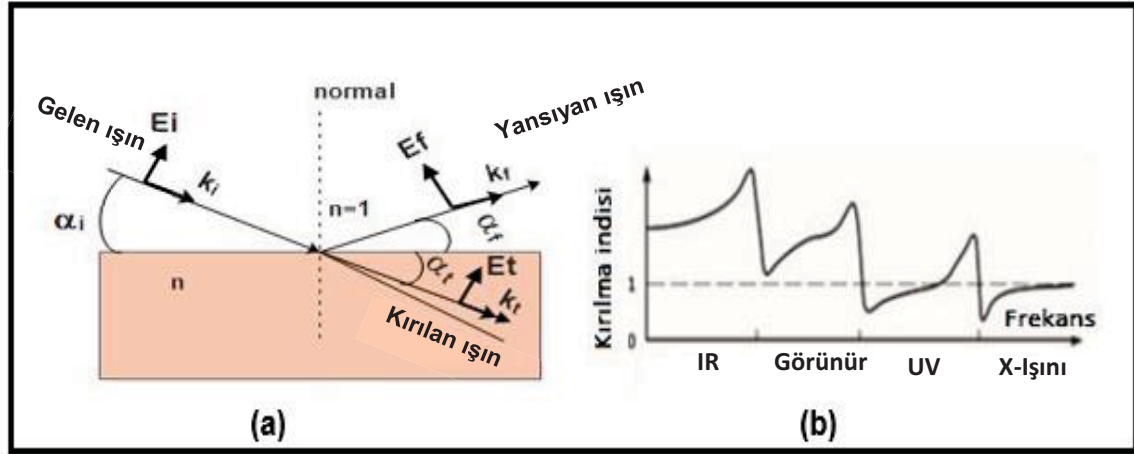
Şekil-2.13. Kırınım pikleri de içeren GISAXS deseni [29].

Fourier analizi gerektiren bir teknik olmasına rağmen nano parçacık düzenlenimleri ile ilgili yapı odaklı istatistiksel nicel bilgi, yalnızca SAXS ve GISAXS tekniklerinin birlikte uygulanması ile elde edilebilir. Çok sayıda nanoparçacık (birim hacimde yaklaşık 10^{12}) üzerinden istatistiksel ortalamayı temsil eden GISAXS deseninden, boyut, şekil, hacim konsantrasyonu, parçacıklar arası uzaklık ve aynı zamanda nano parçacıkların boyut dağılımları belirlenebilir.

Araştırılan malzemelerin yapısal özellikleri hakkında sağlıklı ve güvenilir bulgulara ulaşmak için uygun analizler ölçülen ve hesaplanan saçılma verileri ile ilgili fit işlemleri ve uygun model seçimleri çok büyük önem taşımaktadır.

2.3.1. Yüzey/Ara Yüzeyde X- Işını Yansıması ve Kırılması

Dalga boyuna bağlı olarak kırıcılık indisi n olan yığın malzeme ve vakum sistemi düşünelim. Bu sistem ile ilgili yansıma ve kırılma geometrisi Şekil-2.14'de gösterilmektedir.



Şekil-2.14. Yansıma/kırılma geometrisi [35].

Elektrik alan genliği \vec{E}_i ve dalga vektörü \vec{k}_i olan paralel ışın demetinin yani lineer polarize olmuş bir düzlem dalganın vakumda ya da havada ($n_0 \approx 1$) ilerlediğini ve malzeme yüzeyine α_i geliş açısı ile çarptığını farz edelim. \vec{E}_r genliği ve \vec{k}_r dalga vektörüne sahip yansıyan ışın α_r açısı ile yüzeyden ayrılırken, genliği \vec{E}_t ve dalga vektörü \vec{k}_t olan geçen ışın ise yüzey ile α_t açısı yapar. Kırılma olayının arkasında yatan fiziksel temel “Snell Descartes yasası” ile açıklanabilir. Bu yasaya göre,

$$\cos(\alpha_i) = n \cos(\alpha_t) \quad \text{ve} \quad \alpha_i = \alpha_r \quad (2.42)$$

eşitlikleri geçerlidir.

$n > 1$ olduğu sürece, elektromanyetik dalga vakumdan malzemeye doğru ilerlediğinde, toplam yansıma ($\alpha_i = 0$ olsa bile) meydana gelemez. Neyse ki, görünür ışığın aksine yüksek enerjili X-ışınları dikkate alındığında, malzemenin kırıcılık indisi, genelde 1'den daha düşüktür ($n < 1$) ve matematiksel olarak kompleks formdadır. Eşitlik (2.43) ile verilen bu nicelikte,

$$n = 1 - \delta - i\beta$$

$$\delta = \frac{\lambda^2 e^2 N_A \rho \sum_j (Z_j - f_j')}{2\pi m c^2 \sum_j A_j} \quad (2.43)$$

$$\beta = \frac{\lambda^2 e^2 N_A \rho \sum_j (f_j'')}{2\pi m c^2 \sum_j A_j} = \frac{\lambda \mu}{4\pi}$$

δ , β sırasıyla X-Işını için kırıcılık indisinin saçılma ve soğrulma ifadesidir. Moleküler yapıda bulunan farklı atomlar j indisi ile ifade edilir. Z_j , f_j' , f_j'' atom numarası ve kırılma olayında ortaya çıkan anormal dağılım düzeltmeleridir. ($Z+f_j'$ gerçektir ve f_j'' atomik saçılma faktörünün imajiner kısmıdır.) A_j , ρ , c ve μ sırası ile j, atomun ağırlığı, yoğunluğu, ışık hızı ve malzemenin sönüm katsayısıdır. Eşitlik (2.43)'de λ dalga boyu, N_A Avogadro sayısı, e ve m ise de elektron yükü ve kütesidir.

$\alpha_i < \alpha_c$ olduğunda geçen dalga vektörünün yüzeye normal bileşeni imajiner hale gelir. Bu durumda kırılan dalga, yüzeyin altında aldığı yolun fonksiyonu olarak üstel bir şekilde sönümlenir ve yüzeye paralel doğrultuda ilerleyen, genliği azalan (evanescent) bir dalga formuna ulaşır. X-Işının penetrasyon derinliği,

$$\Lambda = \frac{\lambda}{4\pi Im\sqrt{\alpha_i^2 - \alpha_c^2 - 2i\beta}} \quad (2.44)$$

eşitliği ile verilir ve gelen açının artışı ile azalır.

Yüzeyin yansımaya (R) ve iletim katsayıları (T), α_i' ye etkin derecede bağlıdır ve kırıcılık indisi ile gelen açının fonksiyonu olan Fresnel formülleri eşitlikleri (Eşitlik (2.45) ile verilir.

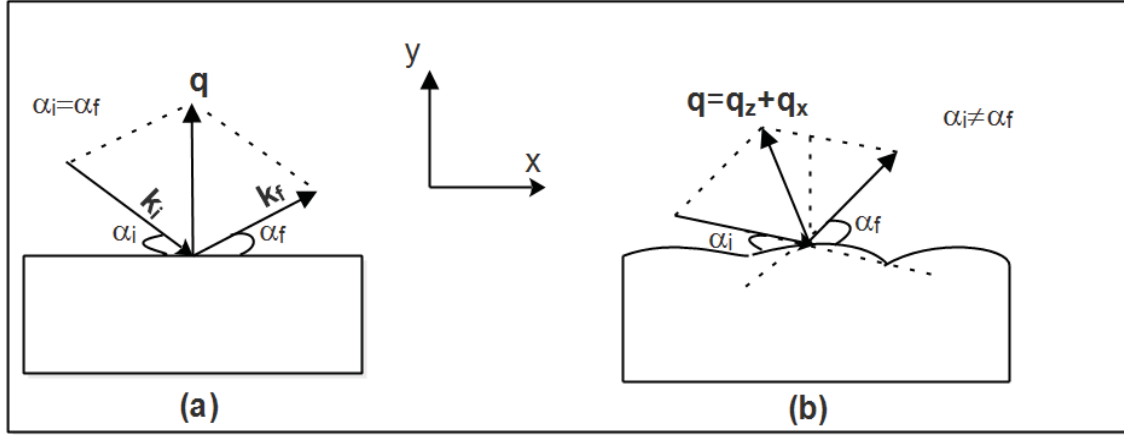
$$R(\alpha_i) = \frac{I_f}{I_i} = \left| \frac{\sin \alpha_i - \sqrt{n^2 - \cos^2 \alpha_i}}{\sin \alpha_i + \sqrt{n^2 - \cos^2 \alpha_i}} \right|^2, \quad T(\alpha_i) = \frac{I_t}{I_i} = \left| \frac{2 \sin \alpha_i}{\sin \alpha_i + \sqrt{n^2 - \cos^2 \alpha_i}} \right|^2 \quad (2.45)$$

$\alpha_i < \alpha_c$ için, $R=1$ olur ve tamamen dış yansımaya meydana gelir. Böylece ışının ulaşabileceği derinlik minimum değere ulaşarak nanometre ölçeği içinde kalır. δ ve β yaklaşık 10^{-5} ve 10^{-6} aralığında değerler alıp toplam yansımaya için ($\alpha_c \sim \sqrt{2\delta}$) $0,1^\circ - 0,5^\circ$ aralığında kritik açığa neden olurlar.

$\alpha_i \gg \alpha_c$ olduğunda ise, yansıtıcılık asimptotik ($\sim 1/q^4$) davranışla hızlıca düşer. $\alpha_i \ll \alpha_c$ ve $\alpha_f \ll \alpha_c$ olduğunda ise saçılma derinliği birkaç nanometre değerindedir. α_i ve α_f , α_c 'den daha büyük olduğunda derinlik 100 nm'ye hızlıca çıkar. Böylece açı kontrolü ile 1 ile 100 nm arasında değişebilen derinliklerin kontrol edilmesini sağlanabilir. Kısaca, geliş açısının küçük değişimleri, ayarlanabilir derinlik analizlerine ve gömülü arayüzeylerin incelenmesine olanak sağlar. Burada sınır 1 μm derinlik olarak verilebilir [35].

Saçılma geometrisinden bahsederken düzlemsel ve düzlemsel olmayan geometrileri açıklamak gereklidir. Düzlemsel geometride gelen ve saçılan dalga

vektörleri ve yüzey normali aynı düzlemde bulunur (Şekil-2.15). Düzlemsel olmayan geometride ise, gelen ışın ve saçılan ışın aynı düzlemde olmayabilir.



Şekil-2.15. Düzlemsel geometri (a) ve düzlemsel olmayan (b) saçılma geometrileri.

Yüzeğe yakın nanoparçacıkların ve gömülü yapılardaki arayüzeylerin incelenmesinde kullanılan başka deneysel teknikler de vardır. Bu tekniklerden biri olan dik açılı X-ışını yansımaları (XRR) (Şekil-2.15a) analizlerinde, $2\theta_f$ saçılma açısı sıfır olup yüzeğe göre gelme ve yansımaları açıların eşit tutulması ($\alpha_i = \alpha_f$) koşulu ile yalnızca dik doğrultudaki dalga vektörü transferinde değişim sağlanır. Yani sadece yüzeğe dik dalga vektörü transferi değişir ve q_z doğrultusu boyunca şiddet ölçülmesi yeterli olur. Dik açılı olmayan X-ışını yansımalarında ise, ölçümler düzlemsel geometriye uygulanır bu geometride gelen dalga vektörü, saçılan dalga vektörü ve yüzey normali aynı düzlemde bulunur. Dik açılı olmayan X-ışını yansımaları tekniği, yüzey düzleminde (q_x) dalga vektörü transferini mümkün kılar ve yüzeğe paralel olan doğrultu, yapısal büyüklüklerin incelenmesine izin verir [4].

Düzlemsel olmayan geometride ise, gelen ve saçılan dalga vektörleri aynı düzlemde olmamakla birlikte $2\theta_f$ açısı, sıfıra eşit değildir. Gelen ışın kritik açıya yakın bir değerinde sabit tutulur ve saçılma şiddeti iki boyutlu dedektör tarafından ölçülür. GISAXS ölçümünün en büyük avantajı, düzlemsel olmayan geometride, düzlemsel geometride olduğu gibi yüzeğe paralel olan (erişilebilir) q_y aralığının numune yüzeyi ile sınırlı olmamasıdır [4,10].

Genel olarak GI (Grazing Incidence) geometrisinde çalışmak, yüzey özellikleri yüzeyin üzerinde ya da altındaki nano yapıların özelliklerinin araştırılması için önemlidir. GI geometrisinde X-ışınının sınırlı nüfuz derinliği, absorpsiyonu ve saçılma profilindeki yığın oluşum kaynaklı arka planı azaltılırken, araştırılan

malzeme katmanı ya da parçacıktan gelen saçılma sinyali artırılmalıdır. Parçacıkların yüzeyde olması durumunda, yığın malzemelerden/ alttaştan gelen saçılma, geliş açısını alttaşa bağlı kritik açının (α_c) biraz altında tutarak önlenabilir. Bununla birlikte veriler analiz edilirken, yüzeyden yansıyan şiddetin de hesaba katılması gerekmektedir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta, $\alpha_i = \alpha_c$ olduğunda α_i 'nin tüm veri toplama süreci boyunca sabit tutulması gerekliliğidir. Çünkü geliş açısının çok küçük değişimi, saçılmada büyük şiddet değişimlerine sebep olur, çünkü $\alpha_i = \alpha_c$ olması durumu, $T(\alpha)$ 'nin bir ölçüsü olan iletim fonksiyonun maksimumuna karşılık gelmektedir [35].

X-Işını, çok küçük geliş açısı altında örnek üzerine düşer ve ters uzayın (q_y, q_z) düzleminde şiddet iki boyutlu dedektör tarafından kaydedilir. Işın şiddetinin çok küçük bir kısmı örnek tarafından saçıldığından, geçen ve yansıyan ışınlar saturasyonu ve dedektör hasarını önlemek amacıyla dedektör önündeki ışın durdurucu tarafından tamamen durdurulur. Saçılma sinyalleri, nanoparçacıkların şekli, geometrik boyutları ve aynı zamanda birbirlerine göre konumsal düzenlenimleri hakkında bilgiler içerir. Nanoparçacıkların morfolojisi, şekil fonksiyonunun Fourier dönüşümü olan form faktörü $F(q)$ yoluyla tanımlanır.

$$F(\vec{q}) = \int \rho(\vec{r})e^{-i\vec{r}\vec{q}} d\vec{r} \quad (2.46)$$

Burada ρ elektron yoğunluğu olup ilgili integral, parçacıkların hacmi üzerinden alınır. $F(q)$ genliğinin karesi tek bir nanoparçacıktan saçılan X-Işını saçılma şiddetini verir. Yığın formunda olan adacıkların karşılıklı düzenlenimi, periyodik yapılar için girişim fonksiyonu yolu ile tanımlanır ve bu durum atomik boyutlu kristal örgülerin durumuna benzer. Bu arada, periyodik olmayan yapılar söz konusu olduğunda girişim fonksiyonu, bir çift korelasyon fonksiyonu yardımıyla, parçacıklar arası (merkezler arası) uzaklıkların dağılımını ifade eder. Girişim fonksiyonu,

$$S(\vec{q}) = 1 + \rho \int (g(\vec{r})-1)e^{-i\vec{r}\vec{q}} d\vec{r} \quad (2.47)$$

eşitliği ile ifade edilir.

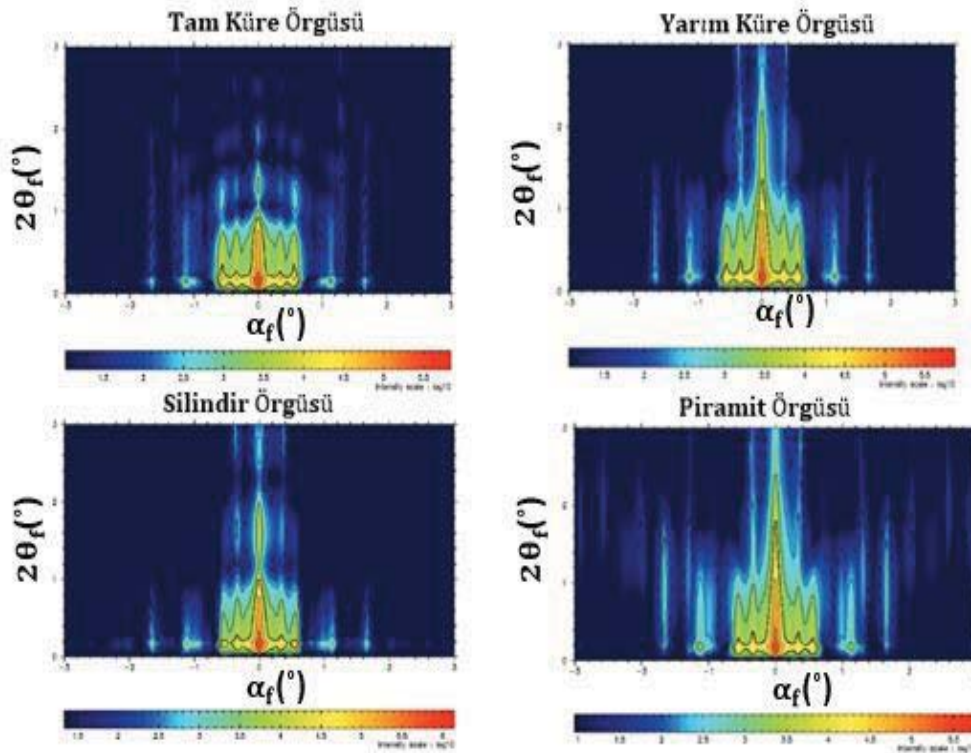
Bu eşitlikte, ρ nanoparçacıkların yoğunluğunu, $g(\vec{r})$ ise istatistiksel boyut dağılımını ifade eder. Parçacıkların birbirlerine göre nasıl dağıldığını tanımlayan bu fonksiyon parçacık parçacık çift etkileşimlerinin de matematiksel bir ifadesidir. Seyreltik parçacık toplulukları olması durumunda, farklı parçacıklar tarafından saçılan

dalgalar girişime uğramaz. Diğer yandan, parçacıklar arası mesafe azaldıkça, saçılan dalgalar girişime uğrayacak böylece, saçılma deseni parçacıkların konumsal dağılımlarından etkilenecektir. Bu nedenle, aynı şekilli, birim hacimde N_p adet parçacık olan bir malzemeden saçılma şiddeti,

$$I(\vec{q}) \propto N_p \cdot |F(\vec{q})|^2 \cdot |S(\vec{q})|^2 \quad (2.48)$$

ile verilir.

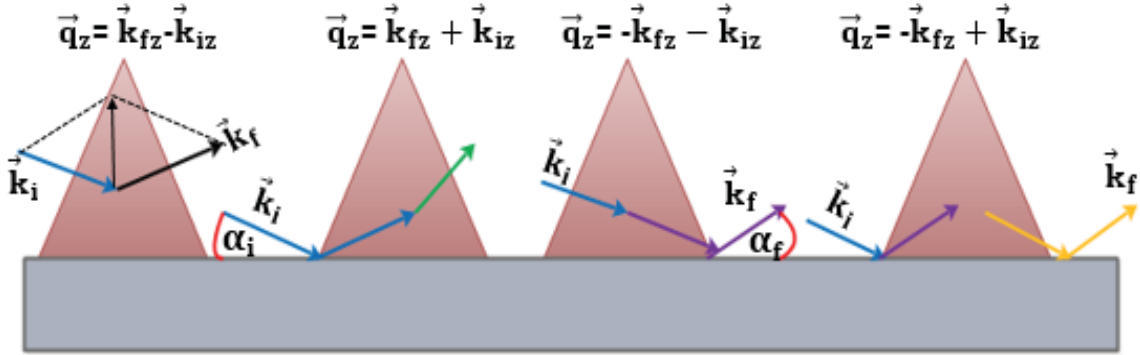
Uygulamalarda, form faktörü genellikle yüzey üzerinde büyüyen adalara (örneğin, silindirler, elipsoitler veya piramitlere) karşılık gelen ve analizleri önceden bilinen saçılma profilleri yardımı ile belirlenebilir. Bunun için son derece monodispers (tek tipli) nano parçacıkların yüzeyde konumlanması gerekir. Şekil-2.16'da dört farklı morfolojide şekillenmiş, film yüzeyinde bulunan nano oluşumların karakteristik GISAXS profilleri görülmektedir.



Şekil-2.16. Farklı morfolojiler için Form Faktörü belirlemede yararlanılan GISAXS profilleri [35].

Geliş açısı, alttaşın kritik açısına yakınsa alttaşın ara yüzeyindeki yansıma-kırılma etkileri de hesaba katılmalıdır. Tüm X-ışını saçılma süreci, Şekil-2.17 ile özetlenmiştir. Eğer alttaş yüzeyinde yansıma-kırılma etkilerinin hesaba katılması gerekirse, F form faktörünün DWBA (Distorted Wave Born Approximation) ile hesaplanması gerekir. Bu nedenle, çok daha karmaşık işlemler söz konusu

olacaktır. Şekil-2.17, DWBA ile saçılma vektörünün nasıl ölçüleceğini \vec{q}_z vektör formları ile bize gösterir. Söz konusu dört terim, gelen ışının veya son saçılan ışınların bilgilerini de içeren farklı saçılma olaylarıyla ilişkilidir. \vec{k}_i ve \vec{k}_f sırasıyla gelen ve son saçılan ışının dalga vektörleridir.

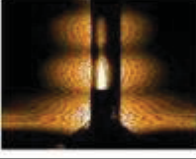


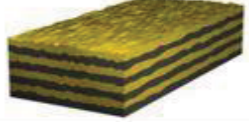
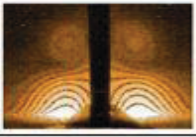

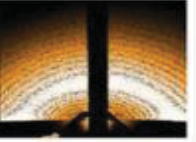




Şekil-2.17. DWBA durumunda alttaş kaynaklı kırılma-yansımaya etkilerinin göz önüne alınması [35].

Şekil-2.17’de sırası ile soldan sağa doğru, parçacıktan direkt saçılma (Born yaklaşımındaki gibi), alttaş yüzeyinde yansımayı takip eden parçacıktan saçılma (ve tersi) ile parçacıktan saçılmayı ve ardından alttaştan yansımayı izleyen alttaş yüzeyinden yansımaya olayları görselleştirilmiştir. Bu dört süreç, saçılma şiddetinin son durumunda etkin olduğu için dört terimin toplamı matematiksel olarak dikkate alınıp DWBA ile tanımlanır. Bu yansımalar uygun Fresnel katsayıları ile incelenen malzeme modeline bağlı olarak ağırlıklı hale getirilebilir. Dikkat edilmesi gereken nokta, sadece alttaş yüzeyine dik olan dalga vektörü k_z ’nin bu yaklaşıma dahil olduğudur. Bu yüzden GISAXS deseninde, çoklu saçılma etkileri genellikle yüzeye dik doğrultu (z) boyunca incelenir [35].

GISAXS deseninin analizi ile nanoparçacıklar arası ortalama uzaklık, nanoparçacık şekli, boyutu ve boyut dağılımı gibi bilgiler elde edilebilir. Üstelik filmin katmanlı yapıya sahip olması halinde, GISAXS deseni, katmanlar arasındaki arayüzeydeki pürüzlenme profillerinin ilişkilerinde açıklayıcı bilgiler içerir. Nano parçacıkların yapısal özelliklerini GISAXS deseninden ortaya çıkarmak için, SAXS’da kullanılan kuramsal temeller, GISAXS’da geçerlidir. Şekil-2.18 GISAXS yol haritasında oldukça önemlidir. Çünkü bu yöntemle incelenecek tek ve çok katmanlı ince film malzemenin temel-olası şekillenimleri ve ilgili 2D GISAXS profilleri bu şekilde verilmektedir. Özetle GISAXS profillerine bakılarak ve film üretimi yapan bilim insanları ile koordineli çalışarak doğrudan nitel bulguların elde edilebilmesi söz



konusu olabilmektedir. Kısaca ters uzayda yapısal bilgiler içeren 2D profiller, gerçek uzaydaki yapı modelleri ile doğrudan ilişkilendirilebilirler [36].

GISAXS deseni	Saçılma kaynağı	Gerçek uzay yapısı
	Yüzeyde ve gömülü ara yüzeyde pürüzlülük ilişkisi	
	Çok katmanlı ara yüzeylerde pürüzlülük ilişkisi	
	Yüzeydeki nano parçacıklar	
	Yüzey altındaki nano parçacıklar	
	Katmanlı nano parçacıklar	

Şekil-2.18. GISAXS deseni ve gerçek uzay yapıları [36].

3. DENEY DÜZENEĞİ

Bu tez çalışmasında SAXS analizleri için HECUS, GISAXS analizleri için ise Anton Paar firmasının geliştirdiği yüksek akıllı GISAXS deney sistemi kullanılmıştır. Bu iki deney sistemi ile ilgili deneysel parametreler ve görseller, Şekil-3.1'de verilmiştir.

	Özellikler/SWAXS sistemi	HECUS
	Sistem çözünürlüğü	$q_{min}: 0,05 \text{ nm}^{-1}$
Erişilebilir q aralığı	$0,05 \text{ nm}^{-1} - 50 \text{ nm}^{-1}$	
Ölçüm süresi	1 dakika- 30 dakika	
X-Işını Optiği	Kratky Geometrisine sahip çizgi ve nokta şeklinde	
Örnek tutucular	Sıvı, katı, ince film, toz, akış hücresi, döner sistem	
Dedektör	PSD M50 Çizgi dedektör	
Yazılım	ASA 3 (LabView ara yüzü)	
	Özellikler/SWAXS sistemi	Anton Paar
	Sistem çözünürlüğü	$q_{min}: 0,03 \text{ nm}^{-1}$
Erişilebilir q aralığı	$0,03 \text{ nm}^{-1} \text{ ile } 49,0 \text{ nm}^{-1}$	
Ölçüm süresi	1 dakika- 30 dakika	
X-Işını Optiği	Kratky Geometrisine sahip çizgi ve nokta şeklinde	
Örnek tutucular	Sıvı, katı, ince film, toz, akış hücresi, döner sistem	
Dedektör	CCD- CMOS	
Yazılım	SAXSdrivenm™, SAXSquant™, PCG	

Şekil-3.1. SAXS ve GISAXS deney düzenekleri ve özellikleri.

HECUS firmasına ait SWAXS sisteminin en önemli özelliği hem SAXS hem de WAXS verilerinin eş zamanlı olarak toplanabilmesidir. SAXS verisinden nano boyutlu oluşumlar, WAXS bölgesinde kaydedilen verilerden ise moleküler yapılar eş zamanlı biçimde incelenebilmektedir. Özellikle, dış fiziko-kimyasal (sıcaklık, basınç, pH değişimi vb.) etkiler ile nanoyapının genel morfolojik şekillenimleri ve dağılımları SAXS verisi ile incelenirken, nanoyapı içeriğinde oluşabilecek atomik ölçekli yapısal değişimler de WAXS analizleri ile anında takip edilebilmektedir.

Diğer sistem ise Anton Paar firmasının geliştirdiği SWAXS deney sistemidir. Bu deney sistemi de diğeri gibi eş zamanlı olarak SAXS ve WAXS verilerini toplayabilmekte ve ek GISAXS ünitesinin ana kamera bölümüne adapte edilmesi ile nanoyapılı yüzeylerin GISAXS analizlerini de yapabilme olanağına kavuşabilmektedir.

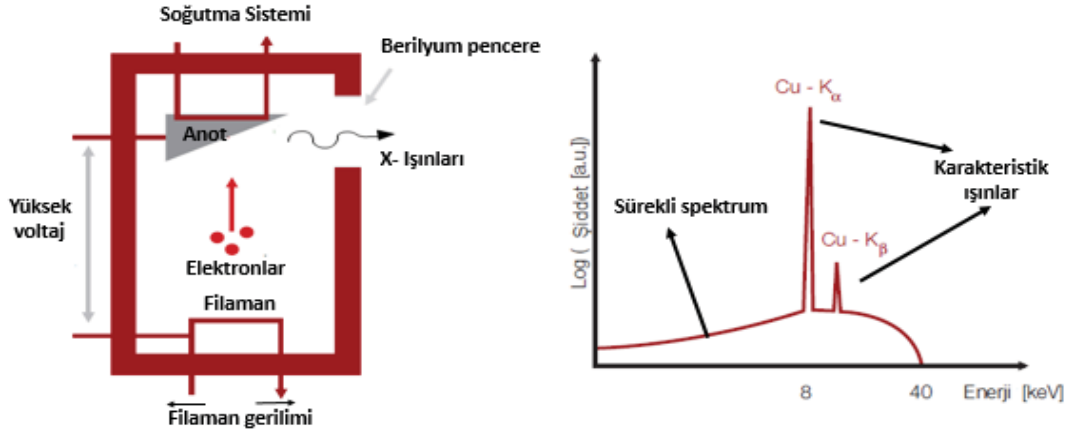
Laboratuvar tipi SWAXS deney sistemlerinin temel eleman ve bölümleri aşağıda sıralanmıştır.

- 1) X-Işını Tüpü
- 2) Örnek haznesi ve örnek tutucular
- 3) Kolimatör (Kolimasyon sistemi)
- 4) Vakum sistemi
- 5) Dedektör sistemi

Günümüzde bu deney sistemleri yaygın olarak geliştirilmekte ve hedeflenen amaç doğrultusunda optiğinden dedektör sistemine kadar pek çok yenilik araştırmacıya daha iyi hizmet etmektedir. Tez kapsamında, Bölüm-3.1-3.5 arasında, ilgili deney sistemlerinin Ar-Ge faaliyetlerine açık olan bölümlerinden sırası ile bahsedilmiştir.

3.1. X-Işını Tüpü

X-Işını tüpünün basit geometrisi Şekil-3.2'de gösterilmektedir. Bir miktar elektronun serbest kalması için flaman ısıtılır. Anot ve katot arasına yüksek gerilim (~40-60 kV) uygulanarak, havası boşaltılmış katot ışınları tüpünün katodundan salınan elektronlar, yüksek enerjilere ulaşacak şekilde hızlandırılır. Bu hızlı elektronlar metalik hedef olan anota çarptıklarında, karakteristik X-Işını oluşturmak için ilk adım atılmış olur. Anota çarpan hızlı elektronlar hedef atomun K,L yörüngelerinden elektron söktüklerinde bu elektron boşlukları üst yörüngelerde bulunan elektronlar tarafından doldurulduğunda karakteristik X-Işınları yayınlanır. Bu sırada ortaya çıkan enerjinin sadece yüzde ikisi X-Işınları enerjisine dönüşür. Geriye kalan enerji ise hedefte ısıya çevrilir. Hedef metalin zarar görmemesi için soğutma sistemleri (Chiller) ile bu durumun etkisi önlenmeye çalışılır. Laboratuvar tipi SWAXS sistemleri için Cu, Co, Cr gibi hedef materyallerinden herhangi biri kullanılabilir. Şekil-3.2'de 50 kV hızlandırma geriliminde bakır anota sahip kapalı bir X-Işını tüpünde üretilen karakteristik ve sürekli X-Işını spektrumları görülmektedir. Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda kullanılan, iki farklı laboratuvar tipi SWAXS deney sistemlerinde de kaynak olarak 1,54 Å dalga boyuna sahip CuK_{α} karakteristik X-Işınları kullanılmıştır.



Şekil-3.2. X-ışını tüpünün genel yapısı (sol) ve 50 kV hızlandırma gerilimi 40mA tüp akımına sahip olan Cu hedefli X-ışınları tüpünde elde edilen spektrum.

3.2. Örnek Tutucu

Örnek tutucular, incelenecek malzemenin vakum içinde bulundurulması gerektiğinden, deney sırasında kullanılması zorunlu elemanlardır. Sıcaklık, basınç, mekanik etki, nem ve birçok değişen koşul ve parametreler, farklı örnek tutucuların tasarlanmasını zorunlu kılar. Bu sebeple sıvı, katı, toz ve ince film gibi çeşitli farklı formda örnekler için farklı örnek tutucular kullanılmaktadır. Çoğu örnek tutucu ya el yapımı ya da doğrudan kullanım kolaylığı olan firma üretimi elemanlardır [21].

3.3. Kolimatörler

SAXS yönteminde yaşanan en büyük zorluk, küçük açılarda saçılan ışının, malzeme ile etkileşmeden doğrudan geçen ışıdan ayrılabilmesidir. Eğer saçılma olayı çok az gerçekleşirse ana demetten bu veriyi ayırt etmek çok zor hale gelir. Bu yüzden gelen ışının ıraksaması küçük tutulmalıdır. Bu sorunu önlemek için uygun bir X-ışını optiği ile uygun bir kolimasyon sisteminin kullanılması gereklidir. Bu sistemler, basit olarak, ışının geçmek zorunda bırakıldığı küçük delik ya da yarık sistemi kullanılarak hazırlanır. Işının şekillendirilmesi için, yarık ya da küçük delikler birbirlerinden belirli uzaklıklarda bulundurulmalıdır. Kolimasyon sistemleri, X-ışını demetinin boyut ve şeklini kontrol ederek ışın demetini, istenilen boyuta ve yönelime sahip olmasını sağlar.

SAXS cihazları kullanılan kolimasyon sistemine göre iki farklı kategoride sınıflandırılır. Bunlardan biri nokta kolimasyonu, diğeri ise çizgi kolimasyonudur. Kısaca bahsedilecek olunursa, nokta kolimatörü kullanılan SAXS sistemleri, küçük dairesel ya da eliptik kesite sahip ışınlar ile çalışır. İncelenecek malzemenin sadece küçük bir noktası X-ışınları ile aydınlatılır. Bu sebeple, saçılma şiddeti küçüktür.

Nokta kolimasyon sistemi ile dar ve yüksek akıllı üniform bir ışın elde etmek oldukça zordur. Bu da zayıf çözünürlüğe sebep olur. Çözünürlük örnek dedektör arası mesafenin artırılması ile de geliştirilebilir. Fakat bu cihaz geometrisinin ve boyutlarının büyümesine, dolayısıyla da saçılan ışınların daha fazla yol kat ederek zayıflamasına ve dedektördeki şiddetin azalmasına sebep olur. Nokta kolimasyon sistemleri çok küçük örnek alanları ya da küçük ölçekli yüzey özellikleri (GISAXS) incelendiğinde, yani yönelime bağlı ışın dağılımı araştırıldığında tercih edilir.

Çizgi kolimatörü kullanılan SAXS sisteminde ise, ışına sadece tek boyutta sınırlandırma getirilir. Bu yüzden ışın profili uzun fakat dar bir çizgi halindedir. Işınlanan örnek hacmi nokta kolimatöre göre (yaklaşık 50-100 kat) daha büyüktür. Böylece saçılan ışın şiddeti de aynı oranda daha büyük olur. Işın profili, nokta kolimasyon ile oluşturulan ışına göre daha dar ve daha temizdir. Çizgi kolimasyonu, seyreltik çözeltiler, sıvı çözeltiler gibi yönelimden bağımsız nano sistemler ve büyük hacime sahip örneklerin analizi için uygun bir sistemdir [21].

3.4. Vakum Sistemi

Bu sistemler laboratuvar tipi SWAXS cihazlarında, özellikle malzemedan saçılan X-ışınlarının hava molekülleriyle etkileşmesi sonucu saçılma profilinde istenmeyen saçılmaları ve kayıpları önlemek için kullanılır. Bu tez kapsamında çalışılan sistemlerde hava basınç değeri 1mbarr'ın altında tutulmuştur.

3.5. Dedektör

Dedektörler, enerjik X-ışını fotonlarının, dedektör aktif maddesi ile (çeşitli yollarla) etkileşmesi sonucu, algılanmasına ve elektronik sayaç sistemi ile sayılmasına yarayan temel elemanlardır.

Dedektörler, elektromanyetik dalga formundaki enerji akısını ölçülebilir hale getiren ve belirli parametrelerle ve geometrilerle kayıt edilmesini sağlayan cihazlardır. İlk kez kullanılan ve en basit yapıya sahip olan dedektörler fotografik filmlerdir. Işığa duyarlı filmler ile yapılan çalışmalar başlangıçta verimli olmalarına rağmen nicel verilerin elde edilmesinde sınırlı olanaklar sunar. Bu nedenle, daha etkin ve kolay kullanımlı pek çok başka tür dedektörler geliştirilmiştir. Bir foton, bir dedektör kullanılarak doğrudan bir yük grubu haline dönüştürülebilir. Algılama sistemleri temelde iki ana gruba ayrılır. Dönüştürülen fotonların oluşturduğu her yük grubu

entegre edilir, bu toplam yükü okuma sırasında sinyal işlenir ya da her bir X-ışını fotonu kaynaklı gelen yük boşalması dedektörde bir gerilim atmasına dönüştürülür.

Dedektörler boyutlarına göre üç gruba ayrılmaktadır. Bunlar sırası ile nokta, çizgi ve alan dedektörleridir. Nokta dedektörleri bir adet algılayıcı elemandan meydana gelirler. Bu tür bir dedektör, gelen fotonun enerjisini ölçen ve foton enerjisinin durumuna göre foton sayımlarının histogramlarını çıkaran bir spektrometre olarak ya da difraktometre sisteminde Ewald küresi üzerinde farklı Bragg kırınım şiddetlerini arayan bir foton sayacı olarak kullanılır. Tek boyutlu dedektörler, bir seri aktif kanaldan oluşur. Bu tür dedektörler genel olarak toz kırınımı verilerini toplamak için kullanılır. Kırınım halkaları arasındaki açılar rahatlıkla ölçerler. Bu tip dedektörlerde genelde konum duyarlı çizgisel metal anot ile saçılan X-ışınlarının gelen X-ışını dalga boyuna sahip olanlarını algılayabilecek uygunlukta bir asal gaz karışımı bulunur. Yani λ değişmeden koherent saçılan X-ışınları fotonları, 2θ 'nın dolayısı ile q 'nın bir fonksiyonu olacak şekilde konuma duyarlı çizgisel dedektörlerle sayılır. Ana demetin konumu ve saçılma konumlarının yapısı bilinen bir malzemeye ait saçılma verileri ile kalibre edilmesi mutlaka gereklidir. Alan (2D) dedektörler yüzey kırınımı, protein kristalografisi gibi birçok farklı kırınım deneyinde yaygın olarak kullanılmakta olup SAXS deneyleri için de tercih edilirler [37].

SAXS deneylerinde yaygın kullanılan alan dedektörleri, CCD dedektörleri, görüntüleme levhaları (IP) ve katı hal (CMOS) dedektörleridir. Tez kapsamında yapılan ölçümlerde kullanılan SWAXS sistemlerinde, HECUS sistemi için, 1024 kanallı çizgisel konum duyarlı SAXS ve WAXS dedektörleri kullanılırken, Anton Paar SWAXS deney sistemi için ise CMOS ve CCD dedektörleri kullanılmıştır.

4. İNCELENEN ÖRNEKLER VE YAPILAN ANALİZLER İLE İLGİLİ SİSTEMATİK BİLGİ

4.1. Ge nanoparçacık katkılı ZnO İnce filmler

Bu tez kapsamında öncelikli olarak, p-tipi Si alttaşlar üzerinde büyütülen Ge nanoparçacık katkılı ZnO ince filmler incelenmiştir. İnce filmlerin üretimi ve öncü karakterizasyonları H.Ü. Fizik Mühendisliği Bölümü, SNTG Laboratuvarında Doç. Dr. Abdullah Ceylan ve grubu tarafından yapılmıştır. Ge nanoparçacık gömülü ZnO ince filmler, ZnO ve Ge katmanlarının ardışık püskürtülmesi ile çökeltildi. Reaktif gazın, yani O₂'nin ZnO katman biriktirme sırasındaki yapısal etkilerinin incelenmesi için, O₂ kısmi gaz basıncı 1 mTorr, 3 mTorr ve 5 mTorr olarak ayarlanmıştır. Numune hazırlama ve RTA işlemi ile ilgili ayrıntılı bilgilere literatürden ayrıca ulaşılabilir [38]. Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda ise, bu ince filmlerin nano ölçekte yapısal özellikleri ayrıntısı ile incelenmeye çalışılmıştır. Bahsi geçen ve ilk grupta incelenen bu ince filmler ile ilgili temel bilgiler aşağıda özetlenmiştir.

En önemli II-VI bileşiklerinden biri olan ZnO, üstün elektron mobilitesine, yüksek eksiton bağlanma enerjisine (~ 60 meV) sahip geniş bant aralıklı (oda sıcaklığında 3,37 eV) n-tipi bir yarı iletkendir [39]. Eşsiz yüzey ve nano oluşum özellikleri, optoelektronikte çok çeşitli ve yeni ZnO uygulamalarına olanak sağlar. Fotovoltaik (güneş pilleri) ve ışık yayan diyotlar için, şeffaf ve iletken elektrot olabilme özellikleri ile görünür (mavi-yeşil) ve ultraviyole bölgelerdeki fosforesans ve ışık saçan materyal olarak kullanımları bu eşsiz özelliklerine örnek olarak verilebilir. ZnO, farklı gazlara karşı kimyasal duyarlılığı, yüksek kimyasal kararlılığı, toksik olmaması ve düşük maliyeti sebebi ile gaz sensörleri olarak da potansiyel uygulamaları olan ilk oksit malzemelerden biridir [40]. Ayrıca, ZnO üstün kimyasal ve ısı kararlılığı ile uzun ömürlü cihaz uygulamaları için de çok uygundur [41].

Malzeme özellikleri çoğunlukla, hazırlama yöntemine güçlü bir şekilde bağlı olan yapı ve yüzey morfolojisi ile belirlenir. ZnO ince filmleri, darbeli lazer biriktirme, RF magnetron püskürtme, kimyasal buhar biriktirme, sprej piroliz, elektrodepozisyon, sol-jel işlemi gibi çeşitli ince film biriktirme teknikleriyle hazırlanabilir [42]. ZnO ince filmler, güçlü bağ kuvvetleri, üstün optik kaliteleri, eksitonların kararlılıkları, yüksek saydamlıkları, toksik olmamaları ve mükemmel piezoelektrik özellikleri gibi nedenlerden ötürü teknolojik olarak çok yönlü kullanım olanakları sunarlar. Bu nedenle disiplinler arası alanlarda da bu malzemeler aktif olarak çalışılmaktadır.

Ekran cihazları ve güneş enerji hücrelerindeki şeffaf iletken filmler/ elektrotlar, yüzey ve yığın akustik dalga cihazları (SAW) ve akustik optik cihazlar, ışık yayan diyotlar (LED) ve lazer diyotları (LD'ler) gibi çeşitli teknolojik malzemelerde de birçok uygulama potansiyelleri vardır [43].

Günümüzde optoelektronik aygıt teknolojisinde önemli roller üstlenen bu ince filmlerin elektrik ve optik özelliklerini geliştirmek adına, farklı katkı maddeleri ile katkılama yapılmakta ve nano ölçekte farklı morfolojilere sahip oluşumlar içeren ince filmlerin yapı-özellik ilişkileri kontrol altına alınmaya çalışılmaktadır. Katkılama işlemlerinde öncelikli amaç, yüksek sıcaklık atmosferinde direnci düşürmek ve yapısal kararlılığı artırmaktır. Bu sebeple de, ZnO uygulamalarında, Ga, Al, Fe, Mg vb. elementler dopant olarak kullanılmaktadır. Diğer elementlere karşın IV. grup elementlerin katkılanması, saydam iletken oksit film olarak, katkılı ZnO kullanıldığında, Si katmanı içinde safsızlık atomlarının difüzyonunu önleyebilir [44]. Bu IV. grup elementleri içinden Ge, dolaylı bant aralığına sahip olması, direkt ve dolaylı bant arasındaki enerji farkının küçük olması ($\Delta E = 0,12\text{eV}$) ve elektron-hol çifti için daha küçük etkin kütleyle sahip olması nedeni ile bant kenarları dolaylarında elektronik yapıyı ayarlamayı kolaylaştırır. Yarı iletkenlerde elektriksel direnç, örgü ve safsızlık saçılmasına bağlı olduğundan, taşıyıcı konsantrasyonunu aynı seviyede tutarken, safsızlık saçılma merkezlerinin sayısını azaltmak faydalı olacaktır. ZnO'da Zn bölgesini işgal eden Ge, iki elektron üretebildiğinden, germanyum katkılanması, ZnO'daki safsızlık sayısını azaltmaya yardımcı olabilir. Böylece elektron yayılımı sırasında safsızlık saçılma olasılığı azalır [45]. Ge'nin ZnO yapısına katkılanması, a-Si katmanı içeren cihazlarda, oksijen kullanımına karşı zararsız olabilir. Dahası, Zn oksit karışımlarını başarılı bir şekilde doldurarak oksit örgüsü aktive edilebilirse, Ge iyonu, III. grup safsızlıklara göre daha etkili olabilir [43]. Ge, nanoboyutlu (fraktallar) ve kendiliğinden oluşan Ge adacıkları (kümeler), birleştirme potansiyeline sahip konvansiyonel Si entegre teknolojisi ile de uyumlu sonuçlar verebilmektedir. Si/Ge, ışık yayan ve ışığa duyarlı cihazlarının üretiminde, III-V bileşenleri gibi alışagelmiş optoelektronik malzemelere kıyasla daha üstün özellikler sergileyebilirler [41]. Bunların yanında, alttaş türü, büyüme sıcaklığı ve ortam atmosferi gibi koşullar da filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özelliklerinde önemli roller oynamaktadır [46].

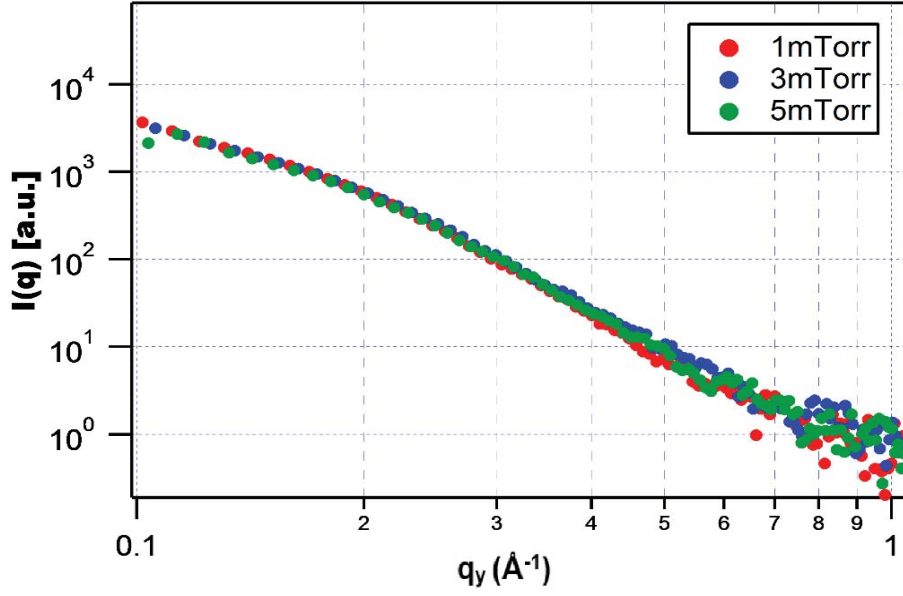
4.1.1. GISAXS Analizleri

Nano ölçekli yapı analizlerinde, Anton Paar GmbH, GISAXS (Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering) deney sistemi (Şekil-4.1) kullanılarak saçılma verileri elde edilmiştir. Guinier analizleri, yapı model oluşturma işlemleri, uzaklık dağılım hesaplamaları, deneysel-kuramsal şiddet uyum işlemleri ve 3D şekillenimlerin belirlenmesi işlemleri IGOR Pro [47] ve DAMMIN [48] paket programları yardımı ile yapılmıştır. ZnO ince film biriktirme sırasında farklı basınçlarda (1, 3 ve 5 mTorr) kullanılan O₂ gazının ve üretim sonrasında Ge nano parçacık elde etmek amacıyla kullanılan 600°C'de 60 s süre ile RTA (Rapid Thermal Annealing) işleminin, örneklerin içerdikleri nano oluşumların boyut ve morfolojilerinde önemli farklılıklara neden olduğu belirlenmiştir.

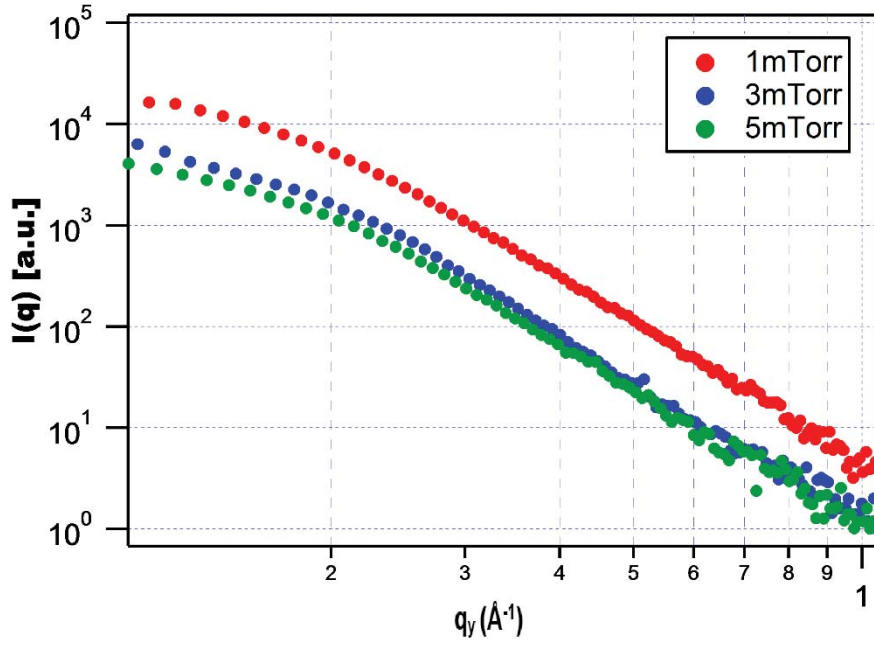


Şekil-4.1. Anton Paar GISAXS deney sistemi ve örneklerin ölçüm aşamaları ile ilgili görseller.

Elde edilen GISAXS profilleri, $[I(q)-q, (saçılma\ şiddeti-saçılma\ vektörünün\ büyüklüğü)]$, Şekil-4.2-4.5'de sırası ile verilmiştir. Bu profilleri oluşturan veri analizlerinde IGOR Pro 6.37 programı etkin olarak kullanılmıştır.

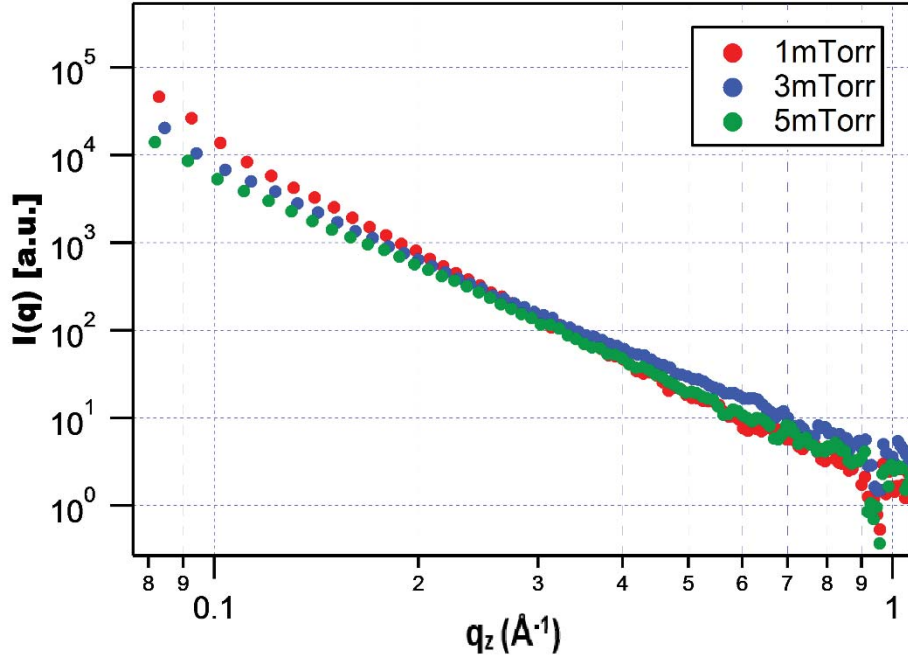


Şekil-4.2. Asmade örnekler için yüzey paraleli (q_y) boyunca GISAXS profili.

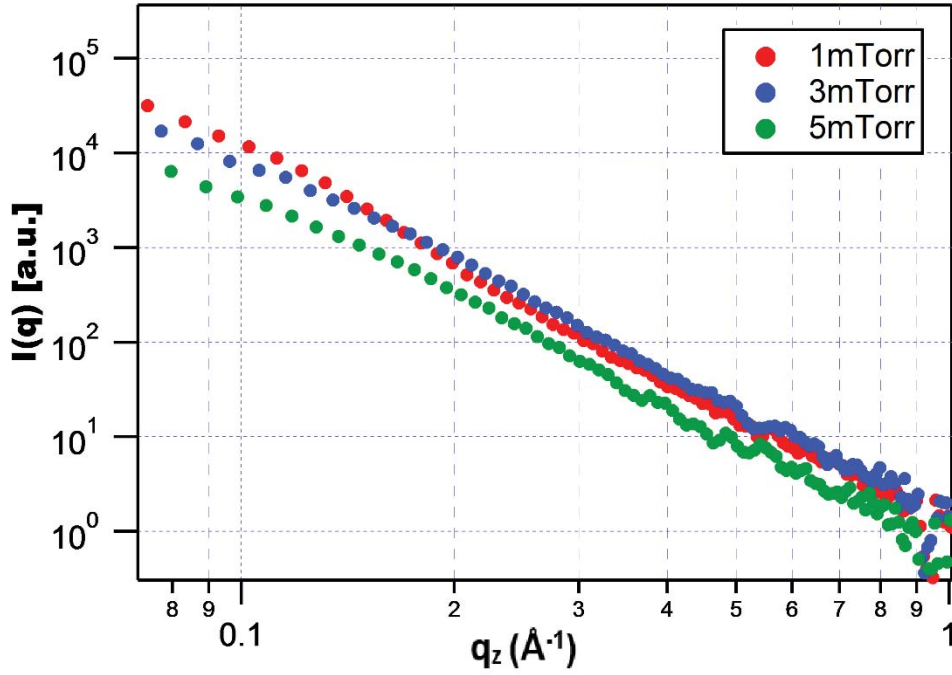


Şekil-4.3. RTA örnekler için yüzey paraleli (q_y) boyunca GISAXS profili.

Şekil-4.2-4.3'de ince film yüzeyine paralel doğrultuda gelişen nanoyapılar ile ilgili bilgi almak üzere ölçülen, $I(q_y)$ - q_y verileri görülmektedir. Bu profillerin nitel karşılaştırmasında bile, farklı basınç etkilerinin RTA örneklerde çok daha fazla olduğu Şekil-4.3'de görülebilir.



Şekil-4.4. Asmade örnekler için yüzey normali (q_z) boyunca GISAXS profili.



Şekil-4.5. RTA örnekler için yüzey normali (q_z) boyunca GISAXS profili.

Guinier yaklaşımında (küçük q değerlerinde) SAXS sonuçları, nano oluşumların şekil ve boyutları ile ilgili istatistiksel ortalamalarını temsil eder. Bu boyut ve şekil bilgileri oldukça kaba olup tüm verilerin kullanıldığı iyi bir arıtım işlemi için önemli başlangıç değerlerinin belirlenmesine olanak sağlar. Guinier bölgesi bilgileri başarılı

bir biçimde belirlenirse arıtım işlemlerinde fit sonuçları da çok hassas ve gerçekçi olacaktır. Çizelge-4.1 ve Çizelge-4.2’de RTA ve Asmade ince film örneklerin içerdiği küresel, çubuk ve disk nano oluşumlar için elde edilen etkin yarıçap değerleri verilmiştir.

Çizelge-4. 1. Film yüzeyine paralel (q_y) saçılmalar için elde edilen morfoloji bilgileri ve etkin yarıçap değerleri.

Etkin Yarıçap (nm)	RTA			Asmade		
	1 mTorr	3 mTorr	5 mTorr	1 mTorr	3 mTorr	5 mTorr
Küresel	1,14	1,08	1,10	1,22	1,20	1,15
Çubuk	0,72	0,69	0,68	0,87	0,80	0,79
Disk	0,39	0,40	0,39	0,43	0,37	0,37

Çizelge-4. 2. Film yüzeyine dik (q_z) saçılmalar için elde edilen morfoloji bilgileri ve etkin yarıçap değerleri.

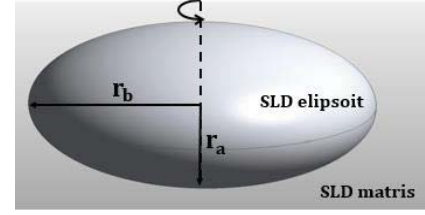
Etkin Yarıçap (nm)	RTA			Asmade		
	1 mTorr	3 mTorr	5 mTorr	1 mTorr	3 mTorr	5 mTorr
Küresel	1,89	1,79	1,77	2,22	1,89	1,73
Çubuk	1,32	1,25	1,20	1,67	1,24	1,19
Disk	0,75	0,59	0,58	1,05	0,64	0,59

Öncelikli olarak elde edilen saçılma desenlerinden yola çıkılmış Guinier analizleri yardımı ile uygun form faktörleri oluşturulmuş ve ardından $I(q)$ - q grafiğine fit işlemlerine geçilmiştir. Bu işlemler IGOR.Pro 6.37 programı yardımı ile yapılmıştır. Fit işlemi sonucunda elde edilen yapısal parametrelerin anlamlı olmaları için izlenen süreç, oldukça yorucu ve zahmetlidir. Her bir yapısal parametre, önceden anlamlı görünse bile, hata oranları çok iyi takip edilerek, her bir parametre üzerine arıtım işlemi defalarca tekrarlanmalıdır. Arıtım parametrelerinin yanında, belirlenen yapının güvenilirliğini veren χ^2 değeri 7 değerinden küçük olmalıdır. Birçok modelin kullanıldığı arıtım sürecinden sonra en uygun yapı modelinin, yüzey paraleli (q_y) boyunca ölçülen GISAXS eğrilerinden, işlem görmemiş (Asmade) örnekler için **üniform elipsoit** RTA işlemi ile tavlanan örnekler için ise **eliptik silindir** modeli olduğu belirlenmiştir. Yüzey normali (q_z) boyunca ölçülen GISAXS eğrilerinden ise, Asmade örnekler için **elipsoit** ve **eliptik silindirin** kombinasyonu, RTA örnekler için ise **elipsoit** şekillenimli nano morfolojiler olduğu belirlenmiştir.

Eşitlik (4.1)-(4.8) ile arıtım sonunda ulaşılan üniform elipsoit ve eliptik silindir nano morfolojiler ile ilgili matematiksel ifadeler verilmiştir.

1) Üniform Elipsoit Modeli

Bu modele ait yapısal parametreler, form faktörü $P(q)$ ve hacim (V) bilgisini içerecek şekilde aşağıda ifade edilmiştir.



Form faktörü $P(q)$, Eşitlik (4.1)'de verilmiştir.

$$P(q) = \frac{\text{Skala}}{V_{\text{el.}}} (\rho_{\text{el.}} - \rho_{\text{mat.}})^2 \int_0^1 f^2 [qr_b (1 + x^2(v^2 - 1)^{1/2})] dx + bkg \quad (4.1)$$

Burada f , saçılma genliği, $\rho_{\text{el.}}$ ve $\rho_{\text{mat.}}$ sırasıyla elipsoit ve matrisin elektron yoğunlukları olup, arıtımda SLD ile kodlanan (Scattering Length Density) parametreleri ile belirlenir. bkg ise alt fon saçılmaya karşılık gelir. Form faktörünün karesi saçılma şiddeti ile orantılıdır. Orantı kat sayısı "Skala" çarpanı ile belirlenir. Malzeme içindeki nano oluşum sayısı ne kadar fazla ise bu skalanın parametresi de o kadar büyük olur.

Üniform elipsoitin hacmi,

$$V_{\text{el.}} = \frac{4\pi}{3} r_a r_b^2 \text{ ve } v = \frac{r_a}{r_b} \quad (4.2)$$

eşitliği ile verilir.

2) Eliptik silindir Modeli

Eliptik silindirlere için saçılma şiddeti Eşitlik (4.3) ile ifade edilir.

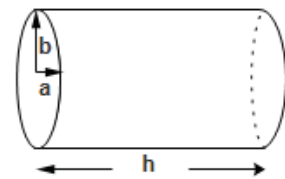
$$I(q) = \text{Skala} \cdot \int_0^1 \Psi_{\text{es}} \left[q, a(1 - x^2)^{\frac{1}{2}} \right] S^2 \left(\frac{qhx}{2} \right) dx + bkg \quad (4.3)$$

ile verilir. Bu eşitlikte,

$$\Psi_{\text{es}}(q, a) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \Lambda_1^2 \left[qa \left(\frac{1+v^2}{2} + \frac{1-v^2}{2} \cos(y) \right)^{\frac{1}{2}} \right] dy \quad (4.4)$$

$$\Lambda_1 = 2J_1(t)/t \quad (4.5)$$

Yapısal parametre ve saçılma vektörü büyüklüğüne bağlı fonksiyonlardır. Ayrıca, $J_1(x)$ birinci dereceden Bessel fonksiyonudur. Modelde silindir oluşumunun uzunluğu h , küçük yarıçapı a ve büyük yarıçap b 'dir. Eliptiklik geometri, Eşitlik (4.6)'daki gibi bir oran ile ifade edilir.



$$v = \frac{b}{a} \gg 1 \quad , \quad b = va \quad (4.6)$$

Hacim ve etkin yarıçap değerleri, sırasıyla Eşitlik (4.7) ve Eşitlik (4.8) ile verilmektedir [21].

$$V = \pi va^2h \quad (4.7)$$

$$R_g^2 = \frac{a^2+b^2}{4} + \frac{h^2}{12} \quad (4.8)$$

Fit işlemleri sonucunda elde edilen yapı parametreleri Çizelge-4.3-4.6'da görülmektedir.

Çizelge-4.3. Asmade örneklerde q_y boyunca elde edilen saçılma verilerinin fit ve artırım işlemleri sonucunda ulaşılan yapısal parametreler.

Elipsoit	1 mTorr	3 mTorr	5 mTorr
r_a (nm)	0,84	0,81	0,81
r_b (nm)	4,11	4,07	3,60
SLD elipsoit (\AA^{-2})	$2,26 \times 10^{-6}$	$8,66 \times 10^{-6}$	$6,74 \times 10^{-6}$
SLD matris (\AA^{-2})	$1,02 \times 10^{-5}$	$3,32 \times 10^{-5}$	$3,78 \times 10^{-5}$

Çizelge-4.4. RTA örneklerde q_y boyunca elde edilen saçılma verilerinin fit ve artırım işlemleri sonucunda ulaşılan yapısal parametreler.

Eliptik silindir	1 mTorr	3 mTorr	5 mTorr
Küçük yarıçap (a) (nm)	0,68	0,70	0,69
Büyük yarıçap (b) (nm)	1,34	1,27	1,29
Uzunluk (h) (nm)	3,30	2,84	2,62
SLD silindir (\AA^{-2})	$7,91 \times 10^{-6}$	$8,27 \times 10^{-6}$	$8,54 \times 10^{-6}$
SLD matris (\AA^{-2})	$3,73 \times 10^{-5}$	$3,16 \times 10^{-5}$	$3,13 \times 10^{-5}$

Çizelge-4.5. Asmade örneklerde q_z boyunca elde edilen saçılma verilerinin fit ve artırım işlemleri sonucunda ulaşılan yapısal parametreler.

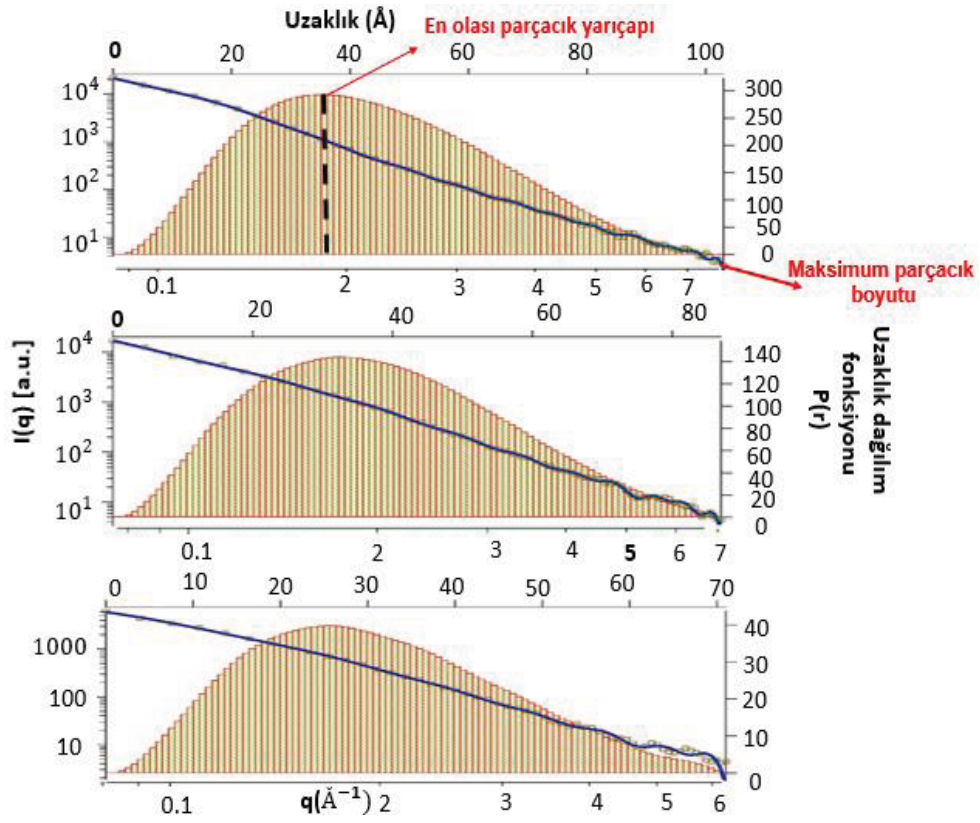
Elipsoit	1 mTorr	3 mTorr	5 mTorr
r_a (nm)	2,50	0,68	0,71
r_b (nm)	7,76	2,26	2,14
SLD elipsoit (\AA^{-2})	$5,27 \times 10^{-5}$	$1,37 \times 10^{-5}$	$1,05 \times 10^{-5}$
SLD matris 1 (\AA^{-2})	$1,31 \times 10^{-5}$	$2,49 \times 10^{-5}$	$2,15 \times 10^{-5}$

Eliptik silindir	1 mTorr	3 mTorr	5 mTorr
Küçük yarıçap (a) (nm)	6,35	4,07	2,28
Büyük yarıçap (b) (nm)	10,54	6,47	3,58
Uzunluk (h) (nm)	10,67	9,64	7,66
SLD silindir (\AA^{-2})	$2,57 \times 10^{-5}$	$4,05 \times 10^{-5}$	$1,65 \times 10^{-5}$
SLD matris 2 (\AA^{-2})	$7,02 \times 10^{-5}$	$6,89 \times 10^{-5}$	$4,97 \times 10^{-5}$

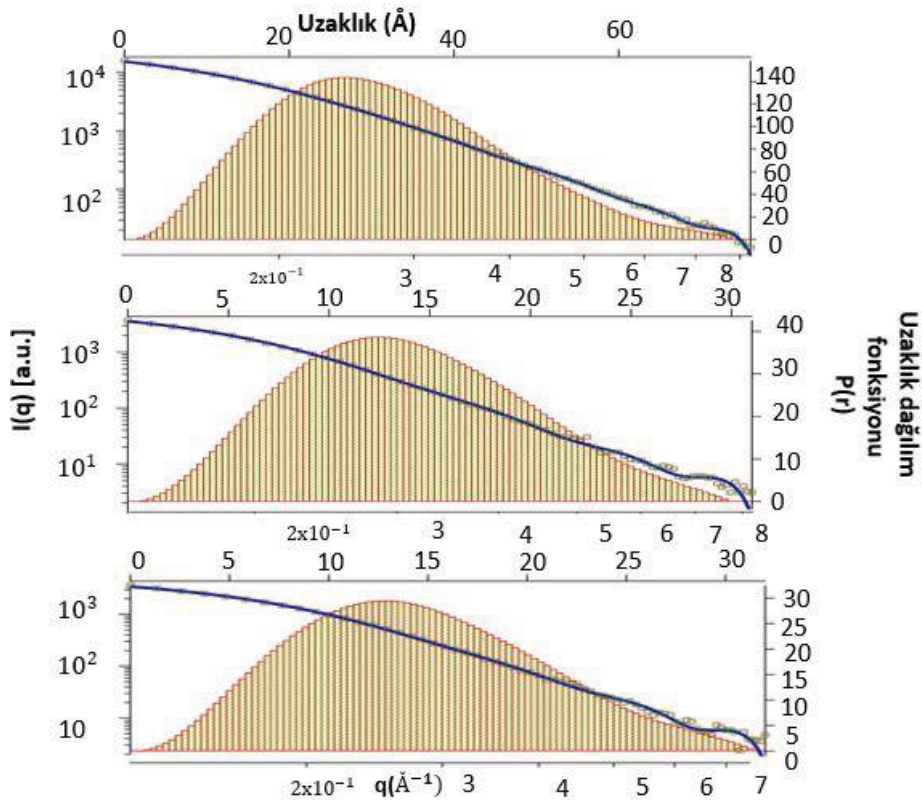
Çizelge-4.6. RTA örneklerde q_z boyunca elde edilen saçılma verilerinin fit ve artırım işlemleri sonucunda ulaşılan yapısal parametreler.

Elipsoit	1 mTorr	3 mTorr	5 mTorr
r_a (nm)	1,54	1,06	0,98
r_b (nm)	5,42	4,10	3,51
SLD elipsoit (\AA^{-2})	$3,49 \times 10^{-5}$	$9,56 \times 10^{-6}$	$4,14 \times 10^{-6}$
SLD matris (\AA^{-2})	$8,57 \times 10^{-6}$	$2,83 \times 10^{-5}$	$2,05 \times 10^{-5}$

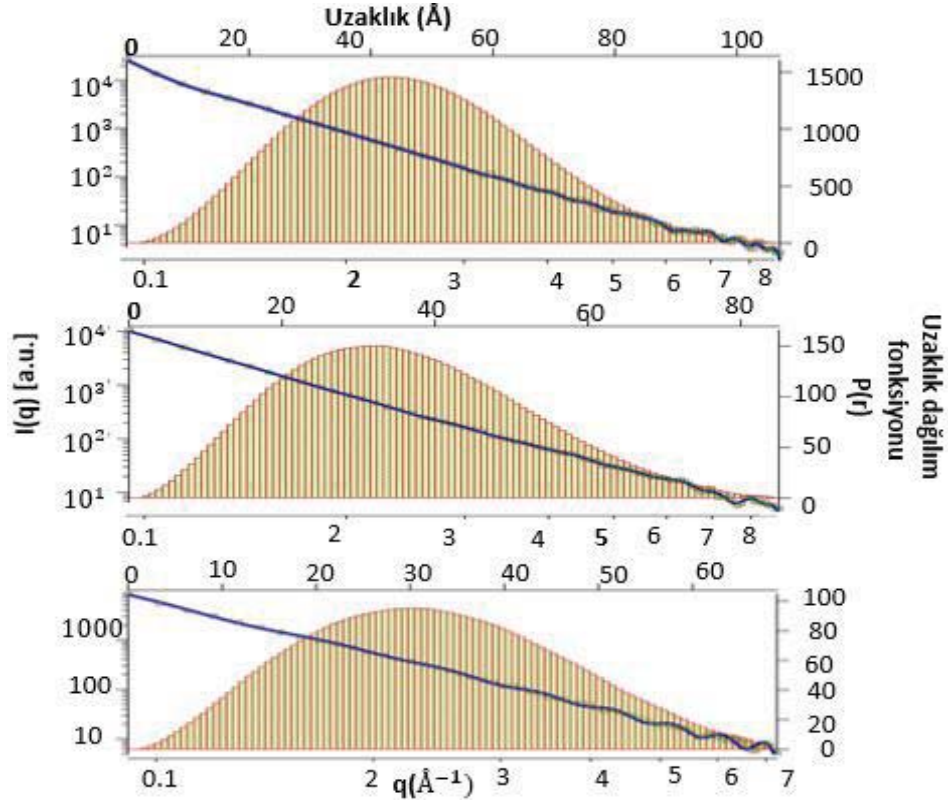
Çizelge-4.3-4.6'da verilerin etkin yarıçap değerleri için hassasiyet, $\pm 0,07 - 0,10$ nm SLD değerleri için ise, $\pm 0,1 \times 10^{-6} - 0,6 \times 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$ aralığında değişmektedir. Farklı elektron yoğunluklarına sahip olan oluşumların hesaplanan uzaklık dağılım histogramları ($P(r)$) Şekil-4.6-4.9'da verilmiştir. Bu histogramlar nano oluşumların birbirlerine göre uzaklıkları, maksimum boyutları ve üniform dağılımları hakkında bilgiler içermektedir. Histogram bilgileri üst yatay ve sağ düşey eksenlerde olup, sol düşey ve alt yatay eksen saçılma verileri ile elde edilen uyum grafiğini göstermektedir.



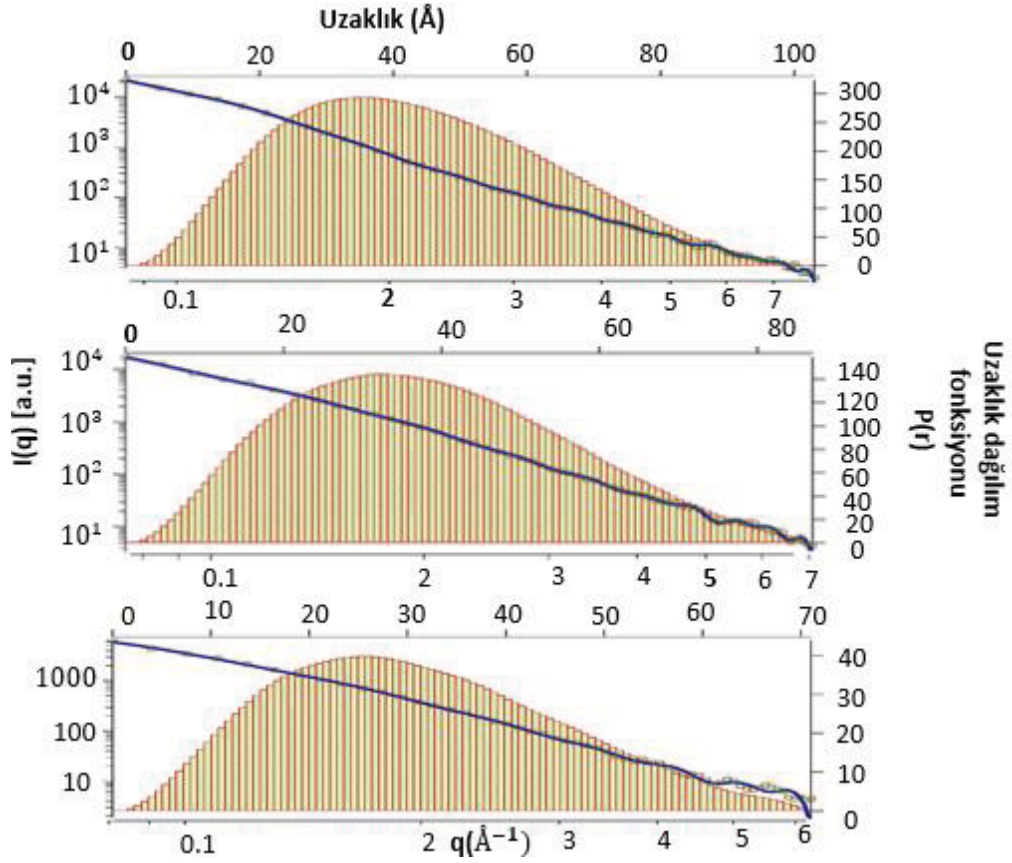
Şekil-4.6. 1mTorr, 3mTorr ve 5mTorr q_y Asmaded için fit işlemi, $P(r)$ grafiği ve en olası şekillenim.



Şekil-4.7. 1mTorr, 3mTorr ve 5mTorr q_y RTA için fit işlemi, $P(r)$ grafiği ve en olası şekillenim.

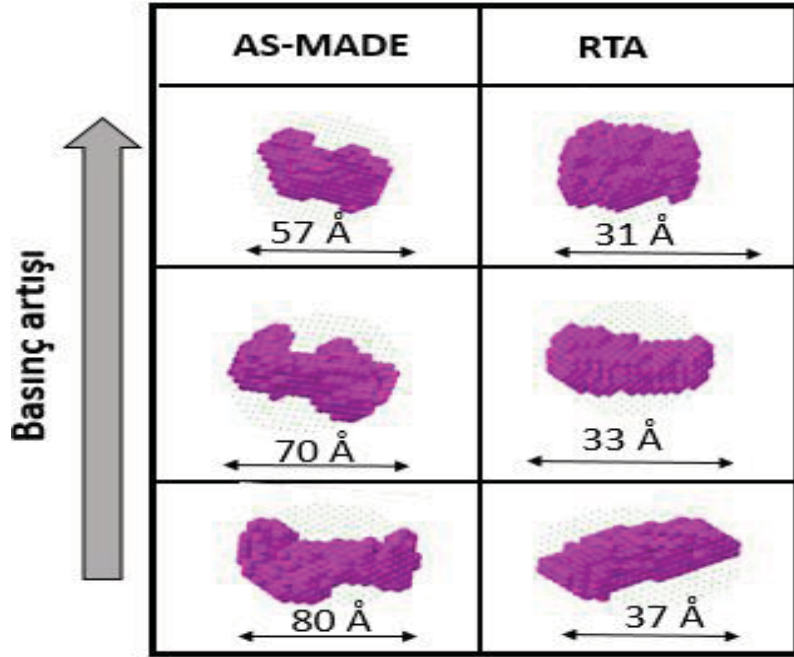


Şekil-4.8. 1mTorr, 3mTorr ve 5mTorr q_z Asmade için fit işlemi, P(r) grafiği ve en olası şekillenim.

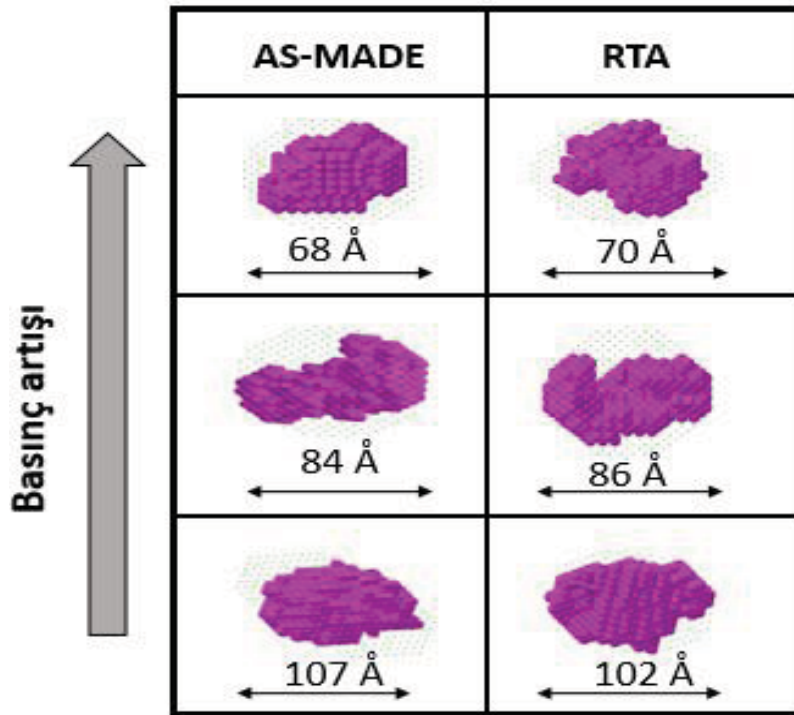


Şekil-4.9. 1mTorr, 3mTorr ve 5mTorr q_z RTA için fit işlemi, P(r) grafiği ve en olası şekillenim.

P(r) histogram ve saçılma şiddet verilerinden yola çıkarak, DAMMIN programı yardımı ile nano oluşumların 3D şekillenimleri (Şekil-4.10,Şekil-4.11) elde edilmiştir.



Şekil-4.10. ZnO:Ge filmlerde yüzey taraması sonucu basınç artışının şekillenim ve boyuta etkisi.



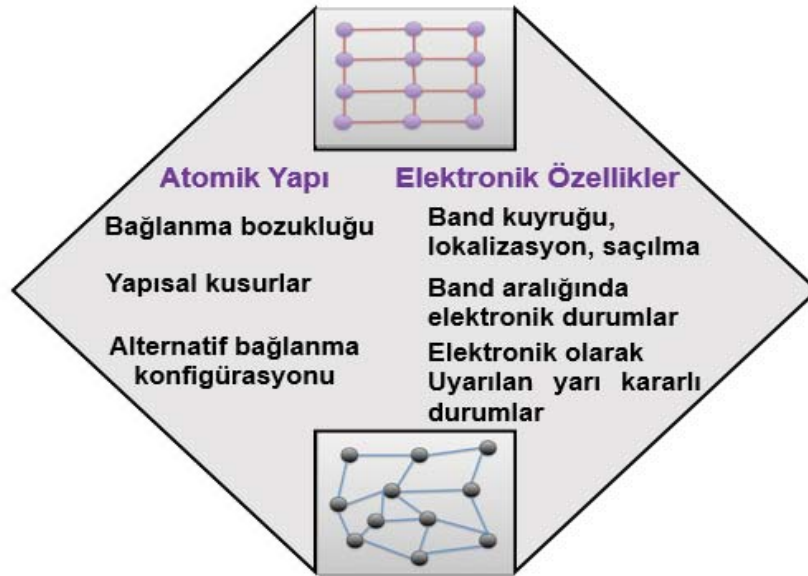
Şekil-4.11. ZnO:Ge filmlerde derinlik taraması sonucu basınç artışının şekillenim ve boyuta etkisi.

Elde edilen bu üç boyutlu yapı bilgileri, elektron yoğunluğu düzeyinde bilgiler içeren oldukça değerli bilgilerdir.

4.2. Hidrojenlendirilmiş Amorf Silisyum Altoksit ve Hidrojenlendirilmiş Nanokristal Silisyum Altoksit

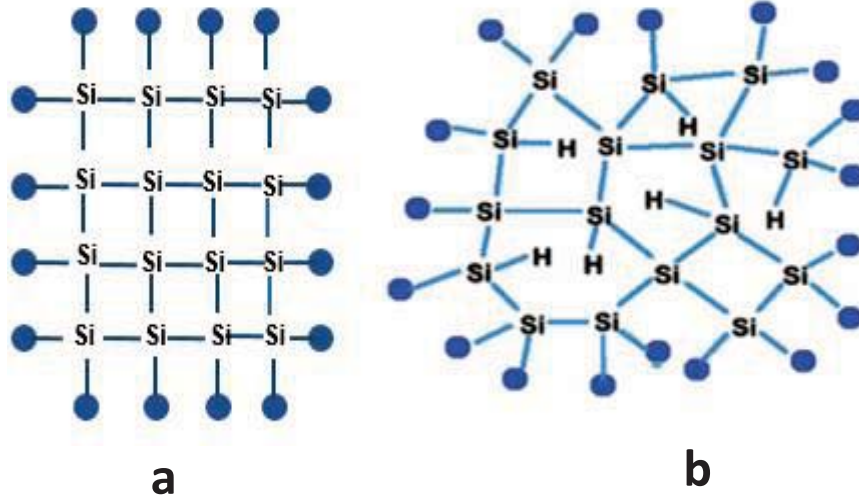
Tez kapsamında incelenen, ikinci grup olarak tanımlanan ince film örnekler, kristal ve amorf yapıya sahip silisyum nano oluşumlar içermektedir. Bu gruptaki ince filmler, Doç.Dr. Akın Bacıoğlu ve araştırma grubu tarafından üretilmiştir. Kullanılan malzeme ve üretilen filmlerle ilgili temel bilgiler aşağıda verilmiştir.

Kristal yapı silisyumda, her bir silisyum atomu dört komşu atoma kovalent bağ ile bağlıdır. Bütün bağların bağ uzunlukları ve bağlar arasındaki açılar birbirine eşittir. Uzun erimde düzenli atomik diziliş kristal yapıyı meydana getirir [49]. İnce film amorf silisyumlarda ise uzun erimde düzenli atomik diziliş olmamakla birlikte tamamen düzensiz yapı tanımlaması da yapılmaz. Kristal ve amorf silisyumdaki kovalent bağlar oldukça benzerdir. Aynı komşu atom sayısına, ortalama bağ uzunluğuna ve bağ açısına sahiptirler. Bu benzerlik kristal Si ve amorf Si'nin benzer elektronik yapıya sahip olmasına da neden olur. İki farklı faz (kristal-amorf) bir arada bulunuyorsa bu durumda ortaya çıkan yapısal bozuklukların ya da farklı oluşumların elektronik yapıya etkileri Şekil-4.12'de özetlendiği gibi çok farklı olabilecektir [50].



Şekil-4.12. Silisyum yapıda mevcut olan atomik özellikler ve bunlara bağlı gelişen elektronik özellikler [50].

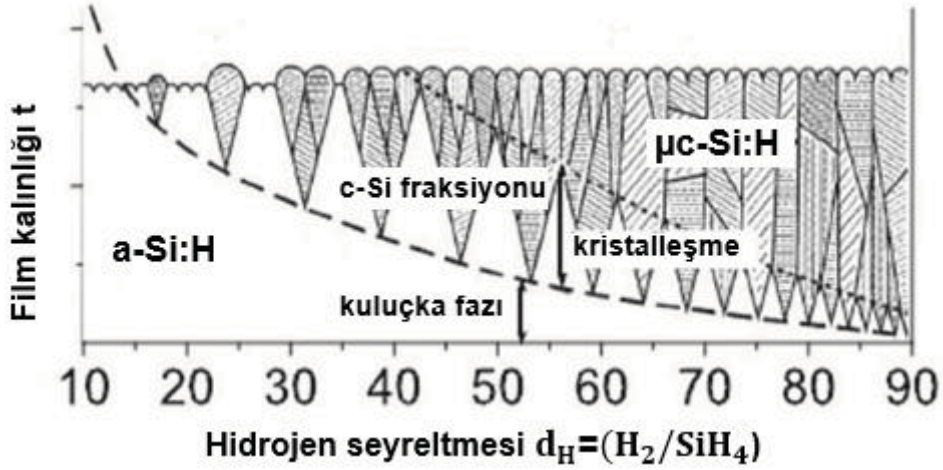
Amorf yapıların doğası gereği, hidrojenlendirilmiş amorf silisyumlar, kristal yapıdaki silisyumlardan oldukça farklıdır. Bu yapısal farklılıklar ve elektronik özellikler Şekil-4.13 yardımı ile açıklanmaya çalışılacaktır.



Şekil-4.13. (a) Kristal silisyum (b) Hidrojenlendirilmiş amorf silisyum yapının 2D atomik gösterimi (Küresel topçuklar yapının aynen devam ettiğini göstermektedir) [51].

Kristal yapıya karşılık çizilen Şekil-4.13a yardımı ile kendini periyodik olarak tekrar eden birim hücre açık bir şekilde ayırt edilebilir. Buna karşın Şekil-4.13b'de görüldüğü gibi amorf Si bu türde düzenli bir yapıya sahip değildir. Bununla birlikte, atomik ölçekte lokalize olmuş yapı bölümlerinde, kristal silisyum yapı ile ilgili bir benzerlikler de bulunmaktadır. Amorf yapıdaki atomlar çoğunlukla dört komşu ile kovalent bağ yapmaktadır. Bununla birlikte, amorf silisyumdaki bağ açıları ve bağ uzunluklarında küçük sapmalar oluşur. Bu sapmalar nedeniyle lokalize olan düzgün yapı, atomlar arasındaki uzaklık birkaç atomluk mesafeyi aştığında yani uzun erimde ortadan kaybolur. Periyodik bir yapı yerine artık rastgele, düzensiz bir atomik ağdan bahsedilir. Amorf silisyumun bu rastgele ağında ortaya çıkan kusurlar, komşuları ile sadece üç kovalent bağa sahip olan silisyum atomları tarafından oluşturulur. Dördüncü bağ, pasifleştirilmiş kopuk bağ adını alır [52]. Hidrojen atomlarının amorf silisyum atom ağına katılmasıyla birlikte hidrojen atomları, kopuk silisyum atomları ile bağ oluşturduğunda kopuk bağlar pasifize edilir. Böylece, amorf silisyumdaki aktif kusur yoğunluğu azaltılarak, optoelektronik uygulamalar için daha elverişli amorf silisyum (a-Si:H) malzemeler elde edilir [50]. Hidrojenlendirilmiş amorf silisyum ince filmler, 70'li yılların ortalarında ortaya çıktığı andan itibaren, güneş pillerinde soğurucu malzeme olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. a-Si:H'ye olan ilgi, solar spektrumun görünür aralığında yüksek absorpsiyon katsayısına ve düşük işlem sıcaklığına yol açtığı için düşük maliyetli alttaşı kullanım olanağı ile bağlantılıdır.

Amorf ve kristal Si yapının iki fazlı karışımından oluşan hidrojenlendirilmiş nanokristalin silisyum film, malzemenin farklı heterojen doğasından kaynaklanan ilginç fiziksel özelliklerini de beraberinde getirir [53]. Tabaka büyümesi sırasında, nano kristalit oluşumu, amorf yapı denilen kuluçka fazından sonra, amorf matris içinde kristalin fazda çekirdeklenme ile başlar. Devam eden katman birikiminde kristalit kümeleri, doymuş bir kristalin boyuta ulaşılan kadar büyür (kristalleşme fazı). Bu büyüme ve doygunluğa ulaşma evresi, fiziko-kimyasal biriktirme koşullarına oldukça bağlıdır. Genel olarak, bu yapılanmanın atomik hidrojen varlığı ile doğrudan etkilendiği söylenebilir. Hidrojen ile gaz seyreltmesinin bir fonksiyonu olarak, kuluçka (matris) ve kristalleşme fazı Şekil-4.14'de gösterilmiştir. Kuluçka fazı ve kristalizasyon fazı optoelektronik malzeme özellikleri için büyük önem taşımaktadır.



Şekil-4.14. Mikrokristal silisyumun büyüme parametreleri ve ara fazlar [56].

Optik bant aralığını aşan enerjiye sahip fotonlar film katmanında absorblanır. $\mu\text{c-Si:H}$ 'deki optik absorpsiyon, hem amorf hem de kristalin yapının soğurucu etkisinden kaynaklanmaktadır. a-Si:H ile karşılaştırıldığında, yüksek enerjili fotonların ($h\nu > 1,7 \text{ eV}$) absorpsiyonu, c-Si fraksiyonunun dolaylı bant aralığı sebebi ile daha düşükken, düşük enerjili fotonlar için, $\mu\text{c-Si:H}$ tarafından soğurma, daha küçük bant aralığı nedeniyle (dolaylı olsa da) nispeten daha yüksektir.

$\mu\text{c-Si:H}$ 'nin bazı avantajlarından bahsedilecek olursa, sırası ile şu bilgiler verilebilir. İnce film formundan mikrokristalin silisyumun malzeme maliyetleri, c-Si plaka formundaki malzeme ile karşılaştırıldığında çok düşüktür. İnce film silisyumu düşük sıcaklıkta bir işlem ile çökeltildiğinden bu durumda düşük maliyete neden olmaktadır. Kristal Si yapıları a-Si:H ile karşılaştırıldığında $h\nu = 2 \text{ eV}$ 'nin üzerinde

düşük bir optik absorpsiyona sahiptir. Bu enerji aralığında, pencere katmanlarındaki foton kaybı önemli olabilir. a-Si:H ile karşılaştırıldığında $\mu\text{-Si:H}$ katkılı katmanların elektriksel özellikleri aygıt yapımı bakımından daha uygundur. Bunun nedeni ise daha verimli bir biçimde katkılanabilir özellikte olmalarıdır [54].

Yeni elektro-optik cihazlarda potansiyel uygulamaları sebebi ile nanokristalin yarı iletken malzemeler, son zamanlarda yoğun araştırma kapsamında tutulmaktadır. Son zamanlarda püskürtme, lazer-kimyasal buhar çöktürme (L-CVD), iyon implantasyonu, plazma destekli kimyasal buhar çöktürme (PECVD) yöntemi gibi birçok teknik, silisyum nitrür veya oksit matrisi içine gömülmüş nanokristalin Si içeren ince filmlerin hazırlanması için yaygın olarak kullanılmaktadır [55]. $\mu\text{-SiOx:H}$ mikro-nanokristal silisyum ve bu fazın içinde barındırdığı hidrojenlendirilmiş amorf silisyum-oksijen alaşımının bir araya gelerek iki farklı fazın oluşturulduğu yapının genel gösterimidir [56]. Bu iki faz, çok amaçlı kullanım özelliklerine nanoskopik malzemelerin elde edilmesine olanak tanır. $\mu\text{-Si:H}$ fazı yüksek elektriksel iletkenlik özelliği sağlarken, a-SiOx:H fazı saydamlığı artırarak malzemenin kırıcılık indisini düşürmektedir [57]. Katkılı mikrokristalin silisyum oksit ($\mu\text{-SiOx:H}$), elektron-hole ayrımı için soğurucu tabaka boyunca yeterli yerleşik potansiyel (built-in) oluştururken, düşük optik absorpsiyona ve düşük kırılma indisine sahip olduğu için bilimsel olarak ilgi gören bir malzemedir [58]. a-Si:H ile kıyaslandığında $\mu\text{-SiOx:H}$ filmler yüksek elektriksel iletkenlik, geniş bant aralığı ve düşük optik soğurma gibi çeşitli avantajlara sahiptir. Kısa dalga boyu bölgesinde katkılanmış tabakalarda soğurma kaybı $\mu\text{-SiOx:H}$ filminin kullanılması ile daha da azaltılabilir [59]. Nanokristal silisyum altoksit örnekleri oda sıcaklığında lüminesans özelliği göstermektedir ve bu sayede üretilen malzeme elektronik, optik ve optoelektronik açıdan silisyum tabanlı aygıtlarda geniş kullanım alanı bulmaktadır [56]. Silisyum oksit ince filmlerinin özellikleri katkılanmadan ve oksijen içeriğinin değiştirilmesinden doğrudan etkilenir. Optik bant aralığı, kırıcılık indisi ve iletkenlik, filmin oluşumu sırasında değişen giriş gaz oranları ile geniş bir aralıkta değiştirilebilir [60]. Bu filmlerin görünür bölgede fotoluminesans özelliklere sahip olması Si nanokristallerinde kuantum boyut etkilerinden dolayıdır [55].

Geniş bant aralığına sahip olan silisyum oksit (SiOx:H), fotovoltaik uygulamalar için önemli bir araştırma konusudur. Bu nedenle günümüzde amorf (a-Si:H) ve

nanokristal (nc-SiOx:H) silisyum oksit filmlerin elektriksel, optik ve yapısal özelliklerinin araştırılması dikkat çekicidir.

Hidrojenlendirilmiş nanokristal silisyum altoksit (nc-SiOx:H; $x < 1$) örnekler, plazma destekli kimyasal buhar biriktirme sisteminde (PECVD), yüksek oranda hidrojen (H₂) ile seyreltilmiş, silan (SiH₄) ve karbondioksit (CO₂) gaz karışımının, 13,56 MHz radyo frekansı (RF) plazması yardımıyla, cam ve kristal silisyum alttaşlar üzerine Doç.Dr. Akın Bacioğlu ve çalışma grubu tarafından büyütülmüştür. RF güç yoğunluğu 62 mW/cm², vakum kazanı toplam basıncı 1900 mTorr ve alttaş sıcaklığı 150°C’de sabit tutularak üç küme örnek hazırlanmıştır. Hidrojen seyreltme oranları, % 90, 95, 99 olarak seçilmiştir [56]. Çok katlı a-SiOx:H ince filmi ise, RF güç yoğunluğu 21 mW/cm², alttaş sıcaklığı 350°C’de sabit tutularak hazırlanmıştır. X-ışını geçirme modundaki SAXS ölçümleri, laboratuvar donanımlarından HECUS-SWAXS sistemi ile, yüzey ve yüzeye yakın derinliği taramak için yapılan GISAXS ölçümleri ise Anton Paar GmbH GISAXS deney sistemi ile yapılmıştır. Bu örneklerin hazırlanma parametreleri Çizelge-4.7 ve Çizelge-4.8’ de verilmiştir.

Çizelge-4. 7. K6, K15, K23 ve K28 kodlu örneklerin hazırlanma parametreleri.

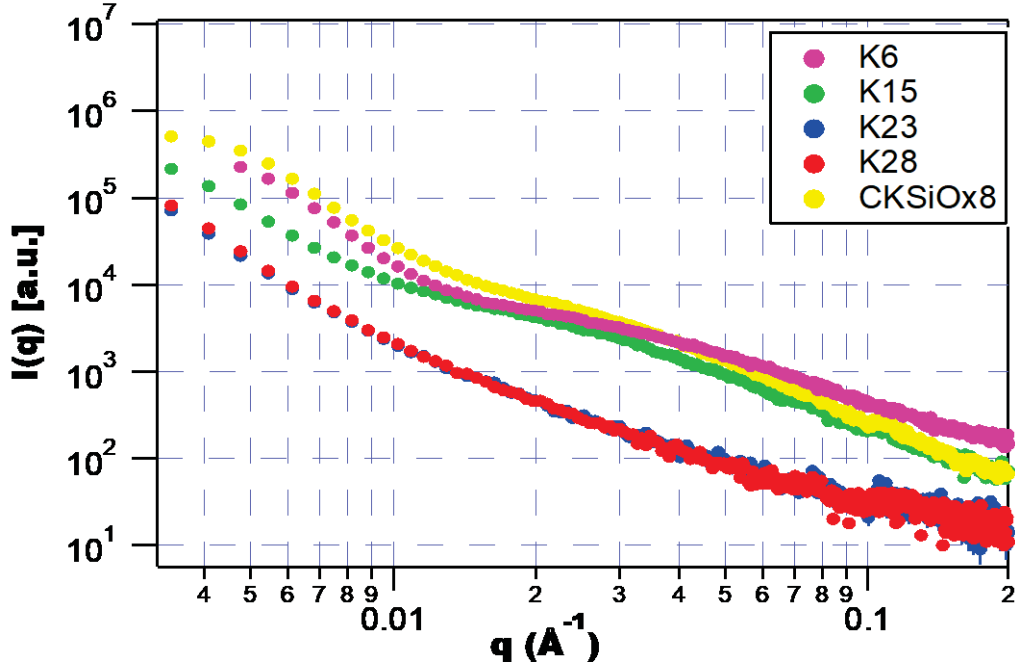
	K6	K15	K23	K28
SiH₄ akışı	1	5	10	10
CO₂ akışı	1	10	1	8
H₂ akışı	100	100	101	101
[O] at. %	10,3	9,4	3,8	4,3
[H] at. %	3,9	4,9	9,3	5,1
Xc (%)	1,2	19,0	12,0	8,0
Kalınlık (nm)	215	266	404	455

Çizelge-4. 8. CKSiOx8 kodlu örneğin hazırlanma parametreleri.

	Malzeme	Kalınlık (nm)	r(CO₂)	[O] at. %
Katman 3	a-SiOx:H	76	0,8	43
Katman 2	a-SiOx:H	115	0,6	27
Katman 1	a-SiOx:H	153	0,8	43

4.2.1. SAXS Analizleri

K6, K15, K23, K28, CKSiOx8 kodlu örneklerle ilgili SAXS profilleri $[I(q)-q]$ ve elde edilen Guinier bölgesi analiz sonuçları, sırası ile Şekil-4.15 ve Çizelge-4.9’da verilmiştir.



Şekil-4.15. K6,K15,K23,K28 ve CKSiOx8 kodlu örneklerin SAXS profili.

Çizelge-4.9'da örneklerin küresel, çubuk ve disk nano oluşumlar için etkin yarıçapları verilmiştir.

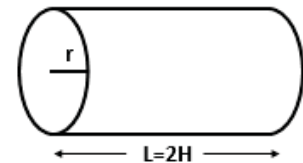
Çizelge-4. 9. K6, K15, K23, K28 ve CKSiOx8 kodlu örneklerinden elde edilen morfoloji bilgileri ve etkin yarıçap değerleri.

Etkin Yarıçap (nm)	K6	K15	K23	K28	CKSiOx8
Küresel	35,23	50,82	54,63	54,73	36,63
Çubuk	25,42	31,04	35,42	38,24	24,81
Disk	17,15	14,91	18,54	20,21	13,91

Saçılma verilerinden yola çıkılarak daha önce de bahsi geçen yollarla uygun form faktörleri oluşturulup, ardında $I(q)$ - q fit işlemlerine geçilmiştir. Fit işlemleri sonucunda en iyi uyumlu model veren yapısal modeller ve artırılan yapı parametreleri Çizelge-4.10-4.14'de verilmiştir.

3) Silindir Modeli

Bu modele ait yapısal parametreler, form faktörü $P(q)$ ifadesi ile Eşitlik (4.9)- (4.11)'de tanımlanmıştır.



$$P(q) = \frac{Skala}{V_{sil.}} \int_0^{\pi} f^2(q, \alpha) \sin \alpha d\alpha \quad (4.9)$$

$$f(q, \alpha) = 2(\rho_{sil.} - \rho_{mat.})V_{sil.}j_0(qH \cos \alpha) \frac{J_1(qr \sin \alpha)}{(qr \sin \alpha)} \quad (4.10)$$

Silindirin hacmi,

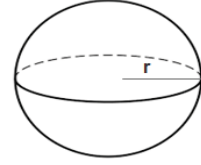
$$V_{sil.} = \pi r^2 L \text{ ve } j_0(x) = \sin(x)/x \quad (4.11)$$

eşitliği ile verilir.

Burada, r silindirin yarıçapı, L ($2H$) silindirin uzunluğu, j_0 ve J_1 Bessel fonksiyonlarıdır. α , silindirin (boylamasına) merkezi eksenini ve saçılma vektörü q arasındaki açı olarak tanımlanır. α üzerinden alınan integral, silindirin q 'ya göre olası tüm yönelimlerinde form faktörünün ortalama değerini vermektedir.

4) Küre Modeli

r yarıçaplı küre modeline ait yapı parametreleri, form faktörü $P(q)$,



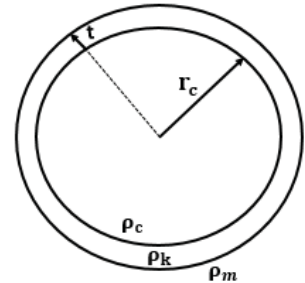
$$P(q) = \frac{Skala}{V} \left[\frac{3V(\Delta\rho)(\sin(qr) - qr \cos(qr))}{(qr)^3} \right]^2 + bkg \quad (4.12)$$

ile verilir. $\Delta\rho = \rho_{küre} - \rho_{mat.}$, algılanan elektron yoğunluğu farkı olup aynı zamanda artırılan SLD parametreleri farkına karşılık gelir.

$$\Delta\rho = SLD_{çekirdek} - SLD_{mat.} \quad (4.13)$$

5) Değişken Yarıçaplı Çekirdek-Kabuk Modeli

Bu tipteki küresel parçacıkların form faktörü çekirdek-kabuk yapısının geometrik parametreleri kullanılarak hesaplanır. Küresel parçacıklar, sabit kabuk kalınlığına (t) sahip olup, iç yarıçapları değişen oluşumları ifade eder. Yani polidispers morfoloji söz konusudur.



Polidispersite = $\frac{\sigma}{r_c}$ (σ^2 dağılımın varyansı ve r_c ortalama çekirdek yarıçapı) ile tanımlanır. ρ_c : çekirdek elektron yoğunluğu, ρ_k : kabuk elektron yoğunluğu ve ρ_m ise

parçacıkların içinde buldukları matris elektron yoğunluklarına karşılık gelen sembollerdir.

6) Fraktal Yapı Modeli

Saçılma şiddeti $I(q)$,

$$I(q) = P(q)S(q) + bkg \quad (4.14)$$

$$P(q) = \phi V_p \Delta \rho^2 F(qR_0)^2 \quad (4.15)$$

ile verilir. Fraktal yapı modelinde form faktörü yanında $S(q)$ yapı faktörü de (Eşitlik (4.14)) şiddet ifadesinde çarpan olarak yerini alır. Mikro kümelenmenin oluşumunda fraktal yapı etkindir. Yani küresel nano oluşumlar birbirleri ile etkileşim halinde olup büyük boyutlu kümeler oluşturmuşlardır.

Burada, $P(q)$ yarıçapı R_0 , kesirsel hacim fraksiyonu ϕ , elektron yoğunluk farkı $\Delta \rho$ olan, iç yarıçapı değişken çekirdek-kabuk modeline sahip küresel fraktal birimin form faktörüdür. Yani değişken yarıçaplı küresel model fraktal yapının birimi olarak tanımlanır. Küresel yapı taşları, fraktal kümeler oluşturmak üzere toplanır. Fraktal kümelenmeler arası mesafe olarak ifade edilen “korelasyon uzunluğu” aynı zamanda küme büyüklüğünün de (yani çapının da) bir ölçüsüdür [17].

Çizelge-4. 10. K6 örneği ile ilgili fit ve artırım işlemi sonucunda ulaşılan yapısal parametreler.

Elipsoit	Yapısal Parametreler
r_a (nm)	26,36
r_b (nm)	55,52
SLD elipsoit (\AA^{-2})	$1,33 \times 10^{-6}$
SLD matris 1 (\AA^{-2})	$6,03 \times 10^{-6}$
Silindir	Yapısal Parametreler
Silindir yarıçapı, r (nm)	2,91
Uzunluk (L) (nm)	18,02
SLD silindir (\AA^{-2})	$1,87 \times 10^{-5}$
SLD matris 2 (\AA^{-2})	$9,78 \times 10^{-6}$

Çizelge-4. 11. K15 örneği ile ilgili fit ve artım işlemi sonucunda ulaşılan yapısal parametreler.

Fraktal Birim	Yapısal Parametreler
Blok yarıçap, R_{fu} (nm)	11,74
Fraktal boyut	3,55
Korelasyon uzunluğu (nm)	21,02
SLD fraktal birim (Å^{-2})	$9,02 \times 10^{-7}$
SLD matris 1 (Å^{-2})	$9,48 \times 10^{-6}$
Üç fraktal birimli küre	Yapısal Parametreler
R_{s3f} (nm)	40,77
SLD küre (Å^{-2})	$5,54 \times 10^{-6}$
SLD matris 2 (Å^{-2})	$3,15 \times 10^{-6}$

Çizelge-4. 12. K23 örneği ile ilgili fit ve artım işlemi sonucunda ulaşılan yapısal parametreler.

Değişken Yarıçaplı Çekirdek-Kabuk	Yapısal Parametreler
Çekirdek yarıçapı, r_c (nm)	63,86
Polidispersite	0,34
Kabuk kalınlığı, t (nm)	0,56
SLD çekirdek (Å^{-2})	$5,77 \times 10^{-7}$
SLD kabuk (Å^{-2})	$4,34 \times 10^{-4}$
SLD matris (Å^{-2})	$2,36 \times 10^{-6}$

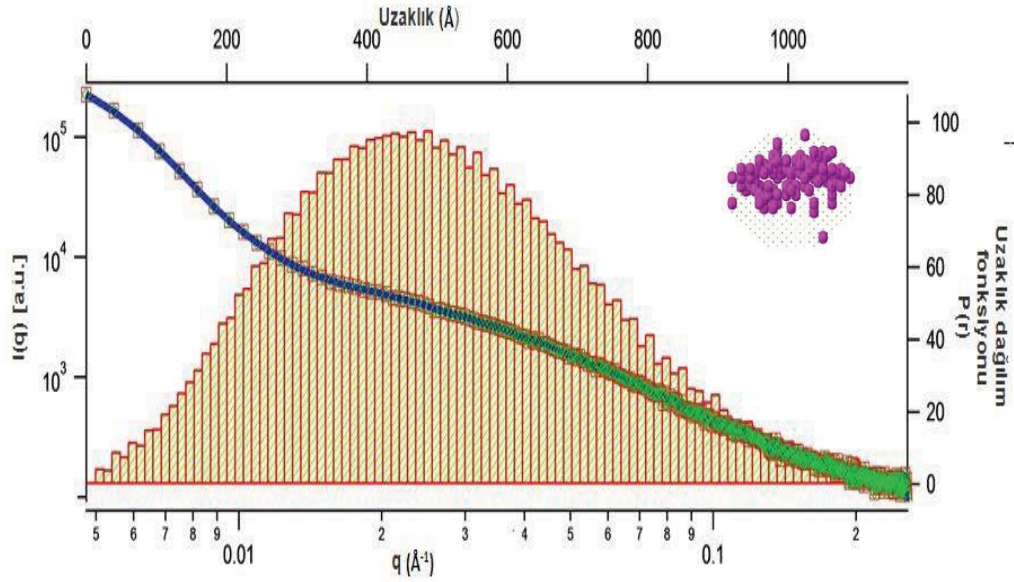
Çizelge-4. 13. K28 örneği ile ilgili fit ve artım işlemi sonucunda ulaşılan yapısal parametreler.

Değişken Yarıçaplı Çekirdek-Kabuk	Yapısal Parametreler
Çekirdek yarıçapı, r_c (nm)	65,61
Polidispersite	0,30
Kabuk kalınlığı, t (nm)	0,77
SLD çekirdek (Å^{-2})	$8,20 \times 10^{-7}$
SLD kabuk (Å^{-2})	$4,31 \times 10^{-4}$
SLD matris (Å^{-2})	$3,36 \times 10^{-6}$

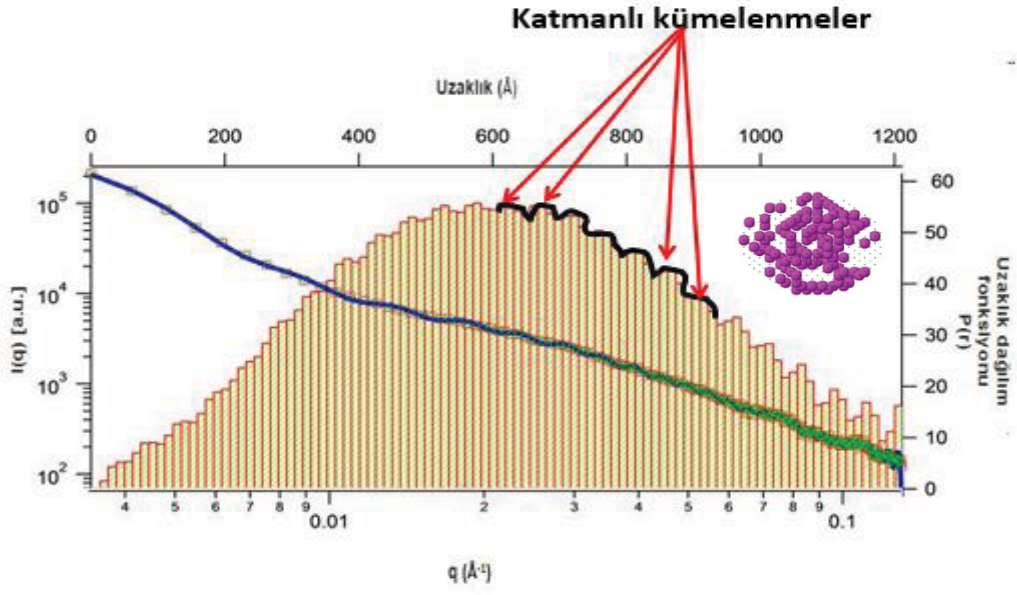
Çizelge-4. 14. CKSiOx8 örneği ile ilgili fit ve arıtım işlemi sonucunda ulaşılan yapısal parametreler.

Fraktal Birim	Yapısal Parametreler
Blok yarıçap, R_{fu} (nm)	6,57
Fraktal boyut	2,98
Korelasyon uzunluğu (nm)	58,68
SLD fraktal birim (\AA^{-2})	$3,04 \times 10^{-7}$
SLD matris 1 (\AA^{-2})	$9,62 \times 10^{-6}$
Altı fraktal birimli küre	Yapısal Parametreler
R_{s3f} (nm)	45,98
SLD küre (\AA^{-2})	$6,02 \times 10^{-6}$
SLD matris 2 (\AA^{-2})	$3,34 \times 10^{-6}$

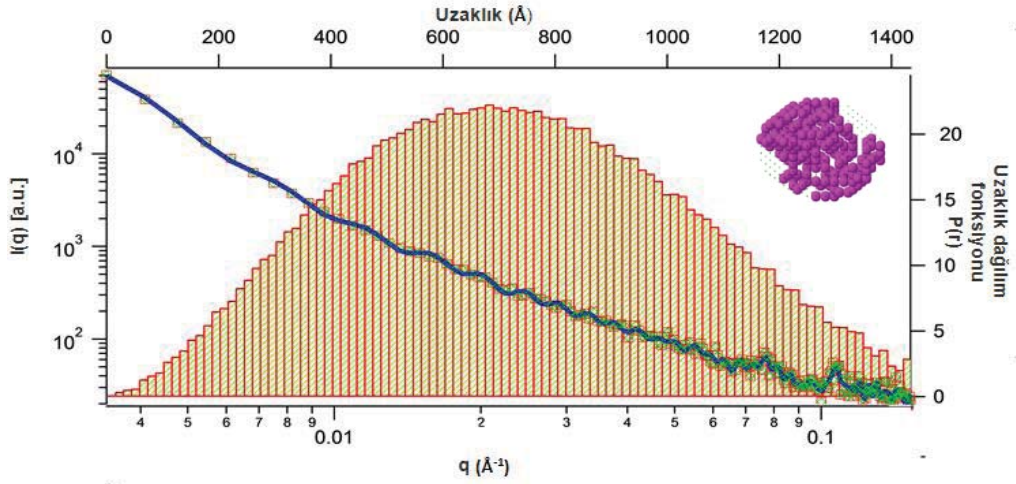
Nano oluşumların uzaklık dağılım histogramları $P(r)$ ve DAMMIN programı kullanarak elde edilen nano oluşumların 3D şekillenimleri Şekil-4.16-4.20'de verilmiştir.



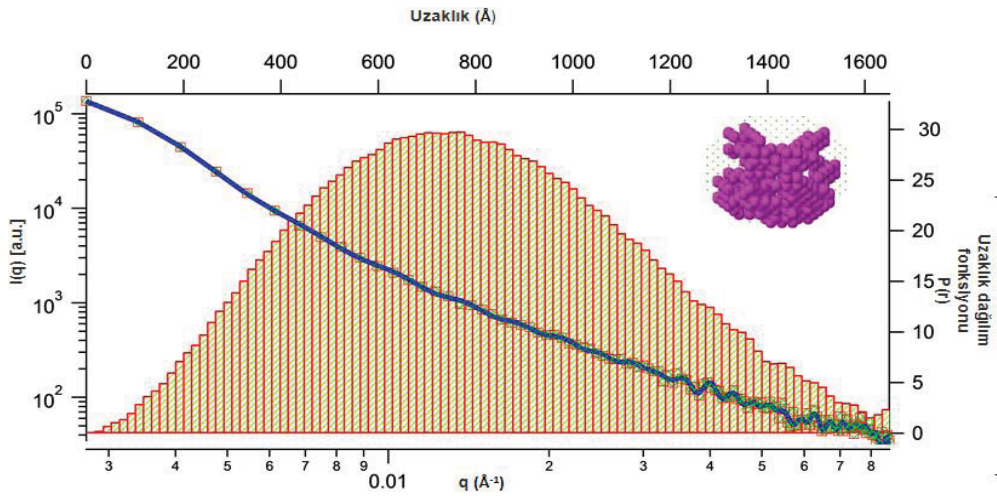
Şekil-4.16. K6 örneği için yapılan fit işlemi, $P(r)$ grafiği ve en olası şekillenim.



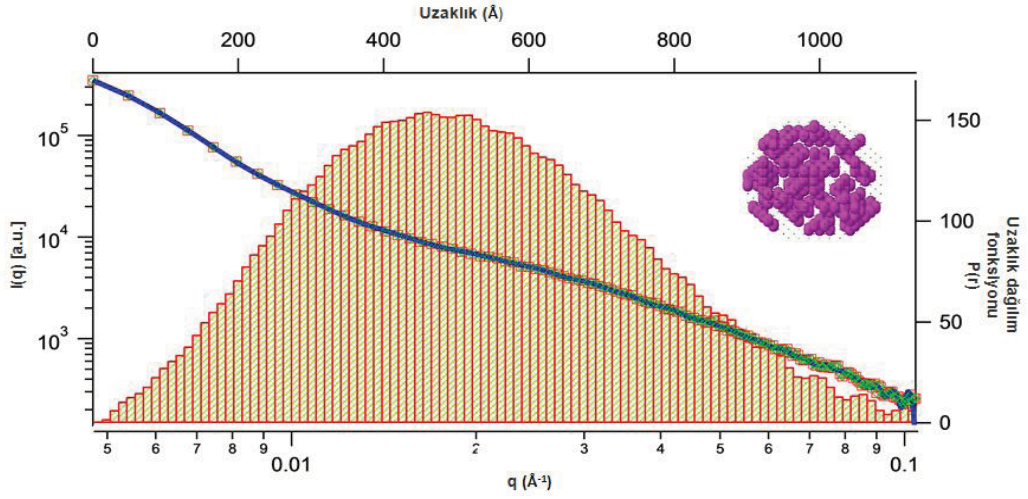
Şekil-4.17. K15 örneği için yapılan fit işlemi, $P(r)$ grafiği ve en olası şekillenim.



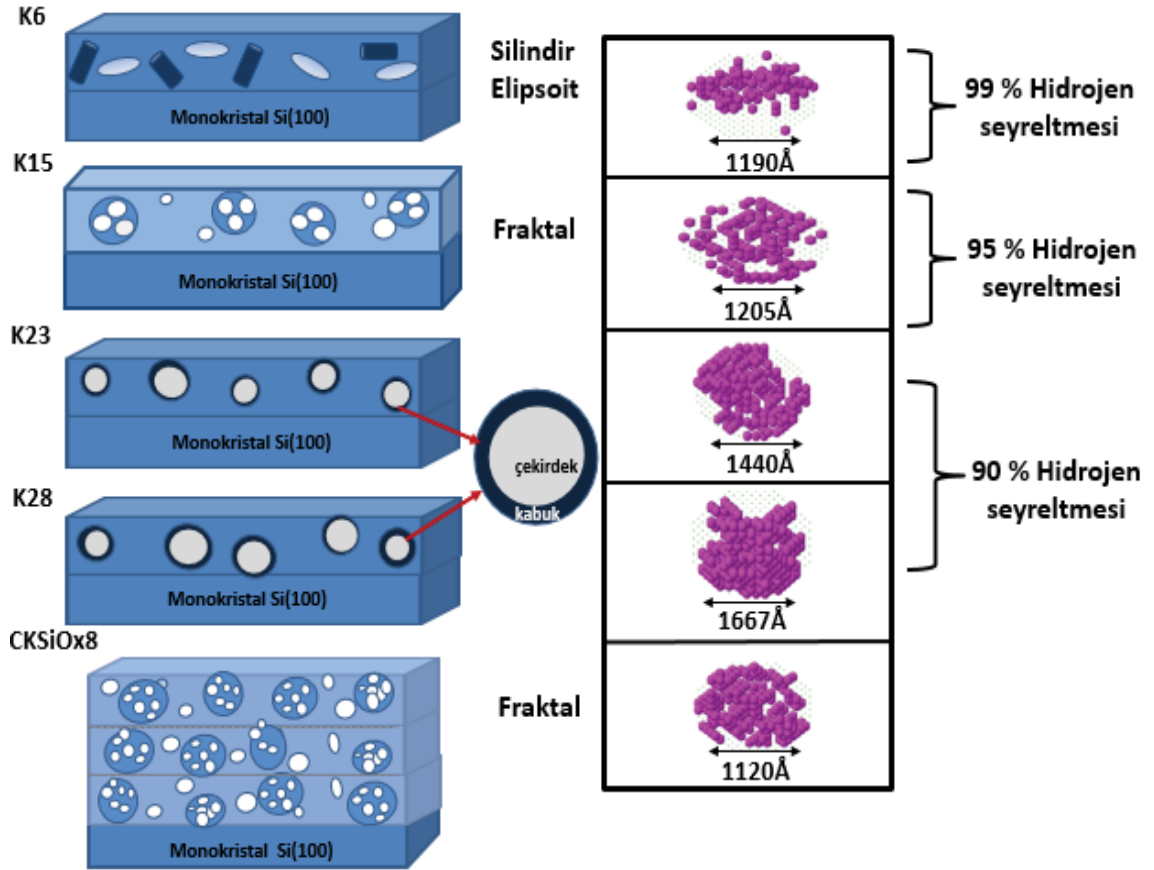
Şekil-4.18. K23 örneği için yapılan fit işlemi, $P(r)$ grafiği ve en olası şekillenim.



Şekil-4.19. K28 örneği için yapılan fit işlemi, $P(r)$ grafiği ve en olası şekillenim.



Şekil-4.20. CKO_x8 örneği için yapılan fit işlemi, P(r) grafiği ve en olası şekillenim.



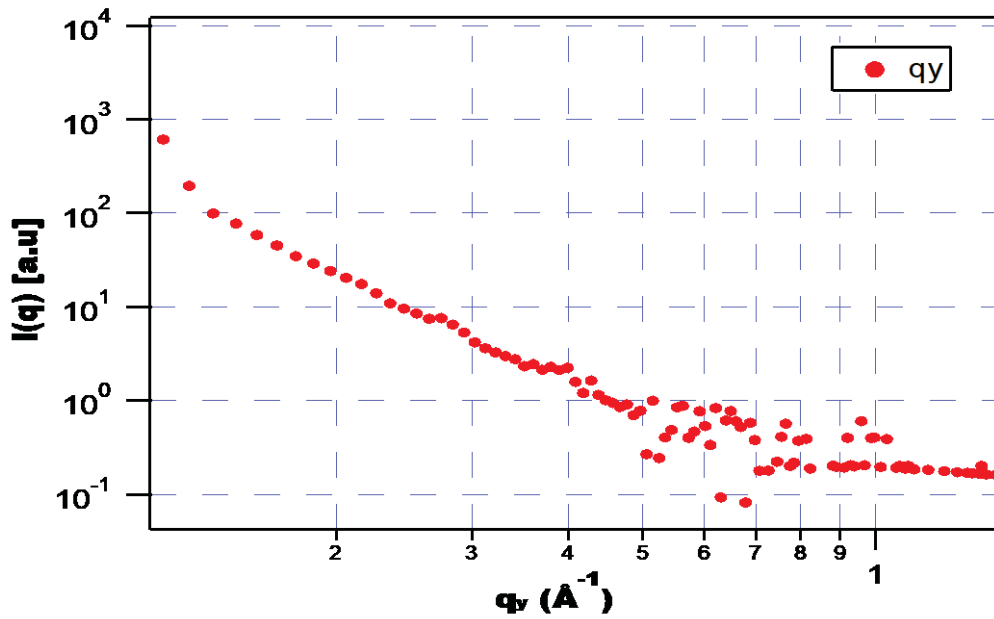
Şekil-4.21. Nano oluşumların şekillenimleri ve maksimum boyutları.

Elde edilen nanoskopik bulgular, hidrojen seyreltme işleminin nanoyapı üzerinde etkin olduğunu çok net göstermektedir. Şekil-4.21'de bu etki artırılan modeller yardımı ile görsel olarak ifade edilmeye çalışılmıştır.

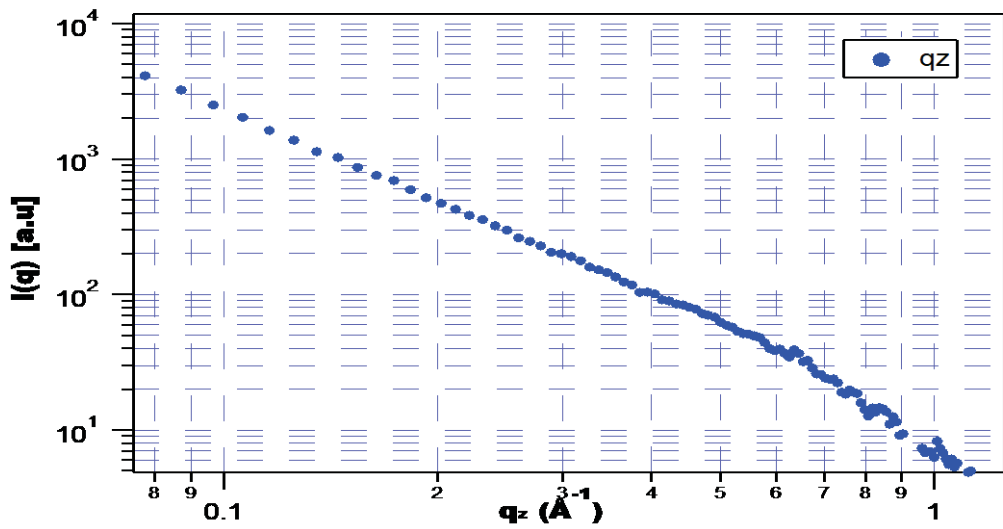
4.2.2. GISAXS Analizleri

Geçirmeli X-ışını saçılma yöntemi ile elde edilen oluşum morfoloji bilgileri en iyi olan CKSiOx8 örneği GISAXS analizleri için en uygun özelliklere sahiptir. Aslında diğer ince filmlerde GISAXS ile incelenebilecek malzemelerdir. Bununla birlikte zaman sınırı da olduğu için Avusturya-Graz'da bu gruptaki örneklerden sadece CKSiOx8 örneği incelenebilmiştir.

CKSiOx8 örneğinin yüzey paraleli (q_y) ve yüzey normali (q_z) boyunca ölçülen GISAXS eğrilerinden elde edilen saçılma şiddetleri Şekil-4.22-4.23'de verilmiştir.



Şekil-4.22. CKSiOx8 örneği için yüzey paraleli boyunca GISAXS profili.



Şekil-4.23. CKSiOx8 örneği için yüzey normali boyunca GISAXS profili.

Etkin yarıçapları Çizelge 4.15’de görülmektedir.

Çizelge-4. 15. CKSiOx8 ince film yüzeyine paralel (q_y) ve film yüzeyine dik (q_z) saçılmalar için elde edilen morfoloji bilgileri ve etkin yarıçap değerleri.

Etkin Yarıçap (nm)	q_y	q_z
Küresel	2,26	1,44
Çubuk	-	0,85
Disk	-	0,27

Ardından elde edilen saçılma desenlerinden yola çıkılarak, uygun form faktörleri oluşturulup, $I(q)$ - q grafiğine fit işlemlerine geçilmiştir. Bu işlemler yine IGOR.Pro 6.37 programı ile yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, yüzey paraleli boyunca ölçülen GISAXS eğrileri için **elipsoit** ve **küre** modellerinin bir arada olduğu belirlenirken, yüzey normaline için ise **elipsoit** yapı modelinin geçerli olduğu ortaya çıkmıştır. Bu modellere ait yapısal parametreler önceki örnek analizlerinde verilmiştir. Bu nedenle bilgilerin tekrarına gerek duyulmamıştır.

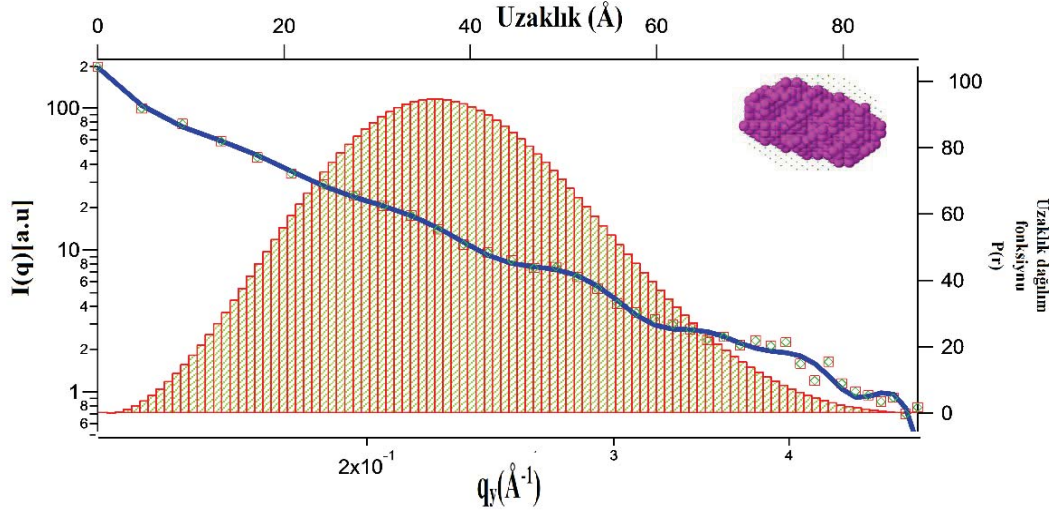
Çizelge-4. 16. CKSiOx8 örneği için q_y boyunca elde edilen fit ve artım işlemi sonucunda ulaşılan yapısal parametreler.

Elipsoit	Yapısal Parametreler
r_a (nm)	1,93
r_b (nm)	3,31
SLD elipsoit (\AA^{-2})	$2,15 \times 10^{-6}$
SLD matris 1 (\AA^{-2})	$3,00 \times 10^{-7}$
Küre	Yapısal Parametreler
Küre yarıçapı, r (nm)	5,62
SLD küre (\AA^{-2})	$1,91 \times 10^{-7}$
SLD matris 2 (\AA^{-2})	$6,86 \times 10^{-7}$

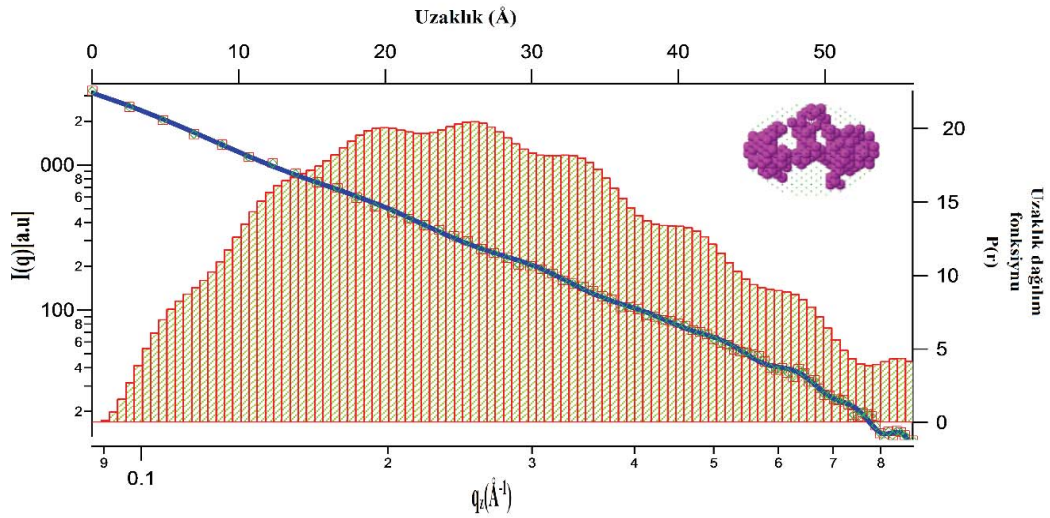
Çizelge-4. 17. CKSiOx8 örneği için q_z boyunca elde edilen fit ve artım işlemi sonucunda ulaşılan yapısal parametreler.

Elipsoit	Yapısal Parametreler
r_a (nm)	2,23
r_b (nm)	3,59
SLD elipsoit (\AA^{-2})	$1,16 \times 10^{-5}$
SLD matris1 (\AA^{-2})	$8,30 \times 10^{-7}$

Nano oluşumların uzaklık dağılım histogramları $P(r)$ ve DAMMIN programı kullanarak elde edilen nano oluşumların 3D şekillenimleri Şekil-4.24-4.25'de verilmiştir.

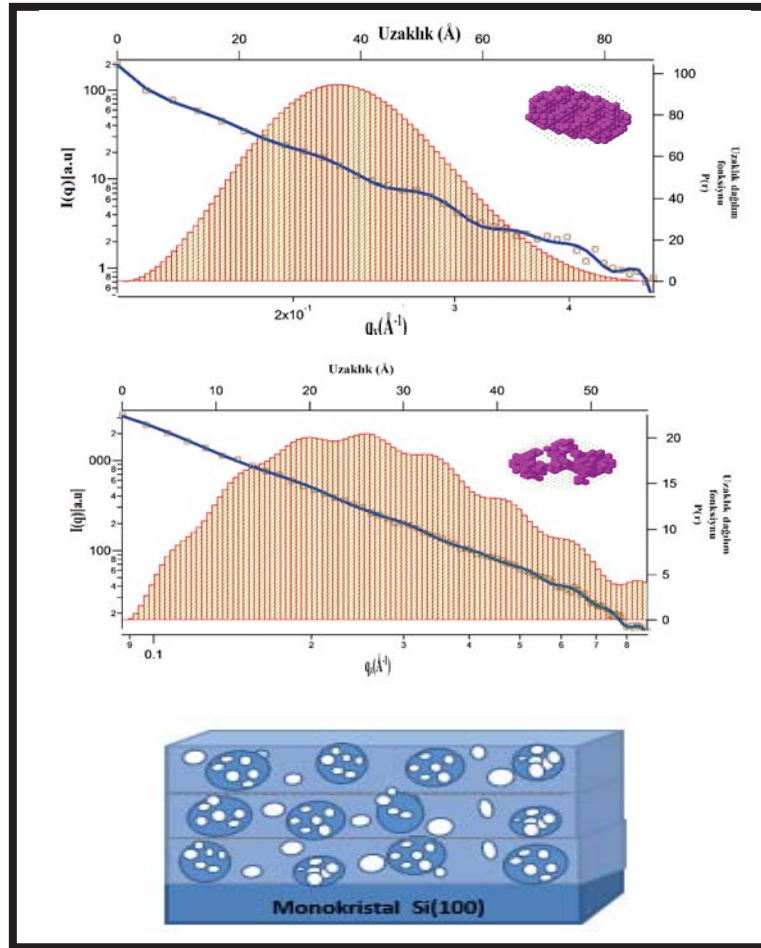


Şekil-4.24. CKSiOx8 örneği q_y için yapılan fit işlemi, $P(r)$ grafiği ve en olası şekillenim.



Şekil-4.25. CKSiOx8 örneği q_z için yapılan fit işlemi, $P(r)$ grafiği ve en olası şekillenim.

GISAXS analizlerinin ne kadar önemli olduğu ve SAXS yöntemi için elde edilen yapısal parametrelere ve 3D şekillenimlere göre çok daha hassas sonuçlar verdiği rahatlıkla görülebilir. Bu farkı anlamak için Şekil-4.21'de görülen CKSiOx8 kodlu oluşum morfolojisi ile Şekil-4.24-4.25'de verilen morfolojilere odaklanmak yeterlidir (Şekil-4.26).



Şekil-4.26. CKSiOx8 örneği için uzaklık dağılım grafikleri ve şekillenimleri.

Özellikle film yüzeyi tarandığında q_y boyunca elde edilen nanoyapı morfolojileri ve bu oluşumların üniform $P(r)$ dağılımlarının üniform oluşu açıkça görülmüştür.

4.3. Poli (kloro-p-ksililen) (Parilen-C) ve Altın nano kristal İnce filmler

Bu tez kapsamında üçüncü grupta incelenen Parilen temelli ince filmler ile altın nano kristal ince filmler Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Doç. Dr. Gökhan Demirel ve ekibi tarafından üretilmiştir. Bölüm 4.3'den itibaren bu filmler ile ilgili temel bilgiler verilmeye çalışılmıştır. Parilen, para-siklofan dimerini (di-para-xylylene:DPX) kullanarak çöktürülen, termoplastik polimerlerin genel adıdır. Benzersiz özelliklere sahip bu polimerler 1947'de Manchester Üniversitesi bilim insanlarından Dr. Michael Mojzesz Szwarc tarafından keşfedilmiş ve 1965'te "Union Carbide Corporation" tarafından ticarileştirilmiştir [61].

Parilen, polimer oluşumu kendiliğinden (self assembled) başlayarak, hiçbir çözücü madde, katalizör ve sonlandırıcı gruba ihtiyaç duymadan, kendiliğinden sonlanan bir polimer malzemedir. Genel olarak, kaplama amaçlı kullanılan polimerlere

kıyasla, parilenin elektriksel özellikleri yalıtkanlık açısından çok daha iyidir. Büyük öz direnci, düşük kayıp faktörü ve küçük dielektrik sabiti vardır. Dielektrik sabitinin ve kayıp faktörünün artan frekansa duyarsız olması önemli avantajlarından biridir. Yüksek dielektrik gücü ve çeşitli ortamlardaki elektriksel kararlılığı ile parilen yapılar, benzersiz yalıtım özelliklerine sahiptirler. 1 µm kalınlığında parilen için kırılma gerilimi 200 voltun üzerindedir. Bu gerilim değeri, yüksek elektrik direncine örnek olarak verilebilir [62].

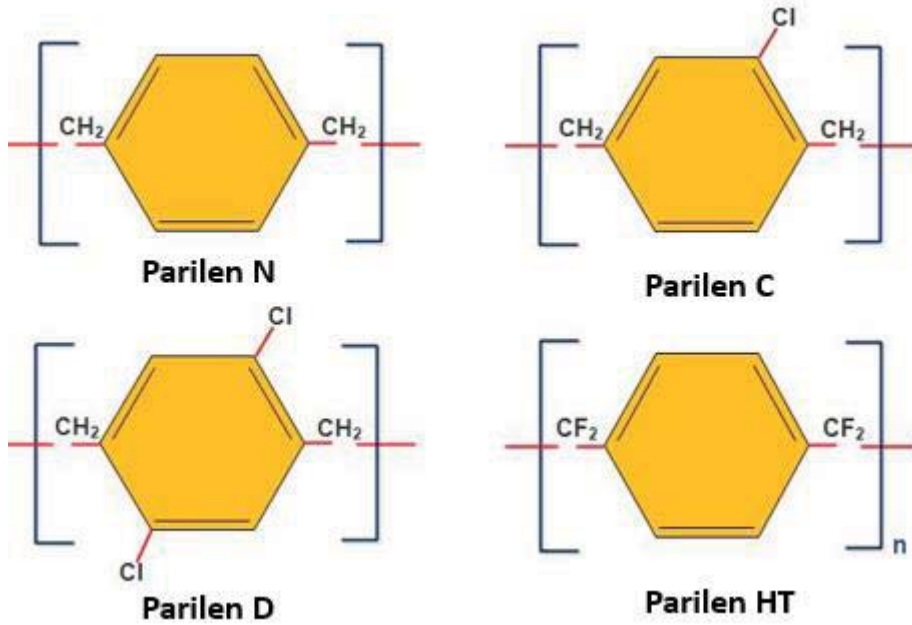
Parilen malzemeler ayrıca, ince film kaplamalarda üstün mekanik dayanıklılık ve esneklik özelliklerine de sahiptirler [62]. Malzemenin mekanik sağlamlığı, yüksek Young modülü ile ilişkilendirilebilir. Böylece, dengeli ve tekrar kullanılabilen mikro akışkan cihazlar üretimi için son derece elverişli malzeme özellikleri sağlarlar [63]. Daha ayrıntılı bir şekilde açıklamak gerekirse, filmin polimerizasyonu oda sıcaklığında alttaş yüzeyinde kendiliğinden gerçekleştiği için, uygulama esnasında ısı veya mekanik gerilme meydana gelmez. Bu nedenle, kaplanan malzemelerin orijinal performans parametreleri esas itibarıyla kaplama işleminden etkilenmez. Kuruma veya kurutma döngüleri sırasında, elektrik bileşenlerine stres oluşturabilen, akrilik ve silisyum bazlı geleneksel kaplamalardan farklı olarak parilen, kırılmadan önce %200 oranında gerilebilir ve geniş bir sıcaklık aralığında esnek kalma kabiliyetini korur. Parilen film son derece kararlı yapıya sahip olan gaz kaçıışına ve nem girişine de izin vermeyen bir malzemedir. Bu nedenle, nem, tuz oluşumu, korozif buharlar vb. diğer istenmeyen dış etkilerden olağanüstü koruma sağlarlar. Hareketli iyonik yapılar ile ilgili bariyer görevi gördüğü de kanıtlanmıştır [62].

Parilen, çoğu kimyasala ve çözücüye karşı aşırı derecede dirençlidir. Üstün moleküler yapıları sebebi ile parilen polimerleri, bilinen tüm organik çözücülerde 150°C'ye kadar hemen hemen çözünmez. Parilen polimerler, güçlü asitler ve alkali içeren pek çok inorganik reaktiflere karşı dirençlidir. Bu özelliklerinden dolayı, aşındırıcı (korozif) etmenler için de etkili bariyer malzemeler olarak da kullanılabilirler. Alternatif konvansiyonel kaplamalarda kullanılan akrilikler ve silisyum bazlı polimerlerden bazıları, parilene kıyasla daha az kimyasal dirence sahiptirler ve silisyum gibi bazıları da aşındırıcı kimyasallara geçirgen bir ortam oluşturur.

Optiksel olarak parilen, görünür ışık aralığında geçirendir. Sadece dalga boyu 280 nm'nin altında olan fotonları soğurur. Bu özellikleri UV uygulamalarına bir sınır getirir [62].

Parilen malzemeler endüstriyel uygulamalarda da yaygın olarak kullanılırlar. Elektronik cihaz paketlenme malzemeleri olarak çok hafif, optik açıdan temiz, düşük maliyetli, kimyasal olarak çözünmemeye ve yüksek dielektrik özelliklere sahip olma gibi dikkat çekici özelliklerinden dolayı tercih edilirler. Parilen kaplamalar otomotiv endüstrisinde elektronik devreleri koruma amaçlı da kullanılmaktadır. Morfolojiye bağlı kaplama karakteristiği ve deformasyon içermeyen birikimi, neme bağlı korozyon etkilerini inhibe ederek lehim birleşiminin güvenilirliğini de geliştirmektedir. Parilen kaplama ayrıca askeri ve uzay teknolojileri, petrol ve gaz endüstrisi, LED aydınlatma ve tıbbi cihaz sistemlerinde giderek artan uygulama alanlarına da sahiptir [64].

Şekil-4.27, sıklıkla kullanılan dört farklı parilen yapının kimyasal diyagramlarını içermektedir. Parilen N, Parilen C, Parilen D ve yeni parilen türü olan, Parilen HT farklı fiziko kimyasal özelliklere sahip malzemelerdir.



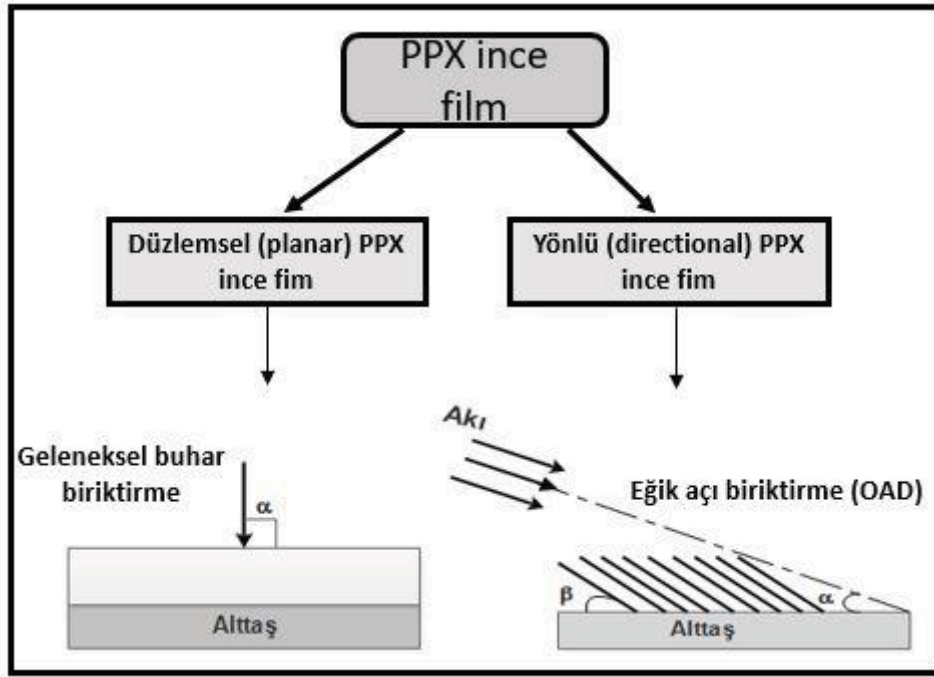
Şekil-4.27. Parilen monomer tiplerinin kimyasal yapıları.

Parilen N, kristal yapıya sahip çizgisel bir polimer olan poly-para-xylylene (PPX) olarak tanımlanır. Parilen C, Parilen N'deki aromatik hidrojenlerden birinin yerine klor (Cl) atomununun geçmesi ile aynı monomerden üretilir. Parilen D, Parilen C'ye

benzer, ancak iki aromatik hidrojen, klor atomlarıyla yer değiştirir. Parilenlerin benzen omurgası, onları kimyasal olarak kararlı duruma getirirken, polietilen benzeri bağlantı, onları esnek hale getirir. Young modülü 2-3 GPa ve kopma esneme yüzdesi %200'den fazla olduğundan Parilen C, büyük geçirgen uygulamalar için mükemmel bir membran malzemesi olabilmektedir. Parilen C, nem ve diğer aşındırıcı gazlara karşı çok düşük geçirgenlik gösteren ve optimum elektriksel-fiziksel özellikli malzeme kombinasyonu için çok uygun malzemedir. Dahası, Parilen C'nin depolanması diğer tipteki parilenlerden daha hızlıdır [62]. Termoplastik, kristalimsi ve şeffaf bir polimer olan Parilen C (poli (dikloro-p-xylylene)), birçok biyomedikal mikro devre çeşitleri ve anti korozyon uygulamaları için alttaş veya kapsülleme malzemesi olarak kullanılan bir polimerik malzemedir. İyi biyouyumluluk (FDA onaylı), kimyasal ve biyolojik olarak kararlı olması, iyi bariyer özellikleri (parilen grubu içerisinde en iyisi), kaygan yüzey ve elektriksel yalıtkan olarak işlevselliği, implante nöral protezler için kapsülleme malzemesi olarak Parilen C'yi öngörür. Uygulama alanlarından bazıları stentler, kalp pilleri, sinir problemleri ve lehim bağlantılarında kapsülleme için bu tür malzemelere ihtiyaç duyulur [65, 66]. Çok sayıda kapsülleme uygulamasına ek olarak, Parilen C son zamanlarda görüntüleme sistemlerinin bir araya getirilmesini mümkün kılan mükemmel mekanik ve termal özellikleri nedeniyle bükülebilir esnek elektronik cihaz tasarımları için yapısal bir materyal olarak özel ilgi görmektedir. Birden fazla çalışmada, Parilen C sinirsel uyarılma ve glokom hastalarının göz içi basıncının kaydedilmesi ve izlenmesi için implante edilebilir sensörlerin elektroniği için esnek bir destek alttaşı olarak da kullanılmıştır [63].

Poli (kloro-p-ksililen) yani Parilen-C ince filmlerinin üretiminde, öncelikli olarak katı dimer, dikloro- [2.2] -p-siklofan (DCPC), ilk önce buharlaştırıcıda 175 °C'de süblime edilir. Daha sonra DCPC'nin 690 °C'de pirolizi metilen-metilen köprü bağlarını parçalayıp monomerik kloro p-ksililen üretir. Daha düşük sıcaklığa (~ 25 °C) ulaşan yüzeyde yüksek derecede reaktif kloro p-ksililen diradikler radikal-radikal bağlanması yoluyla hızla polimerize olur ve böylece sürekli bir poli (kloro-p-ksililen) (PPX) oluşumu gözlenir [67].

Şekil-4.28'de bu tür filmlerin düzlemsel ve yönelime bağlı şekillenimleri ile ilgili şematik bilgi verilmektedir.



Şekil-4.28. PPX ince filmleri biriktirme yöntemleri.

İnce film üretimi göz önüne alındığında buhar biriktirme yöntemleri genellikle sıvı faz çökeltileri üzerinde tercih edilir. Buhar birikimi, genel bir tanım ile bir kaynak malzemedan bir alttaşa buharlaştırılmış moleküllerin taşınması şeklinde açıklanır. Buhar birikiminin ilk basamağında, kaynak moleküllerin gaz formu elde edilir. Buharlaştıran kaynak malzeme daha sonra bir alttaş üzerine yoğunlaştırılır. Kaynak materyal, düzlemsel bir ince filmde olduğu gibi alt tabaka yüzeyini kaplayabilir veya geometrik morfolojiler, eğik açıda birikmiş nanoyapılı ince film formunda elde edilebilir.

Geleneksel bir buhar biriktirme işleminde, kullanılan alttaş yüzeyi gaz haline gelen ve taşınan kaynak molekül akışına göre dik konumda tutulur. Eğik açı biriktirme buhar akışı için bir eğim açısı gerekir. Gelen buhar akışı α açısı ile alttaş yüzeyine gönderildiğinde, çekirdeklenme süreci, çıkan sütunların kendinden gölgelenmesi ile devam eder. Ortaya çıkan eğimli sütun, yakınlardaki bölgeleri gelen buhar akışına göre gölgeli tutar ve en yakın komşu sütun, herhangi bir gölgeden uzakta bir yerde büyür. Eğimli sütunlar $\alpha \leq \beta$ olduğu durumda farklı α değerlerine göre elde edilir. Eğik açı buhar biriktirme yöntemi kullanılarak üç boyutlu (3D) anizotropik filmler rahatlıkla oluşturulabilmektedir [68].

NanoPPX şablonları, alttaşın belirli bir açıda (tipik olarak $\sim 10^\circ$) monomer akışını yönlendiren, eğik açılı polimerizasyon (OAP) işlemi ile modifiye buhar biriktirme

tekniki kullanılarak oluşturulur. Metal veya seramik tabaka, altta yerleşen PPX nanorodlarına uyumlu olarak çökeler ve arayüzde kovalent olmayan kuvvetlerin varlığına rağmen, yüksek yapışma mukavemeti gösterirler. Tersine, klasik olarak biriktirilen, diğer bir deyişle, monomer akışına yönelik herhangi bir yönelimsel kısıtlama olmaksızın düzlemsel benzer kaplama prosedürü ile PPX filmleri, çok az yapışkan özelliklere sahip homojen bir görünümde elde edilebilir. Bu filmlerin elde edilmesinde kullanılan yöntemlerin üstün özellikleri, aşağıda açıklanan iki madde ile toparlanabilir [67].

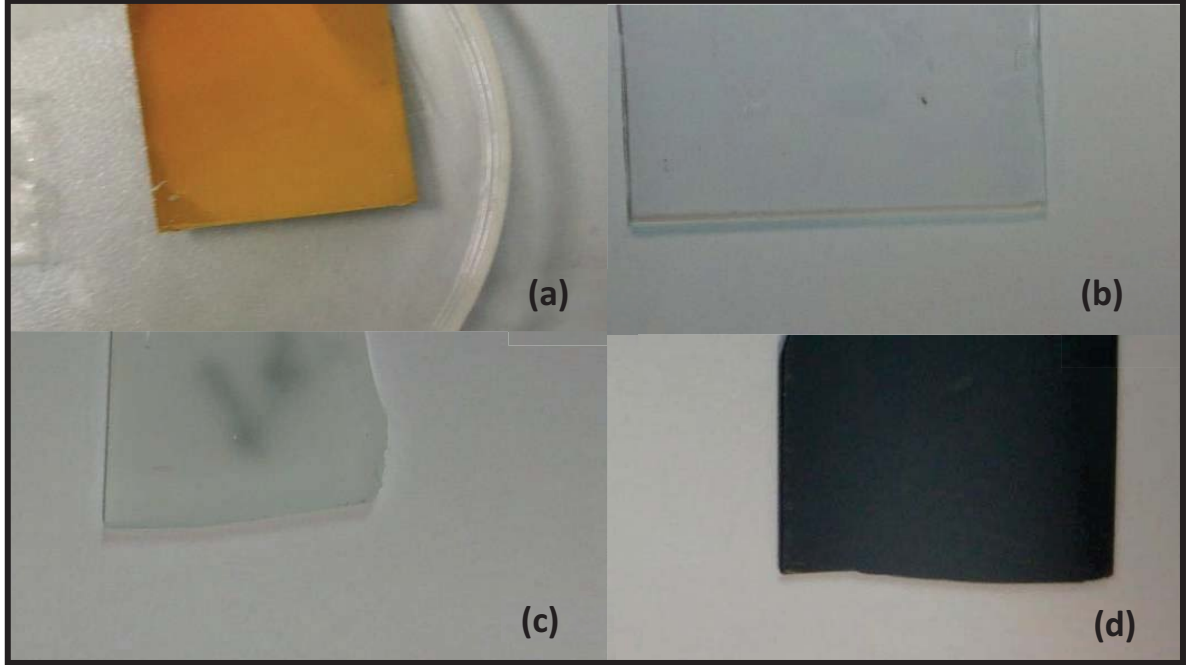
- (I) Eğik açı polimerizasyonuna dayalı biriktirme, herhangi bir maske veya litografik teknikler gerektirmeyen basit ve ucuz bir yöntemdir. Bu nedenle, çökeltme yöntemi, endüstriyel kullanım amaçlı nanoyapılı üstün özellikler elde etmek için çok verimli bir tekniktir.
- (II) Bahsi geçen polimerik filmlerin kimyasal özellikleri, dimer öncüsünün yan grup kimyasını değiştirerek veya sonradan geliştirilen çökeltme yöntemlerini uygulayarak kontrol edilebilir. Nanoyapılı PPX filmlerin fiziksel özellikleri (birikim açısı, alt tabaka sıcaklığı vb.) çökeltme koşullarının değiştirilmesiyle kontrol altına alınabilir [68].

Yapısal polimer filmler genellikle çoğu alttaş yüzeyi ile uyumludur. Yapısal PPX, aynı anda yüzey kimyasını ve morfolojisini sistematik olarak değiştirecek ve kontrol ederek ayarlanabilir hidrofobiklik, elektrokimya, kimyasal reaksiyon ve yüzey enerjisi gibi özelliklere neden olabilecek yüzeyler üretme imkanı sunar [68] .

Bu üstün özelliklere sahip ince filmler, Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. Gökhan Demirel ve araştırma grubu tarafından üretilmiştir. PPX ince filmlerin üretim aşamaları ile ilgili bilgi yukarıda verilmiştir. Biriktirme işlemi boyunca buhar basıncı 32 mTorr'da muhafaza edilmiştir. Geleneksel buhar biriktirme yöntemi ile düzlemsel ince filmler elde edilirken, eğik açılı buhar biriktirme yöntemi ile de yönelimsel ince filmler elde edilmiştir [67]. Cam alttaş üzerine büyütülen altın nano kristal ince filmler ise eğik açılı buhar biriktirme yöntemi ile elde edilmiş olup buhar basıncı, yaklaşık 10^{-6} Torr'da tutulduğu bildirilmiştir.

Bu tez kapsamında Şekil-4.29'da görülen dört farklı nanoyapılı ince film malzeme SAXS ve GISAXS yöntemleri ile incelenmeye çalışılmıştır. "Yönelimsel Au-Cam" kodlu örnek, altın nano parçacıkların cam alttaş üzerine eğik açılı buhar biriktirme

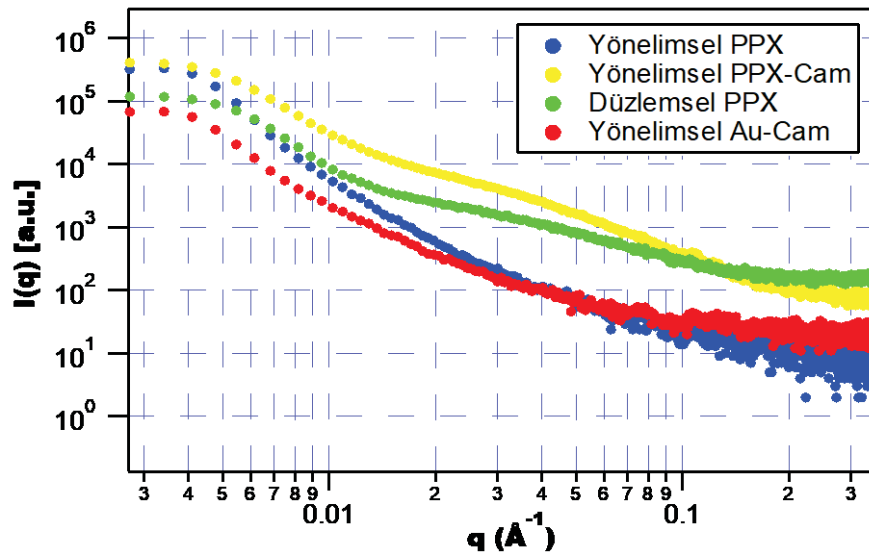
yöntemi ile biriktirilmesi sonucu elde edilmiştir. “Düzlemsel PPX” kodlu ince film, Si alttaş üzerine geleneksel buhar biriktirme yöntemi ile, “Yönelimsel PPX” ve “Yönelimsel PPX-Cam” kodlu ince filmler ise sırasıyla Si ve cam alttaş üzerine eğik açılı buhar biriktirme yöntemi ile elde edilen PPX ince filmleridir.



Şekil-4.29. Üçüncü grup ince film örnekler (a)Yönelimsel Au-Cam (b) Düzlemsel PPX (c) Yönelimsel PPX-Cam (d) Yönelimsel PPX.

4.3.1. SAXS Analizleri

Bu grupta incelenen dört farklı ince film için SAXS profilleri, $[I(q)-q]$ geçirmeli X-ışını modunda saçılma verileri ölçülerek elde edilmiştir.



Şekil-4.30. Üçüncü grup (Yönelimsel PPX, Yönelimsel PPX-Cam, Düzlemsel PPX, Yönelimsel Au-Cam) ince filmlerin SAXS profili.

Çizelge-4.18'de üçüncü grup ince film örneklerin içerdikleri olası nano oluşumların (küresel, çubuk ve disk nano oluşumlar için) etkin yarıçapları verilmiştir.

Çizelge-4. 18. Yönelimsel PPX, Yönelimsel PPX-Cam, Düzlemsel PPX, Yönelimsel Au-Cam örneklerindeki nano oluşumların farklı şekillenimleri ve ölçülen etkin yarıçap değerleri ($\pm 0,09 - 0,11\text{nm}$)

Etkin Yarıçap (nm)	Yönelimsel Au-Cam	Yönelimsel PPX	Yönelimsel PPX-Cam	Düzlemsel PPX
Küresel	38,53	47,52	32,82	32,02
Çubuk	25,36	34,03	21,34	21,71
Disk	11,24	17,54	11,03	12,01

Elde edilen saçılma desenlerinden yola çıkılarak, uygun form faktörleri modellenip ölçülen $I(q)$ - q grafiğine fit işlemleri başlatılmıştır. Fit işlemleri sonucunda kullanılan modele göre elde edilen ve artırılan yapı parametreleri Çizelge-4.19-4.22'de verilmiştir. (SLD ölçümlerinde belirlenen sapmalar hata sınırları içinde kabul gören değerlerdir).

Çizelge-4.19. Yönelimsel Au-Cam örneği için fit ve artırım işlemi sonucunda ulaşılan yapısal parametreler.

Değişken Yarıçaplı Çekirdek Kabuk	Yapısal Parametreler
Çekirdek yarıçapı, r_c (nm)	33,44
Polidispersite	0,29
Kabuk kalınlığı, t (nm)	0,15
SLD çekirdek (\AA^{-2})	$1,12 \times 10^{-5}$
SLD kabuk (\AA^{-2})	$3,3 \times 10^{-4}$
SLD matris 1 (\AA^{-2})	$9,99 \times 10^{-6}$
Fraktal Birim	Yapısal Parametreler
Blok yarıçap, R_{fu} (nm)	9,88
Fraktal boyut	4,91
Korelasyon uzunluğu (nm)	8,59
SLD blok (\AA^{-2})	$4,49 \times 10^{-6}$
SLD matris 2 (\AA^{-2})	$1,05 \times 10^{-5}$

Çizelge-4.20. Düzlemsel PPX örneği için fit ve arıtım işlemi sonucunda ulaşılan yapısal parametreler.

Değişken Yarıçaplı Çekirdek Kabuk	Yapısal Parametreler
Çekirdek yarıçapı, r_c (nm)	45,17
Polidispersite	0,35
Kabuk kalınlığı, t (nm)	0,044
SLD çekirdek (Å^{-2})	$3,48 \times 10^{-6}$
SLD kabuk (Å^{-2})	$9,90 \times 10^{-5}$
SLD matris 1 (Å^{-2})	$3,59 \times 10^{-6}$
Fraktal Birim	Yapısal Parametreler
Blok yarıçap, R_{fu} (nm)	6,13
Fraktal boyut	4,75
Korelasyon uzunluğu (nm)	12,74
SLD blok (Å^{-2})	$1,47 \times 10^{-6}$
SLD matris 2 (Å^{-2})	$3,13 \times 10^{-6}$

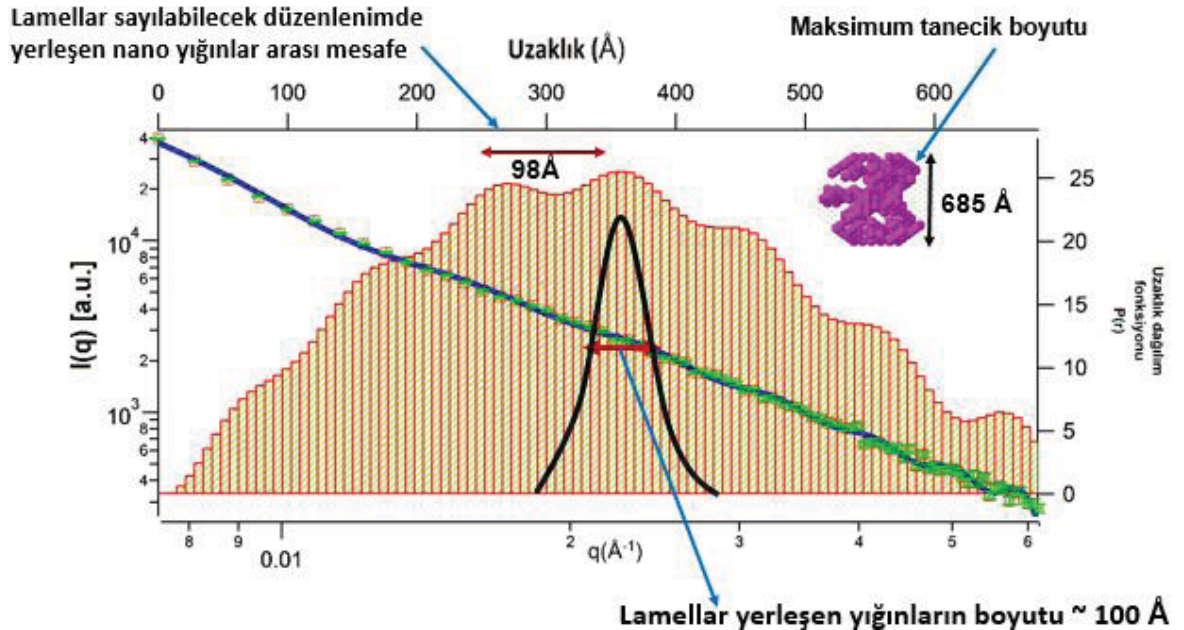
Çizelge-4. 21. Yönelimsel PPX örneği için fit ve arıtım işlemi sonucunda ulaşılan yapısal parametreler.

Değişken Yarıçaplı Çekirdek Kabuk	Yapısal Parametreler
Çekirdek yarıçapı, r_c (nm)	42,80
Polidispersite	0,29
Kabuk kalınlığı, t (nm)	0,11
SLD çekirdek (Å^{-2})	$1,52 \times 10^{-5}$
SLD kabuk (Å^{-2})	$4,7 \times 10^{-4}$
SLD matris (Å^{-2})	$5,37 \times 10^{-6}$

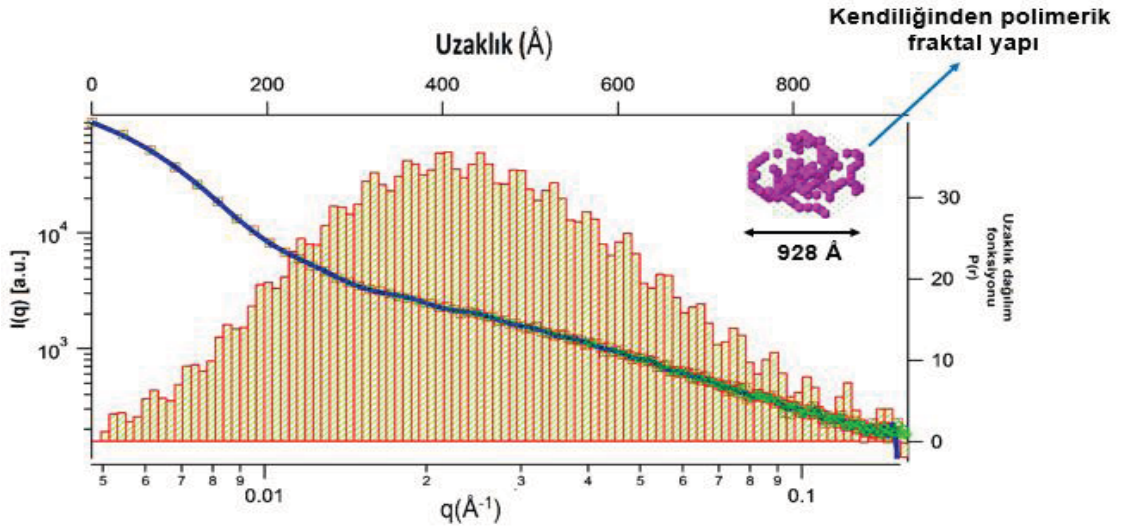
Çizelge-4. 22. Yönelimsel PPX-Cam örneği için fit ve artırım işlemi sonucunda ulaşılan yapısal parametreler.

Küre	Yapısal Parametreler
Küre yarıçapı, r (nm)	42,15
SLD küre (\AA^{-2})	$4,50 \times 10^{-6}$
SLD matris 1 (\AA^{-2})	$7,08 \times 10^{-6}$
Fraktal Birim	Yapısal Parametreler
Blok yarıçap, R_{fu} (nm)	6,31
Fraktal boyut	2,62
Korelasyon uzunluğu (nm)	30,69
SLD blok (\AA^{-2})	$6,24 \times 10^{-6}$
SLD matris2 (\AA^{-2})	$1,30 \times 10^{-6}$

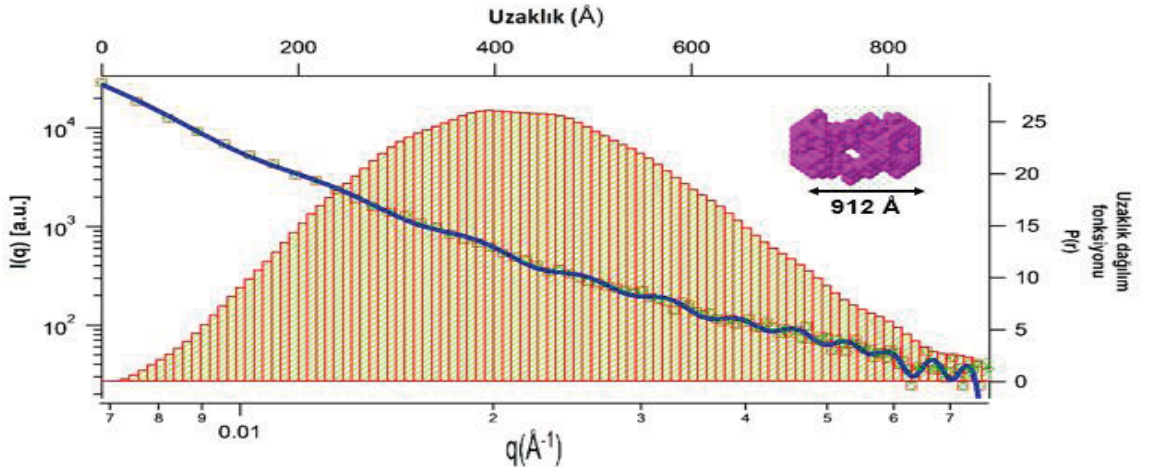
Nano oluşumların uzaklık dağılım grafikleri $P(r)$ ve DAMMIN programı kullanarak elde edilen nano oluşumların 3D şekillenimleri Şekil-4.31-4.34'de verilmiştir.



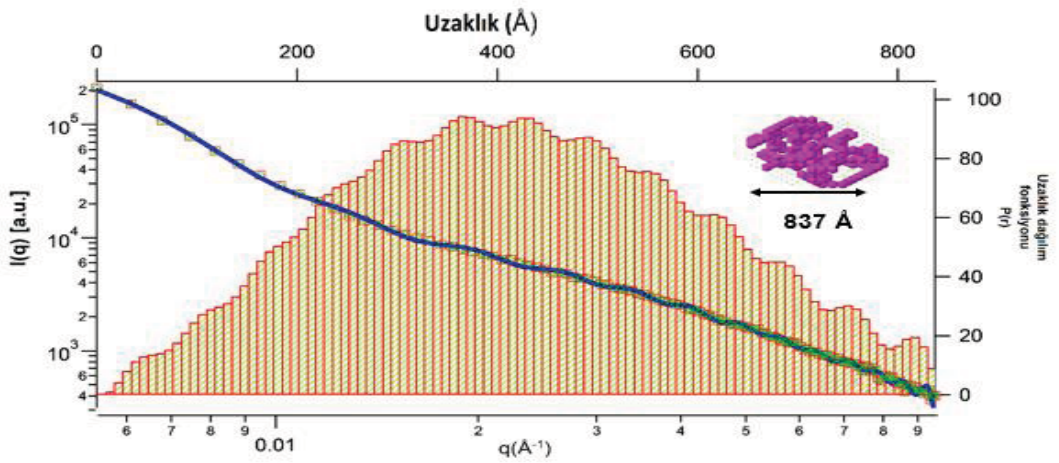
Şekil-4.31. Yönelimsel Au-Cam örneği için fit işlemi, $P(r)$ grafiği ve en olası şekillenim.



Şekil-4.32. Düzlemsel PPX örneği için fit işlemi, P(r) grafiği ve en olası şekillenim.



Şekil-4.33. Yönelimsel PPX örneği için fit işlemi, P(r) grafiği ve en olası şekillenim.

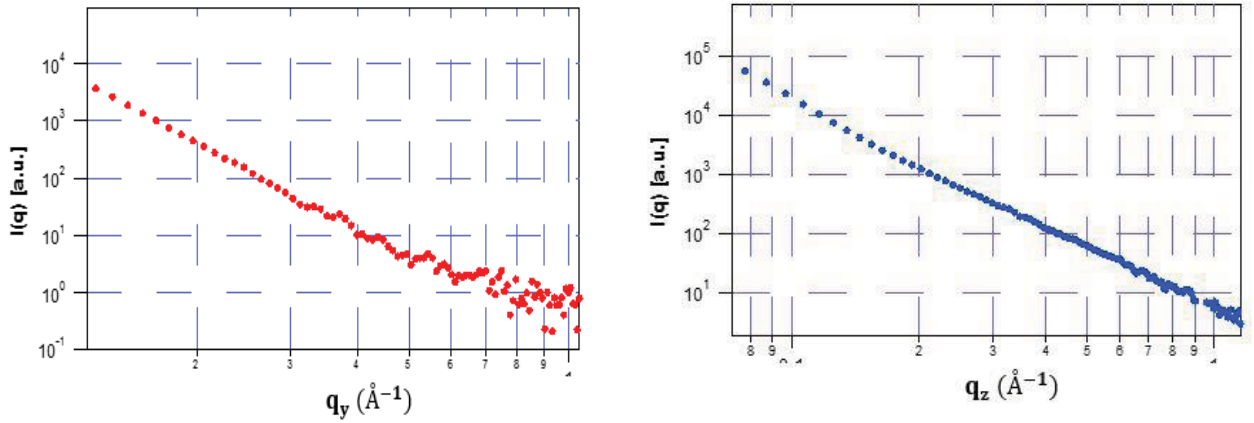


Şekil-4.34. Yönelimsel PPX-Cam örneği için fit işlemi, P(r) grafiği ve en olası şekillenim.

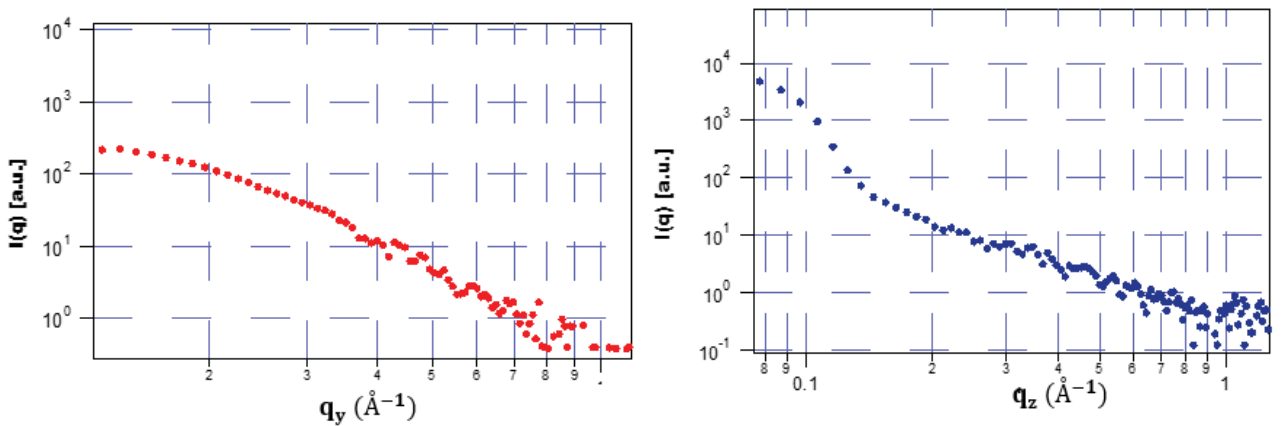
4.3.2. GISAXS Analizleri

Bu gruptaki örneklerin yüzey ve derinlik taramalı nano ölçekli yapı analizlerinde, Anton Paar GmbH, Ar-Ge laboratuvarında (Graz-Avusturya) bulunan GISAXS deney sistemi kullanılmıştır. Laboratuvar tipi mevcut HECUS SWAXS Sistemi ile incelenen Yönelimsel Au-Cam ve Yönelimsel PPX örnekleri GISAXS analizleri için daha uygun, daha kompakt 3D nano oluşum bilgileri verdiği için bu örnekler ayrıca yüksek akıllı GISAXS sistemi ile de incelenmiştir.

Yönelimsel Au-Cam ve Yönelimsel PPX örnekleri için yüzeye paralel (q_y) ve derinlik (q_z) taramalı saçılma profilleri, Şekil-4.35-4.36'da verilmiştir. Elde edilen uzaklık dağılımları ve arıtım işlemleri sonucunda en homojen yapıya sahip film, "Yönelimsel PPX" filmidir. 3D görünümü en iyi olan nano oluşumlara sahip bu yapıda uzaklık dağılımının kesintisiz bir hörgüç oluşturması bu sonucun önemli bir delilidir.



Şekil-4.35. Yönelimsel Au-Cam örneği için GISAXS profilleri



Şekil-4.36. Yönelimsel PPX örneği için GISAXS profilleri.

Elde edilen saçılma desenlerinden yola çıkılarak, uygun form faktörleri oluşturulup, $I(q)$ - q grafiğine fit işlemlerine geçilmiştir. Fit işlemleri sonucunda elde edilen yapısal bulgular Çizelge-4.23-4.26'de görülmektedir.

Çizelge-4. 23. Yönelimsel Au-Cam örneği için q_y boyunca fit ve arıtım işlemi sonucunda ulaşılan yapısal parametreler.

Elipsoit	Yapısal Parametreler
r_a (nm)	1,26
r_b (nm)	2,24
SLD elipsoit (Å^{-2})	$9,29 \times 10^{-6}$
SLD matris 1 (Å^{-2})	$2,47 \times 10^{-5}$
Küre	Yapısal Parametreler
Küre yarıçapı, r (nm)	2,60
SLD küre (Å^{-2})	$1,45 \times 10^{-5}$
SLD matris 2 (Å^{-2})	$6,19 \times 10^{-7}$

Çizelge-4. 24. Yönelimsel Au-Cam örneği için q_z boyunca fit ve arıtım işlemi sonucunda ulaşılan yapısal parametreler.

Elipsoit	Yapısal Parametreler
r_a (nm)	2,64
r_b (nm)	4,57
SLD elipsoit (Å^{-2})	$1,32 \times 10^{-5}$
SLD matris 1 (Å^{-2})	$3,94 \times 10^{-5}$
Eliptik silindir	Yapısal Parametreler
Küçük yarıçap(a) (nm)	3,44
Büyük yarıçap(b) (nm)	5,54
Uzunluk (L) (nm)	8,79
SLD silindir (Å^{-2})	$4,16 \times 10^{-5}$
SLD matris 2 (Å^{-2})	$2,86 \times 10^{-7}$

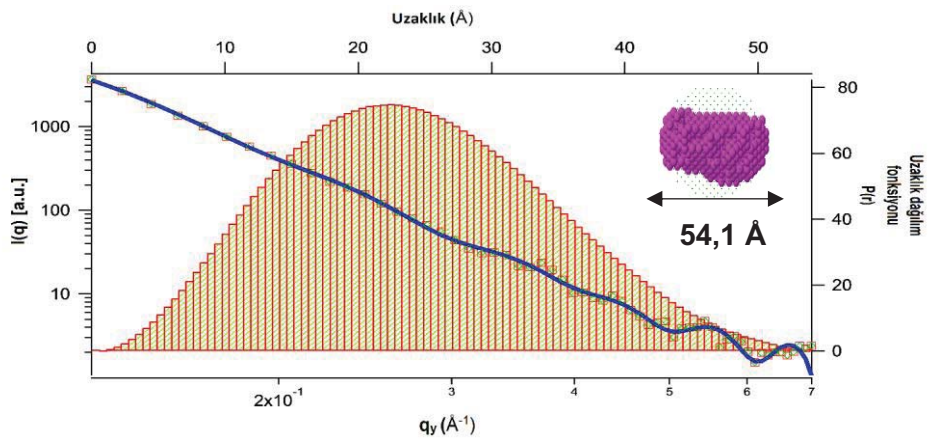
Çizelge-4. 25. Yönelimsel PPX örneği için q_y boyunca fit ve arıtım işlemi sonucunda ulaşılan yapısal parametreler.

Elipsoit	Yapısal Parametreler
r_a (nm)	0,52
r_b (nm)	1,39
SLD elipsoit (\AA^{-2})	$3,59 \times 10^{-6}$
SLD matris (\AA^{-2})	$1,58 \times 10^{-5}$

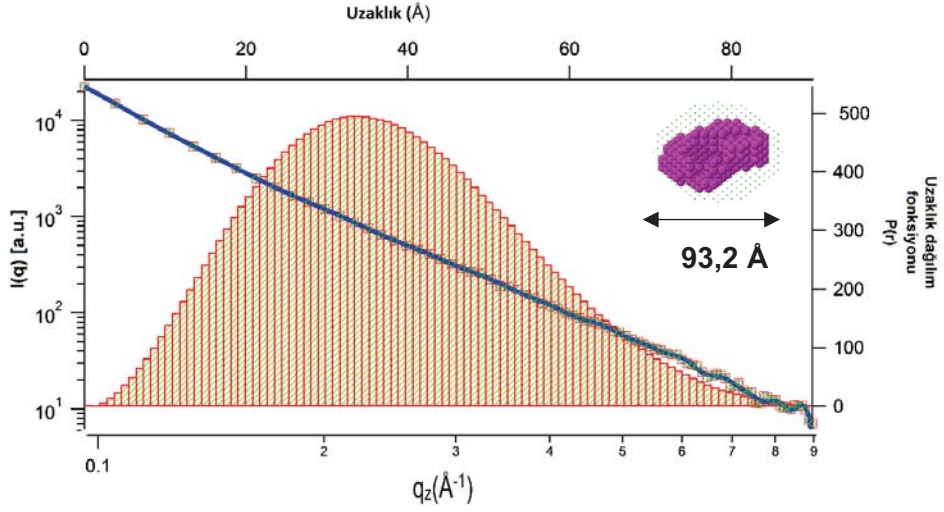
Çizelge-4. 26. Yönelimsel PPX örneği için q_z boyunca fit ve arıtım işlemi sonucunda ulaşılan yapısal parametreler.

Elipsoit	Yapısal Parametreler
r_a (nm)	2,03
r_b (nm)	3,49
SLD elipsoit (\AA^{-2})	$2,49 \times 10^{-7}$
SLD matris 1 (\AA^{-2})	$1,13 \times 10^{-5}$
Silindir	Yapısal Parametreler
Silindir yarıçapı, r (nm)	4,38
Uzunluk (L) (nm)	5,96
SLD silindir (\AA^{-2})	$1,04 \times 10^{-5}$
SLD matris 2 (\AA^{-2})	$2,82 \times 10^{-6}$

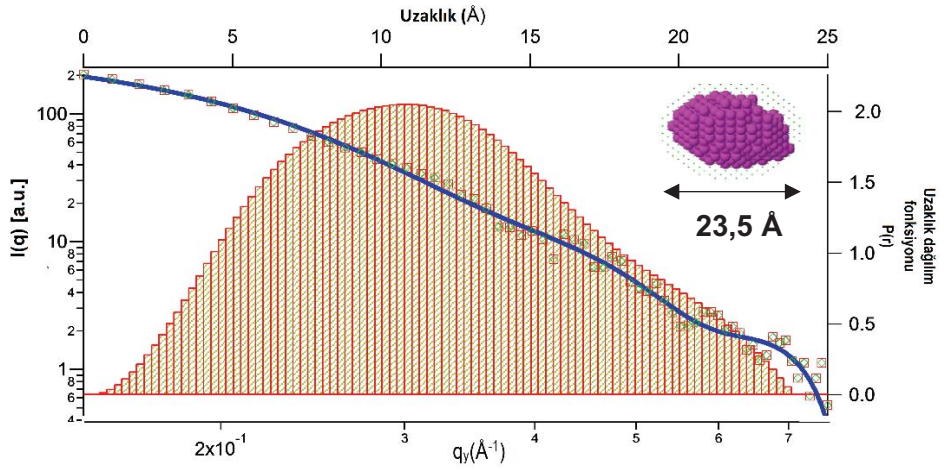
Nano oluşumların uzaklık dağılım histogramları $P(r)$ ve DAMMIN programı kullanarak elde edilen nano oluşumların 3D şekillenimleri Şekil-4.37-4.40'da verilmiştir.



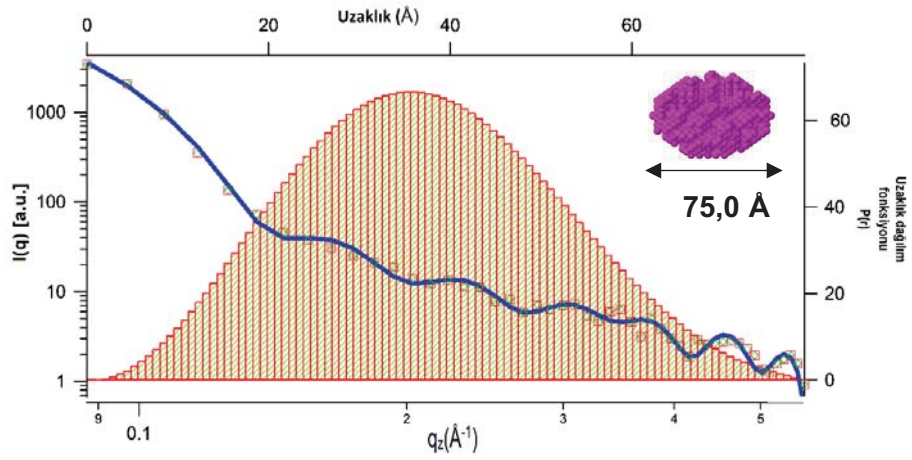
Şekil-4.37. Yönelimsel Au-Cam örneği için q_y boyunca fit işlemi, $P(r)$ grafiği ve en olası şekillenim.



Şekil-4.38. Yönelimsel Au-Cam örneği için q_z boyunca fit işlemi, $P(r)$ grafiği ve en olası şekillenim.



Şekil-4.39. Yönelimsel PPX örneği için q_y boyunca fit işlemi, $P(r)$ grafiği ve en olası şekillenim.



Şekil-4.40. Yönelimsel PPX örneği için q_z boyunca fit işlemi, $P(r)$ grafiği ve en olası şekillenim.

5. SONUÇLAR

Bu tez kapsamında yapılan çalışma ile üç farklı araştırma grubu tarafından farklı amaçlar için hazırlanmış tek ve çok katmanlı ince filmler üzerine SAXS ve GISAXS analizleri yapılmıştır.

Yapılan analizler ile ilgili ulaşılan bulgular genel olarak aşağıda sırası ile açıklanmıştır.

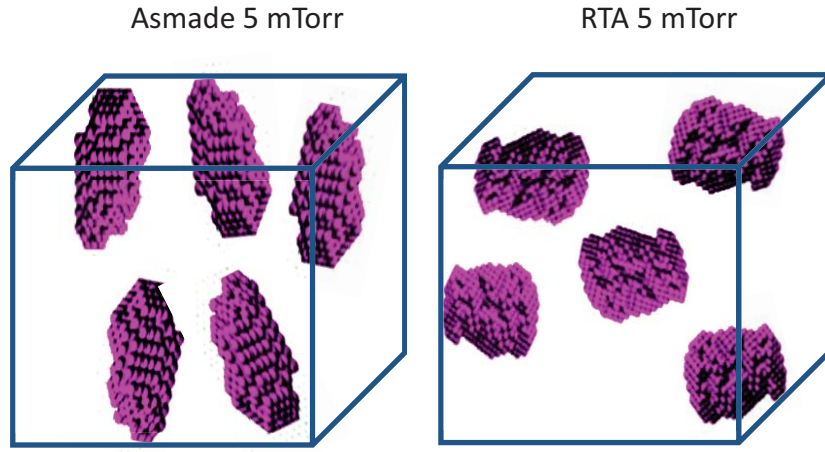
5.1. İlk grupta incelenen örneklerle ilgili bulgular

Hızlı ısıtma işlem görmüş (RTA) ve görmemiş (Asmade) örnek gruplarının her ikisinde de 5 mTorr O₂ basıncında, yani daha yüksek gaz basıncında, parçacıkların daha küresel morfolojiye ulaştıkları belirlenmiştir.

Yüzey taraması sonucu elde edilen verilerden “Hızlı Isıl İşlem görmüş” (RTA) örnekler için 1 mTorr da daha prizmatik (köşeli) oluşumlar elde edilirken, gaz basıncı arttıkça bu prizmatik form daha yuvarlak hatlı daha küresel (kompakt) morfolojiye dönüşmüştür. Yani parçacıkların yüzey alanları, basınç arttıkça küçülmüştür.

Asmade ile RTA örnekler kendi içinde kıyaslandıklarında, basınç arttıkça her iki grupta da nano oluşum boyutlarının küçüldüğü belirlenmiştir. Küçülme oranı yatay (q_y) ve düşey (q_z) eksenlere göre sırası ile Asmade grupta %28,8 ve %36,4 iken, RTA grubunda (yine sırasıyla yatay ve düşeyde) %16,2 ve %31,4 olarak ölçülmüştür. Yani O₂ basıncı etkisi ile film yüzeyine dik doğrultuda parçacık boyutundaki küçülme oranı, film yüzeyine yatay boyutlarda ortaya çıkan küçülme oranlarına göre çok daha büyüktür. Isıl işlem görenlerde (RTA) küçülme oranlarındaki bu fark %50'ye yakındır. Kısaca basınç uygulanması film yüzeyine dik doğrultudaki boyutu daha fazla etkilemektedir.

Asmade örneklerin parçacık boyutları, yüzey taramasında (q_y) RTA örneklerinkinden iki kat daha büyüktür ve örneklerin derinlik taramasında da (q_z) yaklaşık olarak aynıdır. Böylece, elde edilen 3D eliptik nano oluşumların yönelimleri muhtemelen Şekil-5.1'de görüldüğü gibi olacağı söylenebilir.



Şekil-5.1. 5 mTorr'da 3D eliptik oluşumların yönelimleri.

5.2. İkinci grupta incelenen örneklerle ait bulgular

Tüm filmlerde üretim aşamasında, ortamda farklı oranlarda bulunan atomik hidrojenin varlığı, nano skalada ortaya çıkan oluşumların morfolojisini, boyutunu ve uzaklık dağılımlarını doğrudan etkilemektedir.

K6 kodlu örnekte, elipsoit oluşumlar boşlukları ve gözenekli yapıyı modellemekte ve uzaklık dağılımları bu örnek için homojen yapıya işaret etmektedir.

K15 kodlu örnekte ise, küçük kürelerden oluşan fraktal yapılar bulunmaktadır. Küresel şekillenimli fraktal birimler, üçerli bir araya gelerek daha büyük küresel yapılar meydana getirmektedir. Dağılımlar üniform olmakla birlikte, kümeleşmeler sonucu kısa erimli tabakalı düzenlenimler görülmektedir.

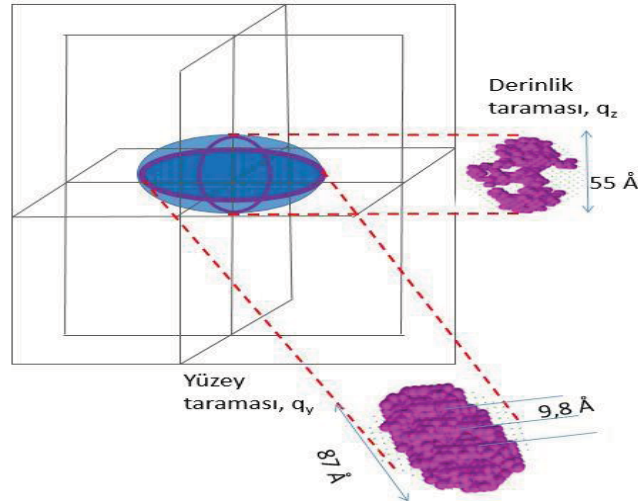
K23 ile K28 kodlu örnekler, aynı nanoyapı modeline sahiptir. K28 örneğinde küre yarıçapında K23'e göre artış görülmektedir. K28 örneğinde K23'deki gibi, küre çekirdeği en az yoğun, kabuk en yoğun, matris yapı ise çekirdeğe göre daha yoğundur. Ayrıca K23 örneğine göre kabuk yoğunluğu aynı kalırken çekirdek ve matris yoğunluğu artmaktadır. Örneklerde üniform bir dağılım görülmektedir.

Özellikle, gözenekli oluşumların morfolojisi hidrojenlendirilmiş ortama bağlı olarak kontrol altına alınabilir. K23 ve K28 örnekleri oldukça üniform dağılımlı, gözenekli yapılara sahiptir. Gözenekli yapının delili, çekirdek kabuk formundaki küresel oluşumların çekirdek elektron yoğunluklarının daha az olması ile açıklanabilir. K23 ve K28 de elektron yoğunluğu en fazla olan bölüm küresel formu çevreleyen kabuk yapıdır. Yani elektriksel iletkenlik kürenin bulunduğu genel matris yapıya kıyasla küre kabuğunda (yaklaşık 5,6-7,7 Å kalınlıkta) çok daha fazladır ve küre içi yalıtkan özellikte denebilir. Başka bir ifade ile elektron yoğunluğu yüksek olan bölümler kristalin, düşük olan bölümler ise amorf ağırlıklı yapılara karşılık gelmektedir.

Hidrojen seyreltme yüzdesi arttıkça, elektron yoğunluğu az olan amorf ağırlıklı bölümler daha küresel forma ulaşmaktadır.

CKSiOx8 kodlu örnekte K15 gibi fraktal yapı görülmektedir. Küçük kürelerden oluşan fraktal birimler altışarlı olarak bir araya gelip daha büyük küresel yapılar oluşturmaktadır. Tabakalı yapı beklenmesine rağmen tabaka ayrımları net biçimde ortaya çıkmamış ve katmanlar birbiri içine difüz etmiş denilebilir. *Ab-initio* modelde tabakalı oluşumlar görülmekte ama bu tabakalı oluşumlar kümelerin içinde kalmaktadır.

CKSiOx8 örneği için GISAXS analizleri yapılmış bunun sonucunda elde edilen sonuçlara göre, yüzey paraleli boyunca ölçülen GISAXS eğrileri için elipsoit ve küre modellerinin bir arada olduğu belirlenirken, yüzey normali için ise elipsoit yapı modelinin geçerli olduğu ortaya çıkmıştır. Şekil-5.2'de bu örnek için en olası şekillenim verilmektedir.



Şekil-5.2. CKSiOx8 örneğinin nano ölçekte 3D birim yapı taşı.

$\mu\text{C-Si:H}$ ince filmlerinin elektriksel iletkenliği çok yüksek olmakla birlikte, düşük optik soğurma özelliğine sahiptirler. a-SiOx:H ve $\mu\text{C-SiOx:H}$ ince filmleri ise düşük soğurma ve küçük kırılma indisine sahiptirler. Son olarak a-Si:H ince filmleri ise düşük elektriksel iletkenliğe sahip iken yüksek soğurma özelliğine sahiptir. Yani, optik bant aralığı, kırıcılık indisi ve iletkenlik özellikleri nano boyutta ortaya çıkan oluşumların yapısal özelliklerinin sistematik incelenmesi ile kontrol altına alınabilir.

10 nm gibi kuantum boyutlarına inilirse a-Si ve $\mu\text{C-Si}$ fazlar içeren nanoyapılı ince filmlerin görünür bölgede fotoluminesans özelliklere sahip olması da sağlanabilir [54]. Etkin yarıçapları $P(r)$ 'nin (uzaklık dağılım fonksiyonlarının) maksimum

değerlerinden görüldüğü üzere, 45-75 nm arasında değişen nano oluşumlar kuantum boyutlarına yakın olmamakla birlikte, yine de üstün (farklı) elektro-optik özelliklere neden olabilecek boyutlardadır.

Bu grupta incelenen ince film malzemeler, optik bilgi depolamada (örn: kompakt diskler ve dijital çok yönlü disklerde) ve direnç tabanlı katı-hal bellek cihazları için çok faydalı olabilecek, amorf ve kristal fazları birlikte içeren, optik ve elektriksel özelliklere sahip “faz değişim malzemeleri (PCMs: Phase Change Materials)” olarak tanımlanabilirler. Genelde amorf yapı içinde/yüzeyinde oluşan, elektriksel iletkenlikleri ve kristalin özellikleri farklı, eş merkezli çok küçük nano boyutlu (3-10 nm) 3D kabuk yapılar faz değişimine çok yatkındır. Bu yapılar üzerine elektromanyetik dalga düşürüldüğünde kristalin çekirdeklenmeler büyüyebilir, ısıtıldığında amorf faza geçebilirler. Böylece elektriksel bilgi depolamada kullanılan “0” ve “1” durumları, iki farklı faz için tanımlanabilir. Bu tür dinamik kısa sürede değişim gösteren iki (amorf ve kristalin) fazlı PCMLer son yıllarda araştırmacıların çok dikkatini çekmekte ve bu tür malzemelerde yaygın olarak Ge kullanılmaktadır [69,70].

Ge temelli bu tür malzemelerin üzerine, lazer ışık tutulduğunda, amorf yapı içinde “patlayıcı kristalizasyon” olarak tanımlanan kabuklu (eş merkezli, çekirdek-kabuk formunda) yapı içeren nano kristalitler enerji salınımına neden olabilmektedirler [71,72]. Işık uygulanması ve ısı değişimi ile bu opto-elektronik özellik tersinir davranışa sahip olabilmektedir. Ayrıca, bu tür dinamik ikili faz değişimleri, sadece Ge temelli nano kompozit filmlerle de sınırlı değildir [73]. Patlayıcı kristalizasyon etkisi oluşturmanın bir başka yolu da amorf yapıların hidrojenize edilmesidir [74]. Çekirdek kabuk formundaki nanoyapıların oluşumu, özellikle hidrojen salımı ile ilgili ortaya çıkan gözenekli yapılarla da ilişkilendirilebilmektedir [75]. Isı-ışın tedavilerinde, hücre seviyesindeki biyolojik görüntülemelerde ve kanser tedavilerinde kullanılacak, biyolojik uyumlu alternatif nano kompozit malzemeler olarak, bu tür malzemelerin geliştirilmesi üzerine çalışılmaktadır [70].

Bu tez çalışması kapsamında ikinci ince film grubunda incelenen yapıların boyutları daha küçük değerlere çekilebilirse, üniform dağılımları çok iyi olduğu için bahsi geçen patlayıcı kristalizasyona yol açabilecek ve üstün opto-elektronik özellikler gösterebileceklerdir. Ayrıca, bu tür örneklerle planlanan ileri Ar-Ge faaliyetlerinde, zaman çözünümlü SAXS-WAXS-GISAXS analizleri ile ısı ve ışın etkisi altında 3D

nanoyapısal değişimler de kontrol altına alınabilecek ve tersinir davranışların (kısa süreli amorf-kristalin faz geçişlerinin) olup olmadığı da incelenebilecektir.

Aslında 2. grup ince film örneklerinin WAXS profillerinde kristal ve amorf SiO₂ yapı ağırlıklı kırınım pikleri de elde edilmiştir. Çalışmanın bütünlüğünü bozmamak adına bu analizler tez çalışması sonrasında devam edecektir. Elde edilen ilk bulgulara göre K15 ve K23 kodlu yapıda d=4,26 Å karşılık gelen kristalografik pikler kaydedilmiştir. K6 ve CKSiOx8 örneklerinde amorf yapı daha baskındır. K28’de ise amorf/kristal oranı hemen hemen aynıdır [76,77].

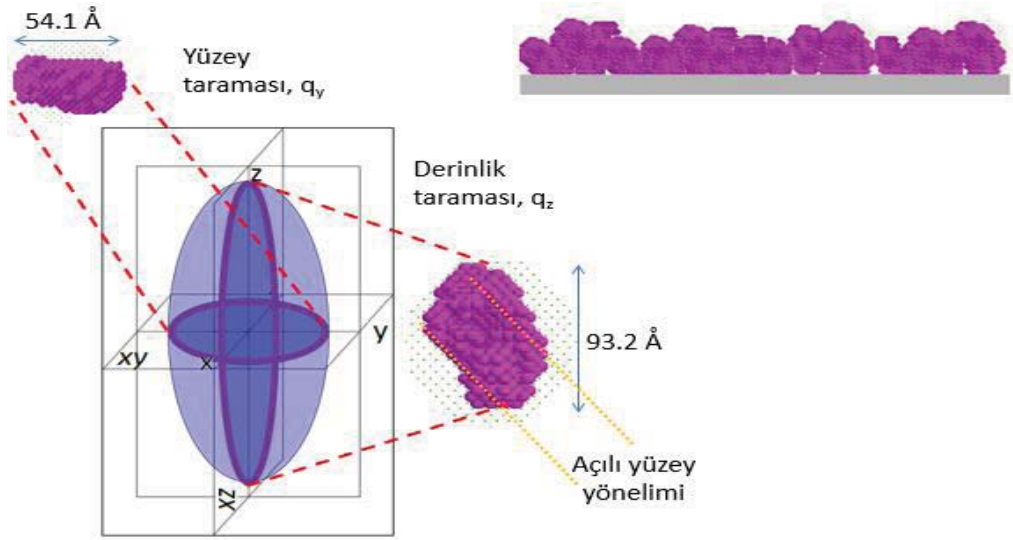
5.3. Üçüncü grupta incelenen örneklere ait bulgular

Bu tez kapsamında incelenen üçüncü grup ince film örneklerinden “Yönelimsel Au-Cam” ve “Düzlemsel PPX” örneklerinin SAXS analizlerine bakıldığında, fraktal yapılar görülmektedir. Bu fraktal boyut değerlerinin ise dörtten büyük olduğu dikkat çekmektedir. Fraktal boyutun dörtten büyük olması, keskin arayüzeylerin olmadığı ancak aşamalar arasında kademeli geçişin olduğu bazı durumlara karşılık gelmektedir [78]. “Yönelimsel Au-Cam” örneğinde lameller sayılabilecek düzenlenimde yerleşen nano yığın boyutlarının yaklaşık 100 Å olduğu ve bu yığınlar arasındaki mesafenin ise 98 Å olduğu belirlenmiştir.

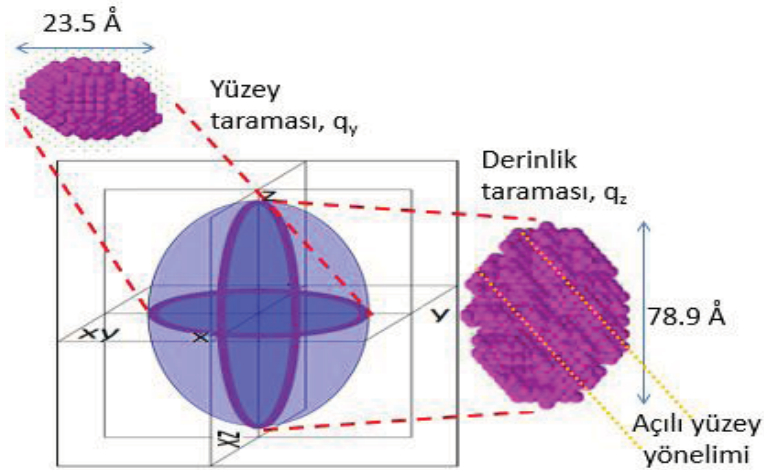
Bu grupta incelenen “Yönelimsel PPX” ve “Düzlemsel PPX” örnekleri “değişken yarıçaplı çekirdek kabuk” yapısına sahiptirler. Bu nedenle bu örnekler, nano ölçekli elektrot üretiminde kullanılabilirler. Mikro elektrotlar, hücre dışı potansiyeli ölçebildiği fakat mikro ölçekli boyutundan dolayı hücre içi sinyallerin üretilmesinde kısıtlamalar getirmesi sebebi ile günümüzde nano ölçekli elektrotlara ilgi söz konusudur. Yakın bir zamanda hücrenel araştırmalar için karbon nanotüp ve epoksi fikstürü kullanarak hücrenel prob uygulamalarının fizibilitesini göstermiştir. Elektriksel hücre prob uygulamaları için, iletken CNT’yi biyo uyumlu yalıtkan bir malzeme ile kapsüllemek gerekmektedir. Yapılan çalışmalarda izolasyon kabuğu olarak biyoyumlu Parilen-C kullanılmıştır. Bu çekirdek-kabuk (core-shell) nano prob elektrotlar, hücre içi elektriksel ölçümlerde biyomedikal uygulamalar için kullanılabilir [79].

“Düzlemsel PPX” örneği için elde edilen SEM görüntüsünde [80] herhangi bir nanoyapılı morfoloji görülmemesine rağmen, SAXS analizleri sonucu elde edilen ayrıntılı yapısal bilgiler ile boyutu 92,8 nm olan ve kendiliğinden oluşan polimerik fraktal yapıların varlığı belirlenmiştir.

Yönelimsel Au-Cam ve Yönelimsel PPX filmlerinin GISAXS analizleri sonucunda elde edilen en önemli bilgi, bu analizlerin geçirme modunda yapılan düşük akılı X-Işını kaynaklı SAXS analizlerine göre çok daha iyi ve güvenilir sonuçlar vermesidir. SAXS analizlerinde yapı modelleri olarak, elipsoit, küre, eliptik silindir, silindir gibi temel modeller arıtımda kullanıldığında, GISAXS analizleri ile ulaşılan mükemmel sonuçlar elde edilememiştir. Şekil-5.3 ve Şekil-5.4 sırasıyla Yönelimsel Au-Cam ve Yönelimsel PPX örneklerinin GISAXS analizi sonucu yapısal modelinin en genel gösterimidir.



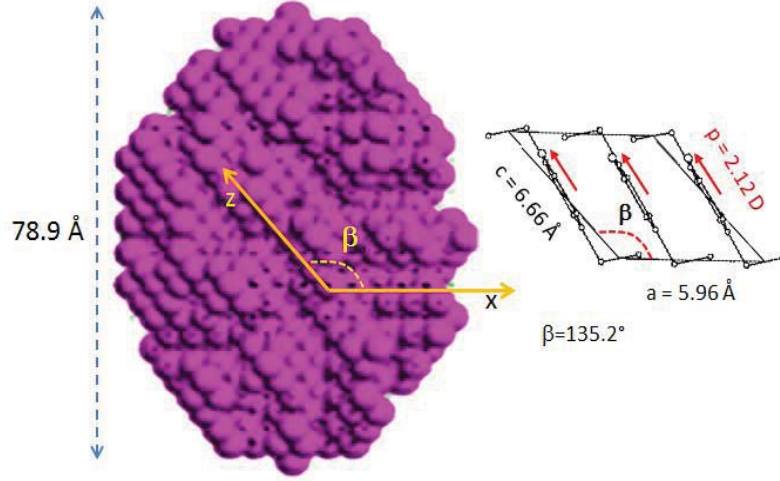
Şekil-5.3. Yönelimsel Au-Cam filminin nano ölçekte 3D birim yapı taşı.



Şekil-5.4. Yönelimsel PPX filminin nano ölçekte 3D birim yapı taşı.

2-chloro-p-xylene polimerinin moleküler ve kristal yapısı, Isoda ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma [81] ile açıklanarak birim hücre parametrelerinin $a=5,96$, $b=12,69$, c (fiber ekseni) $=6,66 \text{ \AA}$ ve $\beta=135,2^\circ$ olduğu belirlenmiştir. GISAXS yöntemi ile belirlenen nanoyapı analizlerinin, bu kristal yapının nano oluşum

büyüme doğrultusu ile doğrudan ilişkili olduğu görülmüştür. İlgili literatürde belirlenen birim hücre parametreleri ile elde edilen nanoyapı modeli karşılaştırıldığında, büyüme doğrultusu ile β açısının ilişkili olduğu saptanmıştır. Filim yüzeyine göre açılı doğrultuda büyümeler, kristalografik "c" örgü parametresi doğrultusunda gelişmiştir. Bu bilgiler Şekil-5.5 yardımı ile çok daha iyi anlaşılabilir.



Şekil-5.5. GISAXS analizi ile belirlenen nano oluşumun moleküler [81] ve yönelimsel içeriği.

Şekil-5.5'den de görülebildiği üzere, nano oluşumun en olası (pembe topçuklarla gösterilen) elektron yoğunluğunun deneysel saçılma verisi ile en iyi uyum gösteren *ab-initio* modeli yardımı ile kristalografik β açısı parametresi ölçülebilmektedir. Bu sayede, belirlenen z eksenine (c birim hücre parametresi boyunca) yani [001] doğrultusu boyunca fiber oluşumlarının ortaya çıktığı belirlenebilmiştir. Bu bulguyu desteklemek üzere, ALCHEMY2000 programı [82] kullanılarak, Parilen C yapısının üç adet monomerini içeren polimerik yapısı için, MM3 moleküler mekanik hesaplama yöntemi ile enerji minimizasyonu yapılmıştır (EK-1). Bu hesaplamaların sonucunda, monomer hacmi ve moleküler yapının elektrik dipolü (\mathbf{p}) ölçülmüştür. Elektrik dipolün ($p = 2,12$ D) benzen halkasının merkezinden başlayıp, Cl atomuna doğru yöneldiği belirlenmiştir. Cl ve C atomlarının elektro negativiteleri incelendiğinde Cl atomunun yüksek elektronegativitesi (3,16), karbon atomunun elektro negativitesine (2,55) göre daha çok elektronu çekmeye neden olacağı için Cl konumunun elektrik dipolün pozitif kutbu olarak davranacağı doğrulanmıştır. Şekil-5.5'den de görülebileceği üzere, c fiber doğrultusu elektrik dipol ile paralel yönelimde olup, büyüme doğrultusunun oluşumu ile ilgili nedenlerden biri olarak

görülebilmektedir. ALCHEMY2000 programı ile elde edilen bulgu ve sonuçlar EK-1'de ayrıca verilmiştir.

Bu bulguyu desteklemek üzere, ALCHEMY2000 programı [82] kullanılarak, Parilen C yapısının üç adet monomerini içeren polimerik yapısı için, MM3 moleküler mekanik hesaplama yöntemi ile enerji minimizasyonu yapılmıştır (EK-1). Bu hesaplamaların sonucunda, monomer hacmi ve moleküler yapının elektrik dipolü (ρ) ölçülmüştür. Elektrik dipolün ($\rho = 2,12$ D) benzen halkasının merkezinden başlayıp, Cl atomuna doğru yöneldiği belirlenmiştir. Cl ve C atomlarının elektro negativiteleri incelendiğinde Cl atomunun yüksek elektronegativitesi (3,16), karbon atomunun elektro negativitesine (2,55) göre daha çok elektronu çekmeye neden olacağı için Cl konumunun elektrik dipolün pozitif kutbu olarak davranacağı doğrulanmıştır. Şekil-5.5'den de görülebileceği üzere, c fiber doğrultusu elektrik dipol ile paralel yönelimde olup, büyüme doğrultusunun oluşumu ile ilgili nedenlerden biri olarak görülebilmektedir. ALCHEMY2000 programı ile elde edilen bulgu ve sonuçlar EK-1'de ayrıca verilmiştir.

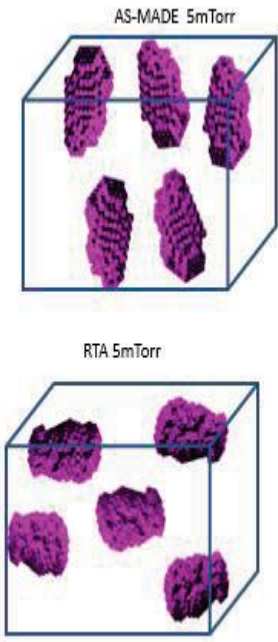
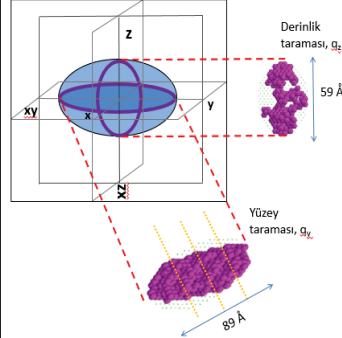
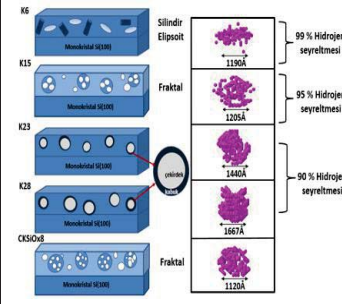
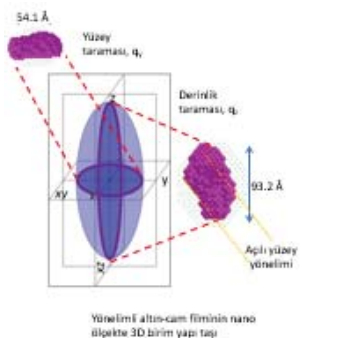
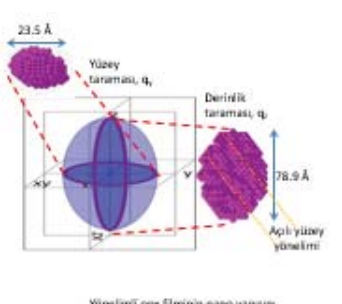
GISAXS yapı analizi ile elde edilen yaklaşık elipsoit şeklindeki 3D *ab-initio* modelinin $78,9 \times 23,5$ Å boyutları kullanılarak nano oluşum hacminin 76560 Å^3 olduğu belirlenmiştir. Bu bilgi ile MM3 hesaplamaları sonucunda elde edilen monomer hacmi (123 Å^3) bilgisi kullanılarak nano oluşum içinde 622 adet 2-chloro-p-xylene monomer yapısı olduğu belirlenmiştir. Bu grupta incelenen polimer örnekler düşük elektron yoğunluğuna sahip yapılar içerdiğinden Sinkrotron Işını temelli analizlerle incelenmesi ile bu bilgilerin doğruluğu teyit edilecektir.

Aynı ince film örneklerin yapıları SAXS ve GISAXS yöntemleri ile incelendiğinde, ulaşılan yapısal bilgilerin GISAXS analizlerinde çok daha hassas ve doğru oldukları görülmüştür. Böylece, yüksek akıllı X-Işını kaynaklarının bu tür analizlerde mutlaka kullanılması gerekliliği de ayrıca sınanmıştır.

Sonuç olarak örneklerin içerdikleri nano oluşumların boyut ve morfolojileri, değişen hazırlama koşullarına göre önemli farklılıklar göstermektedir. Bu farklılıklar, düzgün morfolojilere sahip nano parçacıklar oluşturulabilmenin, üretim sırasında ve/veya sonrasında mümkün olabileceğini de göstermiştir.

Tez kapsamında analizi yapılan ince filmlerden elde edilen sonuçların özeti Çizelge-5.1’de verilmektedir.

Çizelge-5.1. İnce film analizlerinin genel özeti.

	1. Grup	2. Grup	3. Grup
İnce filmler ile ilgili bilgiler	ZnO ince film biriktirme sırasında farklı basınçlarda kullanılan O ₂ gazının ve üretim sonrasında Ge nano parçacık elde etmek amacıyla kullanılan RTA işleminin Ge katkılı ZnO ince filmler üzerinde incelenmesi	Hidrojenlendirilmiş nanokristal silisyum altoksit (nc-SiO _x :H; x < 1) ve çok katlı a-SiO _x :H ince filmlerin hidrojen seyreltme oranlarının ince filmler üzerinde etkisinin incelenmesi.	Farklı alttaşlar üzerine eğik açılı buhar biriktirme yöntemi ile elde edilen PPX ve Au nano kristal ince filmlerin ve geleneksel buhar biriktirme yöntemi ile elde edilmiş PPX ince filmlerin incelenmesi.
SAXS Analizi	Yapılmadı	5 örnek	4 örnek
GISAXS Analizi	6 örnek	1 örnek	2 örnek
Bulgular	 <p>AS-MADE 5mTorr</p> <p>RTA 5mTorr</p>	 <p>Derinlik taraması, q_z 59 Å</p> <p>Yüzey taraması, q_y 89 Å</p>  <p>K6 Silindirik Elipsoid 1190Å 99 % Hidrojen seyreltmesi</p> <p>K15 Fraktal 1205Å 95 % Hidrojen seyreltmesi</p> <p>K23 Fraktal 1400Å 90 % Hidrojen seyreltmesi</p> <p>K28 Fraktal 1667Å</p> <p>CS1048 Fraktal 1120Å</p>	 <p>54.1 Å Yüzey taraması, q_y</p> <p>Derinlik taraması, q_z 93.2 Å</p> <p>Açılı yüzey yönelimi</p> <p>Yönelimli altın-cam filminin nano ölçekte 3D birim yapı taşı</p>  <p>23.5 Å Yüzey taraması, q_y</p> <p>Derinlik taraması, q_z 78.9 Å</p> <p>Açılı yüzey yönelimi</p> <p>Yönelimli gümüş filminin nano ölçekte 3D birim yapı taşı</p>
Bilimsel Çıktı	-Makale <i>Materials Science in Semiconductor Processing</i> dergisine gönderildi. -22.Yoğun Madde Fiziği "Ge Katkılı ZnO İnce Filmler Üzerine Basınç Etkisinin, GISAXS Yöntemi ile Nano Ölçekte İncelenmesi", Poster Sunum, (Aralık,2016)	- Makale yazım aşamasında -The 3rd International Turkish Congress on Molecular Spectroscopy "Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering (GISAXS) Analysis on Nanostructured Thin Films Synthesized for Optoelectronic Applications", Sözlü Sunum (Ağustos,2017)	-Makale yazım aşamasında -The 3rd International Turkish Congress on Molecular Spectroscopy "Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering (GISAXS) Analysis on Nanostructured Thin Films Synthesized for Optoelectronic Applications", Sözlü Sunum (Ağustos,2017)

KAYNAKLAR

- [1] Moreels, I., Lambert, K., Smeets, D., Muynck, D., Nollet, T., Martins, J. C., Vanhaecke, F., Vantomme, A., Delerue, C., Allan, G., Hens, Z., Size-Dependent Optical Properties of Colloidal PbS Quantum Dots, *American Chemical Society*, vol.3, no.10, pp.3023–3030, **2009**.
- [2] Yoffe A.D., Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems, *Advances in Physics*, vol.42, no.2, pp.173-262, **1993**.
- [3] Jun, Y., Huh, Y., Choi, J., Lee, J-H., Song, H-T., Yoon, S., Kim, K-S., Shin, J-S., Suh, J-S., Cheo, J., Nanoscale Size Effect of Magnetic Nanocrystals and Their Utilization for Cancer Diagnosis via Magnetic Resonance Imaging, *American Chemical Society*, vol.127, pp.5732–5733, **2005**.
- [4] Renaud, G., Lazzari, R., Leroy, F., Probing surface and interface morphology with Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering, *Surface Science Report*, vol.64, no.8, pp. 255–380, **2009**.
- [5] Sriram, S., Stenger, V., Toney, J., Smith, N., Pollick, A., Scholl, J., Electro-optic Devices in Thin Film Lithium Niobate (TFLN™), *IEEE*, **2012**.
- [6] Thompson, D., Romankiw, L., Mayadas, A., Thin Film Magnetoresistors in Memory, Storage, and Related Application, *IEEE Transactions on Magnetics*, vol.mag-11, no.4, pp.1039-1050, **1975**.
- [7] Peterson, R. E., Ramsey, J. W., Thin film coatings in solar–thermal power systems, *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol.12, no.1, pp.174-181, **1975**.
- [8] Mayer, J.W., Tsaur, B.Y., Lau, S.S., Hung, L-S., Ion-beam-induced reactions in metal-semiconductor and metal-metal thin film structures, *Nuclear Instruments and Methods*, vol 182–183, no.1, pp.1-13, **1981**.
- [9] DiBenedetto, S.A., Facchetti, A., Ratner, M. A., Marks, T. J., Molecular self-assembled monolayers and multilayers for organic and unconventional inorganic thin-film transistor applications, *Advanced Materials*, vol.21, no.14-15, pp.1407-1433, **2009**.
- [10] Yan, M., Bardeau, J.F., Brotons, G., Metzger, T., Gibaud, A., Combined studies of gratings by X-ray reflectivity, GISAXS, and AFM, *Instrumentation Related to Nuclear Science and Technology*, vol.38, no.18, **2006**.
- [11] Ito, Y., Grazing-incidence small-angle X-ray scattering technique for nanostructure determination of surfaces and interfaces of thin films, *The Rigaku Journal*, vol.25, **2009**.
- [12] Hexemer, A., Buschbaum, P. M, Advanced grazing-incidence techniques for modern soft-matter materials analysis, *IUCrJ*, vol.2, pp.106-125, **2015**.
- [13] Lazzari, R., IsGISAXS: a program for grazing-incidence small-angle X-ray scattering analysis of supported islands, *Journal of Applied Crystallography*, vol.35, pp.406-421, **2002**.

- [14] Ayyıldız, S., Soylu, E. H., Özen, J., İde, S., Kamburoğlu, K., A Nanocomposite Shield Constructed for Protection Against the Harmful Effects of Dental X-Rays, *Journal of Dentistry of Tehran University of Medical Sciences*, vol.12, pp.364-373, **2015**.
- [15] Cheng, W., Liu, M., Wu, Z., Xing, X., Mo, G., Wu, Z., Liu, H., In-situ GISAXS study on the oxidation behavior of liquid Ga on Ni(Cu)/Si substrates, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol.362, pp.133-137, **2015**.
- [16] Pietra, F., Rabouw, F. T., Evers, W. H., Byelov, D.V., Petukhov, A. V., Donegá, C. M., Vanmaekelbergh, D., Semiconductor Nanorod Self-Assembly at the Liquid/Air Interface Studied by in Situ GISAXS and ex Situ TEM, *NanoLetters*, vol.12, pp.5515– 5523, **2012**.
- [17] Elektromanyetik tayf, https://tr.wikipedia.org/wiki/Elektromanyetik_tayf, (Ocak, **2008**).
- [18] Glatter, O., Kratky O., *Small Angle X-ray Scattering*, Academic Press, **1982**.
- [19] Schnablegger, H., Singh, Y., *The SAXS Guide*, Anton Paar GmbH, 3rd edition, **2013**.
- [20] Wilkinson, K.J., Lead, J.R., *Environmental Colloids and Particles: Behaviour, Separation and Characterisation*, John Wiley & Sons Ltd., ebook, vol.10, 647-648, **2007**.
- [21] Gunier, A., Fournet, G., *Small Angle Scattering of X-Rays*, John Wiley, **1955**.
- [22] What is measured in a Small Angle X-ray Scattering (SAXS)?, http://iramis.cea.fr/Phocea/Vie_des_labos/Ast/ast_sstechnique.php?id_ast=1065, (Şubat, **2017**).
- [23] Li, T., Senesi, A.J., Lee, B., Small angle X-ray scattering for nanoparticle research, *Chemical Reviews*, vol.116 (18), pp.11128–11180, **2016**.
- [24] Kazan, U., *Bazı Tek ve Çok Katmanlı İnce Film Yapıların X-Işını Saçılma ve X-Işını Kırınımı Yöntemleri ile İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2012**.
- [25] Boldon, L., Laliberte, F., Liu, L., Review of the fundamental theories behind small angle X-ray scattering, molecular dynamics simulations, and relevant integrated application, *Nano Reviews*, vol.6, **2015**.
- [26] Brinker, C. J., Raman, N. K., Logan, M. N., Sehgal, R., Assink, R. -A., Hua, D.-W., Ward, T. L., Structure-property relationships in thin films and membranes, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol.4, no.2, pp.117–133, **1995**.
- [27] Bale, H.D., Schmidt, P.W., Small-Angle X-Ray-Scattering Investigation of Submicroscopic Porosity with Fractal Properties, *Physical Review Letters*, vol.53, pp.596-599, **1984**.
- [28] Teixeira, J., Small-Angle Scattering by Fractal Systems, *Journal of Applied Crystallography*, vol.21, pp.781-785, **1988**.
- [29] Bakker, M., Campbell, R., Manning, J., Wang, J., Grazing Incidence Small Angles X-Ray Scattering (GISAXS) Studies of Hexagonal and Cubic Phase Mesoporous Silica Thin Films on Metal Substrates, *60th American Chemical Society Southeast Regional Meeting*, **2008**.

- [30] May, N., Lauren, F., Small Angle X-Ray Scattering of Group V Polyoxometalates, *Nova Science Publishers*, Chp.7, pp.151-170, **2015**.
- [31] Liu, H., Zwart, P.H., Determining pair distance distribution function from SAXS data using parametric functionals, *Journal of Structural Biology*, vol.180, no.1, pp.226-234, **2012**.
- [32] Grundke, K., Stamm, M., Progress in Colloid and Polymer Science, *Springer*, vol.132, pp.23-32, **2006**.
- [33] Levine, J. R., Coher, J.B., Chung, Y.W., Georgopoulos, P., Grazing incidence small angle X-ray scattering: new tools for studying thin film growth, *Journal of Applied Crystallography*, vol. 22, pp.528, **1989**.
- [34] Gilles, R., Rémi, L., Frederic, L., Probing surface and interface morphology with Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering, *Surface Science Reports*, vol.64, no.8, pp.255-380, **2009**.
- [35] Altamura, D., Sibillano, T., Siliqi, D., Caro, L., Giannini, C., Assembled Nanostructured Architectures Studied By Grazing Incidence X-Ray Scattering, *Nanomater. nanotechnol.*, vol. 2, **2012**.
- [36] Institute of Physics, Structure Lab., Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering (GISAXS), http://structure.ifs.hr/index.php?option=com_content&view=article&id=52&Itemid=58, (Šubat, **2015**).
- [37] Kraft, P., *PILATUS 2M A Detector for Small Angle X-ray Scattering*, Doctor of Sciences, Eth Zurich, **2010**.
- [38] Ceylan, A., Gumrukcu, A.E., Akın, N., Ozcan, S., Ozcelik, S., Formation of ST12 phase Ge nanoparticles in ZnO thin films, *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol.40, pp.407-411, **2015**.
- [39] Aragonès, A. C. , Padrós, A. P., Briones, F.C., Sanz, F., Study and improvement of aluminium doped ZnO thin films: Limits and advantages, *Electrochimica Acta*, vol.109, pp.117-124, **2013**.
- [40] Malinovska, D. D., Angelov, O., Nichev, H., Pivin, J. C., ZnO:H thin films for room temperature selective NH₃ sensors, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 9, no.2, pp. 248-251, **2007**.
- [41] Abd Rahim, A.F., Hashim, M.R., Rusop, M., Ali, N.K., Yusuf, R., Room temperature Ge and ZnO embedded inside porous silicon using conventional methods for photonic application, *Superlattices and Microstructures*, vol.52, no.5, pp.941-948, **2012**.
- [42] Sahal, M., Hartiti, B., Ridah, A., Mollar, M., Mari, B., Structural, electrical and optical properties of ZnO thin films deposited by sol-gel method, *Microelectronics Journal*, vol.39, pp.1425-1428, **2008**.
- [43] Gao, W., Li, Z., ZnO thin films produced by magnetron sputtering, *Ceramics International*, vol.30, no.7, pp.1155-1159, **2004**.
- [44] LV, Y., Dai, Y., Yang, K., Zhang, Z., Wei, W., Guo, M., Huang, B., Density functional investigation of structural, electronic and optical properties of Ge-doped ZnO, *Condensed matter*, vol. 406, no20, pp.3926-3930, **2011**.

- [45] Kim, D.J., Lee, M.H., Park, J.S., Do, D., Lee, W., Kim, M.H., Song, T.K., Effect of oxygen pressure on electrical properties of Ge-doped ZnO thin films grown by using pulsed laser deposition, *Journal of the Korean Physical Society*, vol.61, no.6, pp.920–923, **2012**.
- [46] Liu, Y., Li, Y., Zeng, H., ZnO-Based Transparent Conductive Thin Films: Doping, Performance, and Processing, *Journal of Nanomaterials*, vol.2013, **2013**.
- [47] Kline, S. R., Reduction and Analysis of SANS and USANS Data Using IGOR Pro, *Journal of Applied Crystallography*, vol.39, pp.895–900, **2006**.
- [48] Svergun, D.I., Restoring low resolution structure of biological macromolecules from solution scattering using simulated annealing, *Biophysical Journal*, vol.76, no.June, pp. 2879–2886, **1999**.
- [49] Sark, W., *Methods of Deposition of Hydrogenated Amorphous Silicon for Device Applications*, Debye Institute, Utrecht University, **2002**.
- [50] Street, R. A., *Hydrogenated Amorphous Silicon*, Cambridge University Press, Cambridge, **1991**.
- [51] Moreno, M., Ambrosio, R., Torres, A., Torres, A., Rosales, P., Itzmoyotl, A., Domínguez, M., Amorphous, Polymorphous, and Microcrystalline Silicon Thin Films Deposited by Plasma at Low Temperatures, *Crystalline and Non-crystalline Solids*, Chp.8, **2016**.
- [52] Willemen, J.A., *Modelling of amorphous silicon single- and multi-junction solar cells*, Doctor of Sciences, Delft University of Technology, **1998**.
- [53] Wei, W., Xu, G., Wang, J., Wang, T., Raman spectra of intrinsic and doped hydrogenated nanocrystalline silicon films, *Vacuum*, vol.81, pp.656-662, **2007**.
- [54] Gordijn, A., *Microcrystalline Silicon for Thin-Film Solar Cells*, Doctor of Sciences, Faculteit Natuur- & Sterrenkunde Universiteit Utrecht, **2005**.
- [55] Yu, M. B., Rusli, S. F., Xu, S. J., Chew, K., Cui, J., Ahn, J., Hydrogenated nanocrystalline silicon carbide films synthesized by ECR-CVD and its intense visible photoluminescence at room temperature, *International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films*, vol. 377-78, pp. 177-181, **2000**.
- [56] Rüzgar, K., *Hidrojenlendirilmiş Nanokristal Silisyum Alt-Oksit ($nc-SiO_x:H$, $x < 1$) İnce Filmlerin Üretimi Ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, **2015**.
- [57] Zhang, C., Meier, M., Lambertz, A., Smirnov, V., Holländer, B., Gordijn, A., and Merdzhanova, T., Optical and Electrical Effects of p-type $\mu c-SiO_x:H$ in Thin-Film Silicon Solar Cells on Various Front Textures, *International Journal of Photoenergy*, vol.2014 (2014), pp.10, **2014**.
- [58] Goyal, P., Hong, J., Haddad, F., Maurice, J-C., Cabarrocas, P.R., Johnson, E., Use of hexamethyldisiloxane for p-type microcrystalline silicon oxycarbide layers, *EPJ Photovoltaics*, vol.7, **2016**.
- [59] Zhang, Y., Yu, C., Yang, M., Yan, H., Zhang, J., Xu, X, Effects of n-type Hydrogenated Microcrystalline Silicon Oxide Film on Performance of a-Si/c-Si Heterojunction Solar Cells, *Photovoltaic Specialists Conference*, **2015**.

- [60] Smirnov, V., Böttler, W., Lambertz, A., Wang, H., Carius, R., Finger, F., Microcrystalline silicon n-i-p solar cells prepared with microcrystalline silicon oxide ($\mu\text{-SiOx:H}$) n-layer, *ICANS 23*, vol.7, no.3-4, pp.1053–1056, **2010**.
- [61] Gazicki, M., Surendran, G., James, W., Yasuda, H., Polymerization of Para-Xylylene Derivatives (Parylene Polymerization). II. Heat Effects during Deposition of Parylene C at Different Temperatures, *Journal of Polymer Science*, vol.23, no.8, pp.2255–2277, **1985**.
- [62] Pang, C., *Parylene Technology for Neural Probes Applications*, California Institute of Technology Pasadena, Doctor of Philosophy, California Institute of Technology, **2008**.
- [63] Trantidou, T., *Application of Parylene C thin films in cardiac cell culturing*, Degree of Doctor, Technology and Medicine University of London, **2014**.
- [64] Shi, X., *Diamond and Parylene Composite Bonding: A Powerful Method for Electronic Thin Film Device Fabrication*, Master of Science, University of Oklahoma Graduate College, **2016**.
- [65] Hassler, C., von Metzen, R.P., Ruther, P., Stieglitz, T., Characterization of parylene C as an encapsulation material for implanted neural prostheses, *Journal of Biomedical Materials Research*, vol.93B, no.1, pp.266–274, **2010**.
- [66] Chang, T., Yadav, V.G., De Leo, S., Mohedas, A., Rajalingam, B., Chen, C.L., Selvarasah, S., Dokmeci, M.R., Khademhosseini, A., Cell and protein compatibility of parylene-C surfaces, *Langmuir*, vol.23, no.23, pp.11718-11725, **2007**.
- [67] Malvadkar, N. A., *A Noncovalent Route for Preparing Hybrid Nanostructures Using Parylene Nanorods as Templates*, Doctor of Philosophy, The Pennsylvania State University, **2010**.
- [68] Cetinkaya, M., *Synthesis and characterization of Nanostructured Poly(P-Xylylene) Films*, Doctor of Philosophy, The Pennsylvania State University, **2008**.
- [69] Winseck, M.M., Cheng, H.-Y., Campbell, G.H., Santala, M.K., Crystallization kinetics of the phase change material GeSb₆Te measured with dynamic transmission electron microscopy, *The Royal Society of Chemistry*, vol.45, pp.9988-9995, **2016**.
- [70] Karatutlu, A., Little, W., Ersoy, O., Zhang, Y., Seker, I., Sapelkin, A., Laser-induced particle size tuning and structural transformations in germanium nanoparticles prepared by stain etching and colloidal synthesis route, *Journal of Applied Physics*, vol.118, pp. 244303, **2015**.
- [71] Sakaike, K., Higashi, S., Murakami, H., Miyazaki, S., Crystallization of amorphous Ge films induced by semiconductor diode laser annealing, *Thin Solid Films*, vol.516, pp.3595, **2008**.
- [72] Geiler, H-D., Glaser, E., Götz, G., Wagner, M., Explosive crystallization in silicon, *Journal of Applied Physics*, vol.59, pp.3091, **1986**.
- [73] Ohdaira, K., Nishikawa, T., Matsumura, H., Variation of crystallization mechanisms in flash-lamp-irradiated amorphous silicon films, *Journal of Crystal Growth*, vol.312, pp. 2834, **2010**.
- [74] Toet, D., Smith, P. M., Sigmon, T. W., Takehara, T., Tsai, C. C., Harshbarger, W.R., Thompson, M.O., Laser crystallization and structural characterization of

hydrogenated amorphous silicon thin films, *Journal of Applied Physics*, vol.85, pp. 7914, **1999**.

[75] Miyata, Y., Furuta, M., Yoshioka, T., Kawamura, T., Polycrystalline silicon recrystallized with excimer laser irradiation and impurity doping using ion doping method, *Journal of Applied Physics*, vol. 73, pp.3271, **1993**.

[76] Musić, S., Filipović-Vinceković, N., Sekovanić, L., Precipitation of Amorphous SiO₂ Particles and Their Properties, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol.28, no.01, pp.89 - 94, **2011**.

[77] Tuncuk, A., Akcil, A., Removal of Iron From Quartz Ore Using Different Acids: A Laboratory-Scale Reactor Study, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review An International Journal*, vol.35, no.4, pp.217-228, **2014**.

[78] Karellopoulos, N., Nanoporous Materials: Advanced Techniques for Characterization, Modeling, and Processing, *by CRC Press*, pp.32, **2011**.

[79] Kawano, T., Cho, C. Y., Lin, L., An overhanging carbon nanotube/parylene core-shell nanoprobe electrode, *Sensors and Actuators A: Physical*, vol.187, pp.79-83, **2012**.

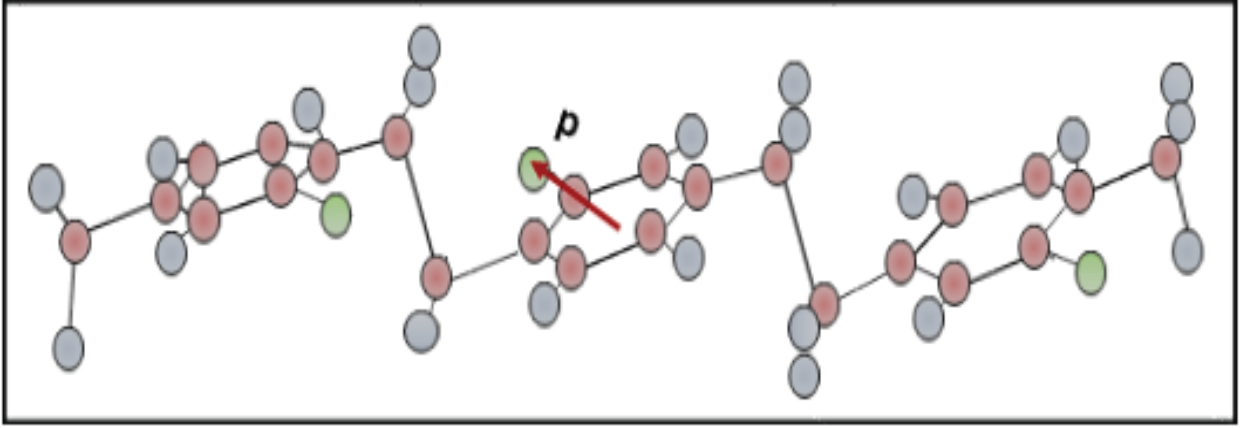
[80] Özdemir, B., *Anizotropik ve Tek Yönde Yönelime Sahip Nanoyapılar İçeren Damlacık Temelli Mikroakışkan Sistemlerde Kargo Taşınması*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, **2016**.

[81] Isoda, S., Ichida, T., Kawaguchi, A., Katayama, K-İ., Crystal structure of Poly(2-chloro-p-xylylene) , *Bulletin of the Institute for Chemical Research*, vol.61, no.3, pp. 222-228, **1983**.

[82] Alchemy 2000 version 1.0, Getting Started manual; Tripos Inc., 1699 South Hanley Road, ST Louis, MO, U.S.A, **1997**.

EK-1

$C_{24}H_{23}Cl_3$ olacak şekilde üç polimerik birim ile ifade edilen moleküler yapının MM3 (Moleküler Mekanik) hesaplamaları yapılmıştır. Bu hesaplama sonuçları aşağıda verilmiştir.



$$E = 22,35 \pm 0,05 \text{ kcal}$$

$$\text{Moleküler hacim} = 371,15 \text{ \AA}^3 / 3 \text{ monomer}$$

$$1 \text{ monomer hacmi} = 123 \text{ \AA}^3$$

$$\text{Yüzey alanı} = 449,86 \text{ \AA}^2$$

$$\text{Elektrik dipolü} = 2,12 \text{ D}$$

Dipol momentini Cl atomu boyunca C-Cl bağına ve halka düzlemine paralel bir biçimde yönelmiştir.

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Begüm ÇINAR BAM

Doğum Yeri : Kastamonu

Medeni Hali : Evli

E-posta : begum.cinar@hacettepe.edu.tr

Adresi: Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, 06800, Beytepe, Ankara

Eğitimi

Lise : Mustafa Kaya Anadolu Lisesi

Lisans : Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümü

Y. Lisans : Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği A.B.D.

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce (iyi)

İş Deneyimi

Araştırma Görevlisi, Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümü (2014-devam ediyor)

Deneyim Alanları

Nanoteknoloji, SAXS, GISAXS, Nanoskopik analizler.

Tezden Üretilmiş projeler ve Bütçesi

-

Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

22.Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı, 2016. (Poster Sunumu)



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih:15/06/2017

Tez Başlığı / Konusu: NANOYAPILI İNCE FİLM ÖRNEKLERİN, GEÇİRMELİ VE YÜZEY TARAMALI X-IŞINI SAÇILMA YÖNTEMLERİ (SAXS-GISAXS) İLE İNCELENMESİ

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam ...90.. sayfalık kısmına ilişkin, 14/06/2017. tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından *Turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 3 'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/dâhil
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

15/06/2017

Tarih ve İmza

Adı Soyadı: Begüm ÇINAR BAM
Öğrenci No: N14127654
Anabilim Dalı: Fizik Mühendisliği
Programı: Tezli- Yüksek Lisans
Statüsü: Y.Lisans Doktora Bütünleşik Dr.

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof. Dr. Semra İde
(Unvan, Ad Soyad, İmza)