

**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

II-VI GRUBU NANOYAPILARIN SENTEZLENMESİ

Ayşe DULDA

Fizik Anabilim Dalı

Katıhal Fiziği Programı

Danışman

Prof. Dr. Çetin ARIKAN

Şubat,2006

İSTANBUL

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı danışmanım Prof.Dr.Çetin ARIKAN'a, çalışmamın uygulama kısmı boyunca yardımlarını esirgemeyen Yrd.Doç.Dr.Ayşe EROL'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Deneyleerde kullanılan mekanik parçaların yapımı için mesai saati dışında da yardımlarından dolayı Syn. Ahmet TAŞKIN'a ayrıca teşekkür ederim.

Özellikle bu sıkıcı uzun süreçte göstermiş olduğu sabır ve anlayıştan dolayı aileme binlerce kez teşekkür ederim.

Mart, 2006

Ayşe DULDA

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ŞEKİL LİSTESİ.....	IV
TABLO LİSTESİ	VIII
SEMBOL LİSTESİ	X
ÖZET	XI
SUMMARY	XII
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	4
2.1. NANOTEKNOLOJİ	4
2.2. NANOYAPILAR.....	5
2.2.1 Nanoyapı Elde Etme Yöntemleri.....	7
2.2.1.1 Buharlaştırma	8
2.2.1.2 VLS Mekanizması.....	11
2.2.1.3 VS Mekanizması.....	15
2.3. NANOYAPI YAPISAL KARAKTERİZASYONU.....	16
2.3.1 Elektron Demeti Numune Etkileşimi.....	16
2.3.1.1 Elastik saçılmalarla Geri Saçılmış Elektronların Oluşumu.....	18
2.3.1.2 İnelastik saçılmalarla İkincil Elektronların Oluşumu.....	18
2.3.1.3 X-Işınlarının Oluşumu.....	20
2.3.1.4 Etkileşim Hacmi.....	22
2.3.2 X-Işını Toz Kırınımı.....	24
2.3.2.1 Bragg Yasası.....	25

2.3.3 Tarama Elektron Mikroskobu İncelemesi.....	26
2.3.4 Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi.....	28
3. MALZEME VE YÖNTEM	29
3.1 ZnO İLE İLGİLİ TEORİK BİLGİLER.....	29
3.1.1 ZnO nun Kristal Yapısı.....	29
3.1.2 ZnO nun Fiziksel Özellikleri.....	29
3.1.2.1 Mekanik Özellikleri.....	30
3.1.2.2 Polar yüzeyler ve Piezoelektrik etki.....	31
3.1.2.3 Elektriksel Özellikleri.....	31
3.1.2.4 Optik özellikleri.....	32
3.1.2.5 Kimyasal Algılayıcı.....	33
3.2 DENEYSEL YÖNTEM.....	34
4. BULGULAR	36
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	69
KAYNAKLAR	72
ÖZGEÇMİŞ	77

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Grafit tabakası ve bundan oluşmuş fulleren yapısı	6
Şekil 2.2	: Metalik ve Yarıiletken özellik gösteren karbon nanotüpler	6
Şekil 2.3	:Buhar fazında kristal büyütme yöntemlerini bir arada veren diyagram..	8
Şekil 2.4	: Metal film kaplamada kullanılan deneysel düzenek	9
Şekil 2.5	:Fırın merkezinde buharlaştırılan kaynak malzemenin taşıyıcı gaz yardımıyla taşıyıcı üzerine çökeltmesi işleminin yapılarak nanoyapıların elde edildiği deneysel düzenek.....	9
Şekil 2.6	:A ve B maddelerinden oluşan çözeltinin faz diyagramı.....	10
Şekil 2.7	: (a) Nanoyapı malzemesine uygun bir katalizörün ince filmi ile taşıyıcı yüzeyinin kaplanması, (b) katalizör kaplı taşıyıcı yüzeyinin ısı işlem sonrası yüzey gerilimine bağlı olarak adacıklı yapı oluşturması.....	12
Şekil 2.8	: Taşıyıcı üzerine adacıklar halinde yerleşmiş sıvı alaşım damlacıklar üzerinden üretilecek olan nanoyapı malzemesi buharının difüzyonu	12
Şekil 2.9	: Büyüme aşaması şematik gösterimi.....	13
Şekil 2.10	: Nanoyapı malzemesinin ısıtılmasıyla oluşmuş sıvı damlacıklar, (b) sıvı damlacık yüzeyi üzerinden soğurulan oksijenin sıvı damlacık içinde çözünmesi, (c) oksijenle doygunluğa ulaşan sıvı damlacığın kristalleşmeye başlaması, (d) sıvı damlacık tükenene kadar tek doğrultuda kristalleşmenin sürmesi	14
Şekil 2.11	: (a) Taşıyıcı üzerindeki yüzey gerilimine ve yüzeyin topolojisine bağlı olarak sıvı metal buharının taşıyıcı üzerine dağılarak nanotel çekirdeklerini oluşturması, (b) nanotel çekirdeği üzerinde bulunan oksitlenmiş sıvı metal tükenene kadar tek doğrultuda büyümenin gerçekleşmesi, (c) oksitlenmiş sıvı metal buharının taşıyıcı üzerinde yığılarak nanotüp çekirdeğini oluşturması, (d) oksitlenmiş sıvı metal buharı tükenene kadar nanotüplerin büyümesi, (e) oksitlenmiş sıvı metal buharının taşıyıcı üzerine dağılarak nanoyapı çekirdeğini oluşturması, (f) nanoyapı çekirdeklerinin bir araya yığılarak nanoçubuk oluşumunu başlatması, (g) oksitlenmiş sıvı metal buharı tükenene kadar nanoçubukların büyümesi, (h) nanoyapı çekirdeklerinin bir araya yığılarak nanofırça oluşumunu başlatması, (i) oksitlenmiş sıvı metal buharı tükenene kadar nanofırçaların büyümesi	15
Şekil 2.12	: VS mekanizmasıyla elde edilen nanoyapıların oluşum süreci şematik gösterimi.....	16
Şekil 2.13	: Bir atomla etkileşimi sonucu (a) Elastik, (b) İnelastik saçılmaya uğrayan E_0 enerjili elektronun saçılma sürecindeki şematik gösterimi.....	16
Şekil 2.14	: Elektron demeti ile numune etkileşimi sonucu elastik ve inelastik saçılmalar sonucu oluşan yayınımların şematik gösterimi.....	17

Şekil 2.15	: SE _I elektron demetinin yüzeye çarpmasıyla oluşan ikincil elektronlar, SE _{II} elektron demetinin yüzeyden çıkarken geri saçılan elektronlarla etkileşimi sonucu oluşan ikincil elektronlar	19
Şekil 2.16	:(1) ile yatay zemin üzerinden düşük miktarda saçılan ikincil elektronlar (2) ile de eğik yüzey üzerinden bol miktarda saçılan ikincil elektronlar, gösterilmektedir.....	19
Şekil 2.17	: Karakteristik x-ışınının oluşumu.....	20
Şekil 2.18	: Metal bir hedef üzerinden yayımlanan X-ışını spektrumu.....	21
Şekil 2.19	: Elektron demeti ile numune etkileşimlerinin numune içindeki oluştukları bölgelere göre genelleştirilmiş gösterimi	22
Şekil 2.20	: Sağdan sola doğru artan atom sayısına göre etkileşim hacminin değişiminin Monte Carlo simülasyonu.....	23
Şekil 2.21	: Artan elektron demeti enerjisine göre etkileşim hacminin değişimi.....	23
Şekil 2.22	: Elektron demetinin numune yüzeyine geliş doğrultusuna göre etkileşim hacminin şekli.....	24
Şekil 2.23	: X- ışınlarının oluşum süreci ve x-ışını tüpünün şematik gösterimi	24
Şekil 2.24	: Kristal düzlemine θ açısıyla gelen x-ışınlarının kristal örgü noktalarından saçılması.....	25
Şekil 2.25	: Elektron mikroskobu optik kolonu.....	27
Şekil 3.1	:(a) Hegzagonal Würtzit Yapısı, (b) ZnO Kristal Yapısı.....	29
Şekil 3.2	: Si(100) taşıyıcı ve Zn'nun içinde bulunduğu kayığın deney öncesi çekilen resmi.	34
Şekil 3.3	:(a) ZnO nanoyapı elde etmede kullanılan deney düzeneği, (b) Fırın merkezinin 900°C de olduğu fırın içi sıcaklık profili.....	34
Şekil 4.1	: Nanoyapı elde etmek için yapılan oluşum süreçlerinde takip edilen sistematik sıralamayı veren genel diyagram.....	36
Şekil 4.2	: (a) 700°C sıcaklık bölgesine yerleştirilmiş p tipi Si(100) taşıyıcı üzerinde elde edilen tetrapodların, (b) Aynı oluşum sürecinde, n tipi Si(100) taşıyıcı üzerinde elde edilen tetrapodların SEM görüntüsü.....	37
Şekil 4.3	: (a) 700°C sıcaklık bölgesine yerleştirilmiş 15 nm Au ile kaplanmış n tipi Si(100) taşıyıcı üzerinde elde edilen nanoçubukların, (b) aynı oluşum sürecinde 500°C sıcaklık bölgesine yerleştirilmiş kaplamasız p tipi Si(100) taşıyıcı üzerinde elde edilen nanotellerin SEM görüntüsü.....	39
Şekil 4.4	: Şekil 4.3.(a) da gösterilen numunenin EDS spektrumu.....	39
Şekil 4.5	: Üzerinde ZnO nano kristallerin bulunduğu, 15 nm Au ile kaplanmış n-tipi Si(100) taşıyıcı üzerinden çekilen X-ışını kırınımı deseni.....	40
Şekil 4.6	: Sadece argon gazının kullanıldığı oluşum sürecinde 700°C sıcaklık bölgesine yerleştirilen taşıyıcı üzerinde oluşan yapıların SEM görüntüsü.....	41
Şekil 4.7	: Şekil 4.6'da gösterilen numunenin EDS spektrumu.....	41
Şekil 4.8	: (a) 800°C, (b) 700°C, (c) 500°C sıcaklık bölgesine yerleştirilmiş taşıyıcılar üzerinde sentezlenmiş yapıların 5,000 büyütme yapılarak alınmış SEM görüntüsü.....	42
Şekil 4.9	: Şekil 4.7.(a) da gösterilen numunenin EDS spektrumu.....	43

Şekil 4.10	: Fırın merkezi (çinkonun buharlaştırıldığı) sıcaklığın 900°C'ye ayarlandığı oluşum sürecinde 700°C sıcaklık bölgesine yerleştirilen (a) 7 nm Au ile kaplanmış, (b) 15 nm Au ile kaplanmış ve (c) 7 nm Cu ile kaplanmış n tipi Si(100) taşıyıcı üzerinde elde edilen nanoyapıların SEM görüntüleri.....	45
Şekil 4.11	: Şekil 4.10 (b) de gösterilen numunenin EDS spektrumu.....	46
Şekil 4.12	: Fırın merkezi sıcaklığı 700°C'ye ayarlanarak (a) 7 nm Au ile kaplanmış n tipi Si(100) taşıyıcı üzerinde elde edilen hegzagonal yapıların, (b) aynı oluşum sürecinde kaplamasız n tipi Si(100) taşıyıcı üzerinde elde edilen hegzagonal yapıların SEM görüntüsü.....	47
Şekil 4.13	:Şekil 4.12(a) da gösterilen numunenin EDS spektrumu.....	47
Şekil 4.14	: Hepsi aynı oluşum sürecinde elde edilmiş (a) 7 nm Au ile kaplanmış Si(100) taşıyıcı üzerinde elde edilen enjektör görünümündeki nanoçubukların, (b) 7 nm Cu ile kaplanmış Si(100) taşıyıcı üzerinde elde edilen ucu bükülmüş enjektör şekline sahip nanoyapıların ve (c) 15 nm Au ile kaplanmış Si(100) taşıyıcı üzerinde elde edilen testere görünümlü nanoyapılar ve nanoçubukların SEM görüntüsü.....	49
Şekil 4.15	:(a) 700°C sıcaklık bölgesine yerleştirilmiş 15 nm Au kaplamalı, (b) kaplamasız taşıyıcı üzerinde elde edilen nanoçubukların 10,000 büyütme yapılarak alınmış SEM görüntüsü.....	51
Şekil 4.16	: Şekil 4.15 (a) da gösterilen numunenin EDS spektrumu.....	51
Şekil 4.17	:Gaz akışı kontrolünün debimetre ile yapıldığı nanoyapı elde etme oluşum süreçlerinde takip edilen sistematik sıralamayı veren diyagram...	53
Şekil 4.18	: Taşıyıcı sıcaklığının 600°C, Ar/O ₂ ≈2 oranında olduğu bu oluşum sürecinde (a) kaplamasız taşıyıcı üzerinde, (b) 7 nm Au ile kaplanmış taşıyıcı üzerinde, (c) 7 nm Cu ile kaplanmış taşıyıcı üzerinde, (d) 15 nm Au ile kaplanmış taşıyıcı üzerinde sentezlenen çokbacaklı nanoyapıların SEM görüntüleri.....	54
Şekil 4.19	: Taşıyıcı sıcaklığının 600°C, Ar/O ₂ ≈5 oranında olduğu oluşum sürecinde (a) kaplamasız taşıyıcı üzerinde, (b) 7 nm Au ile kaplanmış taşıyıcı üzerinde, (c) 7 nm Cu ile kaplanmış taşıyıcı üzerinde, (d) 15 nm Au ile kaplanmış taşıyıcı üzerinde sentezlenen nano tetrapodların SEM görüntüleri.	55
Şekil 4.20	:Şekil 4.18(a) da SEM görüntüsü verilen numunenin EDS spektrumu.....	56
Şekil 4.21	:Şekil 4.19(c) de SEM görüntüsü verilen numunenin EDS spektrumu....	56
Şekil 4.22	: Çinko buharlaşma sıcaklığı 700°C iken (a) Ar/O ₂ ≈2 gaz akış oranında, (b) Ar/O ₂ ≈5 oranında ve (c) Ar/O ₂ ≈9 oranında olduğu farklı gaz akış oranlarında denenmiş süreçlerde, 600°C sıcaklık bölgesine yerleştirilmiş taşıyıcılar üzerinde elde edilen nanoyapıların SEM görüntüleri.....	58
Şekil 4.23	:Şekil 4.22(c) de gösterilen numuneye ait X-ışını kırınımı deseni.....	59
Şekil 4.24	: Buharlaşma süresi 32' olan süreçte 7nm Au ile kaplanmış taşıyıcı üzerinden alınan SEM görüntüsü.....	60
Şekil 4.25	: Buharlaşma süresi 32 dak. olan süreçte 7nm Au ile kaplanmış taşıyıcı üzerinden alınan EDS spektrumu	60

Şekil 4.26	:Buharlaştırma süresi 1,5 saat olan süreçte 7nm Au ile kaplanmış taş ıyıcı üzerinden alınan EDS spektrumu.....	60
Şekil 4.27	: (a) Üç yüzü {1122} düzlemlerinden ve bir yüzü (0001) taban düzleminde oluşan piramit şekli, (b) sekiz tane piramitten oluşan “octa-twin” çekirdeği, (c) pramidin tepe kısımlarına gelen atomların “octa-twin” çekirdeği içindeki yerleşimi.....	61
Şekil 4.28	: (a) Çinko buharlaştırma sıcaklığı 700°C iken taşıyıcı sıcaklığının 600°C, Ar/O ₂ ≈2 gaz akış oranında olduğu bu oluşum süreçte kaplamasız ve (b) 7 nm Au ile kaplanmış taşıyıcılar üzerinde sentezlenen nano tetrapodların SEM görüntüleri.....	63
Şekil 4.29	: Taşıyıcı sıcaklığı 700°C iken Ar/O ₂ ≈2 oranında, (b) Ar/O ₂ ≈5 oranında ve (c) Ar/O ₂ ≈9 oranında olduğu oluşum süreçlerinde elde edilen nanoyapıların SEM görüntüleri.....	64
Şekil 4.30	: Taşıyıcı sıcaklığı 800°C iken Ar/O ₂ ≈2 oranında, (b) Ar/O ₂ ≈5 oranında ve (c) Ar/O ₂ ≈9 oranında olduğu oluşum süreçlerinde elde edilen nanoyapıların SEM görüntüleri.....	65
Şekil 4.31	: Taşıyıcı sıcaklığının 700°C, Ar/O ₂ ≈9 oranında olduğu bu oluşum sürecinde (a) 7 nm Au ile kaplanmış ve (b) kaplamasız taşıyıcılar üzerinde sentezlenen nanoyapıların SEM görüntüleri.....	67
Şekil 4.32	: Maket uçağı görünümü yapıların büyüme doğrultularıyla birlikte şematik gösterimi.....	68

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	: Bazı bilinen alaşımlar ve bunlara ait ötektik sıcaklıkları.....	12
Tablo 3.1	: ZnO'in fiziksel özellikleri	29
Tablo 4.1	: Farklı tip taşıyıcı üzerinde elde edilmiş nanoyapıların morfolojik özelliklerini veren tablo.....	38
Tablo 4.2	: Farklı sıcaklık bölgesinde ve farklı tip taşıyıcı üzerinde elde edilmiş nanoyapıların morfolojisini ve deney koşullarını veren tablo.....	40
Tablo 4.3	: Fırın merkezi (çinkonun buharlaştırıldığı) sıcaklığın 900°C'ye ayarlandığı oluşum süreçde 500°C, 700°C ve 800°C sıcaklık bölgelerine yerleştirilen 7 nm kalınlığında Au ile kaplanmış taşıyıcı üzerinde elde edilen nanoyapıların morfolojisini veren tablo.....	44
Tablo 4.4	: 7 ve 15 nm kalınlığında Au ile ve 7 nm kalınlığında Cu ile kaplanmış taşıyıcı üzerinde sentezlenmiş nanoyapıların morfolojisini veren tablo.....	46
Tablo 4.5	: Fırın merkezi sıcaklığının 900°C ve taşıyıcı sıcaklığının 600°C olduğu oluşum sürecinde 7 nm Au ile kaplanmış ve kaplamasız n tipi Si(100) taşıyıcıları üzerinde elde edilen nano yapıların morfolojik özelliklerini veren tablo.....	48
Tablo 4.6	: Farklı cins ve kalınlıkta kaplamalara sahip taşıyıcılar kullanılarak sentezlenen yapıların morfolojik özelliklerini veren tablo.....	49
Tablo 4.7	: Çinkonun buharlaştığı sıcaklık 900°C iken 700°C sıcaklık bölgesine yerleştirilmiş olan 15 nm Au ile kaplanmış n tipi Si(100) ve kaplamasız n tipi Si(100) taşıyıcılar üzerinde elde edilen nanoyapıların morfolojisini veren tablo.....	51
Tablo 4.8	: Ar/O ₂ ≈2 ve Ar/O ₂ ≈5 oranlarında yapılan oluşum süreçlerinde taşıyıcı üzerine yapılan kaplama cinsi ve kalınlığına bağlı olarak elde edilen nanoyapıların morfolojisinin değişimini veren tablo.....	57
Tablo 4.9	: Farklı gaz akış oranlarında denenilen 1,5 saatlik süreçlerde sentezlenen nanoyapıların morfolojisinin birim hacimde bulunan O ₂ miktarına bağlı olarak değişimi	59
Tablo 4.10	: Taşıyıcı sıcaklığının 600°C, 700°C ve 800°C olduğu, gaz akış oranlarının Ar/O ₂ ≈2, Ar/O ₂ ≈5 ve Ar/O ₂ ≈9 olduğu oluşum süreçlerinde elde edilen nanoyapıların morfolojik özelliklerini veren tablo.....	66
Tablo 4.11	: Çinko buharlaşma sıcaklığı 900°C iken taşıyıcı sıcaklığının 700°C, Ar/O ₂ ≈9 oranında olduğu oluşum sürecinde kaplamasız ve 7 nm Au ile kaplanmış taşıyıcılar üzerinde elde edilen nanoyapıların morfolojik özelliklerini veren tablo.....	67

SEMBOL LİSTESİ

d_c	: kritik çekirdek çapı,
Ω	: likit damlacığın molar hacmi,
α	: yüzey serbestlik enerjisi,
c	: T sıcaklığında likit damlacık içindeki O ₂ konsantrasyonu
T	: Sıcaklık
c_α	: T sıcaklığında likit damlacık içinde dengeye ulaşmış konsantrasyon
d	: Kristal örgüde düzlemler arası mesafe
θ	: Gelen ışığın düzlemlerle yaptığı açı
n	: Bir tamsayıdır.
λ	: Dalga boyu

ÖZET

II-VI GRUBU NANOYAPILARIN SENTEZLENMESİ

Bu çalışmada, buhar fazında kristal büyütme yöntemleri kullanılarak II-VI grubu ZnO nanoyapılar sentezlenmiş ve sentezlenen nanoyapılar üzerine deney parametrelerinin etkisi incelenerek nanoyapıların büyüme davranışları hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır.

Her bir süreç için çinkonun buharlaştırıldığı bölgenin sıcaklığı, Si-taşıyıcı tipi, katalizör kaplama kalınlığı ve cinsi, taşıyıcı sıcaklığı, taşıyıcı gaz cinsi, taşıyıcı gaz içindeki O konsantrasyonu ve oluşum süreci gibi parametreler sistematik bir sıralama içinde değiştirilmiştir. Bu parametrelerin değişimi sonucu nanotel, nanoçubuk, nano tetrapod, nanotarak, nanoenjektör, nanouçak ve nano topakçık gibi daha pek çok farklı şekle sahip nanoyapılar elde edilmiş olup bu yapıların morfolojik ve yapısal karakterizasyonu SEM, EDS, XRD gibi analiz teknikleriyle incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlar taşıyıcı gaz içindeki O konsantrasyonunun, kaplama kalınlığı ve cinsinin, taşıyıcı sıcaklığının ve deney süresinin sentezlenen yapı morfolojisini etkilediğini göstermektedir.

SUMMARY

SYNTHESIS OF II-VI GROUP NANOSTRUCTURES

In this study, II-VI Group ZnO Nanostructures were synthesized using vapor phase growth techniques and the effects of process parameters on synthesized structures were investigated with the aim of understanding the growth behaviour of nanostructures.

Evaporation temperature zone of zinc, type of Si-substrate, thickness and type of catalyst film, type of carrier gas, O concentration of carrier gas, temperature of substrate and process duration were changed in a systematic order for each process. As a result of the changes of these parameters, different type of nanostructures such as nanowire, nanorod, nano tetrapod, nanocomb, nanoinjector, nanoaeroplane and nanoclusters were obtained, and morphological and structural characterization of these structures were investigated using XRD, SEM, EDS analyses techniques. Processing parameters and their effects on the morphology of the ZnO nanostructures were produced and also categorized.

The results showed that, the thickness and type of catalyst film, the concentration of O in the carrier gas, the substrate temperature and process period have pronounced effects on the morphology of the synthesized nanostructures.

GİRİŞ

Son yıllarda bilim adamlarının bilimsel araştırmalarda gösterdiği gayret sadece elektronik aygıtların boyutlarını küçöltmekle kalmamış teknolojinin adının ve yönünün değişmesine de neden olmuştur. Milyonlarca dolar bütçenin ayrıldığı, elektronik, kimya, fizik, malzeme bilimi, uzay ve sağlık bilimlerinin bir arada çalıştığı bu yeni bilime nanoteknoloji denilmektedir.

Moleküler üretim olarak da adlandırılan nanoteknoloji, maddeyi nanometre seviyesinde işleyerek ve bu boyutlarda maddenin kazandığı değişik fiziksel, kimyasal, biyolojik özellikleri de kullanarak çalışan cihazlar ve sistemler elde etmeyi amaçlamaktadır. [1]

Son yıllarda yapılan araştırmalar, kuantum kuyuları, kuantum noktaları, nanoteller gibi düşük boyutlu yapılar elde etmek ve bunların özelliklerini incelemek üzerine yoğunlaşmıştır. Bir boyutlu yapıların içinde nanoteller, nanoçubuklar, nanotüpler gibi daha pek çok şekle sahip nano yapı; nanoelektronik, nanomekanik ve düz ekran göstergelerinde geniş uygulama alanına sahiptir. [2] Yarıiletken nanotel malzemeler p ve n tipi olarak katkılandırılabilir. Elektronik özellikleri bu şekilde belirlenmiş olan bu malzemelerden Alan Etkili Transistör (Field Effect Transistor-FET), Işık Yayan Diyot (Light Emitting Diode-LED), nanotel p-n eklemeleri, fotodedektörler gibi elektrooptik nanoaygıtlar üretilmesi ve bunların daha kompleks fonksiyonel devrelere uygulanması hedeflenmektedir. Farklı elementlerden üretilen nano yapılar spektrumun dalgaboyu dağılımına göre nanoölçekte işık kaynağı olarak üretilebilecek ve bu sayede oldukça yüksek çözünürlükte görüntüleme, veri depolamada, haberleşmede, sensörlerde ve fotodedektörlerde kullanılabilmesi yakın gelecekte gerçekteştirilmesi amaçlananlar arasındadır.

Uzun yıllardır bilinen pek çok malzemenin nanometre boyutunda sentezlenmesiyle, yapıda boyut kaybından dolayı taşıyıcı hareketleri sınırlanır ve kuantum boyut etkileri gözlenir. Maddenin enerji, momentum, kütle gibi iletim özellikleri nanoboyutlarda artık

sürekli değil kesiklidir. Kuantum kuyusu gibi davranan nanoyapıların özellikleri kuantum fiziği ile açıklanmakta ve optik, elektronik, manyetik ve kimyasal davranışlar klasik değil kuantum olarak tanımlanmaktadır. Ayrıca fiziksel pek çok olayın yüzey ile ilgili olması ve sentezlenen yapıların yüksek yüzey-hacim oranına sahip olması da nanoboyutta üretilen yapılara değişik olumlu özellikler kazandırmaktadır. Örneğin oda sıcaklığında tepkime vermeyen külçe altın 3-5 nm boyutlarında pek çok tepkimeyi tetiklemektedir. [1]

3.37 eV'luk geniş bant aralığına sahip ZnO'in, 60 meV'luk eksiton bağlanma enerjisi oda sıcaklığında termal enerjiden daha büyük olması nedeniyle ZnO nanoyapılar kısa dalgaboylu lazer diyot ve LED gibi elektromanyetik spektrumun morötesi (ultraviolet-blue) bölgesinde çalışan cihazlar için optik kaynak olarak kullanılabilir önemli bir malzemedir. Üretilen malzemeler son derece saf ve kusursuz olduğundan nanoaygıtlardaki yük taşıyıcılarının iletiminin mükemmel olması beklenmektedir. [3]

Nanoyapı üzerine yapılan çalışmalar ilk kez “fulleren” adı verilen 60 ya da daha fazla karbon atomundan oluşan futbol topuna benzer yapının elde edilmesiyle başlamıştır. “Fulleren” elde etmek için yapılan çalışmalarda tesadüfen Karbon nanotüplere rastlanmıştır. Karbon nanotüplerde tüp boyunca değişen çap ve kiriş açısına göre değişik elektriksel özelliklerin gözlenmesi, araştırmacıların ilgisini çekmiş ve bu konuda yapılan çalışmaları hızlandırmıştır. Yapılan çalışmalar C atomundan başka diğer elementler ve bunların oksit bileşikleri üzerine genişletilmiştir. Bunlar arasında SiO₂, ZnO, Ga₂O₃, SnO, PbO₂ vs. sayılabilir. [4, 5]

II-VI Grubu bileşiklerinden olan ZnO sahip olduğu üstün özelliklerinden dolayı bu tez çalışmasının konusu olarak seçilmiştir. Şu ana kadar yapılan nanokristal elde etme çalışmalarında çoğunlukla buhar fazında büyütme yöntemi tercih edilmiş, bunların içinde özellikle Gaz Sıvı Katı (Vapor Liquid Solid-VLS) ve Gaz Katı (Vapor Solid-VS) mekanizmalarıyla verimli sonuçlar alınmıştır. [6] Bu mekanizmalarda O₂ konsantrasyonu, kullanılan taşıyıcı tipi, taşıyıcı sıcaklığı, taşıyıcı üzerine kaplama yapılıyorsa, kaplama cinsi ve kalınlığı gibi çeşitli parametreler değiştirilerek karbon nanotüplere nazaran daha kontrollü şekilde nanoyapı sentezlenebilmektedir. Bu tez çalışmasında da VLS ve VS mekanizmalarıyla buhar fazında kristal büyütme metodu

tercih edilmiştir. Deney parametreleri değiştirilerek elde edilen yapıların X-Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction-XRD) ile mineral analizi, Enerji Dağılımlı Spektroskopi (Energy Dispersive Spectroscopy-EDS) ile yarı kantitatif analizi ve Tarama Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy-SEM) ile morfolojisine bakılmış, parametre değişikliklerinin yapı şekli, bileşimi ve yönelimi üzerine etkisi incelenmiştir.

Tezin Genel Kısımlar bölümünde nanoteknoloji, nanoyapılar, nanoyapı elde etme yöntemleri ve nanoyapı yapısal karakterizasyonunda kullanılan XRD, SEM ve EDS analizleri ile ilgili temel bilgi verilmiştir. Malzeme ve Yöntem bölümünde ise ZnO'in kristal yapısı, ZnO'in fiziksel özellikleri, deneysel süreçler anlatılmıştır. Bulgular bölümünde ise SEM görüntüleri incelenerek, oluşan nanoyapıların morfolojisinin deney koşullarına bağlı olarak değişimi tablolar halinde karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Nanoyapıların kristal yapısı hakkında bilgi veren XRD analizi ve nanoyapı bileşenlerinin atomal ve ağırlıkça yüzdelerini gösteren EDS analizi sonuçları eşliğinde morfoloji ve kristal yapıda gözlenen değişimler yorumlanarak, sonuçlar halinde sunulmuştur. Tartışma ve sonuç bölümünde ise bu sonuçlar kısaca özetlenerek literatür eşliğinde genel bir sonuç çıkarılmaya çalışılmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1 NANOTEKNOLOJİ

Son yıllarda araştırmacılar elektronik aygıtların minyatürleştirilmesi için büyük çaba göstermektedirler. Şimdilerde minyatürizasyon için iki farklı üretim teknolojisi stratejisi uygulanmaktadır. Birincisi, silisyumun baskın role sahip olduğu yukarıdan aşağıya (top-down) üretim teknolojisi stratejisi olup, bu üretim modelinde külçe halindeki yarıiletkenlerden litografi ve diğer yöntemlerle gittikçe küçülen boyutlarda fonksiyonel aygıtlar üretilmektedir. İkincisi ise aşağıdan yukarı (bottom-up) üretim teknolojisi stratejisidir.[7]

Peki neden boyutların küçültülmesi için uğraş verilmektedir?

Transistörlerde elektrodlar arası mesafeye kanal genişliği denir. Kanal genişliği bir transistörün açma kapama hızını belirlemesi açısından önemlidir. Kanal genişliği ne kadar dar ise transistör o kadar hızlı çalışmaktadır. Buna ek olarak transistör boyutlarının küçülmesiyle birlikte, bir çip içine yerleştirilebilen transistör sayısı da artmaktadır. Hem daralan kanal genişliğiyle hem de artan transistör sayısı ile elektronik aygıtların performansı kat kat artmaktadır. [8] Son 50 yıl içinde araştırmacıların minyatürleştirme çabalarındaki başarısının göstergesi, 50 yıl önce üretilen tek bir transistörle aynı boyutlara sahip bir çip içine şimdilerde 100 milyon transistörün yerleştirilebilmesidir. Dolayısıyla elektronik aygıtların kalbi olan transistorlerin performansındaki artış doğrudan mikroelektronik endüstrisini etkilemektedir. Mikroelektronik endüstrisindeki yukarıdan aşağıya üretim modelindeki bu hızlı ilerleyişin bilimsel ve ekonomik nedenlerden dolayı 2010-2020'ye kadar süreceği tahmin edilmektedir. Bu gibi sınırlamalar şu an mikroelektronik endüstrisinde baskın konumdaki silisyum esaslı elektronik üretime alternatif yeni bir üretim modeli gerektirmektedir. Aşağıdan yukarı (bottom-up) üretim modeli olarak adlandırılan bu yeni üretim modelinde; doğadan esinlenerek, protein ve diğer makro moleküllerden biyolojik sistemlerin oluşturulması gibi, kimyasal metotlarla elde edilen hassasiyetle

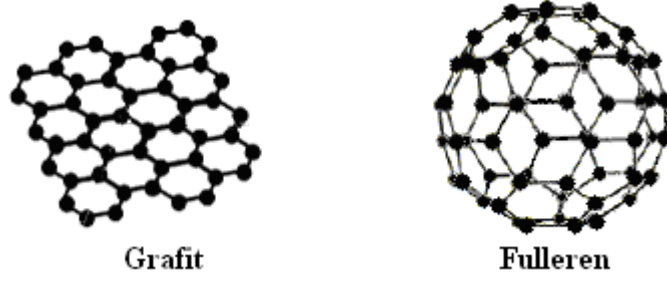
kontrol edilip ayarlanabilen kimyasal bileşim, yapı, morfoloji ve büyüklükte nanoboyutlu yapı taşlarının bir araya getirilip, bunlardan fonksiyonel aygıtların üretilmesi hedeflenmektedir. [7] Şu an piyasada bulunan, silisyum esaslı bir ürün olan Pentium 4 işlemcilerde kanal genişliği 180 nm civarında iken, kimyasal metotlarla üretilen karbon nanotüplerden oluşan organik bir transistörde bu mesafe 1-2 nm civarındadır.[8]

Karbon nanotüpler ve nanoteller kullanılarak FET, LED, fotodedektörler ve p-n eklemleri gibi elektronik ve opto-elektronik nanoaygıtlar üretilmektedir. [7, 9] Bu bağlamda karbon nanotüpler ve yarıiletken nanoteller kullanılarak üretilen opto-elektronik nanoaygıtlar endüstriyel uygulamalar açısından büyük öneme sahiptir.

2.2 NANOYAPILAR

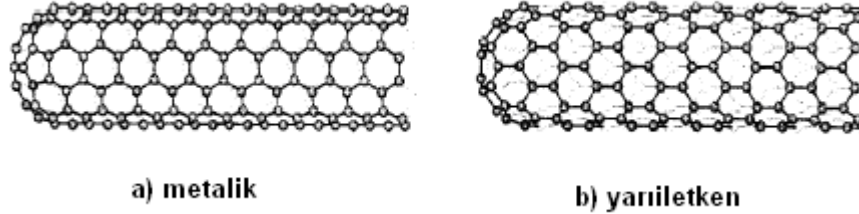
Nano kelimesi herhangi bir fiziksel büyüklüğün milyarda biridir. Büyüklük olarak bakıldığında 10-100 atomdan oluşmuş yapıya nanoyapı denilmektedir. Nanotüp, nanotel, nanoçubuk, nanotarak, nanotetrapod, tek başına bir molekül, kuantum noktaları gibi daha pek çok farklı yapı ve morfolojiye sahip nanoyapı, nanoölçekteki elektronik ve optik aygıtların yapı taşlarındandır.

Nanoyapılar ilk kez, 1985’de Richard E. Smalley ve grubunun yapmış olduğu çalışmalarda “fulleren” adını verdikleri yapının keşfiyle ortaya çıkmıştır. “Fulleren” diğer bir ismiyle karbon nanotoplar, 60 ya da daha fazla karbon atomunun yüzeysel bir örgü oluşturacak şekilde birbirine hegzagonal bağlanmasıyla oluşturduğu grafit plakasının kıvrılarak futbol topuna benzer yapı meydana getirmesiyle elde edilmektedir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1: Grafıt tabakası ve bundan oluşmuş fulleren yapısı [5, 9]

Değişik elektronik ve optik özelliğe sahip olduğu fark edilen karbon nanotoplar üzerine yapılan çalışmalar yoğunlaşmış ve daha sonraları 1991’de Iijima’nın ark buharlaştırma yöntemiyle “fulleren” elde etme çalışmaları esnasında karbon nanotüpler tesadüfen elde edilmiştir. Karbon nanotüpler, grafıt plakasının silindirik şekilde kıvrılarak içi boş tüp görünümünü aldığı halidir. Nanotüplerin uçları açık ya da kapalı, duvarları ise tek ya da iç içe geçmiş silindirler halinde çok katmanlı olabilmektedir. Art arda tekrar eden altıgen şekillerden oluşmuş grafıt plakasının kıvrılmasıyla oluşan nanotüplerin uç kısımlarına (Şekil 2.2’de gösterildiği gibi) bu altıgenlerin köşesi ya da kenarının gelmesine göre nanotüpler zikzak ya da koltuk tipi gibi isimler alır.



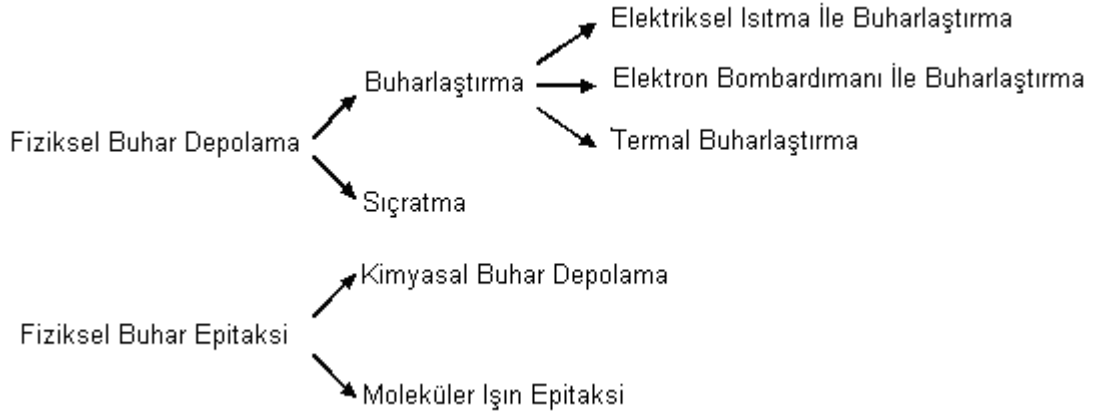
Şekil 2.2: (a) Metalik ve (b) yarıiletken özellik gösteren karbon nanotüpler [9]

Zikzak şeklindeki yapı yarıiletken özellik gösterirken, koltuk şeklindeki yapı metalik özellik göstermektedir. Nanotüplerin metalik ve yarıiletken davranış göstermeleri, onlara farklı tipte nanoelektronik aygıtta kullanım olanağı sağlar. Araştırmacılar birbirine iletkenlik açısından benzemeyen bu iki yapının uç uca birleşmesiyle, birleşme noktasında diyot gibi işlev göreceğini göstermişlerdir. Bundan başka nanotüpler, FET, gaz sensörü ve düz ekran göstergeleri gibi daha pek çok fonksiyonel aygıtta uygulama alanına sahiptir. [3, 10]

Tek boyutlu yapılar elektrik yüklerinin verimli bir şekilde taşınmasına uygun özellikte yapıya sahiptir. Karbon nanotüpler ve yarıiletken nanoteller bu bağlamda nanoelektronikte geniş kullanım alanına sahip olmaları açısından umut vadeden malzemelerdir. Ancak üretilen karbon nanotüplerin metalik ya da yarıiletken özellik göstermelerinin rastgele bir olay olması, onların nanoelektronikte kullanılmasını zorlaştırmaktadır. Bunun üstesinden gelebilmek için litografik yöntemle hassas şekilde nanotüplerin seçilmesi gerekmektedir. Bu gibi olumsuzluklardan dolayı araştırmalar sadece C atomuyla sınırlı kalmamış, değişik özellikte yarıiletken malzemeler ve bunların oksit bileşiklerine de genişletilmiştir. Si, SiO₂, ZnO, MgO, CdO, CaO, SnO, Cu₂O, Ga₂O₃, TiO₂, gibi daha pek çok malzemeden nanoyapı elde edilmiştir. Elde edilen yarıiletken nanotellerin eksen boyunca kararlı elektriksel özellik göstermesi ve kontrollü bir şekilde üretilebilir olması, bu yapılara nanoelektronik için daha geniş bir alanında kullanım olanağı sağlamıştır. Bu malzemelerle yapılan çalışmalarda sıcaklık, basınç, akış hızı, taşıyıcı gaz, buharlaşma süresi gibi deney parametrelerinin değiştirilmesiyle farklı yapı ve şekilde nanoyapılar elde edilmiştir. [4, 6, 7]

2.2.1 Nanoyapı Elde Etme Yöntemleri

Buhar fazında kristal büyütme; Fiziksel buhar depolama (Physical Vapor Deposition-PVD), Fiziksel buhar epitaksi (Physical Vapor Epitaxy-PVE) gibi yöntemlerle yapılmaktadır. Termal buharlaştırma (Thermal Evaporation) ve Sıçratma (Sputtering) PVD yöntemleridir ve bu yöntemlerle daha düşük kalitede ince filmler, amorf ya da polikristalin gibi birikintiler (deposit) elde edilmektedir. Kimyasal buhar depolama (Chemical Vapor Deposition-CVD), Moleküler ışın epitaksi (Molecular Beam Epitaxy-MBE) epitaksiyel büyütme yöntemleridir ve bu yöntemlerle iyi kalitede ince filmler elde edilmektedir. [11]

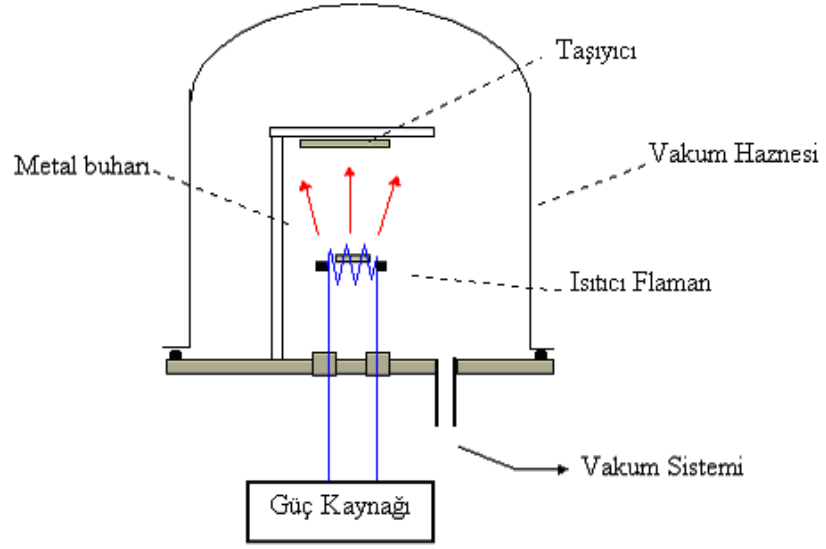


Şekil 2.3: Buhar fazında kristal büyütmeye yöntemlerini bir arada veren diyagram

2.2.1.1 Buharlaştırma (Evaporation)

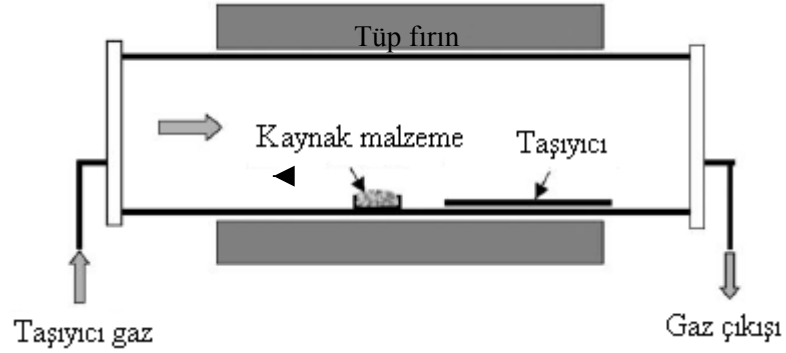
Her maddenin kendine has erime, kaynama ve buharlaşma sıcaklıkları vardır. Bunlar maddenin fiziksel özelliklerindedir. Kristal olarak büyütmek veya ince bir film halinde kaplama yapmak istediğimiz malzeme buharlaşması için gereken sıcaklığa kadar ısıtılır, öyle ki bu gereken sıcaklık o maddenin faz diyagramından öngörülebilir. Isıtılarak buharlaştırılan malzemenin daha soğuk sıcaklık bölgesindeki altlıklar üzerine taşınarak yoğunlaştırılması işlemine buharlaştırma (evaporation) denilmektedir. Isıtma işlemi metal kayık, tel flaman gibi kaynaklar üzerinden elektriksel akım geçirilmesiyle yapılyorsa buna elektriksel ısıtma ile buharlaştırma (resistive heating) denilmektedir. Bu kaynaklar sečilirken buharlaştırılacak malzemenin ve kaynak malzemesinin fiziksel özellikleri göz önünde bulundurulmaktadır.

Buharlaştırma yöntemine göre malzeme çeşitli şekillerde ısıtılarak buhar fazı oluşturulur. Oluşan buhar düşük sıcaklık bölgesine doğru taşınır ve burada bulunan taşıyıcılar üzerine yoğunlaşır. Bu işlem yüksek vakum ortamında yapıldığı gibi asal bir gaz ortamında da gerçekleşmektedir. Vakumda gerçekleşen süreçlerde kullanılan evaporatörün donanımı Şekil 2.4’de Şematik olarak gösterilmiştir. Bu tez çalışmasında, Si-taşıyıcılar üzerine yapılan Au ya da Cu kaplamalar bu yöntemle yapılmıştır.



Şekil 2.4: Metal film kaplamada kullanılan deneysel düzenek [13]

Bir diğer ısıtma şekli ise tüp fırın merkezinde, kaynak malzemenin doğrudan ısıya maruz bırakılmasıyla yapılmaktadır (Şekil 2.5). Bu yöntem *termal buharlaştırma* olarak bilinmektedir. [11, 12, 13]



Şekil 2.5: Fırın merkezinde buharlaştırılan kaynak malzemenin taşıyıcı gaz yardımıyla taşıyıcı üzerine çökeltilmesi işleminin yapılarak nanoyapıların elde edildiği deneysel düzenek [7]

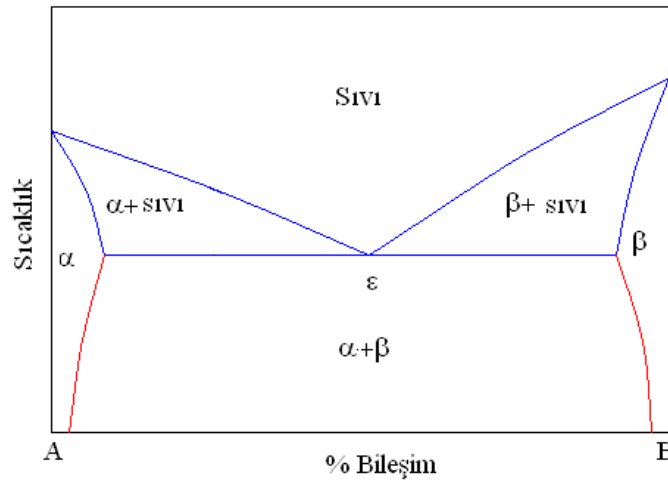
Şu ana kadar yapılan çalışmalarda buhar fazında kristal büyütme yöntemleri sıklıkla kullanılmıştır. 1964'te Wagner ve Ellis tarafından yapılan çalışma buhar fazında kristal büyütme VLS mekanizması adı verilen yeni bir yöntem kazandırmıştır. [14] Mikro boyutlarda iğne şeklinde silisyum tek kristallerin elde edildiği bu yöntem üzerine ayrıntılı çalışmalar 1975'de E. I. Givargizov tarafından yapılmıştır. [15]

Şu ana kadar yapılan nanoyapı elde etme çalışmalarında buhar fazında büyütme yöntemi olan VLS, VS mekanizmaları sıklıkla kullanılmış olup başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

2.2.1.2 VLS Mekanizması

Öncelikle bu mekanizma içinde rastlayacağımız faz diyagramları ve ötektik sıcaklığı gibi kavramlar hakkında temel bilgi verelim.

Faz diyagramları, sabit basınçta iki veya daha fazla elementten oluşan bir çözeltide elementlerin atomal ya da ağırlıkça bileşimlerini ve kararlı faz bölgelerini sıcaklığa bağlı olarak veren diyagramlardır. Şekil 2.6'da A ve B elementlerinin ikili faz diyagramı görülmektedir. α katı çözeltisi çoğunluğu A olan çözelti iken β katı çözeltisi çoğunluğu B olan çözeltidir. Sol ve sağ dik eksenlerin en üst noktaları o maddenin erime noktalarıdır. ϵ ile de ötektik noktası gösterilmektedir. Soğuma sırasında sıvı fazın iki ayrı katı faza ayrıldığı üç faz reaksiyonunda yok olan fazın durum noktasına ötektik nokta denilmektedir.



Şekil 2. 6: A ve B maddelerinden oluşan çözeltinin Faz diyagramı

Ötektik bileşimli bir çözelti içinde, bileşenlerden herhangi biri sıcaklık azaldıkça ortamdaki katı olarak ayrılmaksızın, karışımın bir arada bulunabileceği en düşük sıcaklık olan belirli bir sıcaklıkta katı haline geçer. Diğer bir deyişle iki veya daha fazla elementten oluşan bir çözeltide çözelti saf bir element gibi tek bir noktada katılaşır. Bu noktaya ötektik noktası denilmektedir. Buna en iyi örnek %67 kalay, %33 kurşundan oluşan lehimdir. [16]

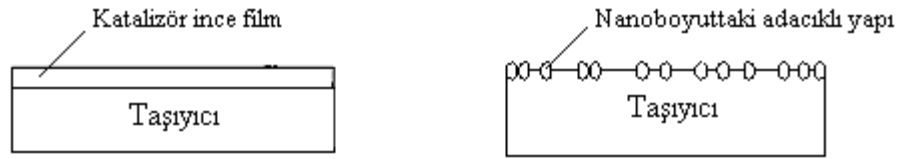
VLS mekanizması katalitik (catalytic, VLS) ya da katalitik olmayan (non-catalytic, VLS) olarak iki şekilde yapılabilmektedir.

Katalitik VLS mekanizması, nanoyapı malzemesinin (Si, III-V Grubu bileşikleri, II-VI Grubu bileşikleri gibi) reaksiyon koşulları altında metal katalizör yardımıyla taşıyıcı üzerine nanoyapı formunda yerleşmesi işlemidir. Nanoyapı formunda oluşması istenen malzemeye uygun katalizör oransal olarak faz diyagramlarından faydalanılarak seçilebilir. Öyle ki bu oranda nanoyapı bileşimindeki elementler alaşım üzerinde tutunurken ötektik alaşım içinde sıvı halinde çözünebilir olmalı fakat daha kararlı yapıda olan katı bileşik oluşturmamalıdır. Yani tercih edilen katalizör fiziksel olarak aktif (nanoyapı bileşimindeki elementlerin alaşım yüzeyi üzerinden kolaylıkla tutunacağı) ama kimyasal olarak kararlı olmalıdır (ortamdaki oksijenle oksitlenip daha kararlı yapıda olan metal-oksit bileşik oluşturmamalıdır). Au, Cu, Co, Ni, Fe yaygın biçimde katalizör olarak kullanılan elementlerdir. [6, 7]

Katalitik VLS mekanizması çekirdeklenme, süpersatürasyon ve büyümenin birbirini takip ettiği aşamalarda gerçekleşir. Bu mekanizmayla nanoyapı elde edebilmek için, nanoboyutlu ötektik sıvı damlacıkların taşıyıcı üzerinde birbirinden ayrı adacıklar halinde şekillenmesi gerekmektedir. Adacıklı yapının oluştuğu bu aşamaya *çekirdeklenme* denilmektedir ve oluşan adacıkların büyüklüğü, üzerine inşa edilen nanoyapının çapını belirlemektedir. Lazerle sökme (laser ablation), elektron bombardımanı ile buharlaştırma (e-beam evaporation), tavlama (annealing) gibi çeşitli tekniklerle adacıklı yapı sağlanabilmektedir. Bu çalışmada katalizör olarak Au ve Cu kullanılmış olup, Şekil 2.7(a)'da gösterildiği gibi bu malzemelerden birinin ince filmi ile kaplanmış olan taşıyıcı Tablo 2.1'de verilen o malzemeye özgü ötektik sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa tavlendiğinde taşıyıcı üzerinde Şekil 2.7(b)'de gösterildiği gibi adacıklı yapı elde edilmektedir.

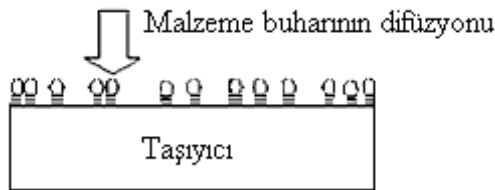
Tablo 2.1: Bazı bilinen alaşımlar ve bunlara ait ötektik sıcaklıkları [15]

Alaşımlar	Ötektik Sıcaklıkları
Au-GaAs	630 °C
Au-Ge	360 °C
Ag-Si	837 °C
Fe-Si	>1200 °C
Al-Si	577 °C
Cu-Si	710 °C
Au-Si	360 °C



Şekil 2.7: (a) Nanoyapı malzemesine uygun bir katalizörün ince filmi ile taşıyıcı yüzeyinin kaplanması, (b) katalizör kaplı taşıyıcı yüzeyinin ısı işlem sonrası yüzey gerilimine bağlı olarak adacıklı yapı oluşturması [3]

Oluşan adacıkların yüzeyi yüksek yapışma katsayısına sahip olup nanoyapı malzemesinin buharı bu kısım üzerinden tutunur ve ötektik alaşım oluşturur. Öyle ki bu alaşım üzerinden tutunma devam ederek alaşım içinde malzeme buharının artık çözünmediği sınıra gelinir. Bu sınıra *süpersatürasyon* denilmektedir. Malzeme buharı taşıyıcı ile sıvı ara yüzeyine doğru çökelmeye ve kristalleşmeye başlar (Şekil 2.8).



Şekil 2.8: Taşıyıcı üzerine adacıklar halinde yerleşmiş sıvı alaşım damlacıklarından nanoyapı malzemesi buharının difüzyonu [3]

Son aşamada bir yandan nanoyapı malzemesi buharı, sıvı damlacık tarafından yutulurken diğer yandan sıvı damlacık içinde çözünemeyen malzeme buharı katı yüzeye doğru çöker ve burada oksitlenerek kristalleşir. Büyüme denilen bu aşama Şekil 2.9 da gösterildiği gibi, ortamda alaşım damlacıklar sıvı olarak bulunduğu müddetçe malzeme buharı tükenene kadar gerçekleşir. Sıvı damlacık oksijenle ya da nanoyapı

malzemesiyle reaksiyon vermediğinden nanoyapı bileşimi içinde bulunmamakla birlikte süreç sonuna kadar ortamdan ayrılmaksızın nanoyapı ucunda kalır. Elde edilen nanoyapıların ucunda katılmış olarak bulunan bu küresel damlacıklar büyümenin VLS mekanizmasıyla gerçekleştiğinin göstergesidir.



Şekil 2.9: Nanotel büyüme aşaması şematik gösterimi [3]

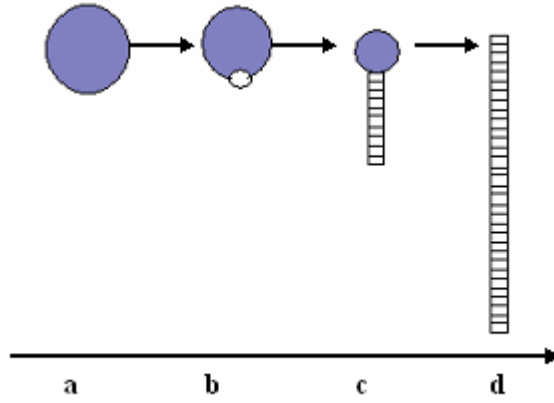
Katalitik olmayan VLS mekanizmasında nanoyapı malzemesi eriyiği katalizör görevindedir. Kendi malzemesi katalizör olarak kullanıldığından mekanizma (self-catalytic) adını da alır. Fırın sıcaklığı kullanılan malzemenin erime sıcaklığının üstünde bir sıcaklığa ulaştığında Şekil 2.10(a)'da gösterilen erimiş sıvı damlacıklar oluşur. Bu damlacık yüzeyi üzerinden O atomu yutularak nanoyapı çekirdeği olan, Şekil 2.10(b)'deki metal-oksit veya metal-altoksit parçacıklar oluşur. Eşitlik 2.1'de verilen klasik çekirdeklenme teorisine göre uygun ortam koşulları sağlandığında nanoboyutta çekirdeklenme elde edilebilmektedir.

$$d_c = \frac{4\Omega\alpha}{RT \ln\left(\frac{c}{c_\alpha}\right)} \quad (2.1)$$

d_c kritik çekirdek çapı, Ω sıvı damlacığın molar hacmi, α yüzey serbestlik enerjisi, c T sıcaklığında sıvı damlacık içindeki O atomu konsantrasyonu, c_α T sıcaklığında sıvı damlacık içindeki denge konsantrasyonudur.

Şekil 2.10(c)'de gösterildiği gibi çekirdeklenme sağlandıktan sonra, satürasyon için oksijen miktarı yeterli olduğu ve metal damlacıklar sıvı olarak bulunduğu sürece büyüme gerçekleşmektedir. Sıvı metal tükendiğinde büyüme sonlanır (Şekil 2.10(d)).

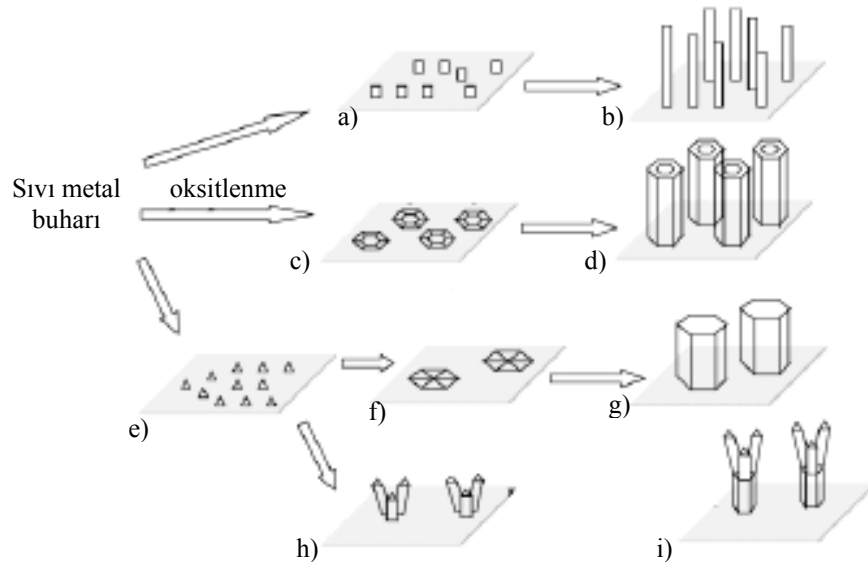
[15]



Şekil 2.10: (a) Nanoyapı malzemesinin ısıtılmasıyla oluşmuş sıvı damlacıklar, (b) sıvı damlacık yüzeyi üzerinden soğurulan oksijenin sıvı damlacık içinde çözünmesi, (c) oksijence doygunluğa ulaşan sıvı damlacığın kristalleşmeye başlaması, (d) sıvı damlacık tükenene kadar tek doğrultuda kristalleşmenin sürmesi [17]

Katalizör kullanılmamasına rağmen süreç sonunda elde edilen nanoyapılar üzerinde görülen topakçıklar, nanoyapıların Katalitik olmayan VLS mekanizması yardımıyla oluştuğunu göstermektedir. [6, 17]

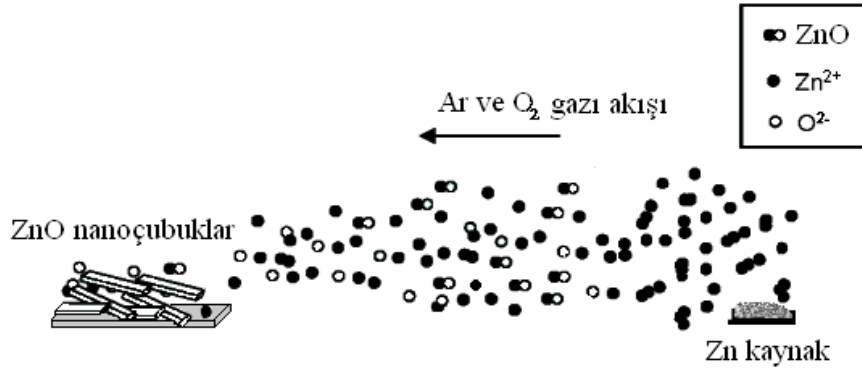
Bunun yanı sıra nanoboyutlu çekirdeklenmenin oluşumu nanoyapıların oluşumu için tek başına yeterli değildir. Nanoboyutta oluşan çekirdekler taşıyıcı üzerinde yüzey gerilimine bağlı olarak hareket ederek birbirinden ayrılırlar ya da yığıntılar oluştururlar. Buna bağlı olarak farklı morfolojiye sahip yapılar elde edilmektedir. [17-20] Sıvı damlacıklar birbirinden ayrılarak Şekil 2.11(a)'da gösterilen nanotel çekirdeğini oluşturduğu gibi, yığılarak Şekil 2.11(c)'deki yüzük şeklinde nanotüp, Şekil 2.11(f)'deki iki boyutlu yapılar grubuna dahil edilen mikroboyutta nanoçubuk ve Şekil 2.11(h)'deki fırça görünümündeki nanoyapıların büyüme başlangıcını oluştururlar. Büyüme sonlandığında Şekil 2.11(b)'deki nanoteller, Şekil 2.11(d)'deki nanotüpler, Şekil 2.11(g)'deki mikroboyutta nanoçubuklar ve Şekil 2.11(i)'deki fırça görünümünde nanoyapılar elde edilmektedir. [19]



Şekil 2.11(a) Taşıyıcı üzerindeki yüzey gerilimine ve yüzeyin topolojisine bağlı olarak sıvı metal buharının taşıyıcı üzerine dağılarak nanotel çekirdeklerini oluşturması, **(b)** nanotel çekirdeği üzerinde bulunan oksitlenmiş sıvı metal tükenene kadar tek doğrultuda büyümenin gerçekleşmesi, **(c)** oksitlenmiş sıvı metal buharının taşıyıcı üzerinde yığılarak nanotüp çekirdeğini oluşturması, **(d)** oksitlenmiş sıvı metal buharı tükenene kadar nanotüplerin büyümesi, **(e)** oksitlenmiş sıvı metal buharının taşıyıcı üzerine dağılarak nanoçubuk çekirdeğini oluşturması, **(f)** nanoçubuk çekirdeklerinin bir araya yığılarak nanoçubuk oluşumunu başlatması, **(g)** oksitlenmiş sıvı metal buharı tükenene kadar nanoçubukların büyümesi, **(h)** nanoçubuk çekirdeklerinin bir araya yığılarak nanofırça oluşumunu başlatması, **(i)** oksitlenmiş sıvı metal buharı tükenene kadar nanofırçaların büyümesi [19]

2.2.1.3 VS Mekanizması

Yüksek sıcaklık bölgesinde oluşan malzeme buharının Şekil 2.12’de gösterildiği gibi oksitlenerek daha düşük sıcaklık bölgesindeki taşıyıcı üzerine katı fazda yerleşimi işlemidir. VLS mekanizmasından farkı, bir geçiş ya da soy metali katalizör olarak kullanılmamakla birlikte bir ara sıvı faz büyümede rol almaktadır. [7] (Bu çalışmada ZnO nanoçubuklar sentezlendiğinden Şekil 2.12’de gösterilen VS mekanizmasıyla sentezlenen nanoçubukların oluşumu şematik gösteriminde Zn elementi kaynak malzemesi yerine Ar ve O₂ gazı taşıyıcı gaz yerine simgesel olarak kullanılmıştır.)



Şekil 2.12: VS mekanizmasıyla elde edilen nanoyapıların oluşum süreci şematik gösterimi

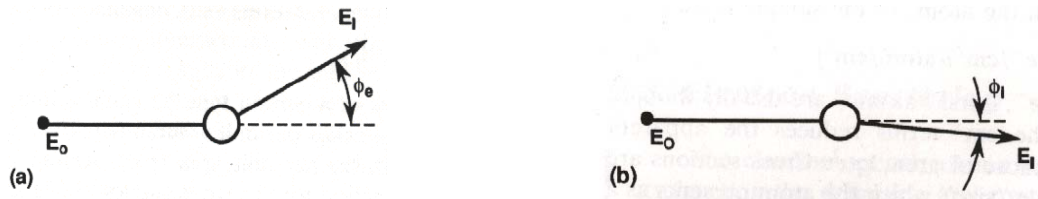
2.3 NANOYAPININ YAPISAL KARAKTERİZASYONU

Yüksek voltaj altında ivmelendirilen elektron demeti ile numune arasındaki etkileşimler sonucu yüzeyin topografisi, numunenin kimyasal bileşimi, kristal yapısı, morfolojisi gibi çeşitli özellikleri belirlenebilir.

Bu tez çalışması içindeki numunelerin morfolojisi tarama elektron mikroskobu incelemesiyle belirlenirken, kalitatif ve kantitatif analizleri x-ışınları kırınımı (XRD) ve enerji dağılımlı spektral analiz (EDS) yöntemleriyle yapılmıştır. Elektron demeti ile numune etkileşimi, bu analizlerin her birinde gerçekleşen bir süreç olması nedeniyle öncelikle bu etkileşme hakkında genel bilgi verilip sonrasında her bir süreçten elde edilen bilginin kullanıldığı farklı mekanizmalara sahip olan elektron mikroskobu incelemeleri, XRD ve EDS gibi analiz yöntemleri ile ilgili ayrıntılı bilgi verilecektir.

2.3.1 Elektron Demeti ile Numune Etkileşimi

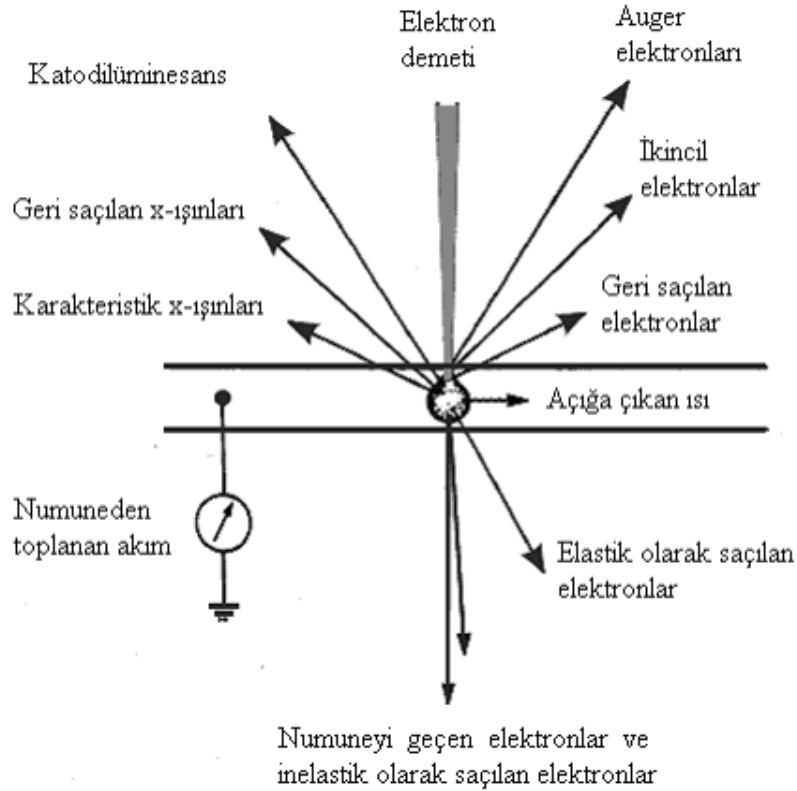
Elektron demeti ile numune atomlarının etkileşimi sonucu, elektronlar yönlerinde ve enerjilerinde meydana gelen değişikliklerle elastik veya inelastik saçılmaya uğrarlar.



Şekil 2.13: Bir atomla etkileşimi sonucu (a) Elastik , (b) İnelastik saçılmaya uğrayan E_0 enerjili elektronun saçılma sürecindeki şematik gösterimi

Şekil 2.13(a)'da gösterildiği gibi elastik saçılmada, elektronun enerjisi aynı kalırken yönü değişir. İnelastik saçılmada (Şekil 2.13(b)) ise yön çok az değişirken enerjinin büyük kısmı diğer elektrona aktarılır. Saçılan elektronun gelen elektronun doğrultusuyla yaptığı açığa elastik saçılma için ϕ_e , inelastik saçılma için ϕ_i dersek $\phi_e \gg \phi_i$ dir.

Elastik ve inelastik saçılma bir arada oluşan süreçlerdir ve Şekil 2.14'de gösterilen çeşitli yayınımları oluştururlar. Elastik saçılmada, demetteki elektronlar yön değiştirerek katı içinde dağıldıkları gibi numune yüzeyine yakın yerlerden geri saçılmaya da uğrarlar. İnelastik saçılmada ise elektronun kinetik enerjisi çarptığı atomun çekirdeği ve elektronlarına iletilir. Elastik saçılmada geri saçılmış elektronlar yayımlanırken, inelastik saçılmalarda x-ışınları, Auger elektronları, katodilüminesans ve ikincil elektronlar yayımlanır. [21]



Şekil 2.14: Elektron demeti ile numune etkileşimi sonucu elastik ve inelastik saçılmalarla oluşan yayınımların şematik gösterimi [22]

İkincil ve geri saçılmış elektronlar, tarama elektron mikroskopta görüntü oluşumuna önemli ölçüde katkıda buldukları için, numune ve demet özelliklerinin bu elektronlara etkisinin iyi anlaşılması gerekir.

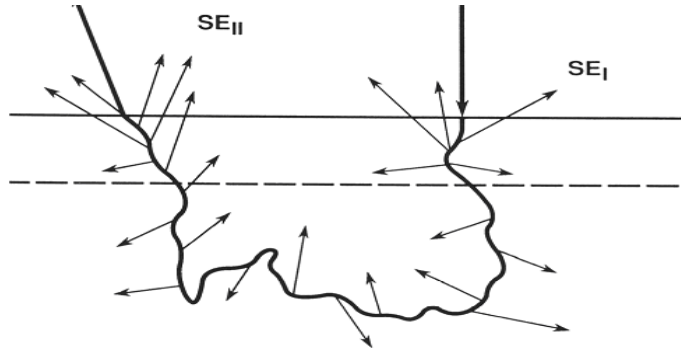
2.3.1.1 Elastik Saçılmalarla Geri Saçılmış Elektronların Oluşumu

Elektron demeti ile gelen elektronlar numunedeki atomların elektrostatik alanı ile etkileşebilir veya bu atomların yörüngelerindeki elektronlarla çarpışabilirler. Elektrostatik etkileşim, gelen elektronun, numune atomunun çekirdeği ve elektronları arasındaki “Coulomb” etkileşimidir ve gelen elektronun enerjisi değişmezken yönü değişir. Bu tip elektronların bir kısmı numune yüzeyinden geri çıkabilir. Enerjileri neredeyse elektron demetindeki elektronların enerjisine yakın olan bu elektronlara geri saçılan elektronlar denir. Geri saçılma, genellikle bir dizi elastik saçılma sonucunda elektronun numuneden dışarıya yayınımla gerçekleşmektedir. Numune yüzeyine normal doğrultusunda gelen bir elektronun, 90° den büyük bir açıyla geliş doğrultusundan sapması sonucunda numuneden kaçması mümkündür.

Yüksek enerjili geri saçılmış elektronlar tarama elektron mikroskobunda atom numarasına bağlı görüntü kontrastı oluştururlar. İncelenen numunenin atom numarası arttıkça geri saçılma artmaktadır. Aynı malzemede, düşük demet enerjisi kullanıldığında da daha fazla elastik saçılma oluşur.

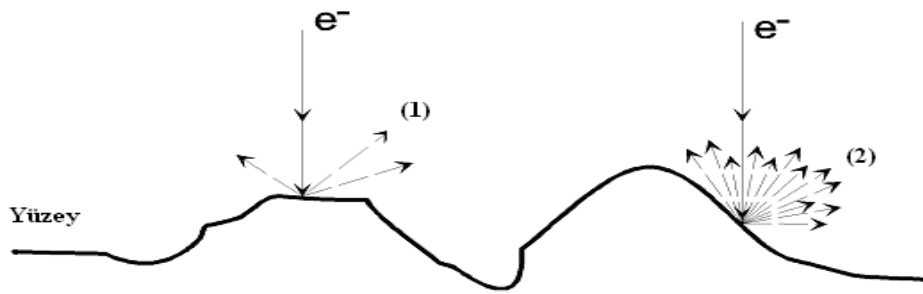
2.3.1.2 İnelastik Saçılmalarla İkincil Elektronların Oluşumu

Elektron demetindeki elektronlar atomların en dış yörüngesindeki elektronlara çarparak bunları yörüngelerinden çıkartabilir. Çekirdeklerine oldukça zayıf bir kuvvetle bağlı bu elektronları çekirdekten ayırmak için az miktarda enerji yeterlidir. İnelastik çarpışmalar sonucu serbest hale geçen bu elektronlara ikincil elektronlar denir. Elektron demetindeki elektronlar etkileşim hacminde hareket ederken enerjileri bitinceye kadar ikincil elektron oluşturabilirler. Etkileşim hacminde hareket eden geri saçılmış elektronlar da inelastik çarpışmalarla ikincil elektron oluşturabilirler. İkincil elektronların numune dışına çıkarak algılanabilmeleri için yüzey enerjisini yenmeleri gerekir. Ancak yüzeye yakın bir tabaka içinde oluşan ikincil elektronlar yeterli enerjiye sahiptirler. Algılanabilir ikincil elektronlar, elektron demeti yüzeye çarptığında veya geri saçılmış elektronlar yüzeyden çıkarken oluşur (Şekil 2.15). [21, 22]



Şekil 2.15: SE_I elektron demetinin yüzeye çarpmasıyla oluşan ikincil elektronlar, SE_{II} elektron demetinin yüzeyden çıkarken geri saçılan elektronlarla etkileşimi sonucu oluşan ikincil elektronlar [21]

İkincil elektronların görüntüsündeki kontrast, örnek yüzeyinde taranan noktaların konumuna ve bileşimine bağlı olarak yayımlanan ikincil elektronların sayısı ile belirlenmektedir. Eğer incelenen örneğin yüzeyi düz ise, kontrast örneğin bileşiminden kaynaklanmaktadır. Yani örneği oluşturan fazlardan bağlı elektron konsantrasyonu yüksek olan, diğerine göre daha açık renkte gözükmektedir. İkincil elektron görüntüsündeki topografik kontrast ise, ikincil elektron yayılımının yüzeyin eğiklik açısına göre değişmesi sonucu oluşmaktadır (Şekil 2.16). Buna göre eğik yüzeyler, yatay yüzeylere göre daha açık renkte görülmektedir. [21]



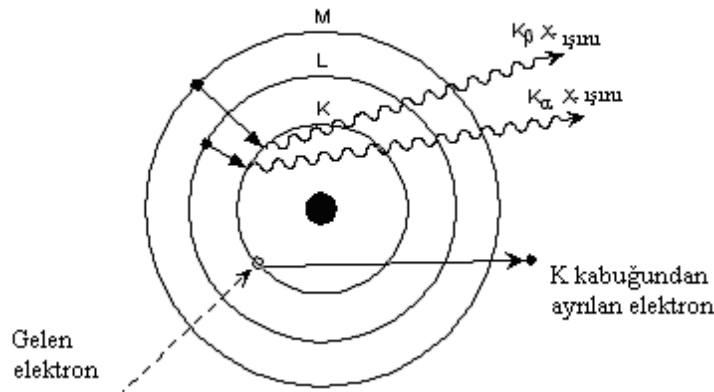
Şekil 2.16: (1) ile yatay zemin üzerinden düşük miktarda saçılan ikincil elektronlar, (2) ile de eğik yüzey üzerinden bol miktarda saçılan ikincil elektronlar gösterilmektedir. [21]

İkincil elektronların oluşumu atom numarası ile yakından ilgilidir. İkincil elektron görüntüsü oluşumuna, atom numarası düşük olan malzemelerde ikincil elektronlar önemli ölçüde katkıda bulunurken, atom numarası büyük olan malzemelerde geri saçılmış elektronlar katkıda bulunurlar.

Buna karşılık, birim alanda elektron demeti ile üretilen ikincil elektron sayısı, geri saçılmış elektronlarla üretilen ikincil elektron sayısından daha fazladır. Bu nedenle, demet tarafından üretilen ikincil elektronlar yüzeyi gösterirken, geri saçılmış elektronlar tarafından üretilen ikincil elektronlar taban gürültüsü şeklindedir. [21- 23]

2.3.1.3 X-Işınlının Oluşumu

X-ışınları elektron demetindeki elektronların numune ile etkileşimi sonucu inelastik saçılması sırasında iki değişik süreçle oluşur. Bunlardan birincisinde, elektronunun çekirdek ve sıkı bağlı elektronlardan oluşan merkezdeki çekim alanında yavaşlamasıyla, sıfır ile elektron demetindeki elektronunun enerji değeri arası enerjilere sahip sürekli bir x-ışınları oluşumu sürecine yol açılır. X-ışınlarının oluştuğu diğer süreçte ise demet elektronunun atomun iç kabuk elektronlarından biri ile etkileşiminin sonucunda yörünge elektronlarından birisi dışarı atılır (Şekil2.17). [24, 25]



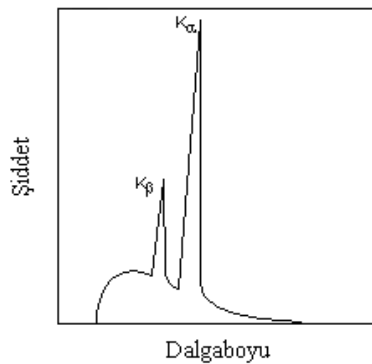
Şekil 2.17: Karakteristik x-ışınının oluşumu [25]

Bir üst yörüngede daha yüksek enerjiye sahip olan elektron bir alt yörüngeye atlayarak enerjisini azaltır. Bu iki yörünge arasındaki enerji farkı da x-ışını veya Auger elektron yayımlanmasına neden olur. Yayımlanan x-ışınının enerjisi atom yörüngelerinin enerjileri arasındaki farka eşit olduğundan ve bu yörüngelerin enerjisi her atom için karakteristik olduğundan yayımlanan ışınlar karakteristik x-ışınları olarak adlandırılır.

Elektronlar, tüpe uygulanan yüksek gerilimden dolayı, x-ışınları tüpünün hedefine doğru sürüldükleri zaman x-ışınları yayımlarlar. Hedeften yayımlanan ve tüpten dışarı çıkan x-ışınlarının (elektromanyetik ışınımın) bir spektrumu vardır. Enerjisi sıfırdan elektron demetindeki elektronların enerjisine kadar değişen sürekli bir x-ışını spektrumu

alınır, bu “sürekli spektrum” a çoğunlukla “beyaz ışınım” denir. Beyaz ışınım, çarpışma ile durdurulan veya yavaşlatılan elektronların kaybettikleri enerjinin elektromanyetik ışınımına dönüşmesiyle oluşur. Sürekli spektrumda enerjisi en yüksek olanlar, ilk çarpışmada elektron enerjisinin tamamını alanlardır.

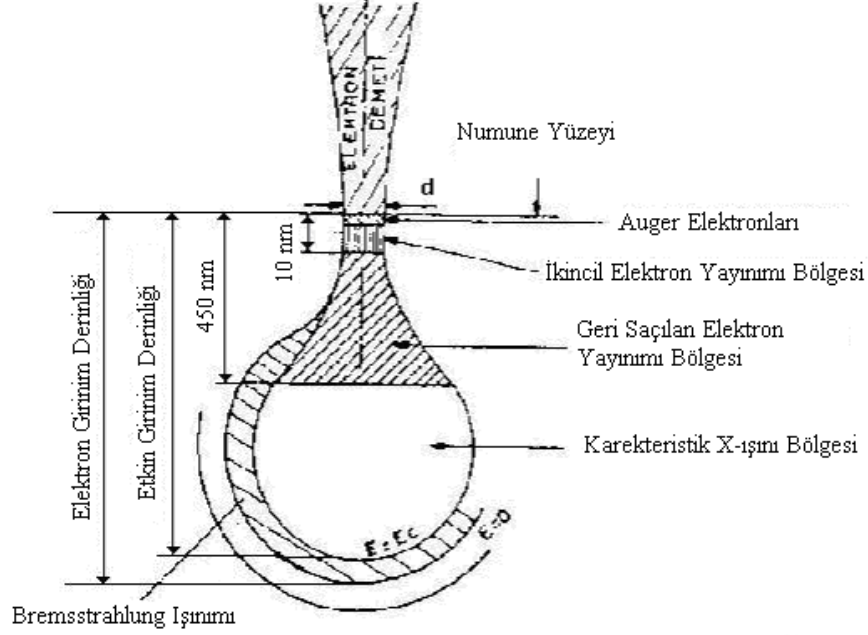
Kırınım deneylerinin çoğunda kullanılan x-ışınları monokromatiktir ve sürekli x-ışınlarından farklı bir yöntemle üretilir. İç yörünge elektronlarından birinin dışarı atılması sonucu, atom uyarılarak daha yüksek enerjili bir konuma geçer. Atomun bu yüksek enerjili konumdan daha düşük enerjili konuma geçebilmesi için dış yörünge elektronlarından birinin iç yörüngeye atlaması gerekir. Elektronların yörünge değiştirmesi sırasında, iki yörünge arasındaki enerji farkı kadar enerjiye sahip bir elektromanyetik radyasyon oluşur. Bu yörünge değiştirme işlemi atomun iç kabuklarında olduğunda ise, fotonun enerjisi elektromanyetik spektrumun X-ışınları aralığında bir değere ulaşır. Şekil 2.17’de görüldüğü gibi, bir atomun elektronları çeşitli enerji seviyelerinde olabilir ve hiçbir elektronun enerjisi diğerine eşit değildir. Her elektron n , l , j , m , gibi kuantum numaralarıyla tanımlanır. Bu kuantum numaralarından n , bütün elektronların yaklaşık aynı enerjiye sahip olduğu yörüngeleri tanımlar. $n=1$ x-ışınlarında K ile, $n=2$ L ile, $n=3$ M ile, $n=4$ ise N ile gösterilen yörüngelerdir. Bir kabukta uyarılma ile oluşan elektron boşluğu birden fazla dış kabuktan geçiş ile doldurulabilir. Yani, K kabuğundan atılan elektronun yerine L veya M kabuklarının birinden bir geçiş olabilir. Bu kabukların enerji seviyeleri farklı olduğundan oluşan x-ışınları da farklı enerjide olacaklardır. Örneğin K kabuğundaki boşluk L kabuğundan bir elektronla doldurulduğunda K_{α} -ışını, M kabuğundan bir elektronla doldurulduğunda ise K_{β} -ışını oluşur (Şekil 2.18). [25]



Şekil 2.18 Metal bir hedef üzerinden yayımlanan X-ışını spektrumu [21]

2.3.1.4 Etkileşim Hacmi

Elektron demetinin numune ile etkileşiminin bir sonucu olarak, enerji depolanan veya ölçülen ikincil radyasyonlarının olduğu bölge, etkileşim hacmi olarak tanımlanır. Şekil 2.19’da etkileşim hacmi ve etkileşim hacminin değişik bölgelerinde oluşan yayınımlar gösterilmektedir.



Şekil 2.19: Elektron demeti ile numune etkileşimlerinin numune içindeki oluştukları bölgelere göre genelleştirilmiş gösterimi [23]

Etkileşim hacminin şekli ve büyüklüğü, numune ve demet özelliklerinin bir fonksiyonudur. Bu nedenle tarama elektron mikroskopunda görüntü değerlendirilmesi ve çözülmesinin doğruluğu açısından, etkileşim hacminin iyi anlaşılması gerekir.

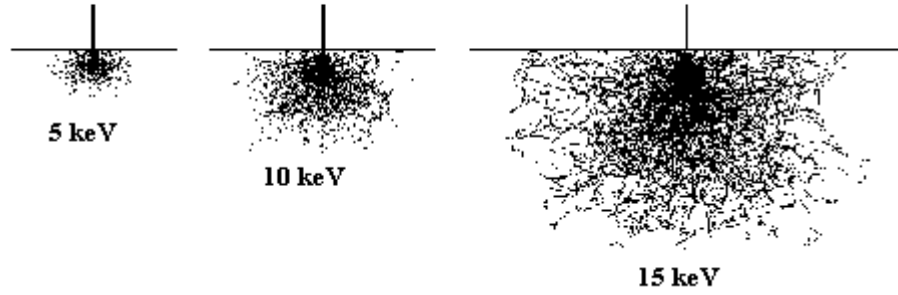
Etkileşim hacminin boyutları ve biçimini, malzemenin atom numarası, elektron demetinin enerjisi ve numuneyle olan eğim açısı belirler.

Sabit demet enerjisinde, atom numarası arttıkça etkileşim hacmi azalır. Atom numarası yüksek olan malzemelerde elektronlar, atom numarası düşük olanlara göre daha fazla saçılmaya uğrarlar ve saçılma açısı da daha fazladır. Atom numarası arttıkça etkileşim hacminin şekli de armut biçiminden küresele doğru bir değişiklik gösterir (Şekil 2.20).



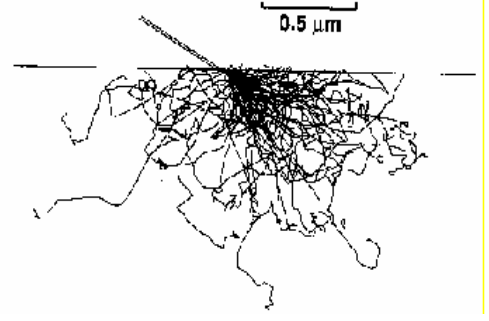
Şekil 2.20: Sağdan sola doğru artan atom sayısına göre etkileşim hacminin değişiminin Monte Carlo simülasyonu [21]

Etkileşim hacmi içine giren elektron, yüzeye geri dönmesine neden olabilecek saçılma gerçekleşinceye kadar numune içinde yol alır. Elektron demetinin enerjisi arttıkça numune içinde daha derine işler (Şekil 2.21). Ancak, bunun etkileşim hacminin şekline önemli bir etkisi yoktur. Elektron demeti enerjisindeki bir değişiklik, etkileşim hacminin hem eninde hem de boyunda, birbiriyle orantılı bir değişikliğe neden olur.



Şekil 2.21: Artan elektron demeti enerjisine göre etkileşim hacminin değişimi [21]

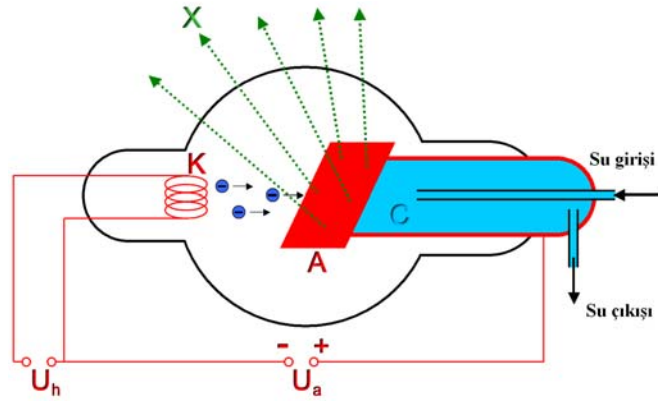
Sabit elektron demeti enerjisinde, numune yüzeyi elektron demetine göre dik konumda ise, elektronlar derine doğru hareket ederler. Buna karşılık, numune yüzeyi demete göre eğik olduğunda ise; elektronların daha büyük bir oranı yüzeye geri dönebilir. Böylece de etkileşim hacminin derinliği azalır (Şekil 2.22).



Şekil 2.22: Elektron demetinin numune yüzeyine geliş doğrultusuna göre etkileşim hacminin şekli [21]

2.3.2 X-Işını Toz Kırınımı

Kırınım olayı dalganın, ilerlediği yolu üzerindeki bir cisim tarafından saçılmasıyla oluşan bir girişim olayıdır ve ortaya çıkan şiddet değişimi deseni kırınım deseni olarak adlandırılır. Cismin boyutları, üzerine gelen ışının dalga boyuyla karşılaştırılabilir olduğunda kırınım olayı gözlenir. X-ışınları yüksek potansiyel farkı altında hızlandırılan elektronların metal hedefle çarpışması sonucu üretilir (Şekil 2.23).



Şekil 2.23: X-ışınlarının oluşum süreci ve x-ışını tüpünün şematik gösterimi [26]

X-ışınları elektromanyetik spektrumun gama ışınları ile ultraviyole ışınları arasındaki bölgesini işgal eder. Kırınımında x-ışınlarının 0.5 ile 2.5 Å dalga boylu olan kısmı kullanılır. X-ışınlarının bu kısmı molekül içindeki bağ uzunlukları ve kristallerdeki atomlar arası mesafeyle karşılaştırılabilir boyutlardadır.

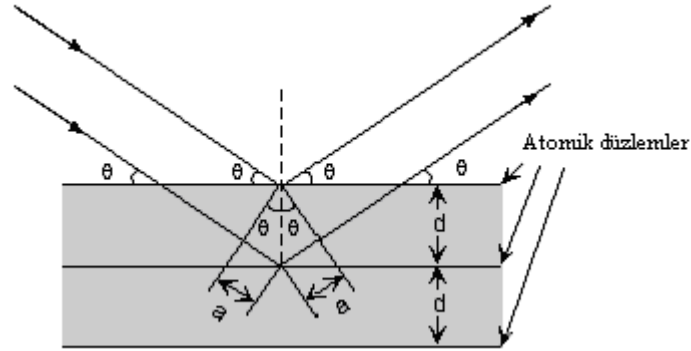
Kırınım maksimumları arasındaki mesafenin ölçülmesiyle birim hücre büyüklüğü elde edilebilir ve kırınıma uğramış demetlerin şiddetinden de kristal içinde atomların yerleşimi hakkında bilgi edinilebilir.

2.3.2.1 Bragg Yasası

Şekil 2.24’de bir kristal üzerine θ açısıyla gelen x-ışınlarını kristal yüzeyindeki ve ardışık düzlemlerindeki örgü noktalarından olan saçılmaları görülmektedir. Kristal yüzeyinden olan saçılmalarla çoğu zaman bir kırınım maksimumu elde edilemez. Ard arda gelen düzlemlerden olan saçılmalar da hesaba katılmalıdır. İki ardışık düzlemden olan saçılmalarda yol farkı dalga boyunun tam katı olduğunda kırınım maksimumları elde edilir. Bu durum;

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.2)$$

şeklinde ifade edilir ve Bragg Yasası olarak bilinir. Eşitlik 2.2’de verilen θ gelen ışık demetinin kristal düzlemi ile yaptığı açı, d düzlemler arası mesafe ve n bir tamsayıdır.



Şekil 2.24: Kristal düzlemine θ açısıyla gelen x-ışınlarının kristal örgü noktalarından saçılması [27]

Gelen x-ışını ile difraksiyona uğramış x-ışını arasındaki 2θ açısına difraksiyon açısı denmekte ve x-ışını difraksiyonu ile kalitatif faz analizlerinde bu açı kullanılmaktadır.

Difraksiyonda kırınım maksimumu Bragg Yasası sağlandığında oluşmaktadır. Bunun sağlanabilmesi içinde λ veya θ nın sürekli değiştirilmesi gerekir. Bunun için üç farklı yöntem kullanılır.

1. Toz yöntemi : λ sabit θ değişken
2. Laue yöntemi : λ değişken θ sabit
3. Dönen kristal yöntemi: λ sabit θ kısmen değişkendir.

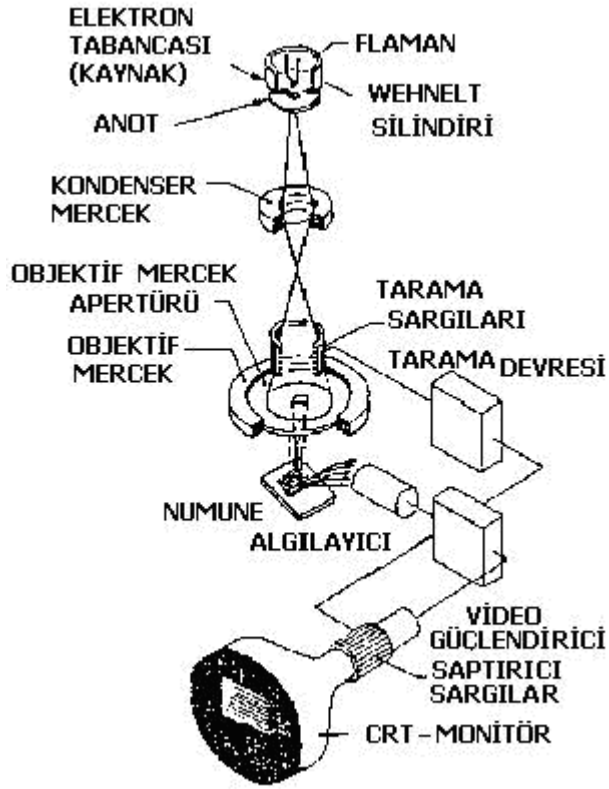
X-ışınları difraksiyonunda en yaygın olarak kullanılan yöntem toz difraksiyonu yöntemidir. Çok sayıda kristal içeren toz numuneye monokromatik tek dalga boylu ışınlar gönderilir. Numune toz halinde olduğundan gelen ışın demeti kristallerin her biriyle farklı açılarda kırınımına uğrarlar. Kırınım maksimumları her düzlem takımına özgü bir koni yüzeyinde bulunur. d değiştikçe Bragg Yasası' nı sağlayan θ ve dolayısıyla koninin tepe açısı değişir. Dolayısıyla deney numunesinden çok sayıda difraksiyon konisi elde edilir.

Bragg Yasası' nı sağlayacak şekilde kırınımına uğrayan x-ışınları, içinde fotoğraf filmi bulunan Debye kamerası kullanılarak kaydedildiği gibi difraktometre sayaçlarının kullanılmasıyla da ölçülebilirler.

X-ışını Difraksiyonu yöntemi ile malzemeyi oluşturan kristal fazlarının tanımlanması, örgü parametreleri, yüzeydeki iç gerilmeler, bileşimi belirleyen faz yüzdelilerinin standartlarla karşılaştırılarak bulunması, kristal tanelerinin tercihli yönlenimi hakkında bilgi edinilebilir.[21, 25]

2.3.3 Tarama Elektron Mikroskobu İncelemesi

Şekil 2.25'de tarama elektron mikroskobunda görüntü oluşumu şematik olarak verilmiş olup, tarama elektron mikroskobunda görüntü incelemesi, numunenin elektron demeti ile olan çok çeşitli etkileşimleri değerlendirilerek yapılır.



Şekil 2.25: Elektron mikroskopunda görüntü oluşumunun şematik gösterimi ve görüntü oluşumu için kullanılan optik kolon [23]

Tarama elektron mikroskopunun optik kolonunda; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anod plakası, demeti toplama ve yönlendirmede kullanılan kondenser ve objektif mercekleri, demet çapını sınırlamada kullanılan apertürler, numune yüzeyini taraması için demeti istenilen şekilde saptıran tarama bobinleri bulunur. Tarama elektron mikroskopunun optik kolonunu geçtikten sonra numune odasına giren elektron demeti numune yüzeyine tek bir noktadan çarpar. Çarpma sonucu ikincil elektronlar, geri saçılan elektronlar, soğurulmuş elektronlar ile karakteristik ve sürekli x ışınları gibi sinyaller ortaya çıkar. Numune yüzeyi üzerindeki her bir noktadan gelen sinyallerin tek tek toplanmasıyla tarama işlemi gerçekleştirilmiş olur. Bu sinyallerin uygun alıcılar tarafından toplandıktan sonra şiddetlendirilip bir katot ışınları tüpüne aktarılmasıyla görüntü elde edilir.

2.3.4 Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy-EDS)

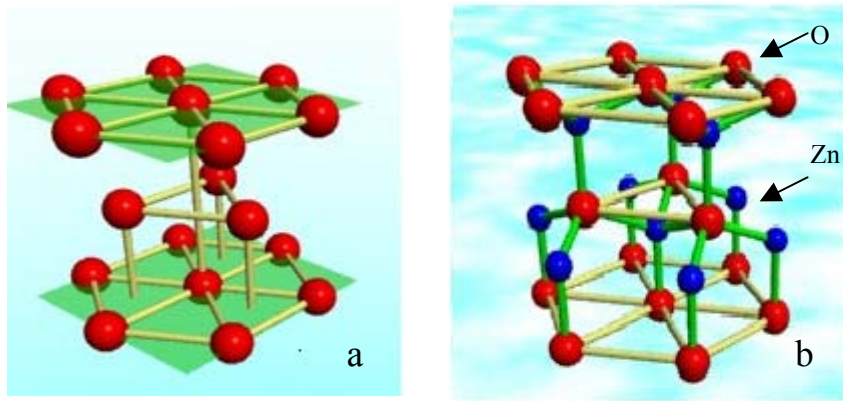
Numune üzerinde oluşan x-ışınlarının enerji dağılımı spektrumuna göre numune hakkında bilgi veren bir yöntemdir. Uyarılmış numune yüzeyindeki etkileşim hacminden çıkan x-ışınları algılayıcı üzerine düşer. Algılayıcı ve buna bağlı öngüçlendiricide x-ışınının enerjisine göre bir gerilim atımı (puls) oluşur. Bu gerilim atımı ara güçlendiricide yükseltildikten sonra ölçme ve sayma işlemini yapan çok kanallı analizöre gelir. Burada X-ışınının enerjisine orantılı olan atım yüksekliği ölçülür, bellekte o enerjinin sayısı bir artırılır. Bellekte toplanan veriler spektrum adı verilen grafiklerle gösterilirler. Spektrumlar belli zaman süresi içinde gelen değişik enerjilerdeki X-ışınları fotonlarının sayısını gösterirler. Numunenin etkileşim hacminde hangi element varsa o elementin karakteristik enerjisine sahip fotonların sayısı daha fazla olacağından, spektrumda bu enerjilerde birbirinden ayrı pikler oluşur. Oluşan pik şiddetlerinden de elementlerin ağırlıkça ve atomal bulunma yüzdeleri hesaplanarak kantitatif olarak analiz yapılmaktadır. [21]

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 ZnO İLE İLGİLİ TEORİK BİLGİLER

3.1.1 ZnO'in Kristal Yapısı

II-VI Grubu bileşiklerinden çinko oksit hegzagonal (Wurtzit) yapılı (Şekil 3.1(a)) yarıiletken bir malzemedir. Oksijen iyonları hegzagonal konumlara yerleşmiş, çinko iyonları da aradaki tetrahedral boşlukların yarısını işgal etmiştir (Şekil 3.1(b)).



Şekil 3.1: (a) Hegzagonal (Wurtzit) kristal yapısı, (b) ZnO kristal yapısı [28]

3.1.2 ZnO'in Fiziksel Özellikleri

Tablo 3.1: ZnO'in fiziksel özellikleri

Örgü Yapısı	Hegzagonal Wurtzit
Örgü Sabiti	$a=3.24\text{Å}$, $c=5.13\text{Å}$ $c/a=1.60$
Molekül ağırlığı	Zn=65.38 , O=16 , ZnO=81.38
Yoğunluğu	5.66gr/cm ³
Erime noktası	1975 C°
Yasak enerji aralığı	3.436 eV (0 K°), 3.20 eV (300 K°)
Eksiton bağlanma enerjisi	60 meV
Elektron etkin kütlesi	0,24 m ₀
Boşluk etkin kütlesi	0,59 m ₀
Örgü enerjisi	965Kcal/mol

3.1.2.1 Mekanik özellikleri

Mekanik özelliklerin anlaşılabilmesi için külçe yapılar üzerine uygulanan bilinen ölçüm tekniklerini tek bir nanoyapı üzerine uygulamak oldukça zordur. Bunun için araştırma gruplarınca çeşitli çalışmalar yapılmış olup bunların bazılarında TEM kullanılmıştır. TEM örnek tutucusu ZnO nanokemer ile sabit bir elektrod arasına salınımlı bir elektriksel alan uygular. Bu elektriksel alan nanokemerin titreşimini sağlar. Frekans ayarları yapılarak rezonans salınım elde edilir. Sonrasında klasik esneklik teorisi kullanılarak burulma modülü hesaplanmıştır. Sonuçlar ZnO nanokemerlerin nanorezenatör ve dirsek şeklindeki kuvvet kolu “nanocantilever” olarak kullanılabilen uygun bir malzeme olduğunu göstermiştir. Bu sonuç, istenilen ebatlarda üretilen nanokemerlerin, oldukça hassas analizlerin yapılabileceği Atomik Kuvvet Mikroskobu (Atomic Force Microscopy, AFM) çalışmalarında “cantilever” olarak kullanılabilen ihtimalini doğurmaktadır. [29]

3.1.2.2 Polar yüzeyler ve piezoelektrik etki

Piezoelektriklik ZnO'in en önemli özelliklerinden biridir ve O ve Zn atomlarının tetrahedral bağlı bulunduğu ZnO'in kristal yapısından kaynaklanmaktadır. Kristal üzerine dışarıdan uygulanan herhangi bir kuvvet ya da örgü bozuklukları nedeniyle pozitif ve negatif yük merkezleri yerini değiştirir. Bu yerleşim bölgesel bir dipol momente ve tüm kristal boyunca da makroskobik bir dipol momente neden olur. ZnO'in sahip olduğu bu özelliğin nano-elektromekanik sistemlerde uygulama alanına sahip olabileceği düşünülmüştür. Araştırmacıların AFM kullanarak yapmış olduğu çalışmalarda ZnO nanokemerlerin piezoelektrik katsayısı ölçülmüş ve ZnO nanokemerlerin piezoelektrik katsayısının külçe halindeki ZnO'inkinden daha yüksek olduğu görülmüştür. [30]

3.1.2.3 Elektriksel Özellikleri

ZnO nanoyapıların elektriksel özellikleri üzerine yapılan çalışmalar gelecekte nanoelektronik üzerine yapılacak olan uygulamaların gelişmesi açısından önemlidir. Zn ve O boşlukları gibi doğal kusurlar nedeniyle n-tipi yarıiletken özellik gösteren ZnO nanoteller FET olarak yapılandırılmıştır. AFM de tek bir nanotel ve nanoçubuk üzerinde elektriksel yüklerin taşınımı ile ilgili ölçümler yapılmış olup tek kristal nanotellerin uniform elektriksel özelliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Yapılan başka bir çalışmada tek kristal nanoyapıların ince filmlere göre çok daha üstün elektriksel özelliğe sahip olduğu gözlenmiş ve ZnO ince film transistörde elektron alan etkili mobilite $7 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ iken ZnO nanotelde mobilite $80 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ olarak ölçülmüştür.

p ve n tipi ZnO nanotellerin bir araya getirilmesiyle p-n eklemlili diyotlar ve LED'ler oluşturulabilmektedir. Bunlardan üretilen alan etkili transistörlerle tamamlayıcı mantık devreleri oluşturulabilecek, bunlara ilave olarak optik kavite etkisinin de katılmasıyla elektriksel olarak çalıştırılabilen lazerler üretilebilecektir.

Başka bir araştırma grubunca yapılan çalışmalarda dikey olarak sıralanmış ZnO nanotellerden elektriksel alan yayını gözlenmiş olup nanotel sivri uçlarının elektriksel alan yayını için uygun özellik gösterdiği tespit edilmiştir. [6]

3.1.2.4 Optik özellikleri

ZnO nanotellerin optik özelliklerinin belirlenmesi için oda sıcaklığı fotoluminesans ölçümleri yapılmış olup spektrumda iki yayılım piki elde edilmiştir. Bunlardan biri 380 nm'deki UV yayılım piki iken diğeri 520 nm'de gözlenen yeşil ışık yayılım pikidir. Bu sonuçlar külçe halindeki ZnO ile de uyumludur, yalnız oda sıcaklığında külçe halindeki ZnO'ten UV ışık yayılımı elde etmek oldukça zordur. Çünkü sıcaklığın artmasına bağlı olarak UV ışığın pik şiddeti azalmaktadır. UV pik şiddeti bant kıyısı yayılımından kaynaklanmakta olup yapısal kusurlar ve katkıların azaltılmasına bağlı olarak artar. Çok az miktarda yapısal kusur ve katkı içeren nanotellerden şiddetli UV yayılımı elde edilmektedir. 520 nm'de gözlenen yeşil ışık yayılımı pik şiddetinin nanotel çapı daraldıkça arttığı gözlenmiştir. Bu da nanotel çapının daralmasıyla yüzey-hacim oranının artmasına bağlı olarak ZnO nanotel yüzeyinde olan O atomları boşluklarının artmasına bağlanmıştır. Dolayısıyla ZnO nanotellerin bant aralığı enerjisi gözönüne alındığında UV bölgede ışımaya yapan LED gibi optoelektronik aygıtların temelini oluşturacağı düşünülmektedir. [31]

3.1.2.5 Kimyasal algılayıcı

Metal oksit yüzeyler üzerindeki boşluklar elektriksel ve kimyasal olarak aktiftir. Bu boşluklar n-tipi donör görevindedir ve iletkenliği önemli ölçüde artırır. ZnO tek kristalli boşluk kısımlarından alınan NO₂ ve O₂ gibi moleküllerin elektronları iletkenlik bandı tarafından tüketilir ve iletkenliğin azalmasına neden olurlar. CO ve H₂ gibi moleküller ise yüzeyden adsorplanmış oksijen atomları ile reaksiyona girerek O₂ molekülünün ayrılmasına ve dolayısıyla iletkenliğin artmasına neden olurlar. Çoğu metal-oksit gaz sensörleri bu prensiple çalışırlar. ZnO ince filmlerin CO, NH₃, H₂ ve alkole karşı duyarlı olduğu tespit edilmiş olup nanotellerden üretilen sensörlerin ince filmlere nazaran yüksek yüzey alanına sahip olması nedeniyle çok daha verimli çalışacağı düşünülmektedir. [32]

3.2 DENEYSEL YÖNTEM

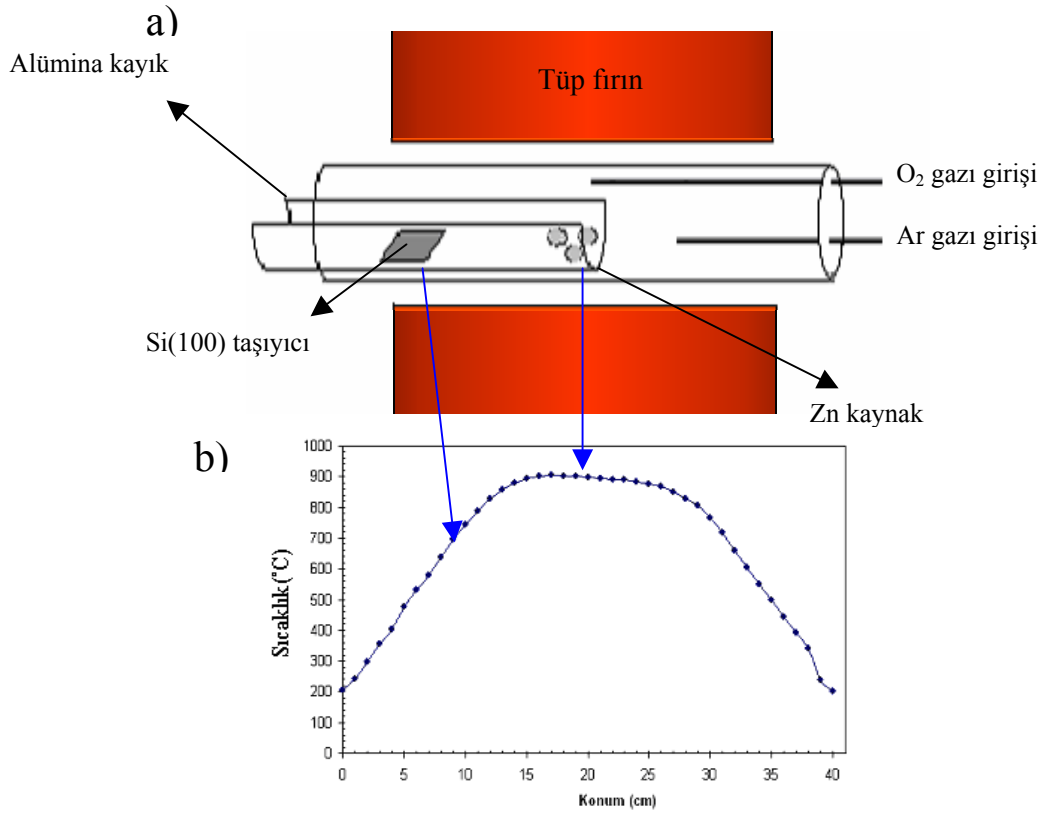
Bu tez çalışmasında ZnO nanoyapılar VLS ve VS mekanizmaları kullanılarak üretilmiştir. Temelde bu mekanizmalar, yüksek sıcaklıkta buharlaştırılan Zn'nun oksitlenerek daha düşük sıcaklık bölgesine yerleştirilen taşıyıcılar üzerine taşınması esasına dayanır. Nanoyapılar, taşıyıcı üzerinde çekirdeklenmesi sağlanmış olan Fe, Cu, Ni, Co gibi katalizör görevindeki malzemelerin yardımıyla oluşuyorsa süreç VLS mekanizması adını alır. Kaplama kullanılmadan ZnO nanoyapılar oluşuyorsa süreç VS mekanizması adını alır.

Bu tez çalışmasında n ve p tipi taşıyıcılar kullanılmış olup, taşıyıcıların süreç öncesinde kimyasal temizliği yapılmıştır. 5×5 (mm×mm) boyutlarında kesilen Si taşıyıcılar, üzerindeki yağ tabakasından arındırılması için öncelikle 15' CCl₄ içinde kaynatılır. Ardından %25 HNO₃ (%63), %75 HCl (%37)'den oluşan kral suyu adı verilen karışımda kaynatılır. Kaynatma işlemi, öncesinde sarı renkte oluşan karışımın kaynarken kırmızıya sonra yine sarıya dönmesine kadar devam eder. Ardından CP4'de birkaç dakika bekletilen taşıyıcılar saf su ile çalkalanarak desikatör içinde saklanır. CP4 Si taşıyıcı yüzeyini dağlamada kullanılan %25 CH₃COOH, %50 HNO₃(%63), %25 HF(%99)'den oluşan kimyasal bir karışımdır.

Şekil 3.2'de gösterilen yaklaşık 1 gr ağırlığındaki Zn topakçıklar önce alkolde sonra saf suda birkaç dakika çalkalanıp kurutulduktan sonra alümina kayığın ucuna yerleştirilir. Ardından Şekil 3.3'de gösterilen sıcaklık profili kullanılarak taşıyıcıların yerleştirileceği sıcaklık konumları tespit edilir. Taşıyıcılar Şekil 3.2'de gösterildiği gibi belirlenen uzaklıklar kadar Zn topakçıklardan öteye yerleştirilerek ön hazırlık tamamlanmış olur.



Şekil 3.2 Si(100) taşıyıcı ve Zn'nun içinde bulunduğu kayığın deney öncesi çekilen resmi



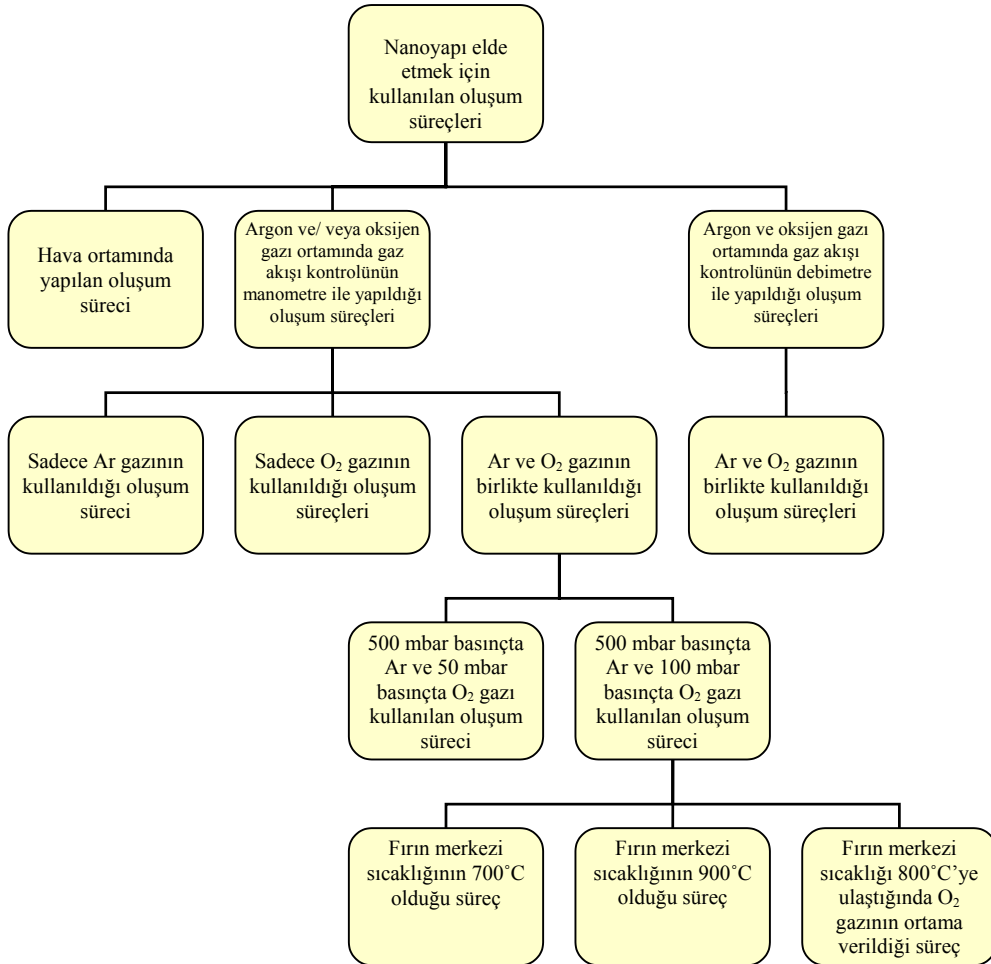
Şekil 3.3 : (a) ZnO nanoyapı elde etmede kullanılan deney düzeneği, (b) Fırın merkezinin 900°C'de olduğu durum için fırın içi sıcaklık profili.

Ucunda Zn topakçıkların bulunduğu kayık, Zn topakçıklar Şekil 3.3(a) da gösterildiği gibi fırın merkezine gelecek şekilde alümina tüp içine doğru itilir. Sıcaklık profilinden de görüldüğü gibi sıcaklık fırın merkezinde maksimum olup fırın uçlarına doğru azalmaktadır. Dolayısıyla taşıyıcılar Zn'nun bulunduğu bölgeden daha düşük sıcaklık bölgelerinde bulunmaktadır (Şekil 3.3(a)). Yüksek sıcaklıkta buharlaştırılan Zn'nun, taşıyıcı gaz (Ar) ile taşınarak ve bu esnada ortamdaki oksijen ile oksitlenerek daha düşük sıcaklıktaki Si taşıyıcılar üzerinde yoğunlaşması sağlanmış olur.

Her bir denemede taşıyıcı tipi, katalizör işlevi gören kaplama kalınlığı ve cinsi, Zn'nun buharlaşma sıcaklığı (fırın merkezi sıcaklığı), taşıyıcı sıcaklığı, taşıyıcı gaz cinsi ve akış hızı, deney süresi gibi parametreler değiştirilmiştir. Her bir denemeye ait bu değişiklikler Bulgular bölümünde tabloda gösterilmiş ve bu değişikliklerin üretilen yapı üzerine etkisi incelenmiştir.

4. BULGULAR

Bu tez çalışmasında yapılan nanoyapı elde etme çalışmalarında taşıyıcı gaz cinsi ve akış hızı, çinko buharlaşma sıcaklığı, taşıyıcı tipi, kaplama kalınlığı ve cinsi gibi çeşitli parametreler sistematik sıra içinde değiştirilmiş olup değişikliklerin oluşan yapı üzerine etkisi incelenmiştir. Takip edilen bu sistematik sıralama Şekil 4.1’de verilmektedir.



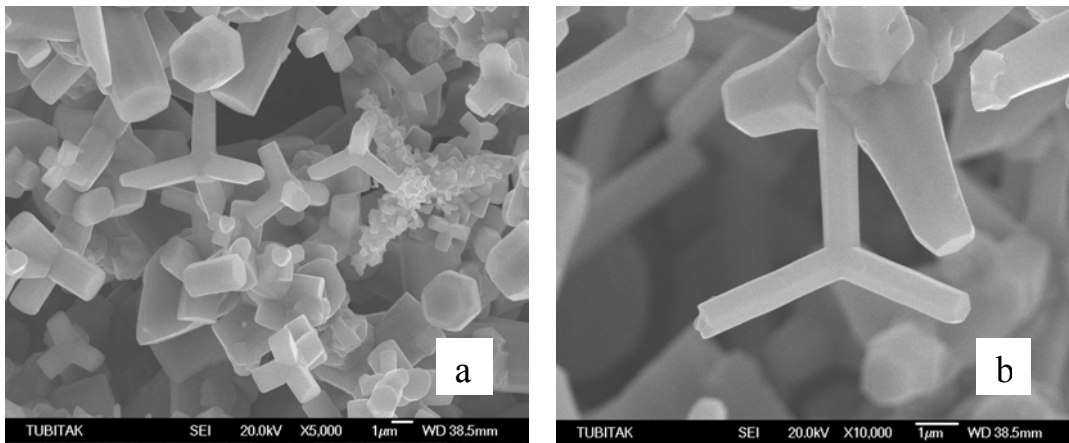
Şekil 4.1: Nanoyapı elde etmek için yapılan oluşum süreçlerinde takip edilen sistematik sıralamayı veren genel diyagram.

Şekil 4.1 sağ kolonunda verilen, debimetre (akış ölçer) kullanılarak yapılmış olan süreçler son haliyle Şekil 4.17’de verilecektir.

4.1 NANOYAPI ELDE ETMEK İÇİN KULLANILAN OLUŞUM SÜREÇLERİ

4.1.1 Hava Ortamında Yapılan Oluşum Süreci

Fırın merkezi (çinkonun yerleştirildiği bölge) sıcaklığının 900°C olduğu 9' süren bu oluşum süreci, taşıyıcı gaz kullanmaksızın yalnızca hava ortamında yapılmıştır. Si(100) kristali üzerine yapılan katkılama işlemi sonucu kristal, farklı katkı atomlarına göre p ve n tipi gibi farklı elektriksel özellik göstermektedir. Burada elektriksel özellikten ziyade bu katkılama işlemi sonucu örgü parametrelerindeki kaymalardan dolayı yüzey atomlarının konumundaki değişikliklerle ilgilenilmektedir. Nanotel oluşumu (tek doğrultuda büyüme) için yüzey atomlarının diziliminin ZnO kristali dizimiyle uyumlu olması, iç gerilim oluşturmaması gerekmektedir. Bu nedenle safir kristalinden sonra Si kristali ZnO kristali ile en iyi uyum gösterme özelliğinde olmasından dolayı bu kristal taşıyıcı olarak tercih edilmiştir. Si(100) taşıyıcılar 700°C sıcaklık bölgesine yerleştirilmiş olup taşıyıcı tipinin sentezlenen kristal morfolojisi üzerine etkisi incelenmiştir. 700°C 'ye yerleştirilen (Şekil 4.2(a) ve (b)'de gösterilen) 7 nm kalınlığında altın ile kaplanmış taşıyıcılar üzerinde μm boyutlarında tetrapodlar elde edilmiştir. Elde edilen yapıların morfolojik özellikleri deney koşullarına bağlı olarak Tablo 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.2(a) 700°C sıcaklık bölgesine yerleştirilmiş p tipi Si(100) taşıyıcı üzerinde elde edilen tetrapodların, **(b)** Aynı oluşum sürecinde, n tipi Si(100) taşıyıcı üzerinde elde edilen tetrapodların SEM görüntüsü

Tablo 4.1: Farklı tip taşıyıcı üzerinde elde edilmiş nanoyapıların morfolojik özelliklerini veren tablo.

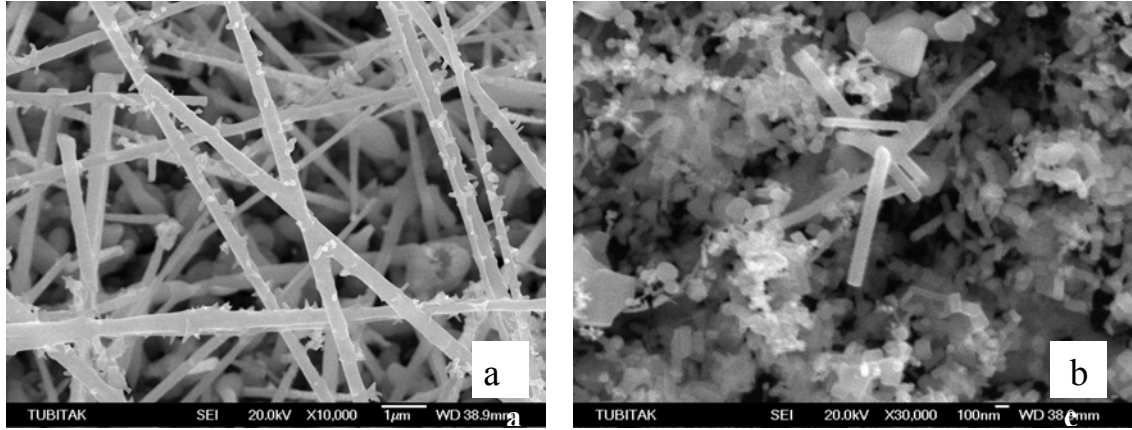
<i>Taşıyıcı sıcaklığı</i>	<i>Taşıyıcı tipi ve özelliği</i>	<i>Nanoyapı boyutları ve şekli</i>
700°C	7 nm Au kaplanmış n tipi Si(100)	0,5-1,4 µm çap— 4 -5 µm boya sahip tetrapodlar
700°C	7 nm Au kaplanmış p tipi Si(100)	400nm-1µm çap — 1-4 µm boya sahip tetrapodlar

Tablo 4.1'den görüldüğü gibi p ve n tipi Si(100) taşıyıcılar üzerinde yaklaşık aynı boyutlarda tetrapodlar elde edilmiştir. Tetrapod bacaklarının uç kısımlarının düzgün yüzeye sahip olduğu Şekil 4.2(a) ve (b)'den görülmektedir. Her ne kadar taşıyıcı üzerine altın kaplama kullanılmış olsa da tetrapod uç kısımlarındaki düzgün yüzey büyümenin VLS mekanizmasıyla değil VS mekanizmasıyla gerçekleştiği izlenimini vermektedir. [2, 31] Bu deney şartları altında taşıyıcı tipinin oluşan nanoyapıların morfolojisine etkisinin olmadığı tahmin edilmekte olup, nanoyapıların büyüme davranışlarının anlaşılması için yapılan daha kapsamlı çalışmalar ilerleyen süreçlerde verilecektir.

4.1.2 Argon ve/ veya Oksijen Gazı Ortamında Gaz Akışı Kontrolünün Manometre ile Yapıldığı Oluşum Süreçleri

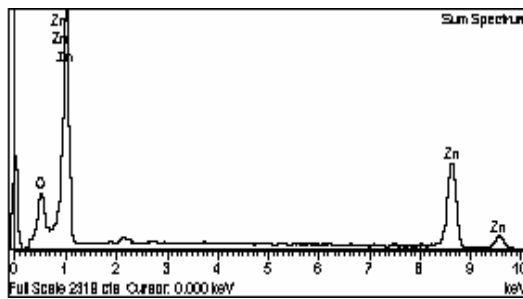
4.1.2.1 Sadece Oksijen Gazının Kullanıldığı Oluşum Süreci

Fırın merkezi sıcaklığının 900°C olduğu bu oluşum sürecinde, çinko topakçıkların ve taşıyıcıların içinde bulunduğu alümina kayık, fırın merkezine doğru itilerek ilk 5' çinkonun buharlaştırılması sağlanmış olup ardından ortama 2' 1 bar basınçta O₂ gazı verilmiştir. Alümina kayık fırın içine itildiğinde taşıyıcılar 700-500°C sıcaklık bölgelerine, çinko ise fırın merkezine gelmektedir. Deney süresi 15 dakikadır. 700°C'ye yerleştirilen 15 nm kalınlığında altın ile kaplanmış taşıyıcı üzerinde nanoçubuklar ve değişik şekle sahip mikro boyutta yapılar elde edilirken (Şekil 4.3(a)), 500°C'ye yerleştirilen (Şekil 4.3(b)'de gösterilen) kaplamasız taşıyıcı üzerinde çoğunluğu topakçıklardan ve az miktarda nanotellerden oluşan yapılar elde edilmiştir. Au kaplamalı taşıyıcı üzerinde elde edilen nanoçubukların uç kısımlarında beklenen Au topakçıklara rastlanılmamış olup bu durum sürecin VLS mekanizmasıyla gerçekleşmediğinin göstergesidir.



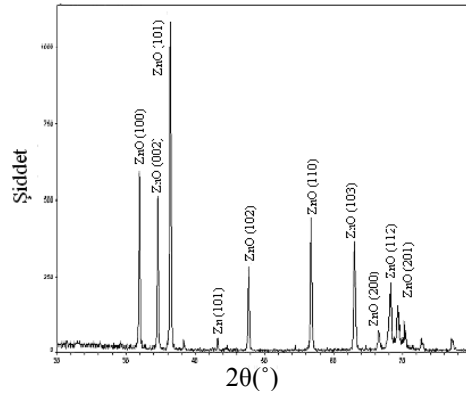
Şekil 4.3:(a) 700°C sıcaklık bölgesine yerleştirilmiş 15 nm Au ile kaplanmış n tipi Si(100) taşıyıcı üzerinde elde edilen nanoçubukların, **(b)** aynı oluşum sürecinde 500°C sıcaklık bölgesine yerleştirilmiş kaplamasız p tipi Si(100) taşıyıcı üzerinde elde edilen nanotellerin SEM görüntüsü.

Şekil 4.4'den görüldüğü gibi Şekil 4.3(a)'da SEM görüntüsü verilen taşıyıcı üzerinden alınan EDS spektrumunda sadece çinko ve oksijene ait piklere rastlanmış olup taşıyıcı üzeri nanoyapı yoğunluğu fazla olduğundan dolayı Si'a ait pike rastlanılmamıştır. Ayrıca aynı taşıyıcı üzerinden çekilen x-ışını kırınımı deseninde saf ZnO kristaline ait pikler görülmektedir (Şekil 4.5). Taşıyıcı üzerinde genelde mikro boyutlarda düzensiz yapılar oluşmuş olup sadece bir bölgede nanoçubuklara rastlanmıştır. Buna bağlı olarak (tek doğrultuda yönelim olmadığından) kırınım deseni standart saf külçe ZnO kristaline ait x-ışını kırınım deseniyle aynı düzlemlerden gelen maksimum pik şiddetlerine sahiptir. Pik genişliklerinin oldukça dar olması kristal kalitenin çok yüksek olduğunun göstergesidir. Elde edilen nanoyapıların morfolojik özellikleri deney koşullarına bağlı olarak Tablo 4.2'de verilmiştir.



Element	Ağırlıkça%	Atomik%	Formül
Zn K	80.34	50.00	ZnO
O	19.66	50.00	
Toplam	100.00		

Şekil 4.4 : Şekil 4.3(a)'da gösterilen numunenin EDS spektrumu



Şekil 4.5: Üzerinde ZnO nano kristallerin bulunduğu, 15 nm Au ile kaplanmış n-tipi Si(100) taşıyıcı üzerinden çekilen x-ışını kırınımı deseni.

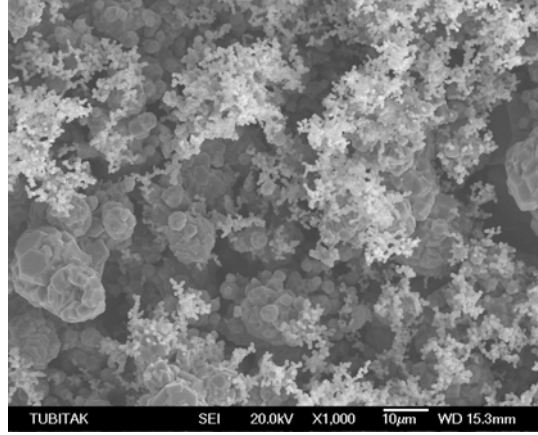
Tablo 4.2 : Farklı sıcaklık bölgesinde ve farklı tip taşıyıcı üzerinde elde edilmiş nanoyapıların morfolojisini ve deney koşullarını veren tablo.

<i>Taşıyıcı sıcaklığı</i>	<i>Taşıyıcı tipi ve özelliği</i>	<i>Nanoyapı boyutları ve şekli</i>
500°C	Kaplamasız p tipi Si(100)	60-70 nm çap—0,5-1µm boya sahip nanoteller
700°C	15 nm Au kaplanmış n tipi Si(100)	250-400 nm çap—10-40 µm boya sahip nanoçubuklar

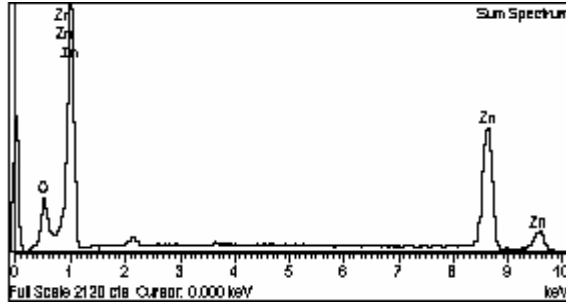
Tablo 4.2'den görüldüğü gibi 500°C sıcaklık bölgesinde bulunan taşıyıcı üzerinde çoğunluğu topakçıklardan oluşan ve nadiren nanotellerin görüldüğü yapılar elde edilirken 700°C'de bulunan taşıyıcı üzerinde nanoçubuklar elde edilmiştir. Burada elde edilen nanoyapıların üzerine sıcaklığın etkisi görülmekte olup yüksek sıcaklıklarda daha kalın çapta ve daha uzun nanoyapıların elde edilişi literatür ile uyum göstermektedir. [39] Bir önceki süreçte kaplamalı ve kaplamasız n tipi taşıyıcılar üzerinde elde edilen yapılar karşılaştırılmıştı. Bu süreçte ise kaplamanın yanı sıra taşıyıcı tipinin elde edilen nanoyapı üzerine etkisi incelenmiştir. Ancak, bu tür karşılaştırmalar yapılırken taşıyıcıların aynı sıcaklık bölgesinde olması gerekirdi. Bu süreç için farklı iki sıcaklık bölgesine taşıyıcıların yerleştirilmesinin nedeni, katalizör kullanılarak yapılan nanoyapı oluşum süreçlerinin katalizörsüz (kaplamasız) olanlara göre daha yüksek sıcaklık gerektirmesidir. Bu durum elde edilen nanoyapı üzerindeki değişikliğin taşıyıcı tipinden mi yoksa sıcaklık etkisinden mi oluştuğu konusunda karışıklığa yol açmıştır. Ancak daha sonra aynı sıcaklık bölgesine farklı tipte taşıyıcılar yerleştirilerek yapılan bir denemede, elde edilen nanoyapı üzerine taşıyıcı tipinin etkisi olmadığı görülerek bu durum açıklığa kavuşturulmuştur.

4.1.2.2 Sadece Argon Gazının Kullanıldığı Oluşum Süreci

Fırın merkezi sıcaklığının 900°C olduğu bu oluşum sürecinde taşıyıcı gaz olarak sadece Ar gazı kullanılmış olup süreç 9' sürmüştür. 700°C sıcaklık bölgesine yerleştirilen 7 nm kalınlığında altın ile kaplanmış taşıyıcı üzerinde Şekil 4.6'da gösterildiği gibi irili ufaklı mikro boyutlarda küreler elde edilmiştir. Şekil 4.7'de bu numuneye ait EDS spektrumu görülmektedir.



Şekil 4.6: Sadece argon gazının kullanıldığı oluşum sürecinde 700°C sıcaklık bölgesine yerleştirilen taşıyıcı üzerinde oluşan yapıların SEM görüntüsü



Element	Ağırlıkça%	Atomik%
O K	11.11	33.81
Zn K	88.89	66.19
Toplam	100.00	

Şekil 4.7: Şekil 4.6 da gösterilen numunenin EDS spektrumu

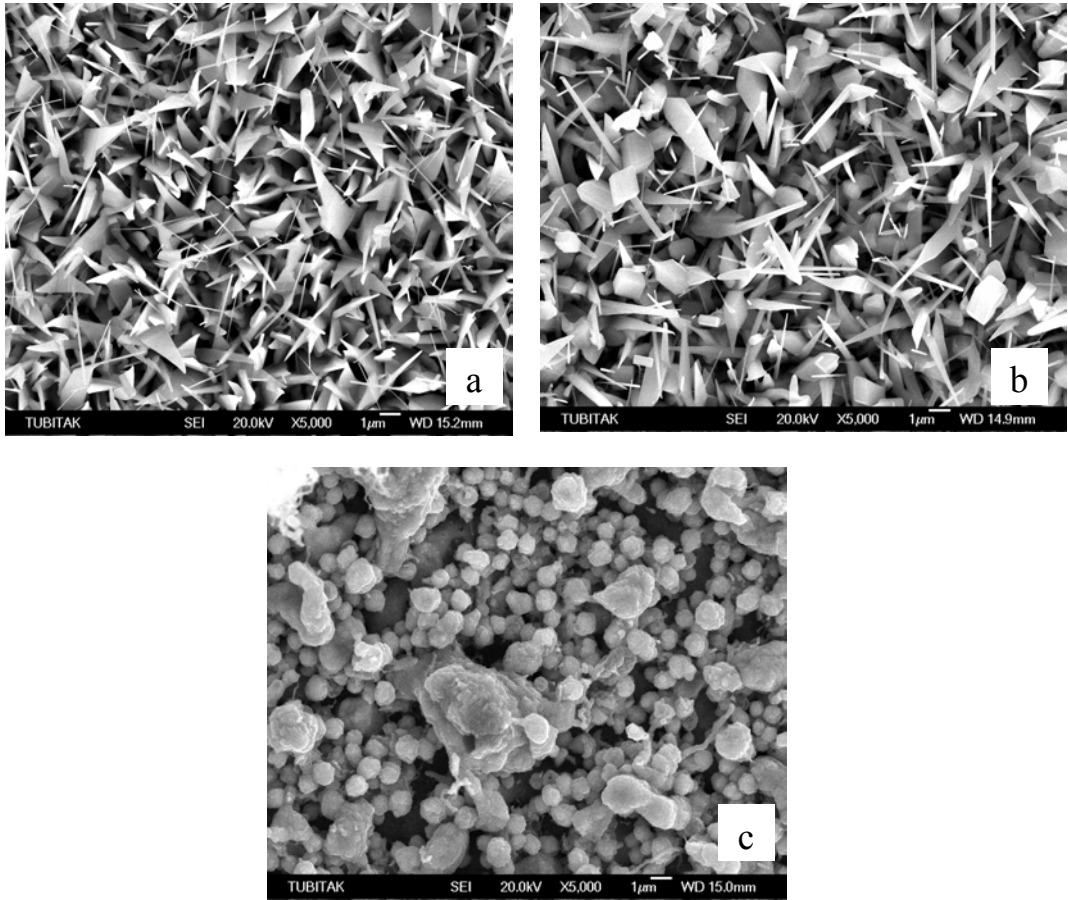
EDS analizi sonucundan da görüldüğü gibi sadece Ar gazının kullanılmasına bağlı olarak Zn atomları konsantrasyonu oldukça yüksektir. Bunun yanısıra az miktarda O atomunun bulunması sistemin hava ortamına açık olmasından kaynaklanmaktadır. O konsantrasyonunun azlığına bağlı olarak nanotel ve nanoçubuk gibi iğnemsî yapılar gözlenememiştir. Bu sonuç literatürle uyum içindedir. [39, 40]

4.1.2.3 Argon ve Oksijen Gazının Birlikte Kullanıldığı Oluşum Süreçleri

Taşıyıcıların ve Zn'nun içinde bulunduğu kayık alümina tüp içine doğru itildikten sonra fırın içindeki artık gazların süpürülmesi için 500 mbar basınçta Ar gazı alümina tüp içine verilmiş olup fırın merkezi sıcaklığı 900°C'ye ayarlanarak fırın bu sıcaklığa ulaşmaya kadar beklenilmiştir. 17' sonra fırın merkezi 900°C'ye ulaşmış olup, taşıyıcıların bulunduğu ortama 50 mbar basınçta O₂ gazı verilmiştir.

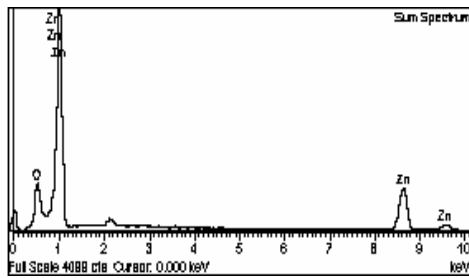
Kaplama kalınlığı, kaplama cinsi ve taşıyıcı sıcaklığının sentezlenen nanoyapı üzerine etkisini incelemek amacıyla yapılan bu oluşum süreci 45' sürmüştür. Bu süreçte oluşan nanoyapıların SEM görüntüleri Şekil 4.8 ve Şekil 4.10'da gösterilmektedir.

Şekil 4.8(a)'da 800°C'de bulunan taşıyıcı üzerinde oluşan üçgen plakalar ve nanoteller, (b)'de 700°C'deki taşıyıcı üzerinde oluşan ince ve kalın nanoçubuklar ve (c)'de 500°C'deki taşıyıcı üzerinde oluşan 1-4 µm boyutlarındaki küreler gösterilmektedir.



Şekil 4.8: (a) 800°C, (b) 700°C, (c) 500°C sıcaklık bölgesine yerleştirilen 7 nm Au ile kaplanmış taşıyıcılar üzerinde oluşan nanoyapıların SEM görüntüsü.

Katalizör kullanılmasına rağmen oluşan nanoyapıların ucunda Au topakçıklara rastlanılmayışı bu tür yapılarda büyümeye katalizörün katkısının olmadığını, büyümenin VLS mekanizmasıyla değil VS mekanizmasıyla gerçekleştiğini düşündürmektedir. VS mekanizmasına göre büyüme süpersatüre ortamdaki difüzyon ile ilgilidir. Dolayısıyla büyüme O atomu konsantrasyonu ve sıcaklığa bağlıdır. O atomu konsantrasyonu arttıkça süpersatürasyon artmaktadır ve sıcaklık da difüzyonu artırıcı yönde olmaktadır. [2, 39] 700°C'ye kıyasla 800°C sıcaklık bölgesinde bulunan taşıyıcı üzerinde daha kalın çaplı yapıların oluşması beklenirken 800°C sıcaklık bölgesinde daha ince çubukların oluşmuştur. Bu durum her ne kadar yapılan diğer süreçlere bir tezat oluştursa da literatürde bunu destekleyen çalışmalar da bulunmaktadır. [41] 500°C'deki taşıyıcı üzerinde 1-4 µm boyutlarında küreler elde edilmiş olup taşıyıcı sıcaklığı düşük olduğundan O'in difüzyon hızı çok düşüktür. Buna bağlı olarak nanotel ve nanoçubuk gibi iğnemi yapılar rastlanılmamıştır. Şekil 4.9'da Şekil 4.8(a)'da gösterilen numunenin EDS spektrumu verilmektedir. Spektrumda sadece Zn ve O'e ait piklere rastlanmış olup, taşıyıcının yüksek sıcaklıkta bulunmasına (dolayısıyla O'in difüzyon hızının yüksek olmasına) ve taşıyıcının O₂ gazının gönderildiği çubuğa en yakın konumda bulunması nedeniyle EDS spektrumunda O konsantrasyonunun yüksek olduğu görülmektedir. Şekil 4.8'de gösterilen nanoyapıların morfolojik özellikleri Tablo 4.3'de verilmektedir.



Element	Ağırlıkça%	Atomik%
O K	24.49	56.99
Zn K	75.51	44.01
Toplam	100.00	

Şekil 4.9: Şekil 4.8(a)'da gösterilen numunenin EDS spektrumu

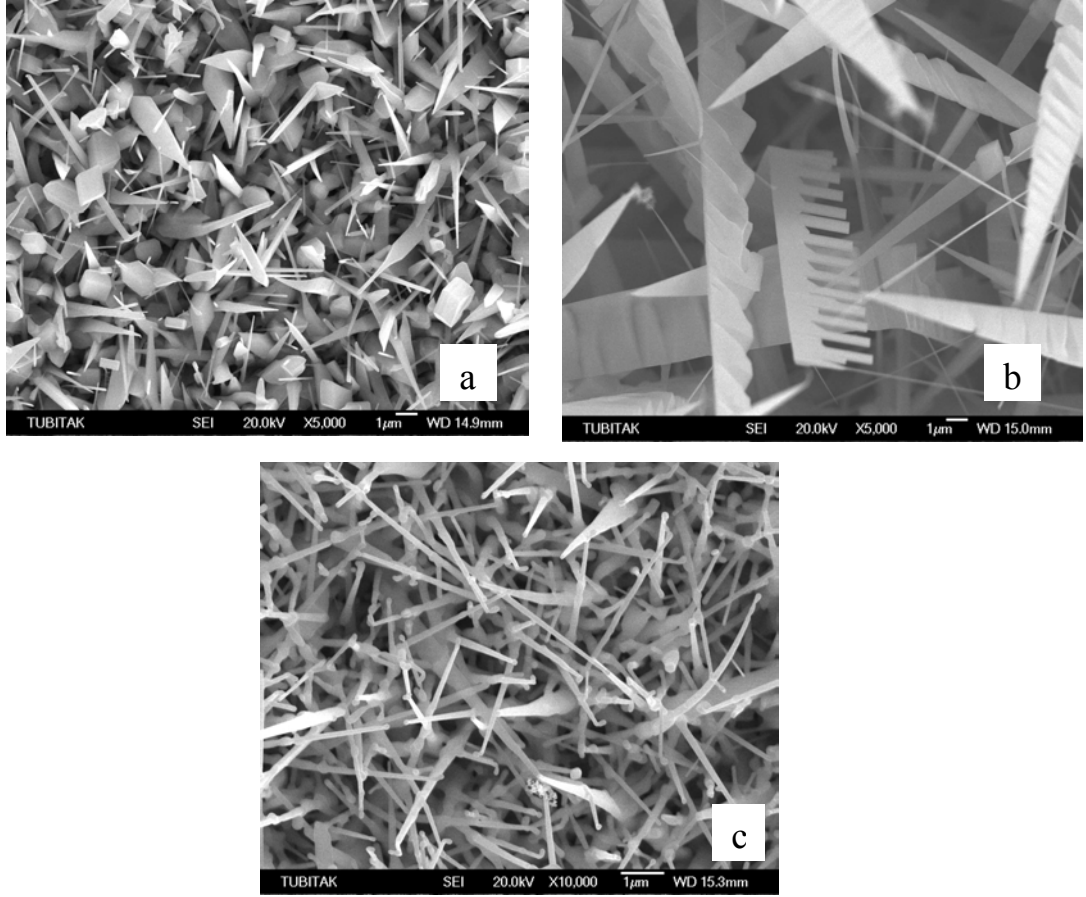
Tablo 4.3: Fırın merkezi (çinkonun buharlaştırıldığı) sıcaklığın 900°C ye ayarlandığı oluşum sürecinde 500°C, 700°C ve 800°C sıcaklık bölgelerine yerleştirilen 7 nm kalınlığında Au ile kaplanmış taşıyıcı üzerinde elde edilen nanoyapıların morfolojisini veren tablo.

<i>Taşıyıcı tipi ve özelliği</i>	<i>Taşıyıcı sıcaklığı</i>	<i>Nanoyapı boyutları ve şekli</i>
7 nm Au ile kaplanmış n tipi Si(100)	800°C	60-250 nm çap - 1-5 µm boya sahip nanoçubuklar, 1-1,5 µm çap—2-2,5 µm boya sahip üçgen plakalar
7 nm Au ile kaplanmış n tipi Si(100)	700°C	80-400 nm çap - 2-5 µm boya sahip nanoçubuklar, 1- 1,5 µm en—2-2,5 µm boya sahip nanoküpler
7 nm Au ile kaplanmış n tipi Si(100)	500°C	1-4 µm çapa sahip küreler

Elde edilen sonuçlar taşıyıcı sıcaklığının nanoyapı oluşumuna etken olduğunu göstermektedir. 800°C'deki taşıyıcı üzerinde 700°C'ye kıyasla daha ince nanoçubuklar oluşmuştur. 500°C'de ise mikro boyutta küreler oluşmuş olup iğnemsî yapılar gözlenememiştir.

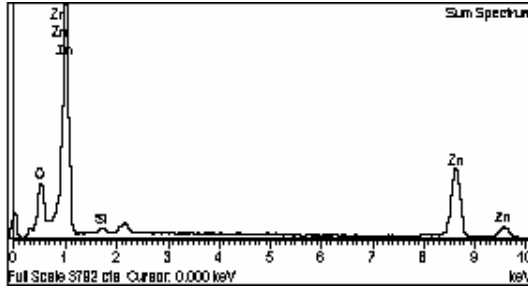
Şekil 4.10'da (a) 7 nm Au ile kaplanmış taşıyıcı üzerinde, (b) 15 nm Au ile kaplanmış taşıyıcı üzerinde ve (c) 7 nm Cu ile kaplanmış taşıyıcı üzerinde sentezlenen nanoyapıların SEM görüntüleri görülmektedir.

Taşıyıcı üzerine yapılan kaplama kalınlıkları ve cinsinin oluşan nanoyapılar üzerine etkisi incelenmiş olup, Şekil 4.10(a)'da ince ve kalın nanoçubuklar görülürken (b)'de nanoçubuk ve üçgen plakalar ve (c)'de ise uçlarında topakçık bulunan nanoçubuklar gösterilmektedir.



Şekil 4.10: Fırın merkezi (çinkonun buharlaştırıldığı) sıcaklığın 900°C 'ye ayarlandığı oluşum sürecinde 700°C sıcaklık bölgesine yerleştirilen **(a)** 7 nm Au ile kaplanmış, **(b)** 15 nm Au ile kaplanmış ve **(c)** 7 nm Cu ile kaplanmış n tipi Si(100) taşıyıcı üzerinde elde edilen nanoyapıların SEM görüntüleri.

Şekil 4.10(c)'de görülen nanoçubukların ucundaki Cu topakçıklar bu yapıların VLS mekanizmasıyla oluştuğunu göstermektedir. VLS mekanizmasına göre katalizör sıvı damlacığının çapı bu damlacığın üzerine oluşacak nanoyapının çapını belirlemektedir. 15 nm ve 7 nm kalınlığında Au ile kaplanmış taşıyıcılar üzerinde elde edilen yapılar karşılaştırıldığında, 15 nm Au ile kaplanmış taşıyıcı üzerinde daha kalın çapta ve daha uzun nanoçubuklar oluşmuştur. Bu sonuç klasik çekirdeklenme teorisiyle uyum göstermektedir. [16, 18, 33] Şekil 4.10(b)'de gösterilen numunenin EDS spektrumunda sadece çinko ve oksijene ait pikler tespit edilmiş olup (Şekil 4.11), saf ZnO nanoyapılar elde edilmiştir. Elde edilen nanoyapıların morfolojik özellikleri Tablo 4.4'de verilmiştir.



Element	Ağırlıkça%	Atomik%
O K	19.81	49.71
Si K	1.27	1.82
Zn K	78.91	48.46
Toplam	100.00	

Şekil 4.11: Şekil 4.10 (b)'de gösterilen numunenin EDS spektrumu

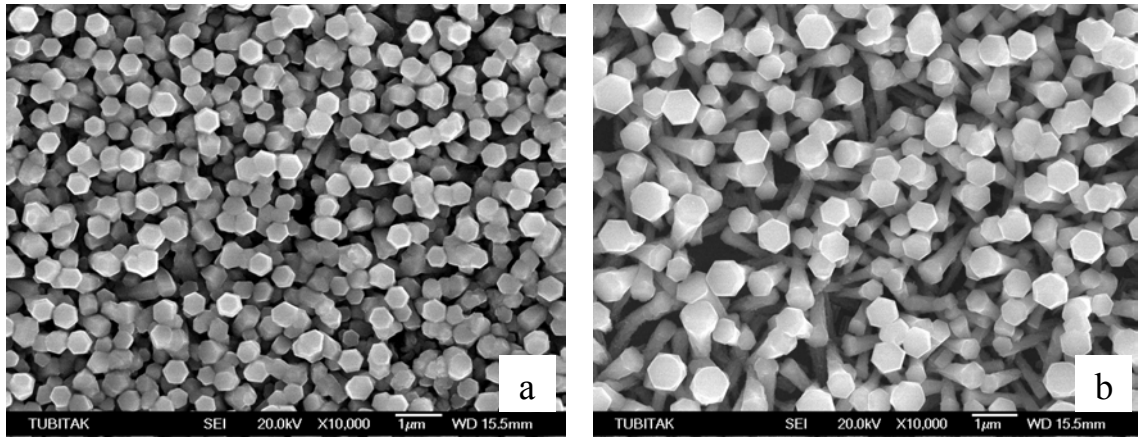
Tablo 4.4: 7 ve 15 nm kalınlığında Au ile ve 7 nm kalınlığında Cu ile kaplanmış taşıyıcı üzerinde sentezlenmiş nanoyapıların morfolojisini veren tablo.

Taşıyıcı sıcaklığı		
	7 nm Au kaplanmış n tipi Si(100)	80- 400 nm çap — 2 -5 µm boya sahip nanoçubuklar, 1- 1,5 µm en —2 -2,5 µm boya sahip nanoküpler
700°C	15 nm Au kaplanmış n tipi Si(100)	250 -350 nm çap — 5 -7 µm boya sahip nanoçubuklar, 1 -1,5 µm çap — 5 -7 µm boya sahip testere görünümlü üçgen plakalar ve nanotaraklar
700°C	7 nm Cu kaplanmış n tipi Si(100)	150 -300 nm çap—2,5 -5 µm boya sahip nanoçubuklar

7 nm kalınlığında Cu ve Au kaplamalı numuneler karşılaştırıldığında ise Au kaplı taşıyıcı üzerinde daha kalın çapta nanoyapılar oluşmuştur. Au kaplamalı taşıyıcı üzerinde çubuk ve küp şeklinde karma yapılar oluşurken, Cu kaplı taşıyıcı üzerinde çubuk şeklinde tek tip yapı oluşmuştur. Esasen Cu kaplamalı taşıyıcı üzerinde oluşan nanoçubukların büyüme davranışlarının daha iyi anlaşılabilmesi için, bu yapının EDS analizinin yapılması gerekirdi. O günkü koşullar altında bu gerçekleştirilememiş olup sadece oluşan yapının SEM görüntüleri incelenerek sürecin hangi mekanizmayla gerçekleştiği hakkında yorum yapılmıştır.

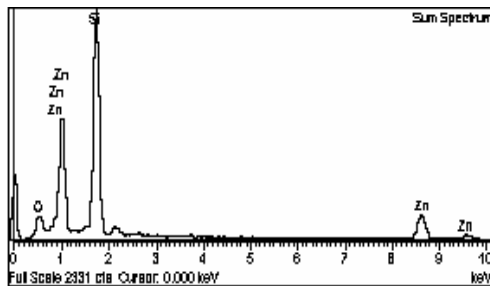
Bu bölümde 500 mbar basınçta Ar ve 100 mbar basınçta O₂ gazının birlikte kullanıldığı üç süreç yer almaktadır. Bunlardan birinci süreçte oluşan nanoyapıların görüntüleri Şekil 4.12'de, ikinci süreçte oluşan nanoyapıların görüntüleri Şekil 4.14'de, üçüncü süreçte oluşan nanoyapıların görüntüleri Şekil 4.15'de gösterilmektedir.

İlk süreçte taşıyıcıların ve çinkonun içinde bulunduğu alümina kayık alümina tüp içine doğru itildikten sonra 500 mbar basınçta Ar ve 100 mbar basınçta O₂ gazı alümina tüp içine doğru verilmiştir. Fırın merkezi sıcaklığı 700°C'ye ayarlanarak taşıyıcılar sıcaklığın 600°C olduğu bölgeye yerleştirilmiştir ve süreç 45' sürmüştür. Bu süreçte oluşan nanoyapıların SEM görüntüleri Şekil 4.12'de gösterilmektedir. Şekil 4.12(a) ve (b)'den görüldüğü gibi, 7nm kalınlığında altın ile kaplanmış ve kaplamasız taşıyıcılar üzerinde hegzagonal şekle sahip nanoyapılar oluşmuştur.



Şekil 4.12: Fırın merkezi sıcaklığı 700°C ye ayarlanarak (a) 7 nm Au ile kaplanmış n tipi Si(100) taşıyıcı üzerinde elde edilen hegzagonal yapıların, (b) aynı oluşum sürecinde kaplamasız n tipi Si(100) taşıyıcı üzerinde elde edilen hegzagonal yapıların SEM görüntüsü.

Şekil 4.12(a)'da SEM görüntüsü verilen numunenin Şekil 4.13'deki EDS spektrumunda oksijen, çinko ve silisyuma ait piklere rastlanmıştır.



Element	Ağırlıkça%	Atomal%
O K	15.02	29.02
Si K	39.10	53.02
Zn K	45.88	16.96
Toplam	100.00	

Şekil 4.13: Şekil 4.12(a)'da gösterilen numunenin EDS spektrumu

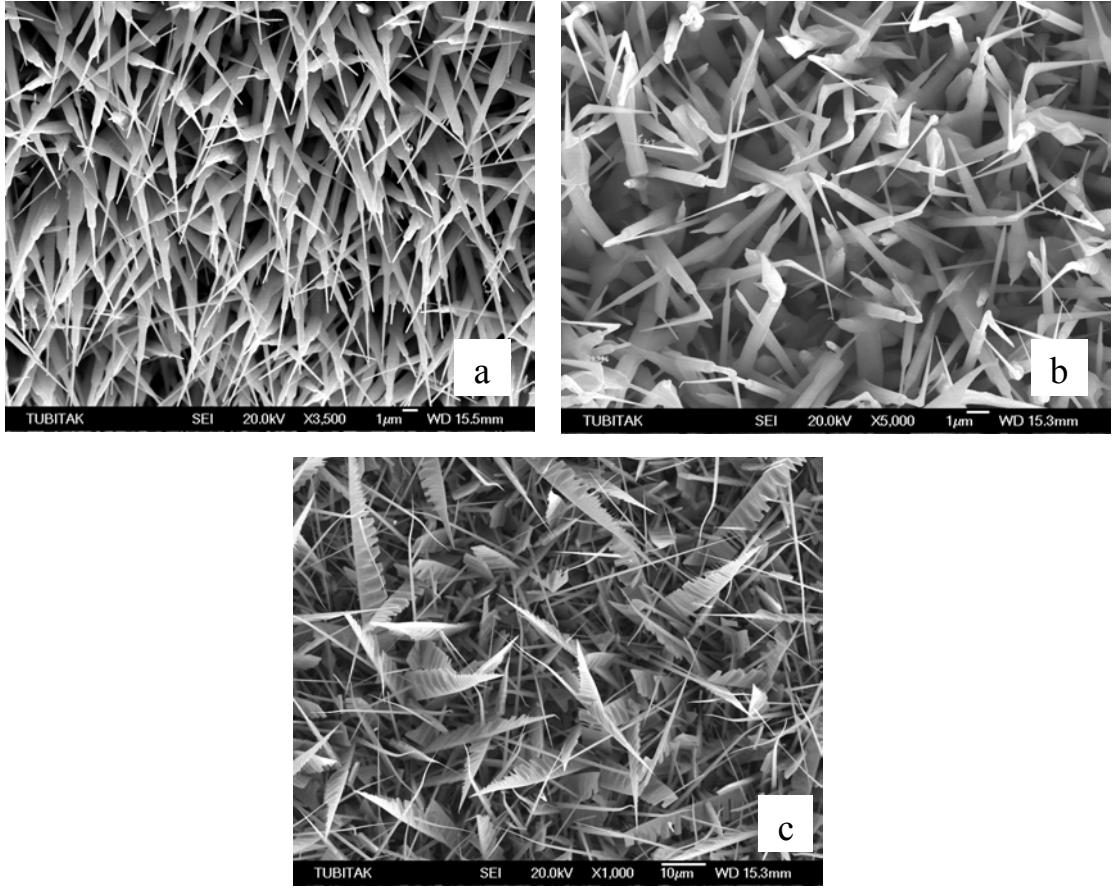
Zn'nun düşük sıcaklıkta buharlaştırılmasına bağlı olarak yüzey üzerinde nanoyapı yoğunluğu azdır. Dolayısıyla Si'ye ait pik şiddetinin diğerlerine baskın olduğu gözlenmektedir. Oluşan nanoyapıların morfolojik özellikleri Tablo 4.5'de verilmektedir.

Tablo 4.5: Fırın merkezi sıcaklığının 900°C ve taşıyıcı sıcaklığının 600°C olduğu oluşum sürecinde 7 nm Au ile kaplanmış ve kaplamasız n tipi Si(100) taşıyıcıları üzerinde elde edilen nano yapıların morfolojik özelliklerini veren tablo.

600°C	Taşıyıcı	
	7 nm Au kaplanmış n tipi Si(100)	250-350 nm kenar uzunluğunda hegzagonal yapılar
600°C	Kaplamasız n tipi Si(100)	250-450 nm kenar uzunluğunda hegzagonal yapılar

Bu oluşum sürecinde; 7 nm Au kaplamalı n-tipi Si(100) taşıyıcı üzerinde elde edilen düzgün hegzagonal yapıların kenar uzunluğu 250-350 nm arasında değişirken, kaplamasız n-tipi Si(100) taşıyıcı üzerinde elde edilen hegzagonal yapıların kenar uzunluğu 250-450 nm arasında değişmektedir. Ayrıca kaplamasız taşıyıcı üzerinde elde edilen hegzagonal yapıların çaplarında tabandan baş kısmına doğru artış gözlenmektedir. Bu sonuç VS mekanizmasıyla elde edilen yapılarda çap doğrultusunda yani $\{0\bar{1}10\}$ doğrultusundaki büyümenin hızlı olduğu sonucuyla uyum göstermektedir. Dolayısıyla baş kısmı gövde ve tabana göre daha fazla Zn ve (ZnO_x ; $x < 1$) buharı yakalama şansına sahip olduğundan soğurulan Zn ve ZnO_x buharı arttıkça hegzagonal başın çapı da artmaktadır. [36, 38]

Ar ve O_2 gazının birlikte kullanıldığı ikinci süreçte, taşıyıcıların ve Zn'nun içinde bulunduğu alümina kayık tüp içine doğru itildikten sonra 500 mbar basınçta Ar ve 100 mbar basınçta O_2 gazı alümina tüp içine verilmiştir. Fırın merkezi sıcaklığı 900°C'ye ayarlanmış olup taşıyıcılar 700°C'ye yerleştirilmiştir. 45' süren bu sürece ait SEM görüntüleri Şekil 4.14'de gösterilmektedir. Şekil 4.14(a)'da enjektör şeklindeki nanoçubuklar, (b)'de ucu bükülmüş enjektör şekline sahip nanoçubuklar ve (c)'de ise testere görünümlü nanoyapılar ve nanoçubuklar görülmektedir. Bunların morfolojik özellikleri Tablo 4.6'da verilmiştir.



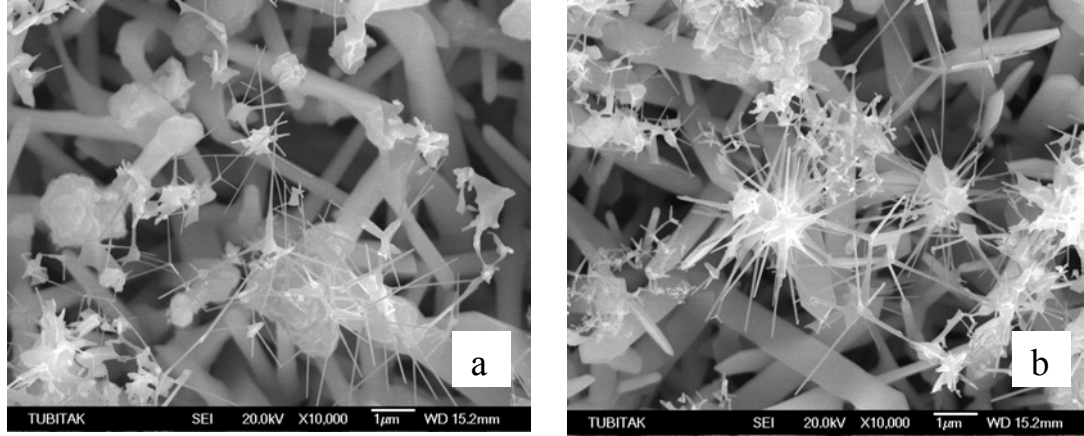
Şekil 4.14: Hepsi aynı oluşum sürecinde elde edilmiş **(a)** 7 nm Au ile kaplanmış Si(100) taşıyıcı üzerinde elde edilen enjektör görünümündeki nanoçubukların, **(b)** 7 nm Cu ile kaplanmış Si(100) taşıyıcı üzerinde elde edilen ucu bükülmüş enjektör şekline sahip nanoyapıların ve **(c)** 15 nm Au ile kaplanmış Si(100) taşıyıcı üzerinde elde edilen testere görünümlü nanoyapıların ve nanoçubukların SEM görüntüsü.

Tablo 4.6: Farklı cins ve kalınlıkta kaplamalara sahip taşıyıcılar kullanılarak sentezlenen yapıların morfolojik özelliklerini veren tablo.

<i>Taşıyıcı</i>	<i>Taşıyıcı tipi ve özelliği</i>	<i>Nanoyapı boyutları ve şekli</i>
	7 nm Au ile kaplanmış n tipi Si(100)	1-1,5 µm çap — 9-10 µm boya sahip enjektör görünümlü yapılar 1-1,5 µm çap—15-20 µm boy a sahip kurdela görünümlü yapılar
700°C	7 nm Cu ile kaplanmış n tipi Si(100)	800 nm -1 µm çap — 4-8 µm boya sahip enjektör görünümlü
700°C	15 nm Au ile kaplanmış n tipi Si(100)	250-350 nm çap — 5-7 µm boya sahip nanoçubuklar, 5-10 µm çap — 40-80 µm boya sahip testere görünümlü üçgen plakalar

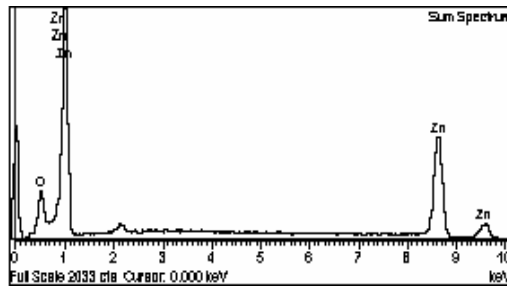
Au ve Cu kaplamalı taşıyıcılar karşılaştırıldığında Au kaplamalı taşıyıcı üzerinde daha uzun nanoyapıların oluştuğu gözlenmiştir. Kürek içinde taşıyıcıların yerleştirildiği konumlar incelendiğinde aslında O_2 'e daha yakın olan taşıyıcılar üzerinde boyca uzamanın daha fazla olduğu görülmüştür. O atomlarının büyümeyi hızlandırıcı etkisi olduğu bilindiğinden oluşan nanoyapılarda görülen büyümenin kaplama cinsinden ziyade O konsantrasyonuyla ilişkili olduğu düşünülmektedir. Bu oluşum sürecinde de daha kalın kaplamaya sahip taşıyıcı üzerinde daha büyük çapta nanoyapılar oluşmuştur. Belirli bir çapta oluşan nanoçubuklarda gittikçe çapın daralması, başta ZnO süpersatürasyonunun yüksek olup kaynağın tükenmesine bağlı olarak gittikçe ZnO süpersatürasyonunun düşmesi sonucu enjektör şeklinde nanoyapıların oluştuğu literatürde geçmektedir. [41] Deney koşullarına baktığımızda Zn $900^\circ C$ 'de buharlaştırıldığından hızlı bir şekilde buharlaşıp oldukça yoğun Zn buharı oluşur ve kaynağın hızlı bir şekilde tükenmesi sonucu süreç sonuna doğru ortamda az bir miktarda Zn buharı bulunur. Oldukça yoğun Zn buharının ortamda bulunan O ile oksitlenmesi sonucu ZnO nun başta süpersatürasyonu yüksektir ve buna bağlı olarak kalın çapta nanoyapı oluşumu sağlanırken Zn kaynağın tükenmesine bağlı olarak ZnO süpersatürasyonu düşer ve bu çapta daralmaya neden olur. Termodinamik olarak kararlı bir yapıya sahip olan ZnO kristali sıkı bağlı (0002) düzlemlerine sahiptir. Dolayısıyla bu kristalde (0001) düzlemleri minimum yüzey serbestlik enerjisine sahip olup, kristal bu yüzey üzerinden büyümeyi tercih eder.

Ar ve O_2 gazının birlikte kullanıldığı üçüncü süreçte, taşıyıcıların ve Zn'nun içinde bulunduğu kayık alümina tüp içine doğru itildikten sonra fırın içindeki artık gazların süpürülmesi için 500 mbar basınçta Ar gazı alümina tüp içine verilmiştir. Fırın merkezi sıcaklığı $900^\circ C$ 'ye ayarlanarak fırın bu sıcaklığa ulaşana kadar beklenilmesi düşünülmüş, ancak beyaz duman çıkışı erken gözlemlendiğinden çinkonun buharlaşma sürecinin başlamış olduğu düşünülerek, deney başladıktan 18' sonra (fırın $800^\circ C$ 'de iken) tüp içine 100 mbar basınçta O_2 gazı verilmiştir. 24' sonra fırın $900^\circ C$ ye ulaşmış olup deney süresi 45 dakikadır. Şekil 4.15(a)'da ve (b)'de görüldüğü gibi nano mültipodlar ve nanoçubuklar elde edilmiştir.



Şekil 4.15: (a) 700°C sıcaklık bölgesine yerleştirilmiş 15 nm Au kaplamalı, (b) kaplamasız taşıyıcı üzerinde elde edilen nanoçubukların 10,000 büyütme yapılarak alınmış SEM görüntüsü.

Şekil 4.15(a)'da SEM görüntüsü verilen numunenin EDS spektrumu Şekil 4.16'da verilmiştir. Spektrumda sadece çinko ve oksijene ait pikler bulunmuştur. Çinkonun 900°C'de buharlaştırıldığından yüzey üzerindeki yapı yoğunluğunun fazla olmasına bağlı olarak Si'ye ait pik şiddeti görülmemektedir.



Element	Ağırlıkça%	Atomal%	Formül
Zn K	80.34	50.00	ZnO
O	19.66	50.00	
Toplam	100.00		

Şekil 4.16: Şekil 4.15 (a)'da gösterilen numunenin EDS spektrumu

Elde edilen nanoyapıların morfolojik özellikleri Tablo 4.7'de verilmiştir.

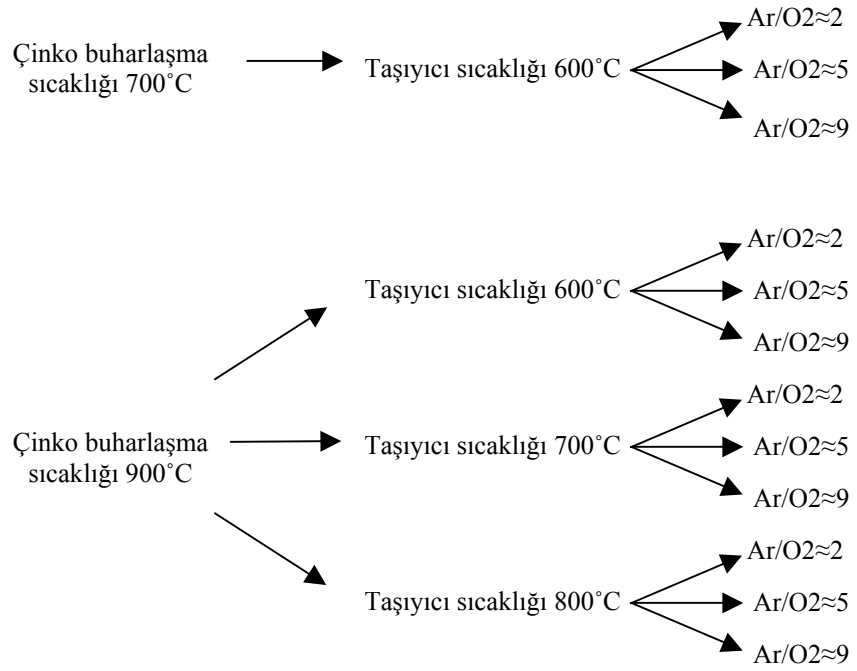
Tablo 4.7: Çinkonun buharlaştığı sıcaklık 900°C iken 700°C sıcaklık bölgesine yerleştirilmiş olan 15 nm Au ile kaplanmış n tipi Si(100) ve kaplamasız n tipi Si(100) taşıyıcılar üzerinde elde edilen nanoyapıların morfolojisini veren tablo.

Yapı	Yapı	Yapı
	Kaplamasız n tipi Si(100)	50-60 nm çap — 0,5-2 µm boya sahip nano-multipodlar, 0,3-1 µm — 4-7 µm boya sahip nanoçubuklar
700°C	15 nm Au kaplanmış n tipi Si(100)	50-60 nm çap — 0,5-2,5 µm boya sahip nano-multipodlar, 600-800 nm çap — 4-5 µm boya sahip nanoçubuklar

VLS mekanizmasıyla nanoyapı sentezlenmesinde taşıyıcı üzerine yapılan kaplama katalizör görevindedir. Bu oluşum sürecinde kaplamalı ve kaplamasız taşıyıcılar kullanılarak nanoyapılar sentezlenmiş olup katalizör görevindeki kaplamanın elde edilen yapı üzerine etkisi incelenmiştir. 15 nm Au kaplamaya sahip taşıyıcı ile kaplamasız taşıyıcı üzerinde elde edilen yapıların aynı şekle ve hemen hemen aynı boyuta sahip olduğu görülmüştür (Tablo 4.7). Ayrıca elde edilen çubukların uç kısımlarında topakçıkların görülmeşi, her ne kadar taşıyıcı üzerine katalizör kaplama yapılmış olsa da bu sürecin VLS mekanizması ile değil, VS mekanizmasıyla gerçekleştiğini düşündürmektedir. VS mekanizmasıyla yapılan süreçlerde çap doğrultusunda olan büyümenin daha hızlı olduğu sonucuyla da uyum göstermektedir. **[31, 38]**

4.1.3 Argon ve Oksijen Gazı Ortamında Gaz Akışı Kontrolünün Debimetre ile Yapıldığı Oluşum Süreçleri

Şekil 4.17’de sistematik sıralama içinde gaz akışı kontrolünün debimetre ile yapıldığı oluşum süreçleri verilmiştir. Bunlara ilave olarak deney süresinin, kaplama kalınlığı ve cinsinin de elde edilen nanoyapılar üzerine etkisi ayrıca incelenmiştir.



Şekil 4.17: Gaz akışı kontrolünün debimetre ile yapıldığı nanoyapı elde etme oluşum süreçlerinde takip edilen sistematik sıralamayı veren diyagram.

Not: Ar/O₂≈2 iken Ar=2,98 cc/dak. O₂= 1,42 cc/dak.,

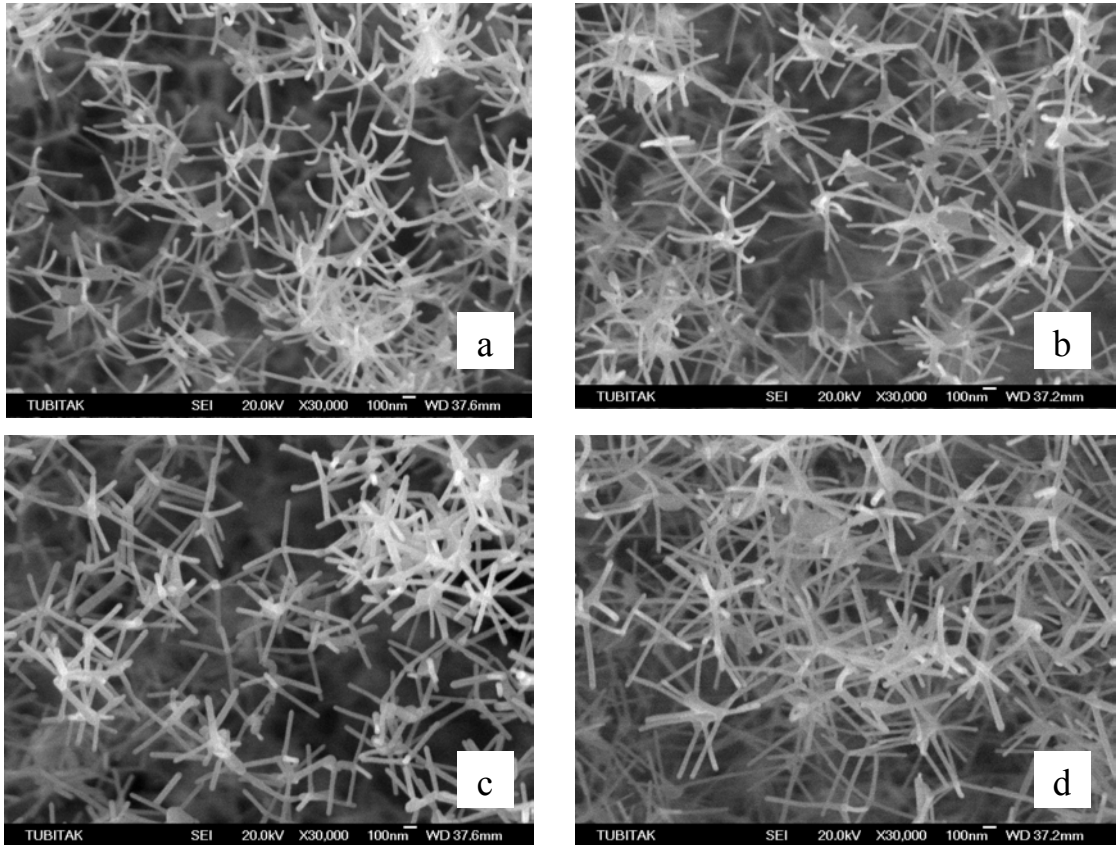
Ar/O₂≈5 iken Ar=2,55 cc/dak. O₂= 0,47 cc/dak.,

Ar/O₂≈9 iken Ar=4,75 cc/dak. O₂= 0,47 cc/dak. akış hızındadır.

4.1.3.1 Fırın merkezi sıcaklığının 700°C'ye ayarlandığı, taşıyıcıların 600°C'de bulunduğu ve gaz akış oranlarının ($Ar/O_2 \approx 2$, $Ar/O_2 \approx 5$ ve $Ar/O_2 \approx 9$ şeklinde) değiştirildiği oluşum süreçleri

Farklı cins ve kalınlıktaki kaplamaya sahip taşıyıcıların ve O konsantrasyonunun sentezlenen yapılar üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla yapılan bu oluşum süreçlerinde taşıyıcılar 600°C sıcaklık bölgesine yerleştirildikten sonra fırın merkezi sıcaklığı 700°C'ye ayarlanmıştır ve her bir süreç 45' sürmüştür.

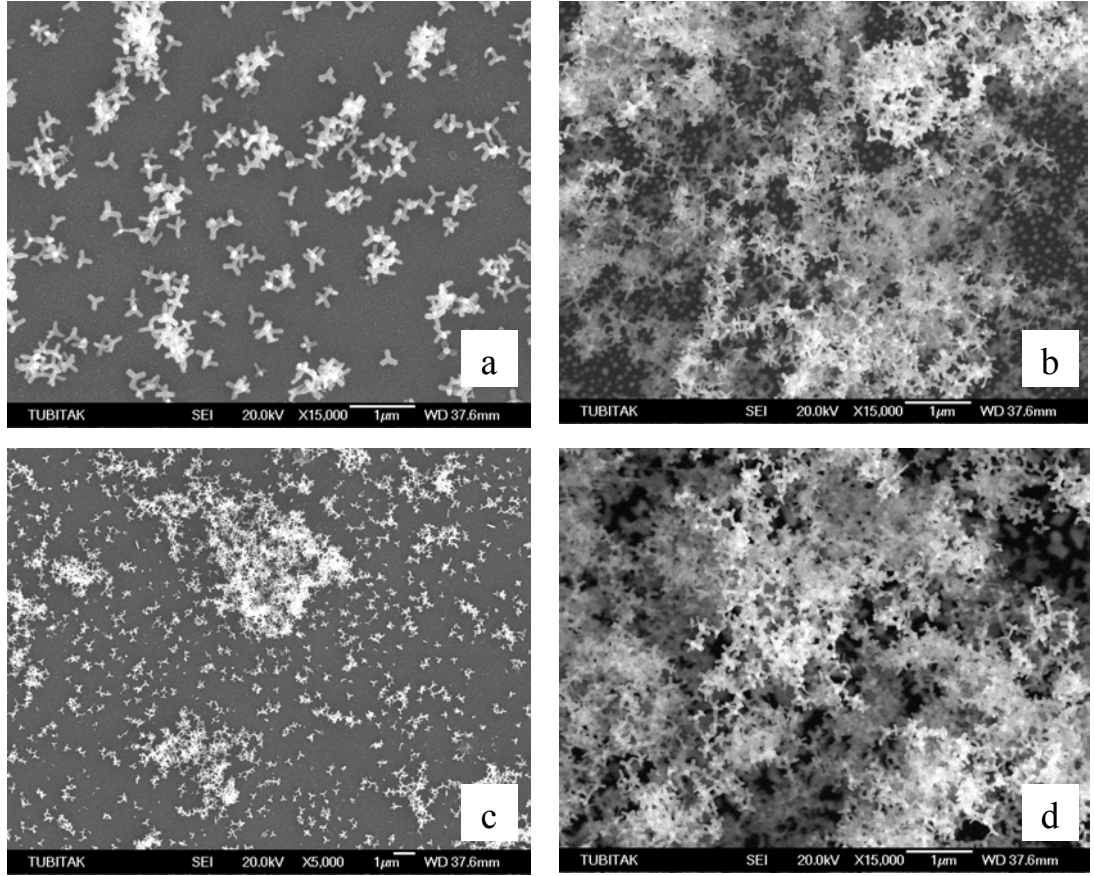
İlk süreçte $Ar/O_2 \approx 2$ oranında olduğu taşıyıcı gaz alümina tüp içine doğru verilmiştir. Şekil 4.18(a)'da kaplamasız taşıyıcı üzerinde, (b)'de 7 nm Au ile kaplanmış taşıyıcı üzerinde, (c)'de 7 nm Cu ile kaplanmış taşıyıcı üzerinde ve (d)'de 15 nm Au ile kaplanmış taşıyıcı üzerinde sentezlenen nano mültipodların SEM görüntüleri gösterilmiştir.



Şekil 4.18: Taşıyıcı sıcaklığının 600°C, $Ar/O_2 \approx 2$ oranında olduğu bu oluşum sürecinde (a) kaplamasız taşıyıcı üzerinde, (b) 7 nm Au ile kaplanmış taşıyıcı üzerinde, (c) 7 nm Cu ile kaplanmış taşıyıcı üzerinde, (d) 15 nm Au ile kaplanmış taşıyıcı üzerinde sentezlenen nano mültipodların SEM görüntüleri.

Kaplama cinsi ve kalınlığının değişmesine rağmen birbirine eş boyut ve şekle sahip nanoyapıların elde edilmesi, taşıyıcı sıcaklığı hariç (daha sonraki süreçlerde etkisi incelenecek) yüzey özelliklerinin oluşan yapı morfolojisini etkilemediği izlenimini vermektedir.

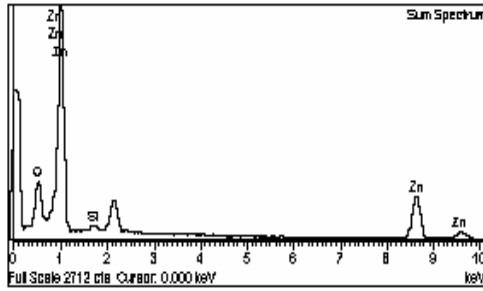
İkinci süreçte ise ilk süreçteki deney koşulları değişmeksizin sadece gaz akış oranı ($Ar/O_2 \approx 5$) değiştirilmiştir. Şekil 4.19’da ikinci süreçteki (a) kaplamasız taşıyıcı üzerinde, (b) 7 nm Au ile kaplanmış taşıyıcı üzerinde, (c) 7 nm Cu ile kaplanmış taşıyıcı üzerinde ve (d) 15 nm Au ile kaplanmış taşıyıcı üzerinde sentezlenen nano tetrapodların SEM görüntüleri görülmektedir.



Şekil 4.19: Taşıyıcı sıcaklığının $600^\circ C$, $Ar/O_2 \approx 5$ oranında olduğu oluşum sürecinde (a) kaplamasız taşıyıcı üzerinde, (b) 7 nm Au ile kaplanmış taşıyıcı üzerinde, (c) 7 nm Cu ile kaplanmış taşıyıcı üzerinde, (d) 15 nm Au ile kaplanmış taşıyıcı üzerinde sentezlenen nano tetrapodların SEM görüntüleri.

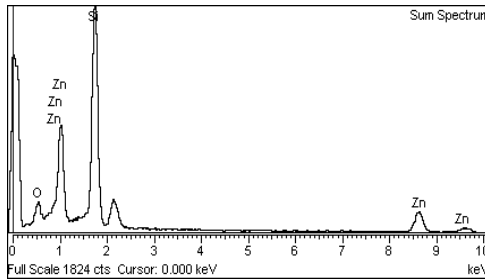
Bu süreçte de kaplama kalınlığı ve cinsi değişmesine rağmen birbirine hemen hemen eş özellikte nano tetrapodlar elde edilmiştir.

Şekil 4.20’de (ilk süreçte kaplamasız taşıyıcı üzerinden alınan EDS spektrumunda) çinko, silisyum ve oksijene ait pikler görülmektedir. Tetrapodlar Zn ve O den oluşmuş olup Si’a ait olan pik ise taşıyıcıdan kaynaklanmaktadır. Şekil 4.21’de ise Şekil 4.19(c)’de SEM görüntüsü verilen Cu kaplı taşıyıcı üzerinden alınan EDS spektrumu gösterilmektedir. Burada Cu ya rastlanılmamış olup çinko, silisyum ve oksijene ait pikler bulunmuştur. Taşıyıcı yüzeyi çok ince kalınlıkta Cu ile kaplandığından diğer pik şiddetlerinin Cu ya baskın olduğu düşünülmektedir. İlk süreçte yapı yoğunluğunun daha fazla olmasına bağlı olarak Zn ve O ye ait pik şiddetleri Si’a baskın iken ikinci süreçte nanoyapı yoğunluğunun az olmasına bağlı olarak Si pik şiddeti Zn ve O’e baskın gelmektedir. Dolayısıyla EDS analizi sonuçlarıyla SEM görüntüleri birbirini doğrulamaktadır.



Element	Ağırlık%	Atomik%
O K	25.92	58.24
Si K	1.40	1.79
Zn K	72.69	39.97
Toplam	100.00	

Şekil 4.20: Şekil 4.18(a)’da SEM görüntüsü verilen numunenin EDS spektrumu.



Element	Ağırlık%	Atomik%
O K	17.40	42.21
Si K	49.79	52.80
Zn K	42.91	14.99
Toplam	100.00	

Şekil 4.21: Şekil 4.19(c)’de SEM görüntüsü verilen numunenin EDS spektrumu

Farklı gaz akış oranlarında yapılmış bu iki oluşum sürecinde elde edilen nanoyapıların morfolojik özellikleri deney koşullarına bağlı olarak Tablo 4.8’de verilmiştir.

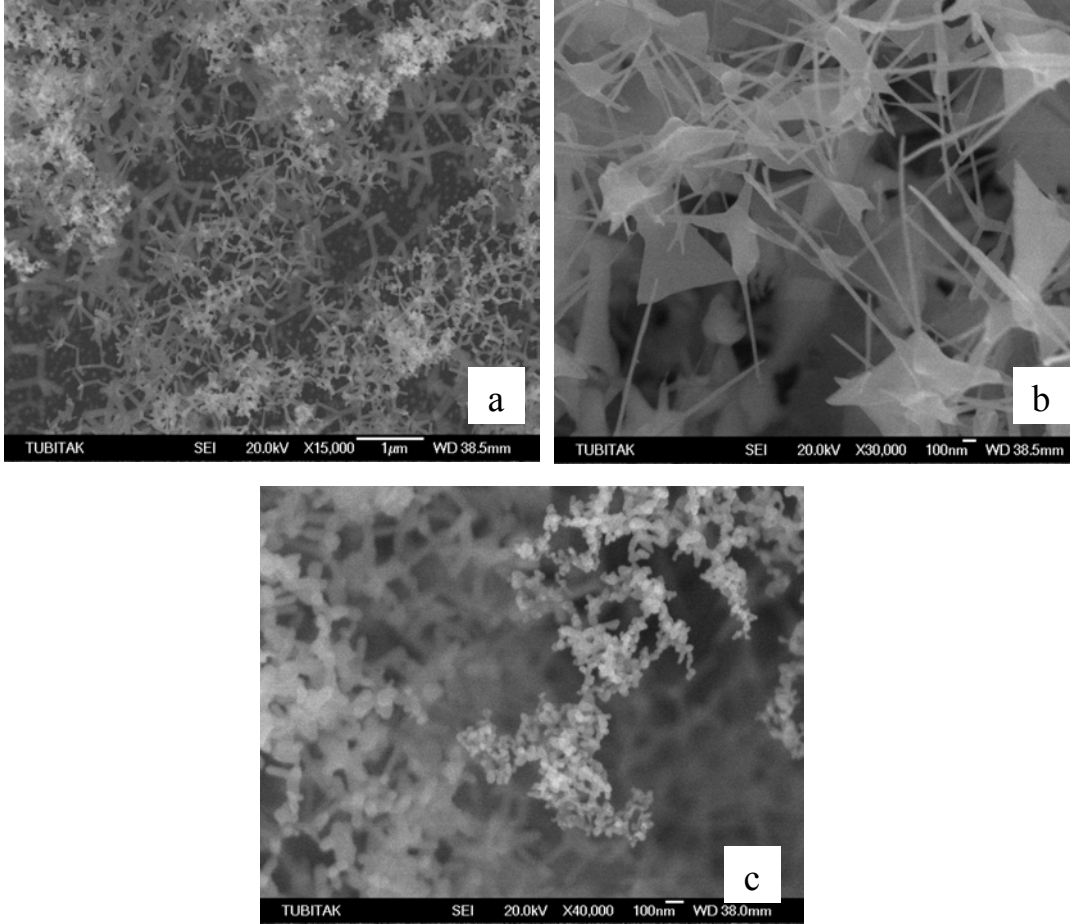
Tablo 4.8: Ar/O₂≈2 ve Ar/O₂≈5 oranlarında yapılan oluşum süreçlerinde taşıyıcı üzerine yapılan kaplama cinsi ve kalınlığına bağlı olarak elde edilen nanoyapıların morfolojisinin değişimini veren tablo.

<i>Taşıyıcı tipi ve özelliği</i>	<i>Ar/O₂ ≈2</i>	<i>Ar/O₂ ≈5</i>
<i>Kaplamasız n tipi Si(100)</i>	<i>45-50 nm çap—440 nm boya sahip nano mültipodlar</i>	<i>55-60 nm çap—170-180 nm boya sahip nano tetrapod</i>
<i>7 nm Au kaplı n tipi Si(100)</i>	<i>48-55 nm çap—335 nm boya sahip nano mültipodlar</i>	<i>50-55 nm çap—170-180 nm boya sahip nano tetrapod</i>
<i>7 nm Cu kaplı n tipi Si(100)</i>	<i>60-65 nm çap—380 nm boya sahip nano mültipodlar</i>	<i>65-70 nm çap—140-150 nm boya sahip nano tetrapod</i>
<i>15 nm Au kaplı n tipi Si(100)</i>	<i>48-55 nm çap—335-480 nm boya sahip nano mültipodlar</i>	<i>55-60 nm çap—170-180 nm boya sahip nano tetrapod</i>

Farklı gaz akış oranlarında yapılmış bu iki oluşum süreci birbirleriyle karşılaştırıldığında; ilk süreçte taşıyıcı gaz içindeki O konsantrasyonunun daha fazla olmasına bağlı olarak çoklu çekirdeklenmeler gerçekleşmiş, bunun sonucu olarak nano mültipodlar oluşmuştur. İlk süreçte yüzeyin her yeri nanoyapılarla örtülmüş olduğundan yoğunluk farkı anlaşılabilirken ikinci süreçte taşıyıcıların üzerinde nanoyapı yoğunluk farkı gözlenmektedir. İkinci süreçte taşıyıcı üzerinde gözlenen bu yoğunluk farkının kaplama cinsi ve kalınlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 4.19(a)'da gösterilen taşıyıcı üzeri kaplamasız olduğundan nano tetrapodların serpintiler halinde dağılmış olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.19(b) ve (d)'de gösterilen taşıyıcılar karşılaştırıldığında 15 nm Au ile kaplanmış taşıyıcı üzerindeki nanoyapı yoğunluğunun 7 nm Au ile kaplanmış olandan daha fazla olduğu görülmektedir. Bu durum şu şekilde açıklanabilmektedir. Klasik çekirdeklenme teorisine göre 15 nm Au ile kaplanmış taşıyıcı üzerinde sıcaklığın etkisiyle oluşan adacıkların boyutu 7 nm Au ile kaplanmış olandan daha büyüktür. Dolayısıyla daha geniş çaplı adacık (eriyik) üzerine daha çok miktarda tetrapod tutunmakta olup daha yoğun bir görünüm sağlamaktadır.

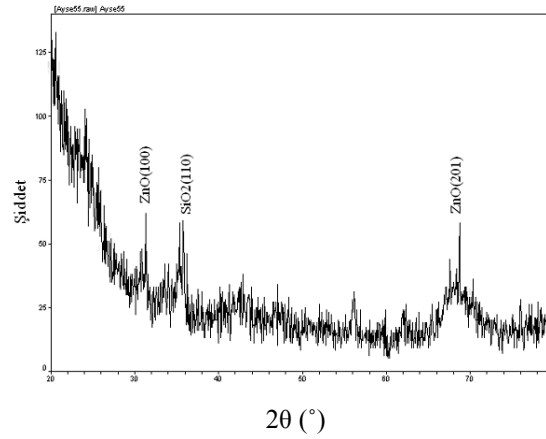
Şekil 4.22'de gösterilen nanoyapılar yukarıda bahsedilen iki süreçteki deney koşulları değiştirilmeksizin oluşum sürecinin 1,5 saate çıkarılmasıyla elde edilmiştir. Gaz akış oranları (Ar/O₂≈2, Ar/O₂≈5 ve Ar/O₂≈9 şeklinde) değiştirilmiş olup artan sürecin ve oksijen konsantrasyonunun nanoyapı morfolijisi üzerine etkileri incelenmiştir. Ar/O₂≈2 gaz akış oranında iken Şekil 4.22(a)'da SEM görüntüsü verilen nano tetrapodlar elde

edilmiştir. Ar/O₂≈5 gaz akış oranında iken, Şekil 4.22(b)'de görülen üçgen plakalar görünümünde içleri dolmuş nano tetrapodlar elde edilirken, Ar/O₂≈9 gaz akış oranında iken Şekil 4.22(c)'de görülen çoğunluğu topakçıklardan oluşan nano tetrapodlar elde edilmiştir.



Şekil 4.22: Çinko buharlaşma sıcaklığı 700°C iken (a) Ar/O₂≈2, (b) Ar/O₂≈5 ve (c) Ar/O₂≈9 gaz akış oranında olan her bir süreç için, 600°C sıcaklık bölgesine yerleştirilmiş 7nm Au ile kaplanmış taşıyıcılar üzerinde elde edilen nanoyapıların SEM görüntüleri.

Şekil 4.22(c)'de gösterilen numunenin x-ışını kırınımı deseninde SiO₂ ve ZnO ya ait piklere rastlanmıştır olup iyi bir kristal kalite elde edilemeyeşine bağlı olarak Şekil 4.23'de verilen x-ışını kırınımı deseni taban gürültüsü şeklindedir ve pikler düşük şiddette olup pik genişlikleri büyüktür. [2] Süreç sonunda oluşan nano tetrapodların morfolojik özellikleri deney koşullarına bağlı olarak Tablo 4.9'da verilmiştir.



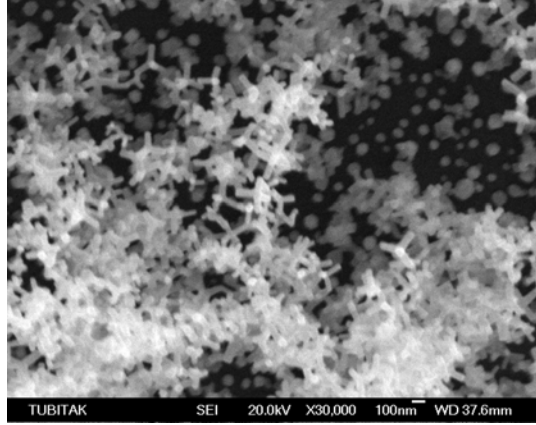
Şekil 4.23: Şekil 4.22(c)'de gösterilen numuneye ait x-ışını kırınımı deseni

Tablo 4.9: Farklı gaz akış oranlarında denenen 1,5 saatlik süreçlerde sentezlenen nanoyapıların morfolojisinin birim hacimde bulunan O miktarına bağlı olarak değişimi.

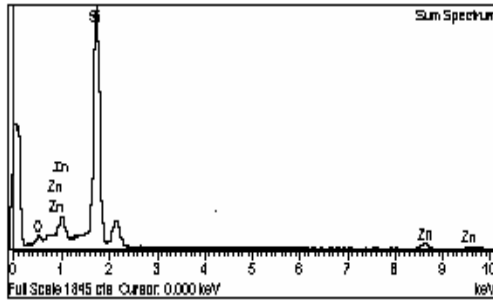
Taşıyıcı sıcaklığı		
	Ar/O ₂ ≈2	50-150 nm çap — 150-400 nm boya sahip nano tetrapodlar
600°C	Ar/O ₂ ≈5	40-50 nm çap — 600 nm-1 µm boya sahip nano tetrapodlar
600°C	Ar/O ₂ ≈9	Topakçıklar

45 dakikalık süreç ile kıyaslandığı zaman 1,5 saatlik süreçte elde edilen nano tetrapodların boylarının çok daha uzun olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, yapılan tüm 1,5 saatlik oluşum süreçlerinde topakçıklara rastlanmış olup bu durum tükenmekte olan çinko kaynağına bağlanmaktadır. Gittikçe azalan Zn buharının ortamdaki O ile hızlı bir şekilde süpersatüre olarak bu boyutta topakçık görünümünü aldığı düşünülmektedir.

Daha kısa süren bir diğer oluşum sürecinde daha da kısa boylu nano tetrapodlar elde edilmiş olup buharlaşma süresinin 32' olduğu bu sürecin SEM görüntüsü Şekil 4.24'de gösterilmektedir. Şekil 4.25'de 32' lık sürece ait EDS spektrumu verilmekte iken Şekil 4.26'da 1,5 saatlik sürece ait EDS spektrumu verilmektedir.

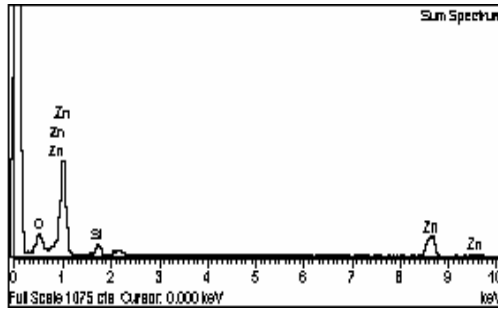


Şekil 4.24: Buharlaşma süresi 32' olan süreçte 7nm Au ile kaplanmış taşıyıcı üzerinden alınan SEM görüntüsü



Element	Ağırlıkça%	Atomik%
O K	12.45	21.40
Si K	74.80	74.24
Zn K	12.75	5.36
Toplam	100.00	

Şekil 4.25: Buharlaşma süresi 32' olan süreçte 7nm Au ile kaplanmış taşıyıcı üzerinden alınan EDS spektrumu



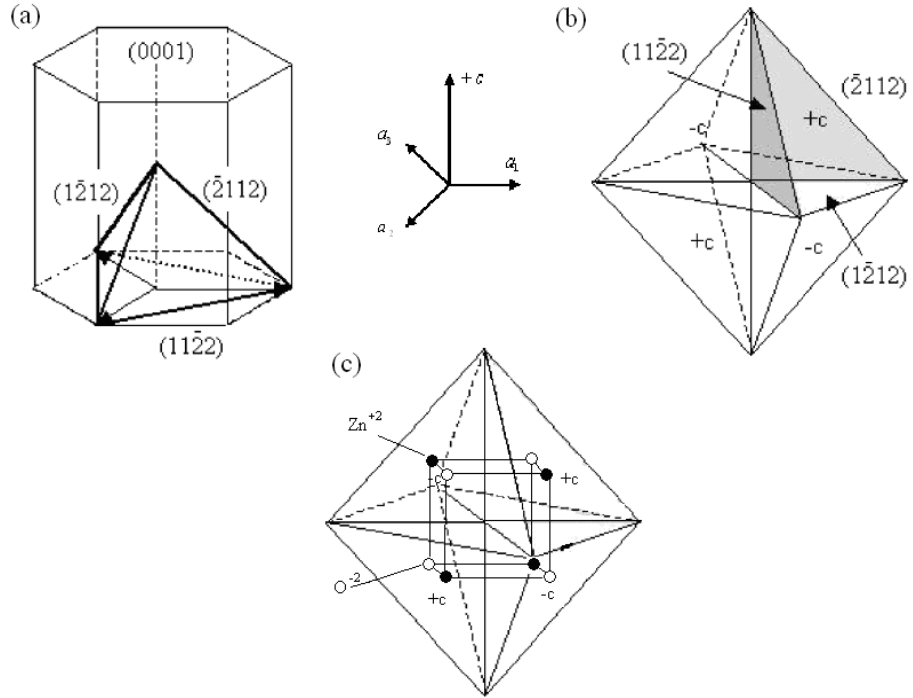
Element	Ağırlıkça%	Atomik%
O K	21.54	50.14
Si K	6.86	9.09
Zn K	71.60	40.78
Toplam	100.00	

Şekil 4.26: Buharlaşma süresi 1,5 saat olan süreçte 7nm Au ile kaplanmış taşıyıcı üzerinden alınan EDS spektrumu

Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da gösterilen EDS analizi sonucuna göre, 32' lık sürecin spektrumunda en yüksek pik şiddeti Si elementine aittir.

Buharlaşma süresinin kısalmasına bağlı olarak taşıyıcı üzerinde nanoyapı yoğunluğu azaldığından bu süreçte Si'a ait pik şiddeti Zn ve O ye baskın gelmekte iken 1,5 saatlik süreçte tetrapodların boylarının uzamasına ve nanoyapı yoğunluğunun artmasına bağlı olarak Zn ve O'e ait pik şiddeti Si'a baskın gelmektedir.

Fırın merkezi sıcaklığının 700°C'ye ayarlandığı, taşıyıcıların 600°C'de bulunduğu ve gaz akış oranlarının ($Ar/O_2 \approx 2$, $Ar/O_2 \approx 5$ ve $Ar/O_2 \approx 9$ şeklinde) değiştirildiği oluşum süreçlerinde çoğunlukla nanotetrapodlar elde edilmiş olup tetrapodların oluşumu "Octa-twin" modeli ile açıklanmaktadır. [42] Bu modele göre tetrapodların oluşumu şekil 4.27'de şematik olarak gösterilmektedir.



şekil 4.27: (a)  yüzü $\{112\bar{2}\}$ düzlemlerinden ve bir yüzü (0001) taban düzleminde oluşan piramit şekli, (b) sekiz tane piramitten oluşan "octa-twin" ekirdeği, (c) pramidin tepe kısımlarına gelen atomların "octa-twin" ekirdeği içindeki yerleşimi [42]

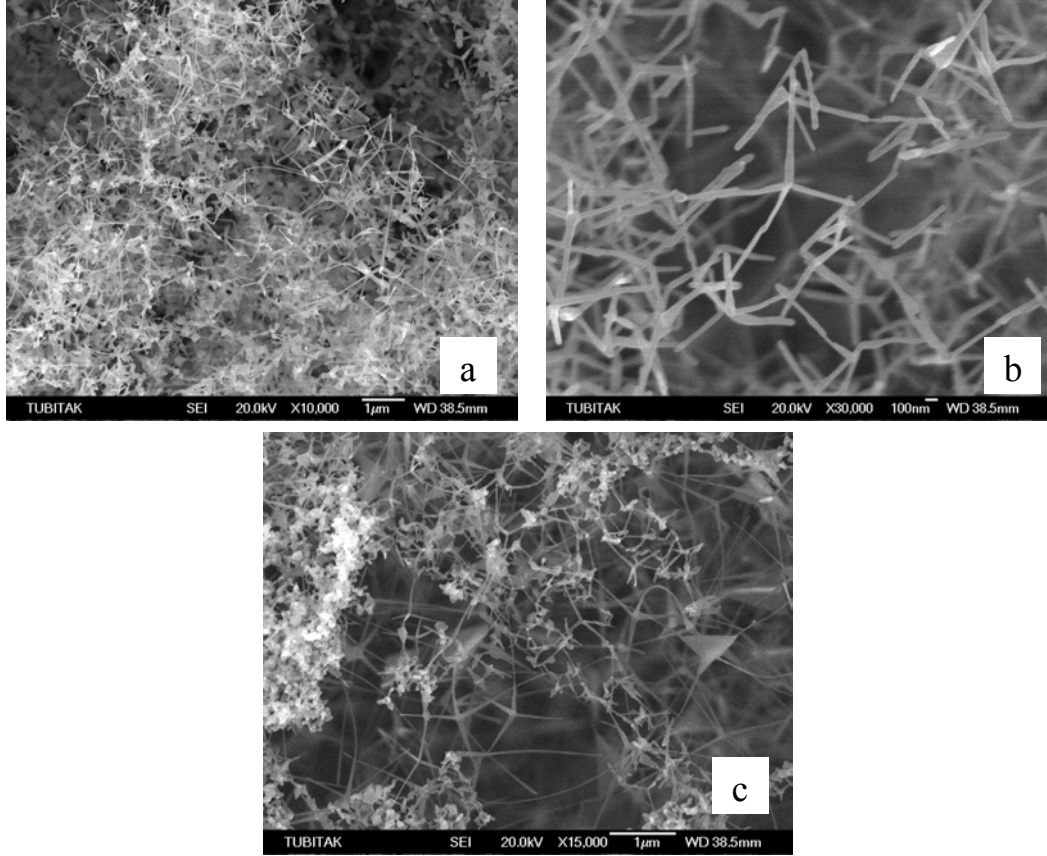
"Octa-twin" modeline göre tetrapod oluşumu iki aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşama çekirdeklenmedir ve bu aşamada ortamdaki oksijen ile oksitlenen çinko buharı süpersatüre olup sekiz tane dört yüzlü kristalden oluşan "octa-twin" ekirdeğini oluşurmaktadır. şekil 4.27(a)'da görüldüğü gibi piramit şeklindeki dört yüzlü kristal üç

tane $\{112\bar{2}\}$ düzleminden ve bir tane (0001) taban düzleminden oluşmuştur. “Octa-twin” piramidi Şekil 4.27(b)’de görüldüğü gibi dört tane pozitif yüklü (+c) ve dört tane negatif yüklü (-c) ile gösterilen (0001) düzlemlerine sahiptir. Şekil 4.27(c)’de görüldüğü gibi Zn ile biten pozitif yüklü (0001) düzlemi kimyasal olarak aktif yüzey olup tetrapod bacakları bu yüzey üzerinde büyümeyi tercih etmektedir. O ile biten negatif yüklü $(000\bar{1})$ düzlemi ise kimyasal olarak pasif yüzey olup bu yüzey üzerinde büyüme gerçekleşmemektedir. İkinci aşama olan büyüme aşamasında ise ZnO çekirdeği taşıyıcı gazla taşıyıcı (altlık) üzerine taşınmakta olup bu esnada tetrapod bacakları gelişmektedir.

4.2.2.2 Fırın merkezi sıcaklığının 900°C’ye ayarlandığı, 7 nm Au ile kaplanmış taşıyıcıların 600°C, 700°C ve 800°C’de bulunduğu ve gaz akış oranlarının ($Ar/O_2 \approx 2$, $Ar/O_2 \approx 5$ ve $Ar/O_2 \approx 9$ şeklinde) değiştirildiği oluşum süreçleri

7 nm Au ile kaplanmış olan taşıyıcılar 600°C ve 700°C sıcaklık bölgelerine yerleştirildikten sonra $Ar/O_2 \approx 2$ oranındaki taşıyıcı gaz alümina tüp ucundan taşıyıcıların bulunduğu ortama verilmiştir. Fırın merkezi sıcaklığının 900°C’ye ayarlandığı bu oluşum süreci 45’ sürmüştür. Tüm koşullar değişmeksizin aynı süreç $Ar/O_2 \approx 5$ ve $Ar/O_2 \approx 9$ oranları için de yapılmıştır. Her bir oluşum sürecinde 600°C’de bulunan taşıyıcılar üzerinde oluşan nanoyapıların görüntüleri Şekil 4.28’de, 700°C’de bulunan taşıyıcılar üzerinde oluşan nanoyapıların görüntüleri Şekil 4.29’da, 800°C’de bulunan taşıyıcılar üzerinde oluşan nanoyapıların görüntüleri Şekil 4.30’da gösterilmektedir.

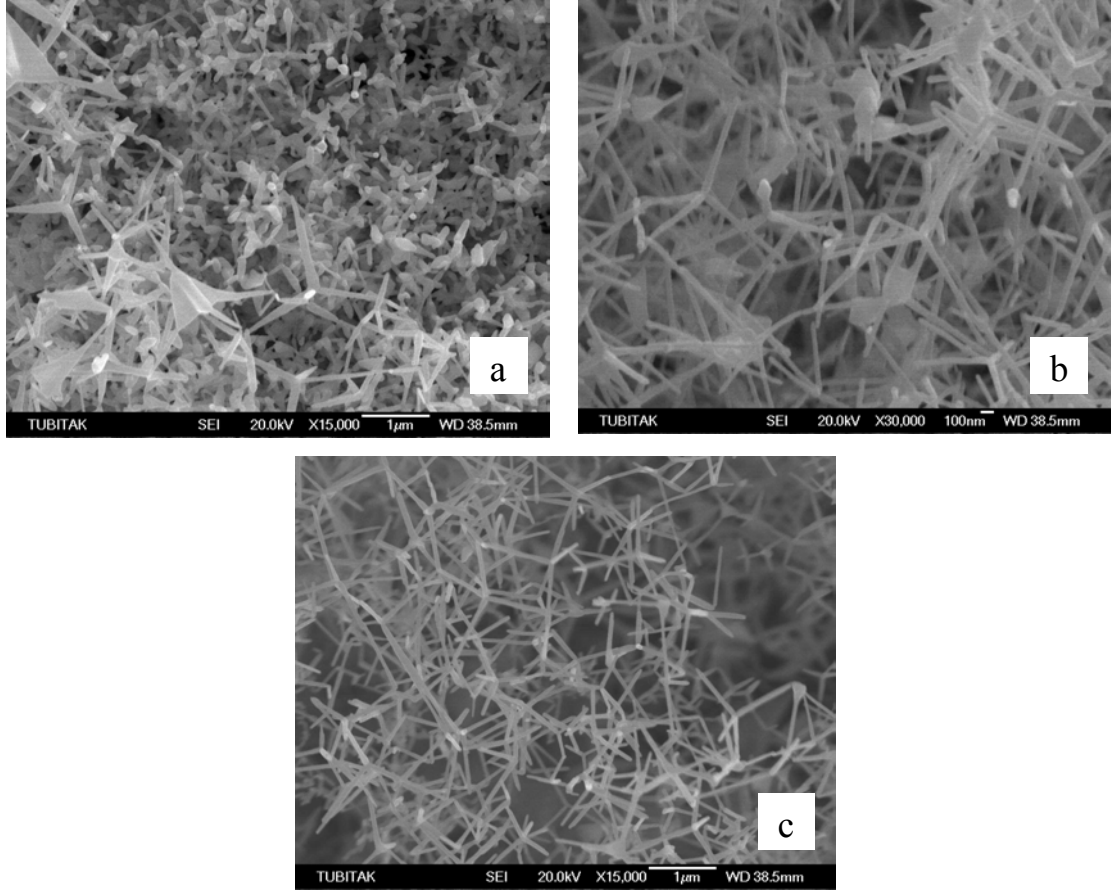
Şekil 4.28(a)’da $Ar/O_2 \approx 2$ gaz akış oranında iken oluşan nano tetrapodlar ve topakçıklar, (b)’de $Ar/O_2 \approx 5$ oranında iken oluşan nano tetrapodlar ve (c)’de $Ar/O_2 \approx 9$ oranında iken oluşan maket uçağı görünümlü nanoyapılar, nano tetrapodlar ve topakçıklar gösterilmektedir.



Şekil 4.28: (a) Taşıyıcı sıcaklığı 600°C iken $\text{Ar}/\text{O}_2 \approx 2$ oranında, (b) $\text{Ar}/\text{O}_2 \approx 5$ oranında ve (c) $\text{Ar}/\text{O}_2 \approx 9$ oranında olduğu oluşum süreçlerinde elde edilen nanoyapıların SEM görüntüleri.

Burada topakçıkların oluşumunun, çinkonun 900°C 'de buharlaştırılıp erken tükenmesi sonucu O nun kısmi basıncının çinkoya nazaran artmasıyla gerçekleştiği düşünülmektedir. Toplam gaz akış hızı yüksek olduğundan oluşan tetrapodların boyu $3 \mu\text{m}$ ye kadar ulaşmaktadır.

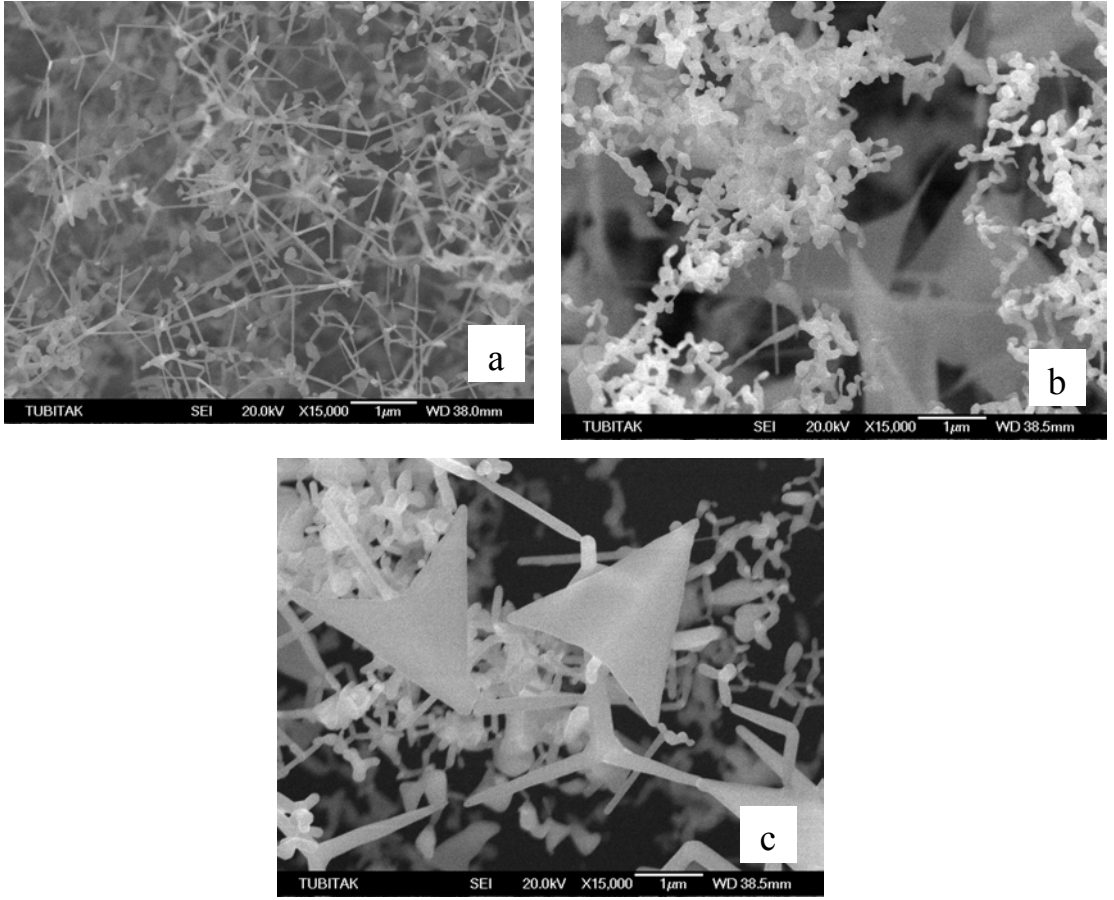
Şekil 4.29'da 700°C 'de bulunan taşıyıcılar üzerinde (a) $\text{Ar}/\text{O}_2 \approx 2$ gaz akış oranında iken oluşan maket uçağı görünümlü yapılar, tetrapodlar ve topakçıklar, (b) $\text{Ar}/\text{O}_2 \approx 5$ oranında iken oluşan içi kısmen dolu tetrapodlar ve (c) $\text{Ar}/\text{O}_2 \approx 9$ oranında iken oluşan tetrapodlar gösterilmektedir.



Şekil 4.29: (a) Taşıyıcı sıcaklığı 700°C iken $\text{Ar}/\text{O}_2 \approx 2$ oranında, (b) $\text{Ar}/\text{O}_2 \approx 5$ oranında ve (c) $\text{Ar}/\text{O}_2 \approx 9$ oranında olduğu oluşum süreçlerinde elde edilen nanoyapıların SEM görüntüleri.

Şekil 4.29(a)'da gösterilen 700°C 'deki taşıyıcı üzerinde oluşan nanoyapılarla Şekil 4.28(a)'da gösterilen 600°C 'deki taşıyıcı üzerinde oluşan nanoyapılar karşılaştırıldığında; sıcaklık arttıkça tetrapodların çapının artıp maket uçağı görümlü yapıların oluştuğu görülmüştür. Şekil 4.29(b)'de görülen 700°C 'de oluşmuş yapılar 4.28(b)'de görülen 600°C 'de oluşmuş yapılarla kıyaslandığında; 700°C 'de içi kısmen dolu daha kalın çapta tetrapodlar elde edilmiştir. Şekil 4.29(c)'de ise 700°C 'de daha kalın çapta tetrapodlar oluşmuş olup maket uçağı görümlü yapılar oluşmaya başlamaktadır. 700°C 'deki taşıyıcı üzerinde oluşan nanoyapılar üzerine sıcaklığın etkisi görülmektedir ve buna bağlı olarak daha kalın çapta nanoyapılar elde edilmiş olup, bu durum literatürle uyum göstermektedir. [2, 39, 43]

Şekil 4.30'da 800°C'de bulunan kaplamasız taşıyıcılar üzerinde farklı gaz akış oranlarında ($Ar/O_2 \approx 2$, $Ar/O_2 \approx 5$ ve $Ar/O_2 \approx 9$) iken oluşan nanoyapılar gösterilmektedir. Şekil 4.30(a)'da $Ar/O_2 \approx 2$ oranında iken içi kısmen dolu nano tetrapodlar ve topakçıklar, (b)'de $Ar/O_2 \approx 5$ oranında iken elde edilen maket uçağı görünümlü nanoyapılar ve topakçıklar, (c)'de ise $Ar/O_2 \approx 9$ oranında iken elde edilen maket uçağı görünümlü nanoyapılar, nano tetrapodlar ve topakçıklar gösterilmektedir.



Şekil 4.30(a) Taşıyıcı sıcaklığı 800°C iken $Ar/O_2 \approx 2$ oranında, **(b)** $Ar/O_2 \approx 5$ oranında ve **(c)** $Ar/O_2 \approx 9$ oranında olduğu oluşum süreçlerinde elde edilen nanoyapıların SEM görüntüleri.

$Ar/O_2 \approx 2$ oranında iken 600°C ve 700°C sıcaklık bölgesine yerleştirilen taşıyıcılara kıyasla 800°C'deki taşıyıcı üzerinde, sıcaklığın etkisiyle tetrapod içlerinin dolmaya başladığı gözlenmiştir.

Ar/O₂≈5 oranında iken 600°C ve 700°C'deki taşıyıcılar üzerinde elde edilen yapılara kıyasla, O konsantrasyonunun azalmasına ve taşıyıcı sıcaklığının artmasına bağlı olarak tetrapod içlerinin daha çok dolduğu gözlenmiştir. Ar/O₂≈9 oranında iken O konsantrasyonunun azalmasına bağlı olarak topakçık miktarı da azalmıştır.

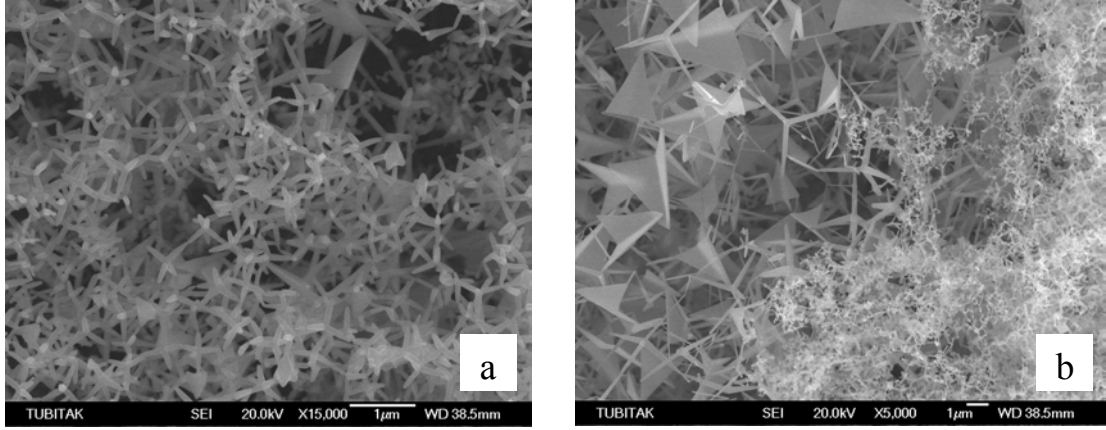
800°C sıcaklık bölgesi, içinden oksijen gazının gönderildiği çubuğun uç kısmına en yakın konumdadır. Dolayısıyla burada bulunan taşıyıcılar üzerinde bol miktarda topakçık oluşmuştur. Taşıyıcı sıcaklığının ve O konsantrasyonunun oluşan nanoyapıların morfolojisi üzerine etkileri Tablo 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4.10: Taşıyıcı sıcaklığının 600°C, 700°C ve 800°C olduğu, gaz akış oranlarının Ar/O₂≈2, Ar/O₂≈5 ve Ar/O₂≈9 olduğu oluşum süreçlerinde elde edilen nanoyapıların morfolojik özelliklerini veren tablo.

	600°C	700°C	800°C
Ar/O ₂ ≈2	50 nm çap – 1-3 µm boya sahip nano tetrapodlar	75 nm çap — 800 nm boya sahip nano tetrapodlar	200 nm çap – 1-1,5 µm boya sahip nano tetrapodlar ve topakçıklar
Ar/O ₂ ≈5	55 nm çap – 1200 nm boya sahip nano tetrapodlar	65 nm çap – 800 nm boya sahip içleri kısmen dolu nano tetrapodlar	100 nm çap — 600 nm boya sahip nano tetrapodlar
Ar/O ₂ ≈9	45 nm çap – 1200 nm boya sahip nano tetrapodlar	300-500 nm kanat genişliğine ve 1-1,5 µm genel eksen uzunluğuna sahip maket uçağı görünümlü yapılar ve tetrapodlar	1-1,5µm kanat genişliğine ve 2-3 µm genel eksen uzunluğuna sahip maket uçağı görünümlü yapılar ve tetrapodlar

Elde edilen sonuçlar, oluşan nanoyapılar üzerine sıcaklığın ve O konsantrasyonunun etkisinin olduğunu göstermektedir. Sıcaklık arttıkça nano tetrapodların çapı artmaktadır ve tetrapod içleri dolmaya başlamaktadır. O konsantrasyonu arttığında ise topakçık oluşumu artmaktadır. Bu sonuçlar literatürle uyum içindedir. [2,43]

Şekil 4.31(a)'da kaplamasız taşıyıcı üzerinde (b)'de kaplamalı taşıyıcı üzerinde elde edilen nanoyapılar gösterilmiştir olup taşıyıcılar üzerinde benzer yapıların oluştuğu gözlenmiştir.



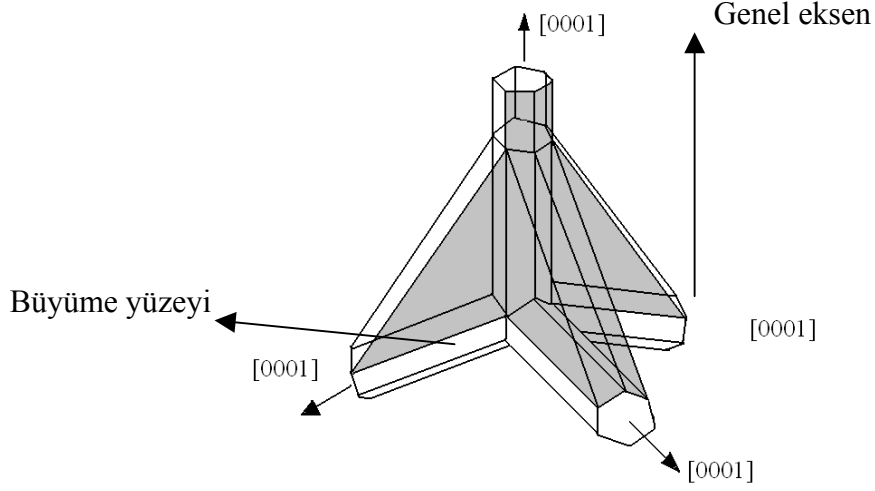
Şekil 4.31: Taşıyıcı sıcaklığının 700°C , $\text{Ar}/\text{O}_2 \approx 9$ oranında olduğu bu oluşum sürecinde (a) 7 nm Au ile kaplanmış ve (b) kaplamasız taşıyıcılar üzerinde sentezlenen nanoyapıların SEM görüntüleri.

Yalnız, taşıyıcı üzerindeki değişik yerlerden alınan görüntülerin hepsi incelendiğinde kaplamalı taşıyıcı üzerinde daha fazla maket uçağı şeklindeki yapıların oluştuğu gözlenmiştir. Literatürde bu tür yapıların yüksek sıcaklıkta oluştuğu görülmektedir. [43] Dolayısıyla maket uçağı görünümü yapıların oluştuğu bölgenin daha sıcak olabileceği düşünülmektedir.

Tablo 4.11: Çinko buharlaşma sıcaklığı 900°C iken taşıyıcı sıcaklığının 700°C , $\text{Ar}/\text{O}_2 \approx 9$ oranında olduğu oluşum sürecinde kaplamasız ve 7 nm Au ile kaplanmış taşıyıcılar üzerinde elde edilen nanoyapıların morfolojik özelliklerini veren tablo.

	300-500 nm kanat genişliğine ve 1-1,5 μm genel eksen uzunluğuna sahip maket uçağı görünümü yapılar ve tetrapodlar	1-1,5 μm kanat genişliğine ve 2-3 μm genel eksen uzunluğuna sahip maket uçağı görünümü yapılar ve tetrapodlar

Şekil 4.32’de, başlangıçta tetrapod olduğu düşünülen üç kanata ve bir genel eksene sahip olan maket uçağı görünümü yapı görülmektedir. Başlangıçta tetrapod olduğu düşünülen nanoyapıların sıcaklık etkisiyle içlerinin dolarak maket uçağı görünümünü aldığı düşünülmektedir. [43]



Şekil 4.32: Maket uçağı görünümlü yapıların büyüme doğrultularıyla birlikte şematik gösterimi

Tetrapod bacakları [0001] doğrultusu boyunca hızlı büyürken tek bir tetrapod bacağının farklı yüzleri farklı büyüme hızlarına sahiptir. Kanat şekli, bir tetrapod bacağının hızlı büyüyen iki yüzeyi ve genel eksen arasındaki düzlemin doldurulmasıyla oluşmuştur. Araştırmacılar, neden sadece tetrapod bacaklarının belirli yüzeyleri ile genel eksen arasında büyüme olduğu sorusuna; bu yüzeylerdeki yapısal bozulukların daha fazla olma ihtimaline bağlı olarak ZnO ve ZnO_x buharının bu yüzeyler üzerinden tutunarak büyüdüğü düşüncesi üzerinde birleşmektedirler. [43]

Fırın merkezi sıcaklığının 900°C olduğu tüm süreçlerde hızlı buharlaşmadan dolayı kaynağın tükenmesine bağlı olarak süreç sonlarına doğru topakçıkların oluştuğu gözlenmiştir. Taşıyıcı sıcaklığı arttıkça nanoyapıların çapında artış gözlenmiş olup 800°C'deki tüm süreçlerde maket uçağı görünümlü nanoyapılar elde edilmiştir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada buhar fazında kristal büyütme yöntemleri kullanılarak ZnO nanoyapılar sentezlenmiştir. Şu ana kadar yapılan nanoyapı sentezleme çalışmalarında pek çok yöntem denenmiş olup, bunlar arasında buhar fazında kristal büyütme yöntemlerinden olan VLS ve VS mekanizmalarıyla verimli sonuçlar alınmıştır. Dolayısıyla bu tez çalışmasında buhar fazında kristal büyütme yöntemleri kullanılmış olup, deney koşullarına göre nanoyapı oluşumu VLS ya da VS mekanizmasıyla gerçekleşmiştir. Bu mekanizmalarda O konsantrasyonu, kullanılan taşıyıcı tipi, taşıyıcı sıcaklığı, taşıyıcı üzerine kaplama yapılıyorsa kaplama cinsi ve kalınlığı, Zn'nun buharlaştırıldığı sıcaklık, deney süresi gibi çeşitli parametreler değiştirilerek sentezlenen nanoyapıların kristal yapısı ve morfolojisindeki değişimler incelenmiştir.

VLS mekanizmasıyla sentezlenen nanoyapılarda, klasik çekirdeklenme teorisinin yüksek sıcaklıktaki minimum çapta çekirdek oluşumu için termodinamik limiti ile boyut kontrolü yapılabilmektedir. Daha kalın kaplamaya sahip taşıyıcılar üzerinde daha büyük çapta nanoyapı çekirdeği elde edildiğinden, büyük çapta çekirdeklerin üzerinde oluşan nanoyapıların çapları daha kalındır. [14, 33] Bu çalışmada kaplamalı taşıyıcılar 7 ve 15 nm kalınlığında Au ile ve 7 nm kalınlığında Cu ile kaplanmıştır. VLS mekanizmasının gerçekleştiği süreçte 7 ve 15 nm Au ile kaplanmış taşıyıcılar üzerinde oluşan nanoyapılar incelendiğinde, kaplama kalınlığı arttıkça nanoyapıların boyutlarının arttığı gözlenmiştir. Aynı kalınlıkta farklı cins (Au ve Cu) kaplamalı taşıyıcılar karşılaştırıldığında ise Au kaplamalı taşıyıcı üzerinde çubuk ve küp şeklinde karma yapılar oluşurken, Cu kaplamalı taşıyıcı üzerinde çubuk şeklinde tek tip yapı oluşmuştur. Ayrıca Cu kaplamalı taşıyıcı üzerinde oluşan nanoyapıların SEM görüntüleri incelendiğinde nanoçubuk uçlarında fark edilir büyüklükte topakçıkların varlığı görülmektedir. Bu topakçıklar sürecin VLS mekanizmasıyla işlediğinin göstergesidir.

Son derece düzgün yüzeye sahip hegzagonal nanoyapılar 7 nm Au ile kaplanmış ve kaplamasız taşıyıcılar üzerinde elde edilmiş olup, oluşan yapılarda görülen bu keskin yüzey sürecin katalizör yardımıyla gerçekleşmediğini göstermektedir. Katalizör yardımıyla gerçekleşmeyen süreçlerde nanoyapıların VS mekanizmasıyla oluştuğu bilinmektedir. [20, 34] VS mekanizmasına göre çap doğrultusunda büyümenin hızlı olduğu bilindiğinden oluşan hegzagonal nanoyapıların çapı oldukça kalındır.

Taşıyıcı üzerine biriken yapı yoğunluğu incelendiğinde Zn'nun buharlaştırıldığı sıcaklık, taşıyıcı gaz içindeki O konsantrasyonu ve deney süresi gibi birden çok parametrenin buna etkili olduğu görülmüştür. [34, 35, 36] Zn'nun 900°C'de buharlaştığı süreçlerde, Zn hızlı buharlaştığından ve taşıyıcı gaz yüksek sıcaklıkta daha hızlı hareket ettiğinden oksitlenme hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. Bunun neticesinde taşıyıcı üzerindeki nanoyapı yoğunluğunun fazla olduğu görülmüştür. Oysaki Zn'nun 700°C'de buharlaştığı süreçlerde Zn yavaş buharlaştığından süreç sonunda alümina kayık içinde daha buharlaşmamış Zn toprakçıklara rastlanmıştır. Bu durum gözlendikten sonra süreç 1,5 saate çıkarılmış olup, kalan bu toprakçıkların da buharlaşmış olduğu ve bunun sonucu olarak taşıyıcı üzerindeki nanoyapı yoğunluğunun arttığı görülmüştür. O konsantrasyonundaki artışın süpersatürasyonu artırdığı bilindiğinden, taşıyıcı gaz içindeki O konsantrasyonu arttıkça daha kalın çapta nanoyapıların oluştuğu gözlenmiştir. Sadece Ar gazı kullanılan denemede buna bağlı olarak nanoyapı sentezlenememiştir.

Oluşan nanoyapılar üzerine sıcaklığın etkili olduğu görülmüş olup, taşıyıcı sıcaklığının yüksek olduğu bölgelerde oluşan nanoyapıların çaplarının kalınlaşmış olduğu, tetrapod içlerinin dolarak maket uçağı görünümünü aldığı gözlenmiştir. [2] 800°C'deki taşıyıcılar üzerinde gaz akış oranları değişse de mikro boyuta sahip olan maket uçağı görünümlü yapılar elde edilmiştir.

XRD analizi sonucu hegzagonal wurtzit yapıda, örgü parametreleri $a=3,249$ $b= 5.120$ olan, standart saf külçe ZnO kristali ile aynı düzlemlerden yansımalar veren saf ZnO nanoyapılar elde edilmiştir. EDS analizi sonucu çinko, oksijen ve silisyum elementlerine ait pikler tespit edilmiş olup nanoyapı yoğunluğuna bağlı olarak atomik ve ağırlık yüzdenin değiştiği görülmüştür. Külçe kristalden farklı olarak nanoyapılarda

tercih edilen büyüme doğrultusundaki düzlemlerden gelen yansımalar sonucu bu doğrultularda pik şiddetlerinin arttığı gözlenmiştir. Pik genişliklerinin oldukça dar olması kristal kalitenin çok yüksek olduğunun göstergesidir. [37, 38]

Nanoyapılar tek boyutlu olmaları nedeniyle elektriksel yükleri verimli bir şekilde taşıma özelliğine sahiptirler. Her ne kadar nanoyapılar diğer yapılara kıyasla çok az miktarda kusur ve safsızlıklar içerse de nanoyapı içindeki bu çok az miktarda olan kusurlar ve safsızlıklar saçılma mekanizmalarını oluşturduğundan elektriksel yüklerin iletimini olumsuz olarak etkilemektedirler. Daha saf daha kusursuz yapıların oluşturulabilmesi için atomik boyutta nanoyapı incelemelerinin yapılması gerekmektedir. Bu tez çalışması içinde oluşan nanoyapıların kristal yapısını atomik boyutta incelememizi sağlayacak olan Geçirmeli Elektron Mikroskobu (Transmission Elektron Microscopy-TEM) çalışması yapılamamış olup, saf kusursuz yapıların oluşturulabilmesi ve nanoyapıların büyüme mekanizmalarının daha iyi anlaşılabilmesi için TEM incelemelerinin yapılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] WOLF, L. E., 2004, *Nanophysics and Nanotechnology : An Introduction to Modern Concepts in Nanoscience*, John Wiley, Weinheim, 3527404074
- [2] PARK, J., CHOI, H. H., SIEBEIN, K., and SINGH, R. K., 2003, Two-step evaporation process for formation of aligned zinc oxide nanowires, *Journal of Crystal Growth*, 258, 342- 348
- [3] LEE, C. Y., TSENG, T. Y., LI, S. Y., and LIN P., 2003, *Tamkang Journal of Science and Engineering*, 6, 127-132
- [4] WU, J. J., WEN, H. I., TSENG, C. H. and LIU, S. C., 2003, Well-Aligned ZnO Nanorods via Hydrogen Treatment of ZnO Films, *Advanced Funct. Mater.*, 13, No. 1, January
- [5] SMALLEY, R. E., 2001, *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Springer, USA, 3540410864
- [6] REED, M. A., LEE, T., 2003, *Molecular Nanoelectronics*, American Scientific, USA, 1-58883-006-3
- [7] NALWA, H. S., 2003, *Quantum Dots and Nanowires*, Formerly of Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd., JAPAN, 1-58883-013-6
- [8] JAEGER, C. R., 2001, *Introduction to Microelectronic Fabrication: Volume 5 of Modular Series on Solid State Devices*, Prentice Hall, 0201444941
- [9] McEUEEN, P. L., FUHRER, M. S. and PARK, H., 2002, Single Walled Carbon Nanotube Electronics, *IEEE Transaction on Nanotechnology*, 1, 78-85
- [10] TOPÇUOĞLU, A., Ocak 2001, *Bilim ve Teknik Dergisi*, Tübitak, 1-15
- [11] SMITH, L. D., 1995, *Thin-Film Deposition: Principles and Practice*, McGraw-Hill Professional, USA, 0070585024
- [12] HASS, G., 1982, *Physics of Thin Films*, Academic Press, New York, 012533012X
- [13] OHRING, M., 2001, *The Materials Science of Thin Films*, 2th edition, Academic Pres, USA, 0125249756
- [14] WAGNER, R. S. and ELLIS, W. C., 1964, Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth, *Appl. Phys. Lett.* 4, 89

- [15] CIVALE, Y., NANVER, L. K., HADLEY, P., and GOUDENA, E.J., Aspects of Silicon Nanowire Synthesis by Aluminum-Catalyzed Vapor-Liquid-Solid Mechanism, [http://www.stw.nl/safe2001/proc-2004/ devices_and_materials/civale.pdf](http://www.stw.nl/safe2001/proc-2004/devices_and_materials/civale.pdf)
- [16] ATKINS, P. W., 1999, *Physical Chemistry*, 6th edition reprinted with correction, Oxford Pres., Oxford, 0-19-850102-1
- [17] DANG, H. Y., WANG, J., and FAN, S. S., 2003, The Synthesis of metal oxide nanowires by directly heating metal samples in appropriate oxygen atmosphere, *Nanotechnology*, 14, 738-741
- [18] PAN, Z. W., DAI, Z. R. and WANG, Z. L., 2001, *Science*, 291,1947-1949
- [19] SUNKARA, M. K., SHARMA, S., 2001, Direct Synthesis of Gallium Oxide Nanowires, Nanotubes, Growth of Silicon Nanowires, *Appl. Phys. Lett.* 79, 1546
- [20] SUNKARA, M. K., SHARMA, S., 2001, A Non-Traditional Vapor-Liquid-Solid Method for Bulk Synthesis of Semiconductor, *Proceedings of the MRS Fall 2001 Meeting* 703
- [21] EGERTON, F. R., 2005, *Physical Principles of Electron Microscopy : An Introduction to TEM, SEM, and AEM*, Springer, USA, 0387258000
- [22] WATT, I.M., 1997, *The Principles and Practice of Electron Microscopy*, Cambridge University Press, New York, 0521435919
- [23] GOLDSTEIN, J. I. and YAKOWITZ, H., *Practical Scanning Electron Microscopy*, Plenum Press, NY, 1975, ISBN 0-306-30820-7.
- [24] PECHARSKY, V. and ZAVALJI, P., 2005, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Springer, USA, 0387241477
- [25] GOLDSTEIN, J. I., NEWBURY, D.E. , ECHLIN, P. , JOY, D.C., FIORI, C.E., and LIFSHIN, E., 2003, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Springer, USA, 0306472929
- [26] CULLITY, B. D., 1978, *Elements of X-Ray Diff.*, 2th edition, Addison-Wesley
- [27] ALS-NIELSEN, J. and MCMORROW, D., *Elements of Modern X-ray Physics* ISBN: 0-471-49858-0
- [28] WANG, L. Z., 2004, Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, *J. Phys.: Condens. Matter*, 16, R829–R858
- [29] NORTON, D. P., HEO, Y. W., IVILL, M. P., PEARTON, S. J., CHISHOLM, M. F. and STEINER, T., 2004, ZnO Growth: doping&processing, *materials today*, 13697021, 34-40
- [30] GAO, P.X. and WANG, Z. L., 2005, Nanoarchitectures of semiconducting and piezoelectric zinc oxide, *Journal of Applied Physics*, 97, 044304-1

- [31] DENG, G., DING, A., ZHENG, X., CHENG, W. and QIU, P., 2005, Growth and optical properties of zinc oxide thornbolls, *Materials Research Bulletin*, 40, 903-910
- [32] XIANGFENG, C., DONGLI, J., DJURISIC, A. B. and LEUNG, Y. H., 2005, Gas sensing properties of thick film based on ZnO nano-tetrapods, *Chemical Physics Letters*, 401, 426-429
- [33] HUANG, M. H., WU, Y., FEICK, H. and WEBER., E., 2001, Catalytic Growth of Zinc Oxide Nanowires by Vapor Transport, *Adv. Mater.*, 13,113-116
- [34] SEKAR, A., KIM, S. H., UMAR, A. and HAHN, Y. B., 2005, Catalyst-free synthesis of ZnO nanowires on Si by oxidation of Zn powders, *Journal of Crystal Growth*, 277, 471-478
- [35] LEE, J. S., KANG, M. I., KIM, S., LEE, M. and LEE, Y., 2003, Growth of oxide nanowires by thermal evaporation on vicinal Si(100) substrate, *Journal of Crystal Growth*, 249, 201-207
- [36] LAO, J. Y., HUANG, J. Y., WANG, D.Z. and REN, Z. F., 2003, ZnO Nanobridges and Nanonails, *Nanoletters*, 3, 235-238
- [37] LI, S. Y., LEE, C. Y. and TSENG, T. S., 2003, Copper-catalysed ZnO nanowires on silikon(100) grown by vapor-liquid-solid process, *Journal of Crystal Growth*, 247, 357-362
- [38] CHEN, X. L., LAN, Y. C., LI, J. Y., CAO, Y. G. and HE, M., 2001, Radial Growth Dynamics of Nanowires, *Journal of Crystal Growth*, 222, 586-590
- [39] GAO, P. X. and WANG, Z. L., 2004, Nanopropeller arrays of zinc oxide, *Appl. Phys. Lett.*, 84, 2883-2885
- [40] PARK, J. H., CHOI, Y. J. and PARK, J. G., 2005, Evolution of nanowires, nanocombs and nanosheets in oxide semiconductor with variation of processing conditions, *Journal of European Ceramics*, 25, 2037-2040
- [41] HU, P.A., LIU, Y. Q., FU, L., WANG, X. B. and ZHU, D. B., 2004, Creation of novel ZnO nanostructures: self-assembled nanoribbon/ nanoneddle junction Networks and faceted nanoneddles on hexagonal microcrystals, *Appl. Phys. A* 78, 15-19
- [42] IWANAGA, H., FUJII, M. and TAKEUCHI, S., 1998, Interleg angles in tetrapod ZnO particles, *Journal of Crystal Growth*, 183, 190-195
- [43] LIU, F., CAO, P. J., ZHANG, H. R., LI, J. Q. and GAO, H. J., 2004, Controlled self-assembled nanoaeroplanes, nanocombs and tetrapod-like Networks of zinc oxide, *Nanotechnology*, 15, 949-952

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Kayseri’de doğdum. İlk, orta, lise öğrenimimi İstanbul’da tamamladım. 1998 yılında girdiğim İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü’nden 2002 yılında mezun oldum. 2002-2006 yılları arasında, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı Katı Hal Fiziği Programı’nda Yüksek Lisans öğrenimimi tamamladım.