



**RF-MAGNETRON SICRATMA YÖNTEMİ İLE
CAM ALTTAŞLAR ÜZERİNE ZrO_2 İNCE
FİLMLERİN OLUŞTURULMASI VE ELDE EDİLEN
İNCE FİLMLERİN KARAKTERİZASYONU**

Pınar KÖÇ

Yüksek Lisans Tezi

Nanobilim ve Nonomühendislik Anabilim Dalı

Nanomalzeme Bilim Dalı

Prof. Dr. Önder ŞİMŞEK

2016

Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

RF-MAGNETRON SIÇRATMA YÖNTEMİ İLE CAM ALTTAŞLAR
ÜZERİNE ZrO_2 İNCE FİMLERİN OLUŞTURULMASI VE ELDE
EDİLEN İNCE FİMLERİN KARAKTERİZASYONU

Pınar KÖÇ

NANOBİLİM VE NONOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI
Nanomalzeme Bilim Dalı

ERZURUM
2016

Her Hakkı Saklıdır



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



TEZ ONAY FORMU

**RF-MAGNETRON SICIRATMA YÖNTEMİ İLE CAM ALTTAŞLAR ÜZERİNE
İNCE FİMLERİN OLUŞTURULMASI VE ELDE EDİLEN İNCE FİMLERİN
KARAKTERİZASYONU**

Prof. Dr. Önder ŞİMŞEK danışmanlığında, Pınar KÖÇ tarafından hazırlanan bu çalışma 15/04/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı – Nanomalzeme Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu (3/3)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ali ERCAN EKİNCİ

İmza :

Üye : Prof. Dr. Önder ŞİMŞEK

İmza :

Üye : Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 26.05.2016 tarih ve 22 / 22 nolu
kararı ile onaylanmıştır.


Prof. Dr. Ertan YILDIRIM
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

RF-MAGNETRON SICIRATMA YÖNTEMİ İLE CAM ALTTAŞLAR ÜZERİNE ZrO₂ İNCE FİMLERİN OLUŞTURULMASI VE ELDE EDİLEN İNCE FİMLERİN KARAKTERİZASYONU

Pınar KÖÇ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanobilim ve Nonomühendislik Anabilim Dalı
Nanomalzeme Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Önder ŞİMŞEK

Tez kapsamında, ilk olarak reaktif radyo-frekans magnetron sıçratma yöntemi ile ZrO₂ ince filmler cam alttaşlar üzerine kaplandı. Kaplama prosesi esnasında, zirkonyum kaynağı olarak zirkonyum metali, oksijen kaynağı olarak oksijen gazı kullanıldı. Oksijenin kısmi basıncı hemen hemen sabit kalmasına karşın, büyütme basıncı değişti. Oksijenin kısmi basıncı 0,6 mT olmasına karşın toplam basınç 6,4 mT dan 26,2 mT kadar değişim gösterdi. Büyütülen filmlerin üzerinde büyüme basıncının etkisi X-Işını Kırınımı (XRD), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve Enerji Dispersive Spektroskopisi (EDAX) vasıtasıyla yapısal ve optiksel olarak incelendi. XRD analizlerinden minimum büyütme basıncında monoklinik ve tetragonal faza ait piklerin oluştuğu buna karşın daha büyük büyütme basıncında farklı monoklinik faza ait piklerin ortaya çıktığı gözlemlendi. Ayrıca büyütme basıncının artması ile filmlerin yüzey pürüzlülüğünün azaldığı sonucuna ulaşıldı. İkinci kısımda, ince filmler cam, safir ve silikon gibi üç farklı yüzey üzerine 15 sccm argon gazı akışında kaplandı. XRD analizleri sonucu silikon üzerinde sadece monoklinik faza ait yapılar oluşur iken cam ve safir üzerindeki filmlerde hem monoklinik hem de tetragonal faza ait yapılar gözlemlendi. Ayrıca AFM ile morfolojik özellikleri incelendi. Safir üzerine oluşturulan filmin yüzey pürüzlülüğünün silikon üzerinde oluşturulandan daha fazla olduğu sonucuna ulaşıldı. Deneysel çalışmalar büyütme basıncının ve kullanılan alttaşın ZrO₂ ince filmlerin yapısal, kimyasal ve optiksel özellikleri üzerinde oldukça etkili olduğunu gösterdi.

2016, 47 sayfa

Anahtar Kelimeler:ZrO₂, RF-magnetron sıçratma, Kristal Yapı, Optiksel özellikler

ABSTRACT

Master Thesis

ZrO₂ THIN FILM GROWTH ON GLASS SUBSTRATES BY RF-MAGNETRON SPUTTERING AND CHARACTERIZATIONS OF THIN FILMS

Pınar KÖÇ

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Nanoscience and Nanotechnology Engineering
Nano Materials Science

Supervisor: Prof.Dr. Önder ŞİMŞEK

In this thesis, initially ZrO_2 thin films were coated on glass substrate reactively by radio-frequency magnetron sputtering (RFMS) method. During coating process, zirconium metal was used as the zirconium source and oxygen gas as the oxygen source. Growth pressure was changed keeping the oxygen partial pressure almost constant which changes the oxygen concentration in the growth environment. Oxygen partial pressure was 0,6 mTorr while the total pressure was changed from 6,4 mT to 26,2 mT. The effects of the growth pressure on the grown thin films were analyzed through structural and optical analysis by X-Ray Diffraction (XRD), Atomic Force Microscope (AFM), Scanning Electron Microscope (SEM), Four Transform Infrared (FTIR) spectrometer and Energy Dispersive Spectroscopy (EDAX). In XRD analysis, while we observed peaks belonging to the monoclinic and tetragonal phase at minimum growth pressure, occurred different peaks of monoclinic phase at greater growth pressures. When growth pressure is increased, surface roughness of the grown films are decreased. In the second part ZrO_2 thin films were coated different substrates such as silicon and sapphire (Al_2O_3) at the same magnification parameters. In XRD analysis while we observed peaks belonging to the monoclinic and tetragonal phase at ZrO_2 on sapphire and glass, occurred only peaks of monoclinic phase at ZrO_2 on Si. The experimental study showed that growth pressure and substrate are very effective on the structural, chemical, optical and morphological properties of ZrO_2 thin films.

2016, 47 pages

Keywords: ZrO_2 radio-frequency magnetron sputtering (RFMS), crystal structure, optical properties.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışması olarak sunduğum bu çalışma, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanobilim ve Nanoteknoloji Mühendisliği Bölümünde yapılmıştır.

Çalışmalarımın her safhasında her türlü desteği sağlayan çok değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Önder ŞİMŞEK ve Sayın Doç. Dr. Emre GÜR’e saygılarımı sunarım.

Her zaman beni destekleyen, gösterdikleri maddi ve manevi özveri ve sevgiden dolayı başta sevgili annem ve babam olmak üzere güzel ailemin diğer bütün bireylerine sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Pınar KÖÇ

Nisan, 2016

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1.GİRİŞ	1
1.1. Zirkonyum ve Bileşikleri.....	2
1.2. Zirkonyum Oksit ZrO ₂ Sentezleme Yöntemleri	5
1.2.1. Sol-Jel metodu.....	6
1.2.2. Kimyasal buhar biriktirme (CVD)	7
1.2.3. Darbeli lazer biriktirme (PLD)	8
1.2.4. Sıçratma yöntemi.....	8
2. KAYNAK ÖZETLERİ	10
3. MATERYAL YÖNTEM.....	16
3.1. Radyo Frekans Magnetron Sıçratma Yöntemi	16
3.2. Yüzey Karakterizasyonu	18
3.2.1. Atomik kuvvet mikroskopu (Atomic Force Microscopy (AFM)).....	19
3.3. Kristal Yapı Karakterizasyon Yöntemi	23
3.4. Fotolüminesans Spektroskopisi (PL).....	24
3.5. Enerji Dağılımlı X-Işınları Analizi (EDS)	26
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	29
4.1.1. RF magnetron sıçratma yöntemi	29
4.1.2. Kristal yapı incelemeleri	30
4.1.3. Morfolojik incelemeler.....	33
4.1.4. Fotolüminesans spektroskopisi.....	36
4.1.5. Enerji Dağılımlı X-Işınları Analizi (EDS)	37
4.2. Farklı Yüzeyler Üzerine Büyütülen Zirkonya İnce Filmlerin Özelliklerinin Karşılaştırılması	39

5. SONUÇ	43
KAYNAKLAR	45
ÖZGEÇMİŞ	48



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Å	Angstrom
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
°C	Santigrat Derece
cm ²	Santimetre Kare
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
D	Kristal Büyüklüğü
DC	Doğru Akım
e	Elektron
eV	Elektron Volt
EDS	Enerji Dağılımlı X-Işınları Analizi
HCl	Hidroklorik Asit
HF	Hidroflorik Asit
HSO ₄	Sülfrik Asit
I	Akım
ITO	İndiyum Tin Oksit
J	Akım yoğunluğu
k	Dielektrik sabiti
MgO	Magnezyum Oksit
n _D	Kırılma İndisi
nm	Nanometre
O	Oksijen
O _o ^x	Oksit Anyonu
PL	Fotoluminesans
PLD	Darbeli Lazer Büyütme
R	Optiksel Yansıtma
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
Si	Silisyum
T	Optiksel Geçirgenlik
TiN	Titanyum Nitrür

TiO_2	Titanyum Oksit
μm	Mikro Metre
XRD	X-Işını Kırınımı
V	Voltaj
V_o	Nötr Oksijen Boşluğu
$V_o^\bullet$	Bir kere İyonize Olmuş Oksijen Boşluğu
$V_o^{\bullet\bullet}$	İki defa İyonize Olmuş Oksijen Boşluğu
ZrO_2	Zirkonyum Oksit
$ZrSiO_4$	Zirkon
β	Full width half maximum (FWHM)
λ	Dalga Boyu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. O-Zr faz diyagramı ve ZrO_2 'in yapısı oda sıcaklığında (rt) monoklinik faz, yüksek sıcaklık (ht1) tetragonal faz ve yüksek sıcaklık (ht2) kübik faz yapısı	3
Şekil 1.2. Zirkonyum oksit sentezleme yöntemleri	6
Şekil 2.1. Farklı oksit tabaka kalınlıklarına bağlı olarak oluşturulan Pt/ ZrO_2 /p-Si aygıt tasarımının gate voltajına karşın sızıntı akım yoğunluğu (J-V).....	10
Şekil 2.2. Sabit gate voltajı altın da sızıntı akım yoğunluğu	11
Şekil 2.3. Tavlama sıcaklığına bağlı olarak değişen gatevoltaj-Kapasitans ve Akım yoğunluğu grafiği.....	12
Şekil 2.4. Oksijen miktarına bağlı olarak oluşan film kalınlığı	13
Şekil 2.5. Film kalınlığına bağlı olarak kırılma indisi değişimi	14
Şekil 2.6. İnce filmlerin şeffaflığı	14
Şekil 2.7. Değişen oksijen miktarına bağlı olarak cam ve ITO yüzeyinde oluşturulan zirkonyum oksit ince filmlerin AFM görüntüsü	15
Şekil 3.1. DC sıçratma yönteminin şematik gösterimi	17
Şekil 3.2. Yüzey Analiz Yöntemlerinin Kullanıldığı Alanlar	18
Şekil 3.3. 1986 yılında dizayn edilen ilk AFM cihazı	19
Şekil 3.4. Şematize AFM analiz sistemi	20
Şekil 3.5. Tip ile yüzey atomu arasında oluşan kuvvet diyagramı	21
Şekil 3.6. Bir kristal tarafından oluşturulan X-ışınları kırınımı.....	24
Şekil 3.7. Fotoluminesans olayının etaplari	26
Şekil 3.8. Madde ile elektron demeti etkileşimi sonucu oluşabilecek durumlar	27
Şeki 3.9. Orbitaller arası elektron geçişi sonucu oluşan X-ışınları.....	28
Şekil 4.1. (A) 5, 10, 15 ve 20 sccm argon gazı miktarın da cam alttaşlar üzerine büyütülen ZrO_2 ince filmlere ait XRD desenleri (B) Zirkonyanın monoklinik ve tetragonal kristal örgü yapısına ait birim hücre şematik gösterimi	31
Şekil 4.2. Argon miktarına bağlı olarak (A) FWHM (B) tanecik büyüklüğü değerleri..	32

Şekil 4.3. Argon miktarına bağlı olarak AFM görüntüleri (5 sccm, 10 sccm, 15 sccm ve 20 sccm).....	34
Şekil 4.4. Argon miktarına bağlı olarak ince filmlerin yüzey pürüzlülük değerleri.	35
Şekil 4.6. 5 sccm (6,4 mT) argon gazı miktarı için EDS analizi	38
Şekil 4.7. 10 sccm (12 mT) argon miktarı için EDS analizi	38
Şekil 4.8. 15 sccm (18 mT) argon miktarı için EDS analizi	39
Şekil 4.9. 20 sccm (26,2 mT) argon miktarı için EDS analizi	39
Şekil 4.10. Cam, Safir ve Silisyum üzerine 15 sccm argon gazı akışında büyütülen zirkonyum oksit ince filmlerin XRD sonuçları	41
Şekil 4.11. Silisyum ve safir üzerine 15 sccm argon gazı akışında oluşturulan zirkonyum oksit ince filmlerin AFM görüntüleri safir (A) ve silikon (B)...	42

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. ZrO_2 'nin fazları, yoğunlukları ve geçiş sıcaklıkları.....	3
Çizelge 1.2. ZrO_2 'in monoklinik, tetragonal ve kübik yapıya ait kafes parametreleri. ...	4
Çizelge 4.1. Zirkonyum oksit ince film büyütme parametreleri.....	30
Çizelge 4.2. Büyütülen zirkonya ince filmlerin kristal yapı özellikleri.....	33



1.GİRİŞ

Geçmişten günümüze yaşam koşulları değiştikçe ihtiyaçlar da fazlalaşmıştır. Nüfusun artışı ve yaşam şartlarında oluşan değişimler paralelinde insanoğlunu sürekli bir yenilik, değişim arzusu ve mecburiyeti içerisine sokmuştur. Ateşin, tekerleğin ve takibinde yazının bulunması ile başlayan değişim süreci, artık insanların hayal dünyalarının da kurdukları tasarımların sadece hayalde kalmadığı, çeşitli teknolojik uygulamalar ile insanlığın hizmetine sunulduğu “atom asla parçalanamaz” tezinin dahi geçerliliğini kaybettiği silikon vadisinde başlayan bilgi çağı dönemine ulaşılmıştır. Kullanılan mevcut malzemeler ilerleyen teknolojiyle yetersiz kalmış, teknolojideki gelişmelere paralel olarak; alışılmışın dışında elektriksel, manyetik ve optik özelliklere sahip malzemelere olan gereksinimin ortaya çıkışı vuku bulmuştur.

Teknolojik uygulamalar içerisinde optik ince filmler, önemli ince film kaplama alanlarından biridir. Optik kaplamalar neredeyse bütün optiksel sistemler içinde ışıkla etkileşen tüm yüzeylerde karşımıza çıkmaktadır. Kamera lenslerinde kullanılan yansıtmasız kaplamalar, geniş bant ve dar bant yansıtmasız kaplamalar, güneş hücrelerinde kullanılan yansıtmasız kaplamalar, dielektrik aynalar, lazerler için kullanılan tam yansıtan aynalar, kısa ve uzun dalga boyu geçiren filtreler, optik telekomünikasyonda kullanılan filtreler yaygın olarak kullanılan optik kaplamaların uygulama alanları arasında gösterilebilir.

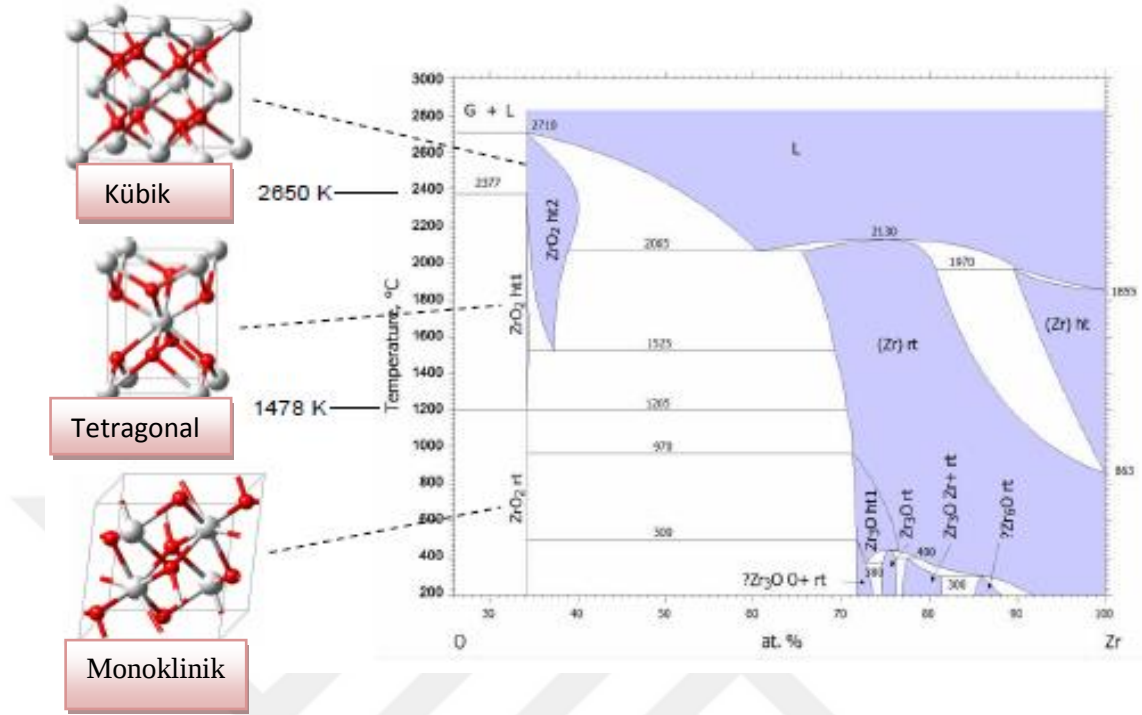
Özellikle cam ve diğer optik malzemeler günümüz teknolojilerinde yaygın olarak kullanılan malzemeler arasındadır. Altaş olarak kullanılan bu malzemeler sadece kendilerine has optiksel özellikleri ile doğrudan sistemlerde kullanılamamaktadır. Çünkü herhangi bir kaplama işlemine tabi tutulmadan bu optiksel malzemelerin arzu edilen optiksel işlevi tek başına karşılamada yetersiz kaldıkları görülmüştür. Elektromanyetik spektrumun çalışılan bölgesinde istenilen optik özelliklerin sağlanması için yapılan altaşlar; üzerine tek katmanlı veya çok katmanlı optik ince film kaplamaları ile altaşların optik geçirgenliği (T) ve optik yansıtması (R); elektromanyetik spektrumun istenilen aralığında çeşitli optik tasarımlarla arttırılarak

veya azaltılarak değiştirilebilir. Bu değişim sürecinde önemli olan kullanılan alttaşın ve üzerine yapılan kaplamanın optiksel özellikleridir. Bu çalışmalar kapsamında optiksel özellikleri açısından ayrıcalıklara sahip birçok madde ile çeşitli aygıt tasarımları yapılmıştır. Son dönemlerde yoğun olarak çalışılan malzemelerden biride; düşük optiksel kayıp, yüksek dielektrik katsayısı, yüksek kırılma indisi ve sıcaklık değişimine bağlı olarak farklı faz dönüşüm özelliğine sahip, zirkonyum oksittir.

1.1. Zirkonyum ve Bileşikleri

Zirkonyum (Zr) metali ilk olarak 1789 yılında Martin Heinrich Klaproth tarafından keşfedilmiştir. 1824 yılında ise Jons Jakob Berzelius tarafından izole edilmiştir (Andreiotelli 2006). Zirkonyum metalinin bilinen mineralleri zirkon $ZrSiO_4$ ve baddeleyit (ZrO_2) dir. Baddeleyit isim tanımlaması bu malzemeyi 1892 yılında Srilanka’da keşfeden Joseph Baddeley’in isminden gelmektedir (Ayrancı 1989). Aynı anlamda kullanılan zirkonyum oksit zirkonyum dioksit ve zirkonyadır. Dolayısıyla isim yapısı itibarı ile birbirlerini çağrıştıran bu iki madde tamamen farklı kimyasal yapıya sahip oldukları için birbirleri ile karıştırılmamalıdır. Zirkonyumun kristal yapısı hekzagonal formda olup sıcaklığa ve korozyona karşı oldukça dirençlidir. Çünkü çok reaktif bir madde olduğu için havada veya sıvı içerisinde hemen oksitle kaplanır ve korozyona dirençli bir hale gelir. Birçok farklı bileşik halinde bulunabilir. Bunlar içerisinde en önemlisi zirkonya (ZrO_2) bileşiğidir

Zirkonya (ZrO_2) sıcaklığa bağlı olarak monoklinik, tetragonal ve kübik olmak üzere üç farklı kristal yapıda karşımıza çıkmaktadır. Zirkonya, zirkonyumun beyaz bir kristal oksitidir. ZrO_2 nin oda sıcaklığın da en kararlı fazı olan baddeleyite minerali olarak bilinen doğal olan monoklinik kristal yapı şeklindedir. Termal olarak kararlı olan bu yapı katalizör ve katalizör desteği olarak (Heet *al.* 2004; Wang *et al.* 2007) kemik implantlarda bioaktif kaplayıcı olarak (Wang *et al.* 2010) oldukça yoğun çalışılan fazdır. Daha yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça ZrO_2 in bir kısmı ZrO ‘e dönüşür ve oksijen gazı açığa çıkar (Massalski 1994). Şekil 1.1’de ZrO_2 ’in sıcaklığa bağlı yapısı ve O-Zr faz diyagramı gösterilmektedir.



Şekil 1.1. O-Zr faz diyagramı ve ZrO_2 'in yapısı oda sıcaklığında (rt) monoklinik faz, yüksek sıcaklık (ht1) tetragonal faz ve yüksek sıcaklık (ht2) kübik faz yapısı (Massalski 1994)

1205°C sıcaklık değerine ulaşıldığında da tetragonal yapı termodinamik olarak kararlı oluyor. Sıcaklık değeri 2377°C'ye ulaştığında tetragonal yapı kübik kalsiyum florid yapısına dönüşerek bir ikinci bir faz değişimi gözleniyor. Yüksek erime noktasından $2680 \pm 35^\circ$ dolayı ısıya oldukça dayanıklıdır. Zirkonyanın suda çözünürlüğü ihmal edilecek kadar azdır ve yalnız HF , sıcak HSO_4 ve HCl 'de çözünebilir. Çizelge 1.1'de ZrO_2 nin fazları, yoğunlukları ve faz geçiş sıcaklıkları verilmektedir.

Çizelge 1.1. ZrO_2 'nin fazları, yoğunlukları ve geçiş sıcaklıkları

Kristal Form	Yoğunluk (gr/cm^3)	Geçiş Sıcaklığı ($^\circ C$)
Monoklinik	5,83	< 1205
Tetragonal	6,10	1205-2377
Kübik	6,09	2377-2680

Monoklinik yapıdan tetragonal yapıya geçiş gerçekleştiği zaman hacimsel olarak yapıda yaklaşık olarak %3-5 mertebesinde hacim değişikliği meydana gelmektedir (Conrad

2007). Hacimde meydana gelen bu değişiklik Çizelge 1.2’de bulunan değerlerden anlaşıldığı gibi kafes hacmi gittikçe azalmaktadır. Bu durum teknolojik uygulamalarda karşımıza bir sorun olarak çıkmaktadır. Bu durumu önlemek amacıyla yapıya kalsiyum oksit (CaO) ve magnezyum oksit (MgO) gibi toprak alkali metallerin oksitleri katılır.

Çizelge 1.2. ZrO_2 ’in monoklinik, tetragonal ve kübik yapıya ait kafes parametreleri.

Monoklinik	Tetragonal	Kübik
a= 5,156 Å	a=5,904 Å	a=5,124 Å
b=5,119 Å	b=5,177 Å	
c=5,304 Å		
$\beta = 98,9^\circ$		

Zirkonyum oksit yüksek dielektrik sabiti ($k \sim 25 - 30$) düşük sızıntı akım seviyesi gibi elektriksel özelliklerinden dolayı transistörler de dielektrik malzeme olarak silikon oksitin ($k \sim 3,9$) yerine oldukça iyi bir aday olarak karşımıza çıkmaktadır (Chen *et al.* 2007; Pamu *et al.* 2009; Gueorguiev *et al.* 2009)

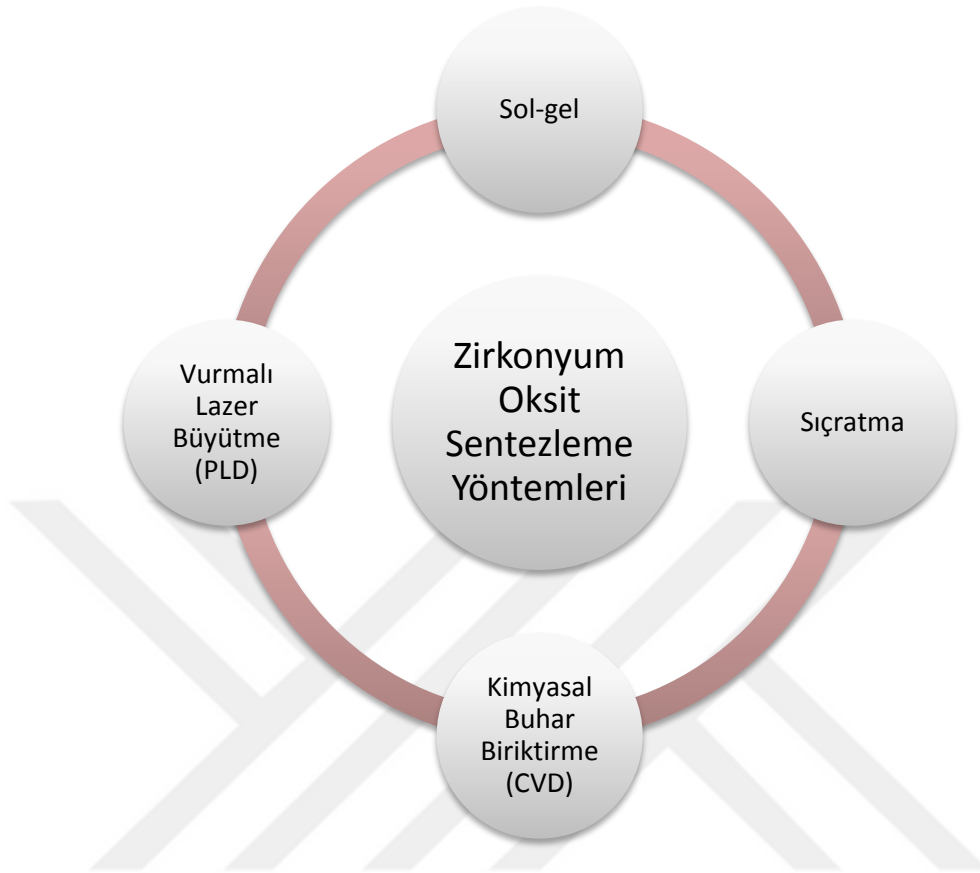
ZrO_2 ince filmler yakın ultraviyole bölgesinden (240 nm) orta kızılötesine (8 μ m) kadar çok geniş bir dalga boyu aralığında yüksek kırılma indisine sahip olması (550 nm de $n_D = 2,1$), geniş optiksel band gap (5,1-7,8 eV) aralığı, düşük optiksel kayıp özelliklerinden dolayı optiksel kaplama gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır (Giuriet *et al.* 1997; Shao *et al.* 2003; Qi *et al.* 2003).

Optiksel uygulama çalışmalarından biri olan, ışıma tabanlı aygıt üretiminde; kullanılacak malzeme seçiminde en belirleyici özellik fonon enerjisidir. Bu tür aygıtların geliştirilmesinde kullanılacak malzemelerde fonon enerjisinin mümkün olduğu kadar küçük olması istenir. Çünkü büyük fonon enerjisi ışımasız geçişlere neden olur (Deki *et al.* 2006). Işıma tabanlı aygıtların üretiminde genelde kullanılan metal oksitler, titanyum dioksit (TiO_2) (Am *et al.* 1997), çinko oksit (ZnO) (Köç *et al.* 2013), ve ZrO_2 (Chen 2008; Mason and Perry 2010; Fidelus *et al.* 2010) dir.

1.2. Zirkonyum Oksit ZrO_2 Sentezleme Yöntemleri

İnce film teknolojisi; son yıllarda yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları arasında önemli bir yer işgal etmekte olup gittikçe artan bir ivme ile yoğun olarak çalışılmakta ve elektronik aygıt teknolojisinin temelini oluşturmaktadır. Oldukça geniş bir aralıkta kullanım alanına sahip olan ince filmlerin performansı oldukça önemli bir parametredir. Çünkü filmlerin performansı üretim teknikleriyle doğrudan ilişkilidir. Üretim teknikleri ve üretim koşulları arasında olan bariz farklılıklar sayesinde ince filmlerde üç boyutlu (3D) malzemelerde bulunmayan pek çok özelliği ortaya çıkarmaktadır. Bu özellikler, ince film malzemelere 3D malzemelere göre üstün özellikler kazandırmakta ve yeni çalışmaların önünü açmaktadır.

Teknolojinin gelişmesiyle birlikte ince filmlerin üretilmesinde birbirine alternatif olabilecek yeni üretim teknolojileri ortaya çıkmış ve geliştirilmiştir. Optiksel uygulamalar için alttaş üzerine büyütülen ince filmin şeffaflığı ve homojenliği oldukça önemli olmasının yanı sıra elektriksel uygulamalar için de pürüzsüz ve sürekli yüzeyler elde etmek oldukça önemlidir. Bu amaçla zirkonyum oksit ince filmler çeşitli yöntemler ile elde edilmeye çalışıldı. Şekil 1.2’de bu yöntemlerin bazıları şematik olarak gösterildi.



Şekil 1.2. Zirkonyum oksit sentezleme yöntemleri

1.2.1. Sol-Jel metodu

Sol-gel yöntemi ince film elde etmek için oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Genel olarak sol-gel sürecinde sistem sıvı fazdan (sol) katı faza (jel) geçiş yapar. Sol, koloidal katı parçacıklarının, bir sıvı içerisinde dağılmasıyla oluşturdukları kararlı ortama denilmektedir. Bu kararlı sistem içerisinde parçacıkların tanecik boyutunun sabit kaldığı ve tanecik çökmesinin olmadığı gözlemlenmiştir. Katı parçacıklar, sıvının sardığı moleküllerden daha yoğundur fakat sıvı içerisinde yayılmayı sağlayan kuvvetlerden daha küçük kuvvette olmalıdır. Kolloidal sol içindeki parçacıklar 1 nm ile 1000 nm arası büyüklükte olmalıdır.

Jel ise gözenekli, çözelti içerisinde molekül 3 boyutlu olarak gittikçe büyümesi ve içten bağlanmış katı ağları içeren yapıların oluşması ile oluşur. Eğer sıvı bağları kolloidal sol

parçacıklardan yapılmışsa jele koloidal denilmektedir. Jel, sıvı bağlarıyla sıvı ortamının birleşmesiyle oluşan akıcı olmayan ortamdır.

Sol-jel teknolojisi, kimyasal reaksiyonların kinetik ve doğasını kontrol ederek malzemelerin temel yapısını etkileme özelliğine sahiptir. Sol-jel prosesi, düşük sıcaklıklarda ve çözelti ortamında kimyasal tepkime yoluyla anorganik yapıların sentezlenmesidir. Özel ve pahalı ekipmanlara ihtiyaç duyulmadığı için oldukça ekonomik ve kullanışlı bir yöntemdir.

Zirkonyum oksit ince filmlerin elde edilmesinde de sıklıkla kullanılan yöntemlerden biri sol-jel yöntemi ile katkısız ve yabancı atomlar (Mn , Y_2O_3) ile katkılanarak katkılı zirkonyum ince film elde edilerek bu yapıların optiksel ve elektriksel özelliklerinin incelendiği birçok araştırma ile karşılaşmak mümkündür (Berlin *et al.* 2014; Jose *et al.* 2015; Chen and Park 2015)

1.2.2. Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle yapılan yüzey kaplamaların da bir gaz fazdan kimyasal reaksiyonlar sonucu elde edilen yeni fazın yüzeye çöktürülmesi temeline dayanmaktadır.

1915 yılında Langmuir sıcak bir telin üzerine volfram kristalleri çöktürmeyi başarmıştır (Hara 1994). Fakat kimyasal olarak buhar yoğunlaştırma işlemleri akkor lambanın gelişimi sırasında göze çarpmaya başlamıştır. Takip eden süreçte 1924 yılında A.van Arkel ve J. De Boer tarafından volframın yanı sıra titanyum, zirkonyum ve hafniyum gibi metalleri kimyasal olarak çöktürmeyi başarmışlardır (Arkel and Boer 1925). 1925 yılında Weiß tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada zirkonyum klörür den zirkonyum çöktürüldüğü ifade edilmiştir. Devamın da A van Arkel tarafından titanyum ve zirkonyumun nitrürleri ve karbürlerinin gaz fazdan kimyasal yöntemle çöktürülmesi işlemi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Arkel ayrıca Weiß'in yaptığı çalışma sonucu bulduğunu idda ettiği saf zirkonyum çökeltisinin aslında intermetalik bir faz olduğunu

ancak yanlışıklıkla metal olarak tanımladığını ifade etmiştir (Arkel 1924). Günümüzde de CVD yöntemi ile zirkonyum oksit ince film elde etme çalışmaları aktif olarak devam etmektedir (Tamm *et al.* 2014).

1.2.3. Darbeli lazer biriktirme (PLD)

İnce film kaplama da yaygınca kullanılan sistemlerden olan darbeli lazer biriktirme (Pulsed laser deposition (PLD)) sistemi, optik sistemler tarafından lazer demetinin yönlendirilmesi ve vakum odasında bulunan hedef malzeme yüzeyine odaklanması sonucunda, yüzeyde plazma oluşması ve plazma içerisindeki parçacıkların ısıtılmış alttaş üzerine yoğunlaştırılması prensibine dayanmaktadır. Yürütülen kaplama işleminin yüksek kalitede olabilmesi için kaplama yapılacak ortamın vakuma alınması ile yabancı atomlardan temizlenmesi ve kaplama sırasında ortama verilen yüksek saflıktaki kaplama gazı dışında ortama giriş olmaması, gerekmektedir. İnce film büyütme süresince filmin özelliklerini etkileyen birçok sistem parametresi bulunmaktadır. Lazerin enerjisi, lazerin frekansı, lazer darbe sayısı, kaplama sıcaklığı, kaplama taban basıncı, hedef-alttaş mesafesi, ısıtma ve soğutma hızları, kaplama öncesi vakumlama, hedef ve alttaşın kaplama sırasındaki dönüş hızları ve kaplama sonrası uygulanan ısıtma işlem gibi değişkenlerin kontrol edilebilmesi, kristallerin büyütülmesinde birçok seçeneği doğurmaktadır. Değiştirilen bir değişkenin, diğer adımları kolaylıkla etkileyebilmesi (Proyer and Stangl 1995) ve hedef malzemeden film yüzeyine damlacık şeklinde gelen büyük parçacıklar ise PLD'nin en önemli dezavantajlarındanıdır. PLD sahip olduğu avantajlardan dolayı Zirkonyum oksit ince film elde etmek için kullanılan sistemler arasında yer almaktadır (Hassan *et al.* 2014; Mishra *et al.* 2015).

1.2.4. Sıçratma yöntemi

Sıçratma yöntemi, yüksek vakum altında katı hedef malzeme yüzeyinin, genellikle plazma veya iyon tabancası aracılığı ile hızlandırılmış atomik boyuttaki yüksek enerjili gaz iyonlarıyla bombardıman edilerek, atomların yüzeyden sıçratılması ve hedef malzeme yüzeyinden koparılan atomların altlık malzemesi üzerine biriktirilmesi esasına

dayanır. Sıçratma yönteminde kullanılan soygaz iyonları, hedef malzeme yüzeyine çarparak sahip oldukları enerjiyi malzemeye verirler ve böylece malzeme yüzeyinden atomları sıçratırlar. Günümüzde sıçratma yöntemi yaygın olarak yüzey temizlemede, yüzey aşındırmada, ince film biriktirmede kullanılmaktadır (Wasa 1992).

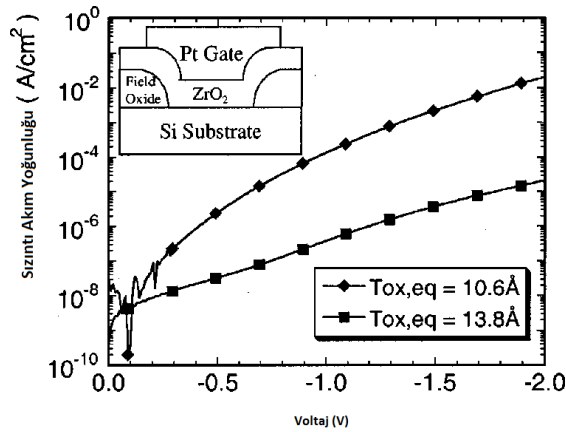
İki çeşit sıçratma yöntemi kullanılmaktadır. DC sıçratma yönteminde anot ve katot arasına doğru akım uygulanarak metalik yüzeyler bombardıman edilirken, yalıtkan yüzeylerde çoğunlukla radyo frekans magnetron sıçratma yöntemi tercih edilir. DC sıçratma ve R-F magnetron sıçratma yöntemi ile yapılan zirkonyum oksit ince film oluşturma çalışmaları günümüzde yaygınca yürütülen çalışmalar arasındadır (Fan *et al.* 2016; Kumar 2016).

Yürütülen bu tez çalışmasında; radyo frekans magnetron kopartma yöntemi ile ZrO_2 ince filmler cam alttaşlar üzerine büyütülecektir. Büyütme prosesi sırasında zirkonyum metalinden kopan zirkonyum parçacıklarının hızlanarak cam alttaş üzerine tutunmasını sağlayan taşıyıcı gaz argonun, gaz karışımındaki miktarı değiştirilerek cam alttaşlar üzerine ZrO_2 ince film kaplamaları oluşturulacaktır. Gaz değişimine bağlı olarak oluşturulan ince filmlerin yüzey, kristal yapı ve optiksel özelliklerinde meydana gelen değişimler ve bu değişimlerin oluşturduğu sonuçlar tartışılacaktır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

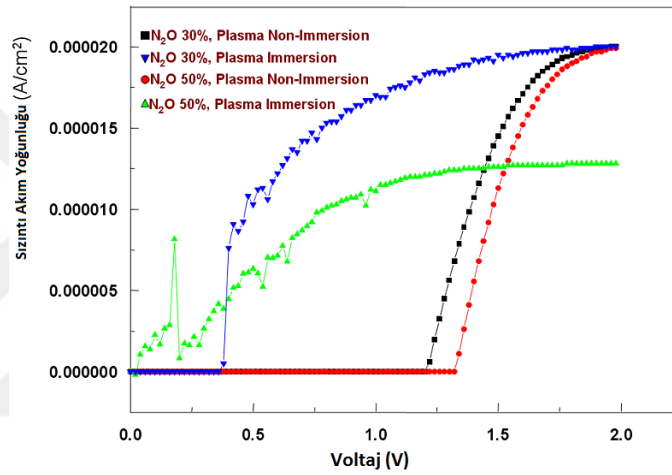
Metal oksit yarıiletken (Metal-oxide semiconductor (MOS)) aygıtlar da kullanılan gate dielektrik tabakasının kalınlığı ilerleyen teknolojiye paralel olarak muazzam bir küçülme eğilimi göstermektedir. Gate dielektrik olarak kullanılan malzemeler sızıntı akımı, dayanıklılık gibi nicelikler açısından fiziksel sınıra ulaşmış durumdadır. MOS aygıtlarda genellikle gate dielektrik madde olarak SiO_2 ($k \sim 3,9$) kullanılmaktadır. Fakat tünelleme ve dayanıklılık problemlerinden dolayı oluşan aşırı sızıntı akımı oluşumu uzun uygulamalar için elverişli olmamaktadır. Bu nedenle yüksek dielektrik sabitine sahip yeni maddelere gereksinim artmaktadır (Koet *et al.* 2006). ZrO_2 Si ile kontak halinde iken sergilediği termodinamik kararlılık ve oldukça yüksek dielektrik sabitinden dolayı (25~30) bu ihtiyacı karşılamak için kullanılabilecek alternatif malzemeler arasında yer almaktadır.

Bu amaçla yapılan çalışmalarda 10,6 ve 13,8 Å kalınlığında oksit tabaka ile Pt/ ZrO_2 /*p*-Si şeklinde dizayn edilen aygıtların negatif bias voltajı altında (-1,5V) elektriksel özellikleri incelenerek -1,5 V ve 10,6 Å oksit tabakanın varlığı altında sızıntı akım yoğunluğu yaklaşık olarak $1,9 \times 10^{-3} A/cm^2$ olarak hesaplanmıştır (Qi *et al.* 2000). Şekil 2.1’de farklı oksit tabaka kalınlıklarına bağlı olarak oluşturulan Pt/ ZrO_2 /*p*-Si aygıt tasarımının gate voltajına karşın sızıntı akım yoğunluğu (J-V) verilmektedir.



Şekil 2.1.Farklı oksit tabaka kalınlıklarına bağlı olarak oluşturulan Pt/ ZrO_2 /*p*-Si aygıt tasarımının gate voltajına karşın sızıntı akım yoğunluğu (J-V) (Qi *et al.* 2000)

Jae Hwan Ko ve arkadaşları tarafından 2007 yılında yürütülen çalışmada; ZrO_2 ince filmler radyo frekans magnetron kopartma yöntemi ile silikon (Si) üzerine büyütülmüştür. Plazma ve reaktant gaz etkisinin elektriksel özellikleri üzerindeki etkisinin incelendiği çalışmada oksijen kaynağı olarak N_2O gazı kullanılmıştır. Şekil 2.2’de gösterildiği gibi yapılan elektriksel ölçümler de akım-voltaj (I-V) karakteristiği incelendiği zaman sızıntı akım değeri yaklaşık olarak ($1,28 \times 10^{-5} A/cm^2$ 2V da) hesaplanmaktadır. (Ko *et al.* 2007)

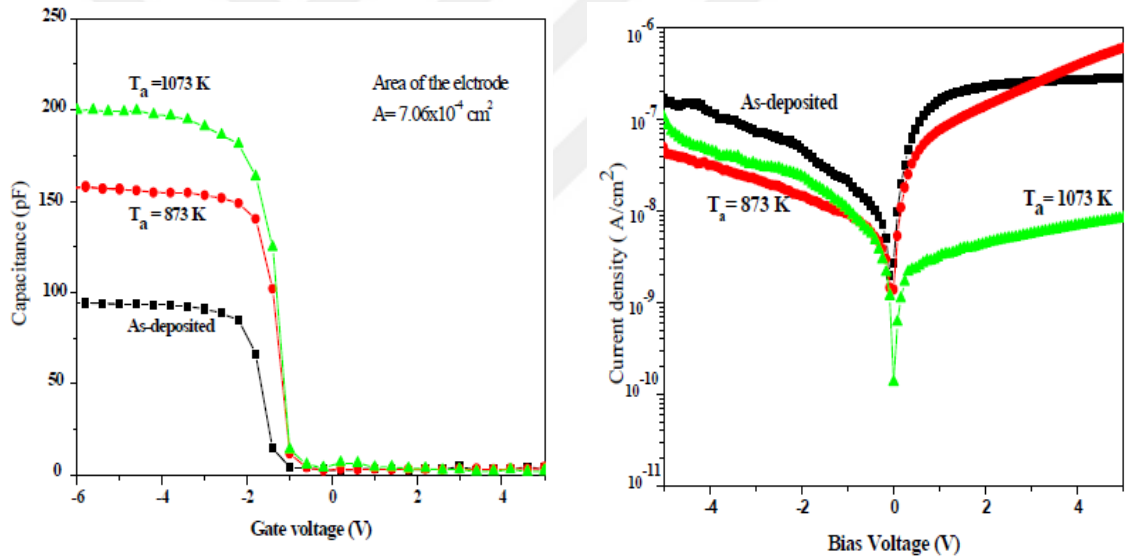


Şekil 2.2. Sabit gate voltajı altın da sızıntı akım yoğunluğu (Ko *et al.* 2007)

ZrO_2 ince filmlerin elektriksel özellikleri üzerinde yürütülen çalışmalarda reaktif magnetron sıçratma yöntemi ile p-tipi Si <100> yüzeyi üzerine büyütülerek takibinde gerçekleştirilen farklı sıcaklıklarda tavlama prosesinin filmlerin elektriksel özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Yürütülen çalışmada uygulanan voltajın bir fonksiyonu olarak sızıntı akım değerinin $10^{-10} A/cm^2$ den tavlama prosesi sonucu $10^{-12} A/cm^2$ değere kadar azaldığı görülmüştür. (Hembran and Mohan Rao 2007).

P-Si ve kuartz yüzeyler üzerine DC reaktif magnetron sıçratma yöntemi ile oda sıcaklığında 6×10^{-2} Pa oksijenin kısmi basıncı altında yaklaşık olarak 75 nm kalınlığında ZrO_2 ince filmler büyütülmüştür. Hava ortamında farklı sıcaklıklarda tavlama prosesinin filmlerin yapısal, elektriksel ve optiksel özellikleri üzerinde etkisi gözlemlenmiştir. $Al/ZrO_2/p$ -Si şeklinde tasarlanan kapasitörlerin Kapasitans-Voltaj ve

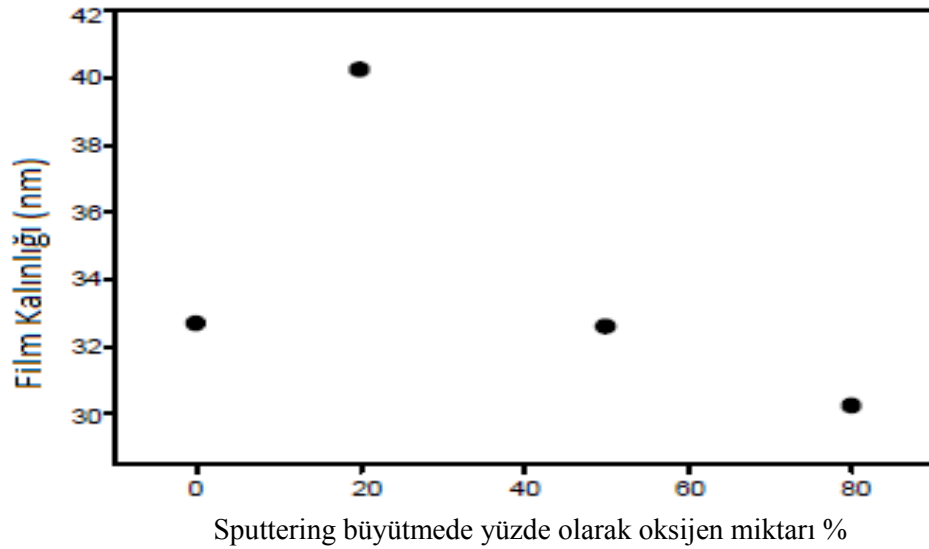
Akım-Voltaj karakteristikleri incelemeleri sonucu uygulanan 1V gate voltajı altında sızıntı akım yoğunluğunun $1,65 \times 10^{-7} A/cm^2$ den $3,30 \times 10^{-9} A/cm^2$ değerine inerken dielektrik sabitinin 11,6 dan 24,5 değerine yükseldiği ayrıca artan tavlama sıcaklığı ile filmlerin kapasitans değerinin $95 p\mu$ dan $200 p\mu$ değerine arttığı görülmüştür. Elektriksel karakteristik de oluşan bu iyileşmenin tavlama prosesi sonucu kusur yoğunluğunun azalması ile ilgili olduğu düşünülmektedir (Kondaiah *et al.* 2012). Bu sonuçlar ZrO_2 malzemesinin iyi bir elektriksel iletkenliğe sahip olmadığını ve dielektrik malzeme olarak kullanılabilceği öngörüsünü desteklemektedir. Şekil 2.3'de tavlama sıcaklığına bağlı olarak değişen gate voltaj-Kapasitans ve Akım yoğunluğu grafiği verilmiştir (Kondaiah *et al.* 2012).



Şekil 2.3. Tavlama sıcaklığına bağlı olarak değişen gatevoltaj-Kapasitans ve Akım yoğunluğu grafiği (Kondaiah *et al.* 2012)

ZrO_2 ince filmlerin kimyasal yapısını incelemek amacı ile Juyun Park ve çalışma arkadaşları tarafından yürütülen çalışmalarda p-Si (100) yüzeyi üzerine farklı oksijen gaz oranların da radyo frekans reaktif magnetron sıçratma yöntemiyle ZrO_2 ince film kaplamaları yapılmıştır. Oksijen oranının film kalınlığı üzerinde oluşturduğu etkinin de incelendiği çalışmada; zirkonyum kaynaktan kopan zirkonyum parçacıklarını hızlandırma görevi yapan argon ve oksit oluşturmak için kullanılan oksijenden oluşan gaz karışımında artan oksijen miktarının belli bir değerden sonra (%73) verimde düşüşe

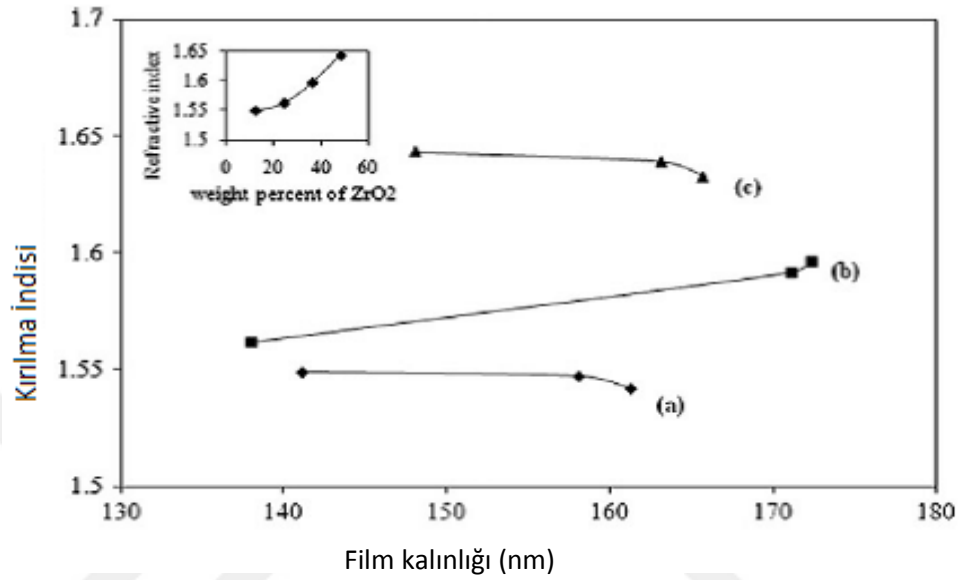
sebebi olduğu ve spektroskopik elipsometre ile yapılan kalınlık ölçümlerinde artan oksijen miktarı ile film kalınlığının azaldığı gözlemlenmiştir. En yüksek verimin oksijen oranının %20 olduğu değerde olduğu gözlenmiş olup bu değişimin artan oksijen miktarı ile sıkı paketli yapının gevşemesi sonucu meydana gelebileceği ifade edilmiştir. Şekil 2.4’de oksijen miktarına bağlı olarak oluşan film kalınlığı verilmektedir. Ayrıca XPS ölçümlerinden artan oksijen miktarına bağlı olarak zirkonyum oksidasyon durumunun zirkonya oluşturmak için değiştiği görülmüştür (Park *et al.* 2010)



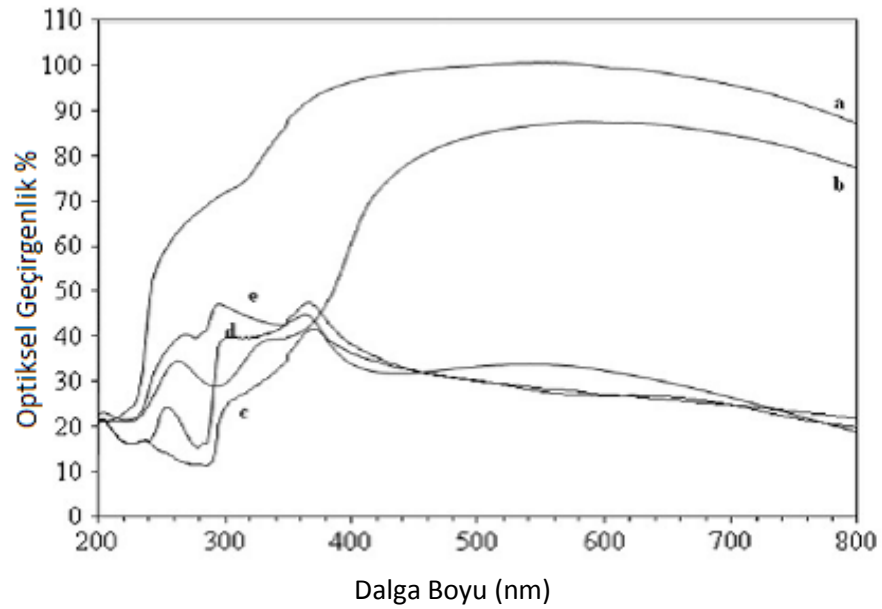
Şekil 2.4. Oksijen miktarına bağlı olarak oluşan film kalınlığı (Park *et al.* 2010)

Zirkonyum oksit sahip olduğu yüksek kırılma indisi, düşük optiksel kayıp, görünür ve yakın infrared bölgede sergilediği yüksek şeffaflık gibi birçok optiksel özelliğinden dolayı oldukça iyi yansıtıcı aynalar ve aktif elektro-optiksel aygıt dizaynların da yaygınca tercih edilmektedir. Bu sebeple zirkonyum oksitin optiksel özellikleri ile ilgili birçok çalışma yürütülmektedir. Hidrotermal yöntemle sentezlenen ZrO_2 nanoparçacıklar spin kaplama yöntemi ile silikon alttaş üzerine kaplanarak ince film yapısı oluşturulmuş daha sonra elde edilen filmler 2-acetoacetoxyethyl methacrylate (AAEM) ile kaplanarak modifiye edilmiştir. Kırılma indisinin artan ZrO_2 içeriği ile 1,547 den 1,643 arttığı görülmüştür (Asiltürk *et al.* 2011) Şekil 2.5’de film kalınlığına bağlı olarak kırılma indisi değişimi verilmiştir. Ayrıca yapılan optiksel ölçümlerde;

filmlerin 400-800 nm spektrum aralığında optiksel transparanlığın %30-% 40 aralığında değiştiği görülmüştür. Şekil 2.6’da İnce filmlerin şeffaflığı verilmektedir.

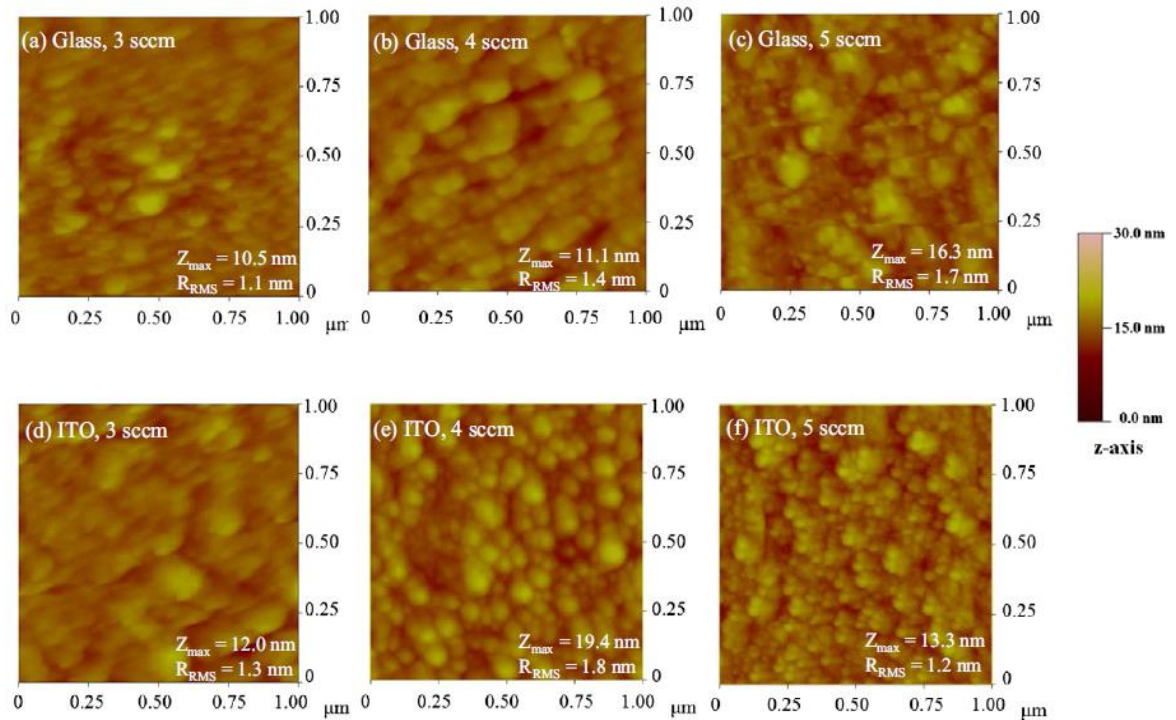


Şekil 2.5. Film kalınlığına bağlı olarak kırılma indisi değişimi (Asiltürk *et al.* 2011)



Şekil 2.6. İnce filmlerin Şeffaflığı (Asiltürk *et al.* 2011)

Bir malzeme için yüzey yapısının özellikleri çok büyük önem arz etmektedir. Malzemenin ilk olarak ikinci bir malzeme veya bulunduğu ortam ile yüzeyi aracılığı ile temasa geçeceği düşünülürse yüzey modifikasyonu elektronik ve optik aygıt uygulamaları için oldukça büyük bir önem arz etmektedir. Zirkonyum oksit ince filmlerin yüzey karakterizasyonu için yürütülen çalışmalar da Zirkonya filmler reaktif yüksek güç impuls magnetron sıçratma (reactive high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS)) yöntemi ile cam ve indiyum tin oksit (ITO) alttaşlar üzerine farklı oksijen oranında elde edildi. Bütün oksijen değerleri için elde edilen filmlerin yüzey karakterizasyonu için atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanıldı. Yapılan ölçümler sonucu bütün numunelerin yüzey pürüzlülüğü DC magnetron sıçratma yöntemi ile elde edilen örnekler ile karşılaştırıldığında daha düşük olduğu görüldü. Şekil 2.7’de değişen oksijen miktarına bağlı olarak cam ve ITO yüzeyinde oluşturulan zirkonyum oksit ince filmlerin AFM görüntüsü verilmiştir (Zhao *et al.* 2014).



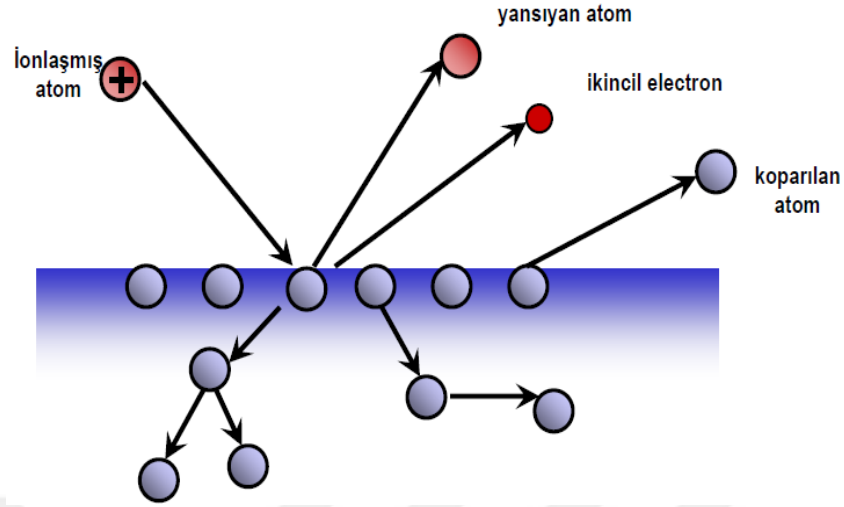
Şekil 2.7. Değişen oksijen miktarına bağlı olarak cam ve ITO yüzeyinde oluşturulan zirkonyum oksit ince filmlerin AFM görüntüsü

3. MATERYAL YÖNTEM

3.1. Radyo Frekans Magnetron Sıçratma Yöntemi

Kopartma (sputtering); enerjik parçacıklar ile hedef olarak kullanılan bir malzeme yüzeyinin bombardıman edilerek yüzeyinden atomlarının ya da moleküllerinin koparılması işlemine denilmektedir. Etkili bir kopartma işlemi gerçekleştirebilmek için gerekli olan şart, parçacıkların atomik boyutlarda olmalarıdır. Elektronlar gerekli olan momentumu sağlayamayacak kadar küçükken, büyük parçacıklar da tek bir atom veya molekülle etkileşemeyecek kadar büyük olabilir. Bu yüzden kopartma işlemi için genellikle asal gazlar kullanılır. Ayrıca asal gazların kimyasal olarak aktif olmayıp, herhangi bir kimyasal tepkimeye girmemeleri kullanılmaları için başka bir tercih sebebidir. Saf halde en kolay bulunabilen gaz olan argon gazı (Ar) kopartma işlemi için idealdir. Kopartma işlemi sırasında parçacıkların elektrik veya magnetik alan altında kolayca hareket edebilmesi açısından argon gazı iyonlaştırılarak Ar^+ iyonları ile hedef malzeme bombardıman edilir.

İki çeşit sputtering (atom sökme) düzeneği hazırlama yolu vardır. Bunlardan biri olan DC kopartma işleminde alttaş ve hedef malzemenin bulunduğu yerler anot – katot olarak ayarlanarak doğru akım sürülür. Akım sonucu oluşan elektrik alanı ile alttaş ile hedef arasında bulunan serbest elektronlar ivme kazanır. Enerjileri artan bu elektronlar ortamda bulunan Ar atomlarının Ar^+ iyonuna dönüşmesine sebep olur. Böylece ortamda ikincil elektronlar oluşur. Elektriksel alan sayesinde artı yüklü argon iyonları hızlanarak katotda bulunan hedef malzemeye yönelir böylece hedef malzeme bombardıman edilmiş olur. Eğer hedef malzeme yalıtkan ise koparılan iyonlar yüzeyde birikir ve yüzeyde bir yük yoğunluğu oluşur. Bunun sonucunda bombardıman işlemi engellenir. Bu sebepten dolayı bu durumda DC akım yerine alternatif akım tercih edilir. Bu sayede hedefin sürekli olarak kutuplanması değişecek ve elektron ve iyonlar ile sıralı olarak bombardıman edilecektir. Şekil 3.1’de DC magnetron püskürtme yönteminin şematik gösterimi verilmektedir.



Şekil 3.1. DC sıçratma yönteminin şematik gösterimi

Kopartma yöntemlerinden bir diğeri olan magnetron kopartma yönteminde ise, radyo frekansında (13,56 MHz) elektronlar ve iyonlar arasında oluşan mobilite farkından dolayı güçlenen elektrot net olarak negatif yüklü (-) olacak ve böylece daha fazla (+) yüklü iyonlar elektrotu bombardıman edebilecektir. Böylelikle daha çok püskürtme olayı gerçekleşecektir. Yüklü parçacıklar elektromanyetik alan ile yönlendirilmektedir. Manyetik alan, kopartma kaynağına yerleştirilen mıknatıslarla elde edilir. Hedef yüzeyinde ki manyetik alan büyüklüğü yaklaşık olarak birkaç gauss değerindedir. Manyetik alan içindeki bir q yüküne etki eden kuvvet $\mathbf{F}=q\mathbf{V}\times\mathbf{B}$ şeklindedir. Manyetik kuvvet yükün kütlesiyle ters orantılı bir ivme oluşturur ve elektron r yarıçapıyla bir çember üzerinde $\mathbf{V}$ hızıyla daha kavisli bir dairesel hareket yapar. Yolun kavisli olması uzamasına ve yol boyunca daha fazla çarpışmanın olmasına neden olur. Çarpışma sayısındaki artış iyon sayısında artışa ve bunun sonucunda daha hızlı plazma oluşumuna neden olur. Ayrıca plazma oluşumu için gerekli olan düşük voltaj ihtiyacı ve elektronla bombardıman edilen alttaşın ısısının azalması için de magnetlere ihtiyaç vardır. Magnetron kopartmanın bir diğer avantajı da argon gazının hedef yüzeyi yakınlarında iyonlaşarak, daha az enerji kaybına uğramasıdır. Püskürtme yöntemi çok çeşitli iletken, yarıiletken ve ya yalıtkan malzeme biriktirilmesine imkân tanır. İletken olan malzemeler DC Magnetron Püskürtme, yalıtkan olan malzemeler ise RF Magnetron Püskürtme yöntemiyle biriktirilir.

3.2. Yüzey Karakterizasyonu

Malzeme biliminde, yüzey karakterizasyon özelliklerinin belirlenmesi, polimerlerde yarıiletken malzemelerde ve biyomalzemelerde de oldukça büyük önem arz etmektedir. Günümüzde yeni bir malzeme üretmek ile ilgili olarak yapılan birçok teknolojik araştırmada ilk olarak yapılan incelemelerden biri yüzey karakterizasyonudur. Çünkü her madde bulunduğu veya kullanıldığı ortamda çevresi ile ilk teması yüzeyi aracılığı ile geçmektedir. O halde malzemenin yüzeyinin kimyasal karakterizasyonunun yanı sıra topolojik ve morfolojik yüzey özelliklerinin bilinmesi araştırmalar için oldukça faydalı olacaktır. Günümüz teknolojisinde yüzey karakterizasyon incelemeleri birçok alanda gerekli görülmektedir. Şekil 3.2’de yüzey analiz yöntemlerinin kullanıldığı alanlar verilmektedir. Teknolojik araştırmalarda yüzey karakterizasyon işlemlerinde Taramalı Elektron mikroskobu (SEM), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM) ve Optik Mikroskobu gibi birçok aygıt kullanılmaktadır.

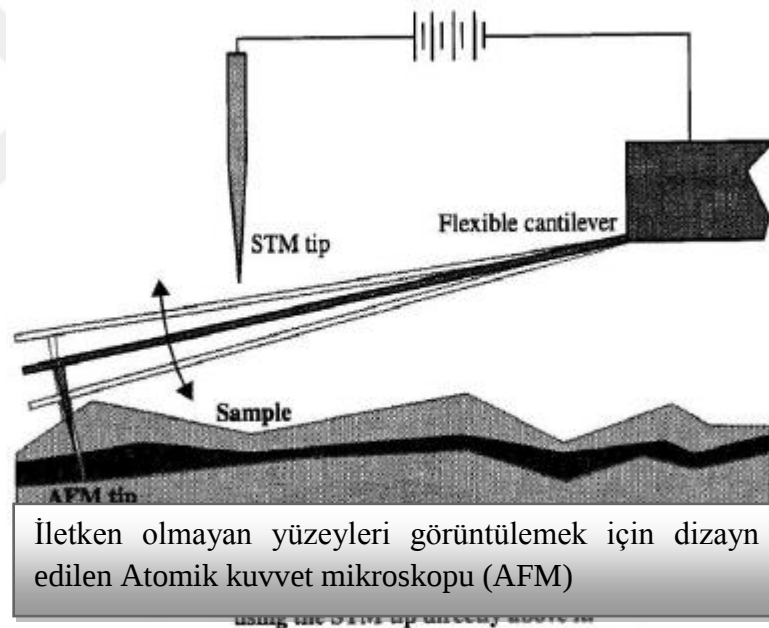
Yüzey Karakterizasyonunun Kullanıldığı Alanlar



Şekil 3.2. Yüzey Analiz Yöntemlerinin Kullanıldığı Alanlar

3.2.1. Atomik kuvvet mikroskobu (Atomic Force Microscopy (AFM))

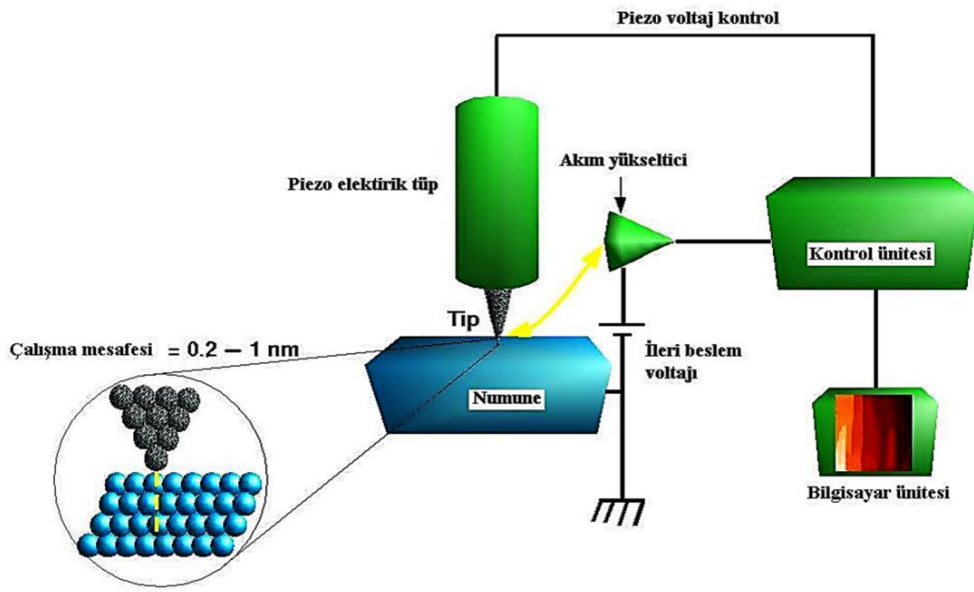
Yüzey görüntüleme karakterizasyonu için cihaz geliştirme çalışmaları ilk olarak 1980’li yılların başında Gerd Binnig ve Heinrich Rohrer tarafından IBM Research Zürich’te geliştirilen taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ile başladı. Bilim insanları bu çalışmalarından dolayı 1986 yılında Nobel Ödülü’ne layık görülmüşlerdir. Devam eden süreçte STM in fonksiyonlarını geliştirmek için yaptıkları yeni aygıt dizaynı sayesinde 1986 yılında yeni bir görüntüleme cihazı olarak Atomik kuvvet mikroskobunu geliştirdiler. Şekil 3.3’de ilk olarak geliştirilen STM-AFM bileşimi aygıt dizaynı gösterilmektedir.



Şekil 3.3. 1986 yılında dizayn edilen ilk AFM cihazı (Binnig *et al.* 1986)

İlk ticari AFM 1989’da piyasaya sürüldü. AFM, nano boyutta görüntüleme, ölçme ve malzeme işleme konusunda en gelişmiş araçlardan biridir. Özellikle STM ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) in aksine görüntülemek için iletken yüzeye ihtiyaç duymuyor oluşu, yani her hangi bir iletken kaplama işlemi olmadan yalıtkan yüzeylerde görüntüleme yapabilme imkanı çok önemli bir avantaj olarak karşımıza çıkmaktadır. Bir yüzey AFM cihazı tarafından tarandığı sırada yüzeye ait istenilen bilgi mekanik bir

ucun (Cantilever) yüzeyi algılamasıyla elde edilir. Oldukça küçük fakat hassas hareketleri sağlayan piezo elektrik öğeler doğruluğu kesin oldukça hassas bir tarama sağlar. Ayrıca ilave ekipmanlar kullanmak kaydı ile numune yüzeyindeki elektriksel potansiyel de taranabilir. Şekil 3.4’de şematize olarak AFM cihazı gösterilmektedir.



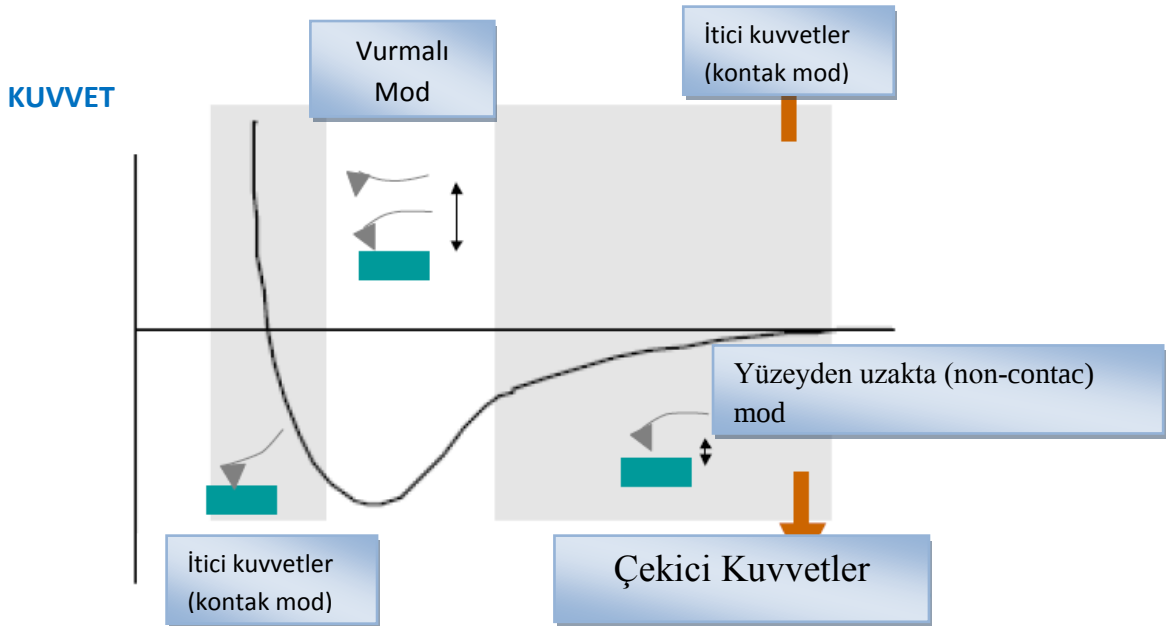
Şekil 3.4. Şematize AFM analiz sistemi (Çörekçi 2008)

AFM cihazını kullanılarak yapılan karakterizasyon işleminde numune ile ilgili aşağıdaki bilgiler elde edinilebilir.

- Yüzeyinin nasıl görüldüğü, yüzey üzerinde bulunan moleküler yapılar arasındaki ilişkiler hakkında bilgi veren yüzey topografisi,
- Örneği oluşturan molekül ve elementlerin bileşimi, bunların relatif miktarları ve maddelerin erime noktaları ve sertliği gibi bazı maddesel özellikleri,
- Yapıyı oluşturan atomların madde içinde nasıl düzenlendikleri, bu düzenler arasındaki ilişkiler,
- Yüzeyde bulunan ve maddeyi oluşturan parçacıkların büyüklükleri şekli ve bu parçacıkların birbirleriyle yaptıkları etkileşimleri ile ilgili bilgi veren yüzey morfolojisi,

- İstemli veya istem dışı olan ilave proses veya doğal yollarla istem dışı vuku bulan aşınma, korozyon, pürüzlendirme, sürtünme, kayganlaştırma, kaplama ve cilalama, elektriksel yük, manyetiklik, nano mekanik özellikler hakkında bilgi veren yüzey etkileşim özellikleri,

Yüzey analizi sırasında bütün yüzeyi tarayacak olan cantilever, sivri bir uçtan oluşur ve yaklaşık tek atom boyutlarındadır. Cantilever genellikle silikon ya da silikon nitrürdür. Nanometre ölçeğinde eğrilik yarıçapı olan bir uç taşır. Uç, numune yüzeyine yaklaştırıldıkça yüzeydeki atomlar ve tip arasında etkileşme sonucu çekici kuvvetler aktif olacaktır. Tip yüzeye yaklaştırılmaya devam edildiği zaman yüzeydeki atomun elektronlarının dalga fonksiyonu ile tipin ucundaki atomun elektronun dalga fonksiyonu örtüşmeye başladığı kritik mesafede itici kuvvetler aktif olmaya başlar. Hooke kanunu gereğince bu etkileşmelerin sonuncu manivelanın bükülmesine yol açar. Şekil 3.5’de AFM tipi ile yüzey atomları arasında vuku bulan mesafeye bağlı kuvvet etkileşimi grafikleştirilmiştir.



Şekil 3.5. Tip ile yüzey atomu arasında oluşan kuvvet diyagramı

Duruma bağılı olarak AFM’de ölçülen kuvvetler mekanik temas kuvveti, Van der Waals kuvveti, kimyasal bağ, elektrostatik kuvvet, manyetik kuvvet, casimir kuvveti (Boşluktaki iki nötr iletken arasında olan çekim kuvvetidir. Hendrik B. G. Casimir ve Dirk Polder tarafından 1948’ de keşfedilip ilk kez 1997’de ölçülmüştür.), çözünme kuvveti olabilir. Kuvvetler ile birlikte, diğer başka özellikler eşzamanlı olarak özel tip algılama teknikleri ile ölçülebilir. Örneğin, taramalı ısı mikroskopisi, taramalı joule genleşme mikroskopisi, foto ısı mikroskopisidir.

AFM analizinde kullanılan modlardan ilki; sabit kuvvet ve sabit yükseklik modu olmak üzere iki farklı durumda ölçüm yapılan non-contac (temassız) moddur. Sabit yükseklik modunda tip ile yüzey arasındaki mesafe sabit kalmak şartıyla kuvvette oluşan değişime bakılarak yüzey topografisi oluşturulur. Sabit akım modun da ise yüzeyle tip arasındaki kuvvet sabit kalmak şartıyla tip ile yüzey arasındaki mesafe değişimine bakılarak yüzey topografisi oluşturulur. Bu ölçüm düzeneğinde numune yüzeye temas etmediği için hassas organikler ve yüzeye zayıf tutunmuş yapılarda bu modun kullanılması daha uygundur.

İkincil olarak kullanılan mod; Tip ile yüzeyin sürekli temas halinde olduğu için yüzeye oldukça iyi tutunmuş sert numuneler için bu mod kullanılabilir.

Son olarak tapping vurmali mod; Bu modda tip belli bir frekans da salınım hareketi yaparak yüzeye belli periyodik zaman aralıklarında temas etmektedir.

Eğer uç sabit bir yükseklikte tarama yaparsa, yüzeye çarpıp hasar oluşturma riski doğar. Bu nedenle genellikle uç ile yüzey arasındaki kuvveti sabit tutmak ve mesafeyi ayarlamak amacıyla bir negatif geri besleme mekanizması kullanılır. Tipik olarak numune, “z” yönünde hareket edip yüksekliği ayarlayan, “x” ve “y” yönünde hareket edip taramayı sağlayan bir dizi piezo elektrik düzenek aracılığıyla taranır. Buna alternatif olarak, her biri x,y,z yönlerine karşılık gelen üç piezo kristalin üç ayaklı düzeneği sayesinde tarama yapılabilir. Bu düzenek tüp tarayıcılarda görülen bozulmaları da ortadan kaldırır. Daha yeni düzeneklerde, tarama ucu dikey piezo tarayıcıya monte

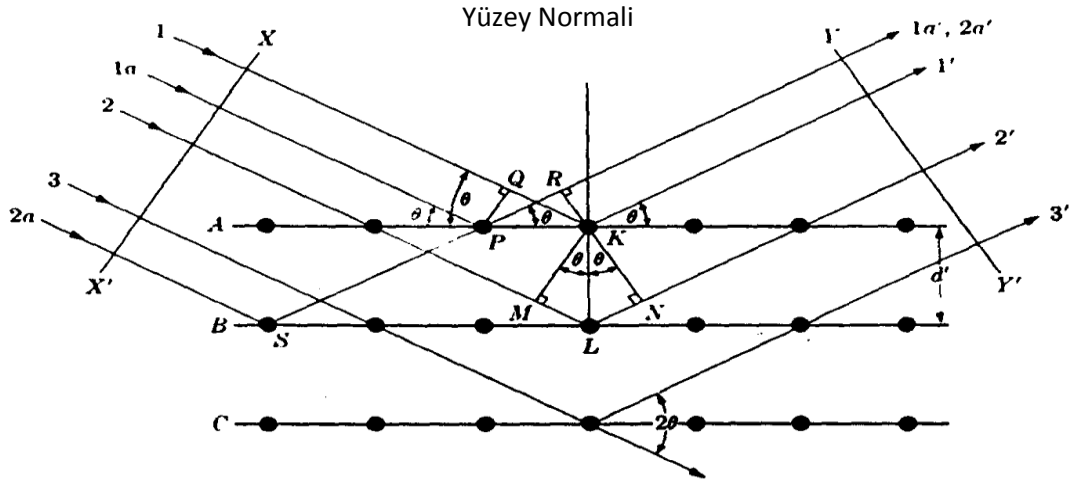
edilirken, incelenen örnek başka bir piezo grup kullanılarak X, Y doğrultusunda taranır. Açığa çıkan $z = f(x,y)$ haritası yüzeyin topografyasını temsil eder.

3.3. Kristal Yapı Karakterizasyon Yöntemi

Günümüzde birçok malzemenin kristal yapısı ile ilgili merak edilen soruların cevabı X-ışını kırınımı (XRD) ile öğrenilmektedir. X-ışını kırınım yöntemi, her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak x-ışınlarını karakteristik yüzey ve ara yüzeylerde bir düzlem içerisinde kırması esasına dayanır. Bu kırınım desenleri her bir faz için farklılık göstermekte olup bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlamaktadır. X-ışınları; görünmeyen, yüksek giriciliğe sahip, elektromanyetik spektrum aralığında görünür ışıktan daha kısa dalga boyundan dolayı gama ışınlarından sonra en yüksek enerjili ışınlardır (dalga boyu aralığı; 10^{-8} ile 10^{-11} Å ve 3×10^{16} ile 3×10^{19} Hz frekans aralığı). Ancak klasik X-ışınları 0,1–25 Å aralığındaki bölgeyi kapsar. X ışını kaynakları, ultraviyole ve görünür bölge emisyon kaynakları gibi hem sürekli, hem de çizgi spektrumu oluştururlar (Cullity and Stock 1956).

Difraksiyon; bir madde üzerine x-ışını doğrudan gönderilir ve bunu sonucunda girişim oluşması olayına denir. Gönderilen x-ışını, kristal yapıdaki aralarında a kadar mesafe bulunan atom topluluğu ile karşılaştığı zaman her bir atom ikinci bir atom kaynağı olarak hareket eder. Difraksiyon teorisine göre belirli yönde gönderilen dalgalar kuvvetlenerek daha yüksek mertebeden kırınımına uğramış ışınlar yayarlar. Kristal örgüdeki komşu atomlara gelen ve buradan yansıyan ışınların kat ettiği yollar arasında dalga boylarının tam katları kadar bir yol farkı oluşur (Cullity and Stock 1956).

Difraksiyona uğramış ışınlar, bir fotoğraf filmi üzerine düşürülür ise, koyu bir zemin ve parlak lekelerden meydana gelen difraksiyon desenleri oluşur. X-ışınları katı kristal üzerine belli bir açı ile gönderilir ise, yapıcı girişim ve bunun sonucunda ise parlak lekeler elde edilir. Böylece bir difraksiyon deseni oluşturulmuş olur (Atkins and Jones 1998). Şekil 3.6’da bir kristal tarafından oluşturulan X-ışınları kırınımı gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Bir kristal tarafından oluşturulan X-ışınları kırınımı

Difraksiyon desenindeki oluşan ilk parlak leke için, atom düzlemleri arasındaki mesafeyi (d); x-ışını dalga boyunu (λ) ve kristale geliş açısını (θ) ile ifade eder ise bu değişkenler arasında

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (n = 1, 2, 3, 4)$$

bağlantısı mevcuttur. Bu eşitlik Bragg yasası olarak bilinir. Kırınımın gerçekleşmesi için bu yol farkının λ veya λ' 'nin tam katlarına eşit olması gerekir. Ayrıca $\sin \theta$ değeri (-1 ile 1) arasında değer alacağı için ölçülebilecek en küçük d mesafesi $1/2\lambda$ dir. X-ışınının dalga boyları ile kristal örgüyü oluşturan tabakalar arası mesafe ile aynı skaladadır. Bu yüzden kristallerde difraksiyon ölçümlerinde görünür ışık yerine x-ışınları kullanılır. (Atkins and Jones 1998). Kristal yapı analiz çalışmaları, Cu-K α ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) kaynaklı, Rigaku-2200 D/Max. marka x-ışınları difraktometresi ile yapıldı.

3.4. Fotolüminesans Spektroskopisi (PL)

Fotolüminesans spektroskopisi numune ile temas halinde olmayan ve dolayısıyla numune yüzeyinde her hangi bir zarar oluşturmayan, donör veya akseptör gibi nokta kusurları ve kristal örgüde bulunan doğal veya yapay yolla oluşturulmuş kusurları

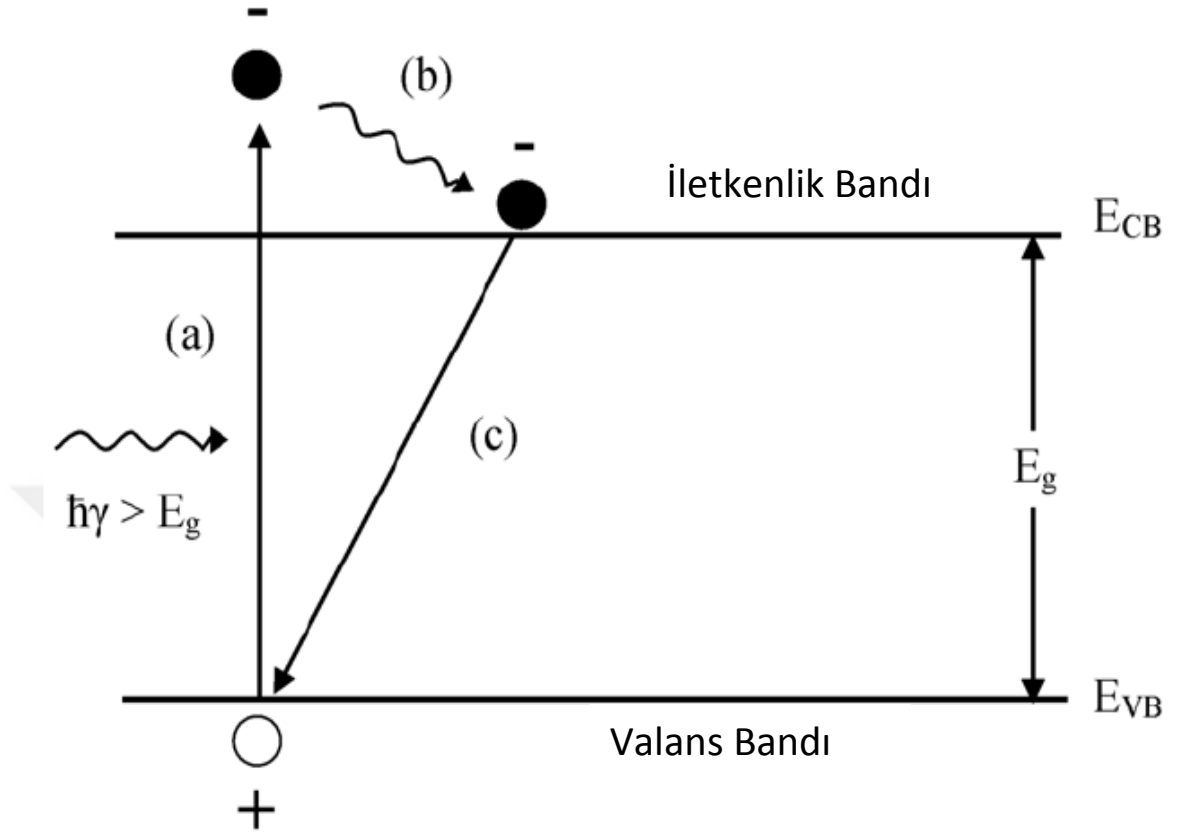
belirlemek için kullanılan için oldukça faydalı bir aygıttır. Ayrıca bu cihaz sayesinde materyalin band gap enerjisi belirlenebilir (Yacobi 2002).

Fotolüminesans spektroskopisinde incelenen malzemenin band gap aralığından daha yüksek enerjiye sahip ışık demeti materyal üzerine düşürülür. Düşen bu ışın bir kısmı materyalden yansır, absorbe olur veya geçer. Absorbe olan bu fotonlar iletkenlik bandına elektronların uyarılarak geçişine neden olurlar. Böylelikle elektron-boşluk çiftleri oluşur. Bir süre sonra uyarılan elektron tekrar kendi denge konumuna geri döner. Bu durum ışınlı veya ışınlımsız olarak gerçekleşir. Geçiş sonucu elektron-boşluk rekombinasyonu gerçekleşir. Elektron-boşluk rekombinasyonu sonucu foton üretilir ve bu foton numune yüzeyinden dışarı yayılır. Bu durum fotolüminesans da çalışılan foton emisyon spektrumum sonucudur. Işınlımsal olmayan geçişlerde ışın yayılımı olmadığı için fotolüminesans spektroskopisi ile belirlenmesi mümkün değildir. Fotolüminesans prosesi üç kısımda ifade edilebilir (Yu and Cardona 2001).

1.Uyarma: Dışarıdan harici bir enerji uygulayarak tamamen dolu olan valans bandındaki elektron aldığı enerji ile boş olan iletkenlik bandına geçiş yapar. Bunun sonucunda materyal içerisinde elektron-boşluk çiftleri oluşur.

2.Termalizasyon: Bir üst enerji seviyesine terfi eden elektron materyalin örgüsüne enerjisini verir ve iletkenlik bandının minimum noktasına soğur. Başka bir değışle elektron örgü ile termal dengeye gelir.

3.Birleşme (rekombinasyon): Elektron-hol çifti rekombine olur ve elektron onun temel durumuna geri döner. Bu olay sonucunda açığa çıkan fazla enerji ortama ışınlı veya ışınlımsız olarak yayılır. Şekil 3.7’de Fotolüminesans olayının etapları gösterilmektedir.

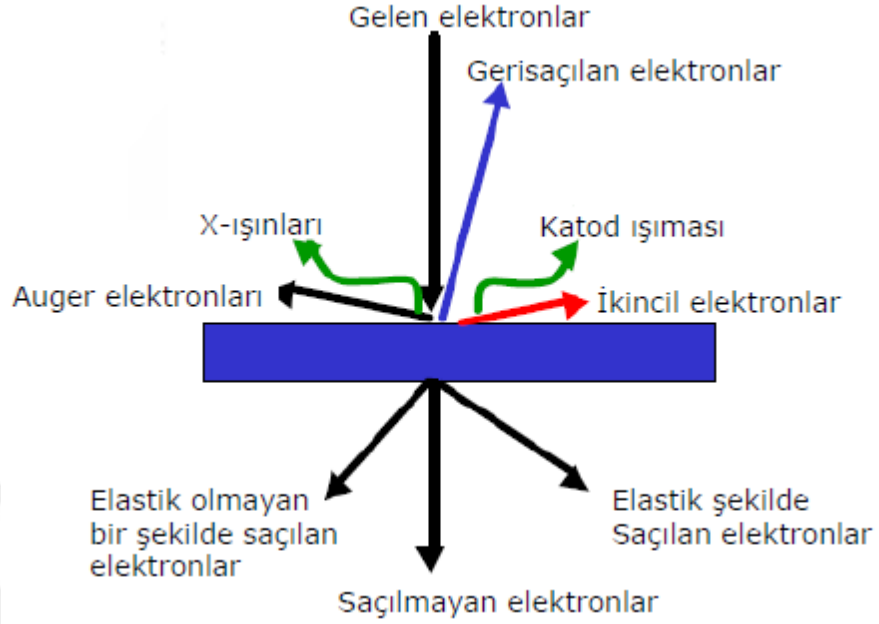


Şekil 3.7. Fotolüminesans olayının etapları

(a) elektron–hol çiftlerinin oluşturulması, (b) iletkenlik bandındaki elektronun enerjisinin sisteme aktarımı ve (c) ışığın emisyonu ile sonuçlanan iletkenlik bandındaki elektron ile valans bandındaki holün birleşmesi (Seda Bilgi 2006).

3.5. Enerji Dağılımlı X-Işınları Analizi (EDS)

Taramalı elektron mikroskobuna ilave bir donanım ile yapılan enerji dağılımlı x-ışınları analizi ile numune üzerinde ilgili küçük bir alanda elemental analiz yani; yapı içerisinde bulunan elementlerin türleri ve miktarları ile ilgili kantitatif analizi yapılabilir. Örnek üzerine taramalı bir elektron demeti düşürülerek gerçekleştirilir. Elektron demeti numune yüzeyine düşürüldüğü zaman elektron ile numunenin elektronları arasında oluşan etkileşmesi sonucu numune oluşabilecek durumlar Şekil 3.8’de gösterilmiştir.

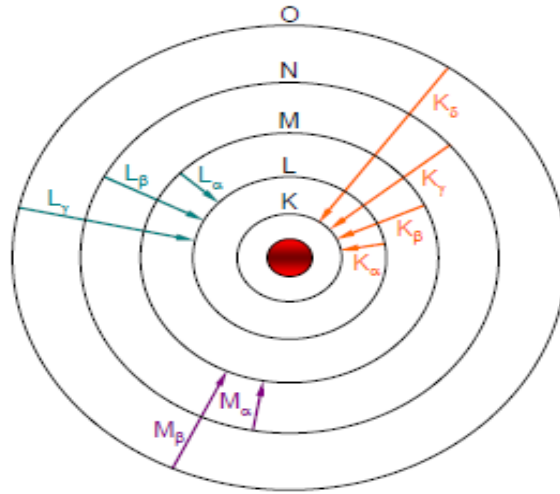


Şekil 3.8. Madde ile elektron demeti etkileşimi sonucu oluşabilecek durumlar

Analiz yöntemlerinde kullanılan elektronlardan biri ikincil elektronlardır. Gelen elektron ile iletkenlik bandında bulunan zayıf bağlı elektronlar veya valans elektronları arasında vuku bulan çarpışma sonucu enerji transferi olur ve bunun sonucunda meydana gelirler. Böylelikle malzemeden elektron koparılmış olur. Bu elektronlar ikincil elektronlardır. Enerji bakımından düşük enerjili elektronlardır ve üç boyutlu görüntü elde etmekte kullanılır.

Geri saçılan elektronlar; Gelen elektron ile incelenen numunedeki atomların çekirdekleri ile arasındaki enerji transferi olmadan gerçekleşen çarpışmalardan dolayı oluşur. Numunedeki atomların atom numarası ne kadar büyük olursa o kadar çok sayıda geri saçılan elektron elde edilir. Geri saçılan elektronlar ile incelenen numunedeki atomların atom numaraları hakkında bilgi verir. Atom numarası küçük olan elementler daha az sayıda elastik elektron yansıtır iken atom numarası büyüdükçe elastik yansıyan elektronların sayısı artar. Bu da saçılan elektron sayısına bağlı olarak parlaklık deseninde değişikliğe sebep olur. Bu da SEM fotoğrafında bir kontrast meydana getirir.

Numune yüzeyine yüksek enerjili elektronlar çarptığında bu çarpışmadan dolayı çekirdeğe yakın orbitallerden elektronlar kopar. Bunun sonucunda atomlar artık kararlı halde değildirler. Atomlar tekrar kararlı hale geçebilmek için dış orbitallerdeki elektronlar iç orbitallerde ki boşlukları doldurur. Dış orbitallerdeki elektronların enerjisi iç orbitaldeki elektronların enerjisinden daha büyük olduğu için dış orbitalden iç orbitale geçen elektron bir miktar enerji kaybeder. Bu enerji X-ışını olarak ortama yayılır. Bu ışının enerjisi ve dalga boyu sadece atomla ilgili olmayıp alışveriş yapılan orbitaller ile ilgili karakteristik özellik sergiler. Enerjileri farklı olan x-ışınları dedektör tarafından toplanarak malzeme içerisinde bulunan elementlerin yüzdesel olarak değerini verir. Şekil 3.9’da orbitaller arası elektron geçişi sonucu oluşan X-ışınlarının isimlendirilmesi.



Şeki 3.9. Orbitaller arası elektron geçişi sonucu oluşan X-ışınları

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu tez çalışması iki kısımdan oluşmaktadır. İlk etapta, radyo frekans magnetron sıçratma yöntemi ile büyütme işlemi sırasında, büyütme üzerine etkili olabilecek bütün diğer parametreler (sıcaklık, oksijen akış miktarı ve güç) sabit kalmak kaydıyla, gaz karışımı içerisinde bulunan argon gazının miktarı değiştirilmesi sonucu değişen oksijen basınç değerleri altında cam alttaşlar üzerine ZrO_2 ince filmler oluşturuldu. Elde edilen ince filmler kristal yapı karakterizasyonu için x-ışını difraksiyon (XRD) analizi, yüzey karakterizasyonu için atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kimyasal bileşen analizi için (EDX) ve optiksel analiz için fotoluminesans (PL) ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

İkinci kısımda zirkonyum oksit ince filmler cam yüzeyinin yanı sıra safir ve silikon üzerine büyütülerek, kullanılan altlığın filmler üzerindeki etkisi incelendi. Büyütme işlemi, radyo frekans magnetron sıçratma yöntemi ile her bir örnek için aynı sıcaklık, oksijen miktarı, güç ve argon gaz akışı (15 sccm) koşullarında gerçekleştirildi. Elde edilen örnekler XRD ve AFM ile incelendi.

4.1. Zirkonyum Oksit İnce Filmlerin Farklı Toplam Basınç Altında Oluşturulması

4.1.1. RF magnetron sıçratma yöntemi

ZrO_2 ince filmleri elde etmek için rf magnetron sıçratma yöntemi kullanıldı. Zr kaynağı olarak Zr metali oksijen kaynağı olarak oksijen gazı ve hızlandırıcı gaz olarak bir asal gaz olan argon kullanıldı. Büyütme işlemi başlamadan önce Zr metali Ar^+ iyonlarından oluşan plazma ile bombardıman edilerek istenmeyen oksit oluşumu ve kirliliklerden temizlendi. Alttaş olarak kullanılan cam altlıklar için sırasıyla aşağıdaki temizlik işlemleri gerçekleştirildi.

- İlk olarak 15 dakika boyunca ultrasonik banyoda sabunlu su ile temizlenip takibinde 15 dakika deiyonize suda bekletildi.

- Hidrojen peroksit (H_2O_2) ve sülfirik asit (H_2SO_4) (1:5) oranında karıştırılarak oluşturulan karışımda cam alttaşlar 24 saat bekletildi.
- Çözeltilerden çıkarılan alttaşlar ultrasonik banyo işlemi ile deiyonize su içerisinde 15 dakika temizlendikten sonra takibinde 15 dakika ultrasonik banyoda asetonda bekletildi.
- Son olarak asetondan çıkarılan numuneler deiyonize su ile yıkandıktan sonra azot ile kurutularak sisteme yerleştirildi.

Büyütme prosesi boyunca oksijen miktarı, sıcaklık ve hemen hemen büyütme süresi sabit tutulmasına karşın, gaz karışımı içerisindeki argon miktarı dört farklı miktarda değiştirildi ve en uygun büyütme parametresi belirlenmeye çalışıldı. Çizelge 4.1’de büyütme prosesi ile ilgili büyütme parametreleri verilmiştir.

Çizelge 4.1. Zirkonyum oksit ince film büyütme parametreleri

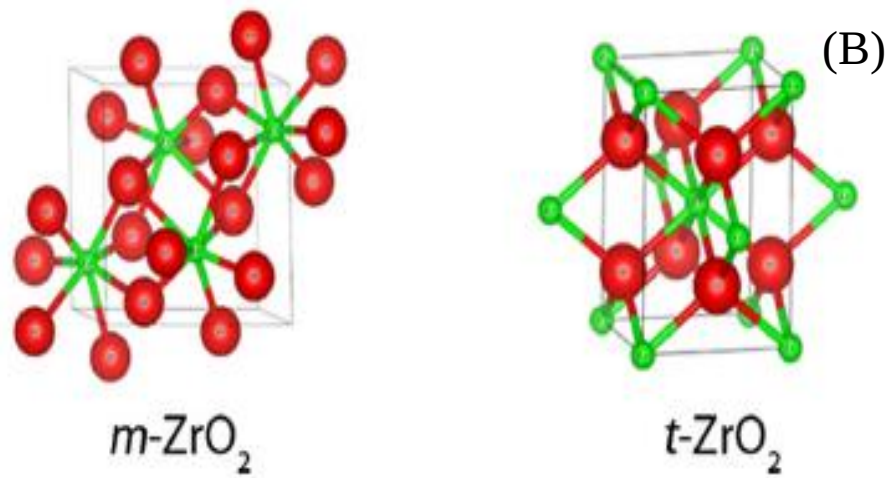
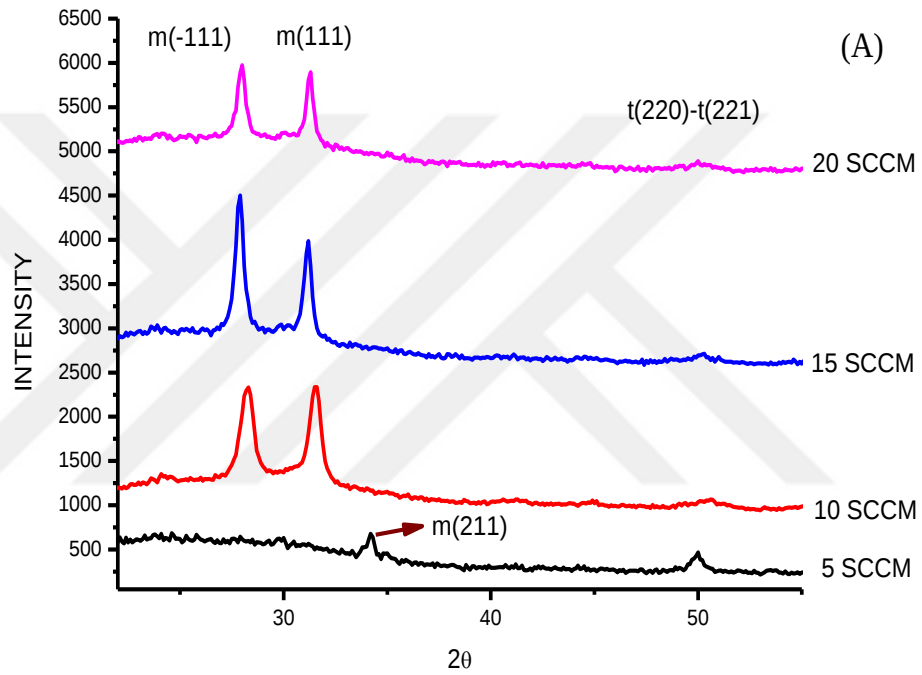
Numune Adı	Taban basıncı Torr (T)	Sıcaklık °C	Argon (Ar) Miktarı (sccm)	Argon Basıncı (mT)	Oksijen (O_2) Miktarı (sccm)	Oksijen Basıncı (mT)	Güç (Watt)	Büyütme Süresi (dk)
S1	$1,9 \times 10^{-6}$	350	5	5,75	0,75	6,4	80	294
S2	$3,5 \times 10^{-6}$	350	10	11,4	0,75	12	80	302
S3	8×10^{-7}	350	15	17,5	0,75	18	80	285
S4	$7,4 \times 10^{-7}$	350	20	26,2	0,75	26,2	80	302

4.1.2. Kristal yapı incelemeleri

Cam alttaşlar üzerine gaz karışımı içerisinde dört farklı argon gazı oranlarında elde edilen numunelerin XRD örnekleri Şekil 4.1’de gösterilmektedir. 5 sccm argon akışı (6,4 mT oksijen gaz basıncı) altında $2\theta = 34^\circ$ ve $2\theta = 50^\circ$ değerinde sırasıyla monoklinik ve tetragonal fazlara ait m(211) ve t(220)-t(221) iki pikin oluştuğu görüldü (Asiltürk *et al.* 2011). Oluşan bu piklerin şiddetinin argon miktarı arttıkça azalmaya başladığı ve 10 sccm (12 mT) den itibaren yeni piklerin oluştuğu görüldü.

Argon miktarı 10 sccm den itibaren $2\theta = 28$ ve $2\theta = 31,3$ de monoklinik faza ait sırasıyla m(-111) ve m(111) düzlemlerine ait pikler oluştuğu görüldü (Ko *et al.* 2007;

Berlin *et al.* 2014; Taguchi *et al.* 2014). Bu piklerin şiddeti sistemdeki argon miktarı 20 sccm (26,2 mT) ulaşana kadar artmakta argon miktarı 20 sccm ulaştığı zaman azaldığı görülmektedir. Ayrıca tetragonal faza ait düzlem piklerinin şiddeti artan argon miktarına bağlı olarak azalmakta ve monoklinik (211) düzlemine ait pik kaybolmaktadır. Bu durum argon gazına bağlı olarak zirkonyum oksit ince filmlerin kristal büyüme yönelimlerinin değiştiğini göstermektedir.



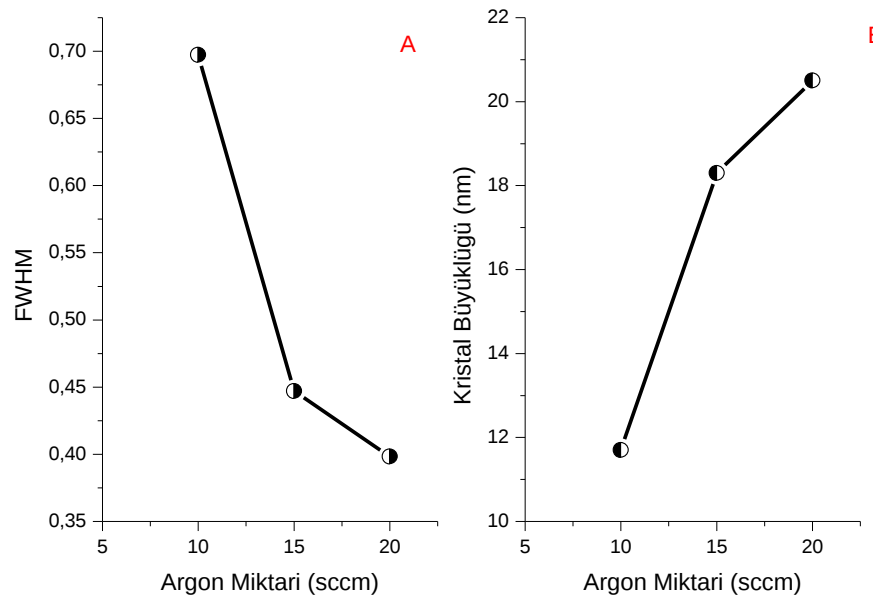
Şekil 4.1. (A) 5, 10, 15 ve 20 sccm argon gazı miktarının da cam alttaşlar üzerine büyütülen ZrO_2 ince filmlere ait XRD desenleri (B) Zirkonyanın monoklinik ve tetragonal kristal örgü yapısına ait birim hücre şematik gösterimi

Dört farklı argon miktarı için elde edilen zirkonya ince filmlerin kristal büyüklükleri Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplandı.

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Eşitlik de D , k , λ , β ve $\cos \theta$ sembolleri sırasıyla kristal büyüklüğü (nm), kristalin şekli ve büyüklüğü ile ilgili sabit (0,9), X ışınının dalga boyu (1,54 Å) ve yarı maksimum tam genişlik (full width at half maximum (FWHM)) büyüklüklerini simgelemektedir (Köç *et al.* 2013).

Çizelge 4.2 XRD analiz sonuçları ve Scherrer eşitliği kullanılarak elde edilen düzlemlere ait kristal büyüklükleri verilmiştir. Şekil 4.2’de ise argon miktarına bağlı olarak FWHM ve kristal büyüklüğü değişimi verilmiştir. Grafiklerden de görüldüğü gibi ortamda bulunan taşıyıcı gazın miktarı arttıkça tanecik büyüklüğü de artmakta ve FWHM değeri azalmaktadır. Bu da argon miktarının artması ile kristal yapının giderek iyileştiğinin göstergesidir.



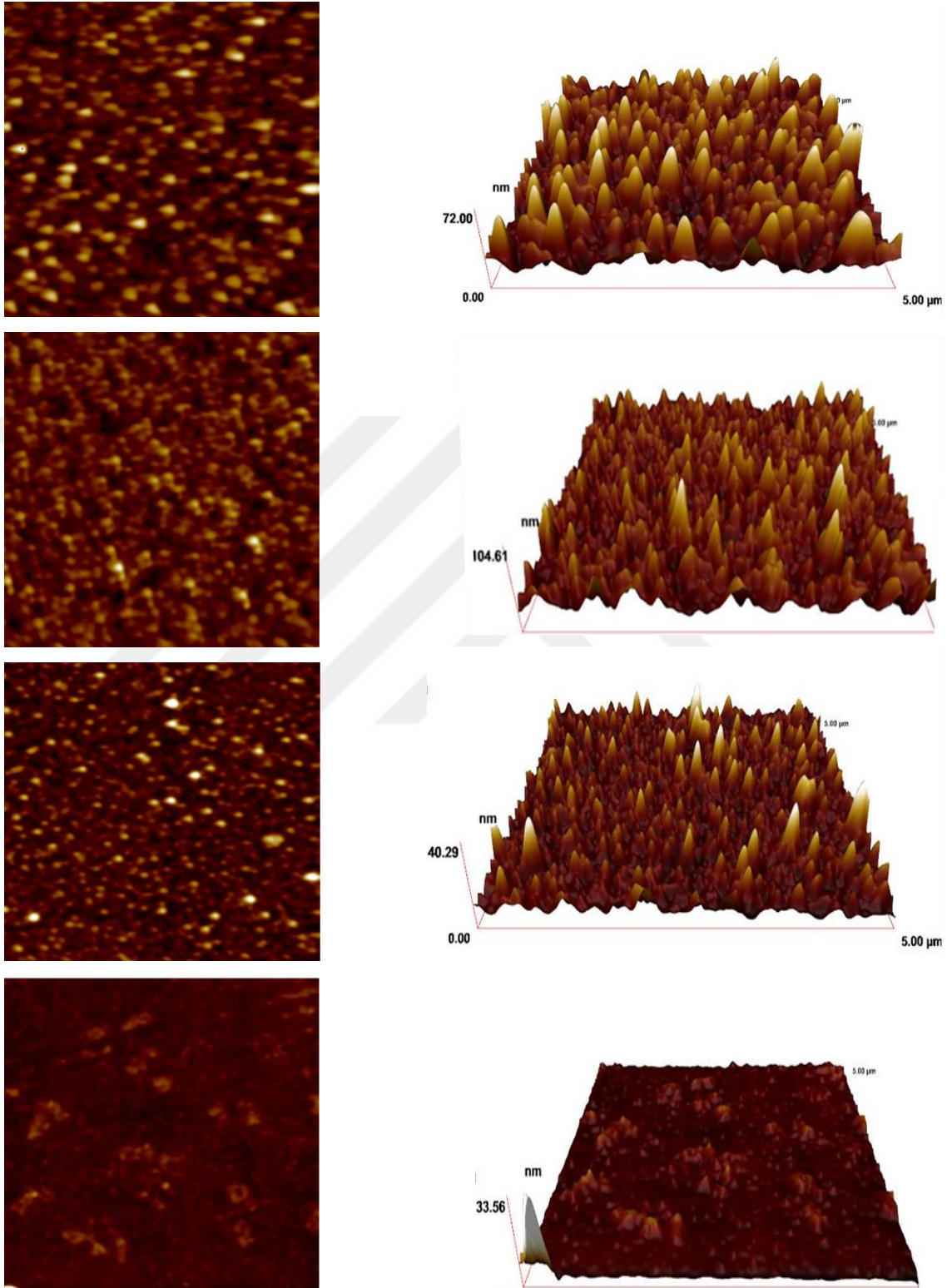
Şekil 4.2. Argon miktarına bağlı olarak (A) FWHM (B) tanecik büyüklüğü değerleri

Çizelge 4.2. Büyütülen zirkonya ince filmlerin kristal yapı özellikleri

Numune Adı	Argon Miktarı (sccm)	2θ (Derece)	(hkl)	D (nm)
S1	5	34 50	m(211) t(220)-t(221)	31,05
S2	10	28 31,3	m(-111) m(111)	11,7
S3	15	28 31,3	m(-111) m(111)	18,3
S4	20	28 31,3	m(-111) m(111)	20,05

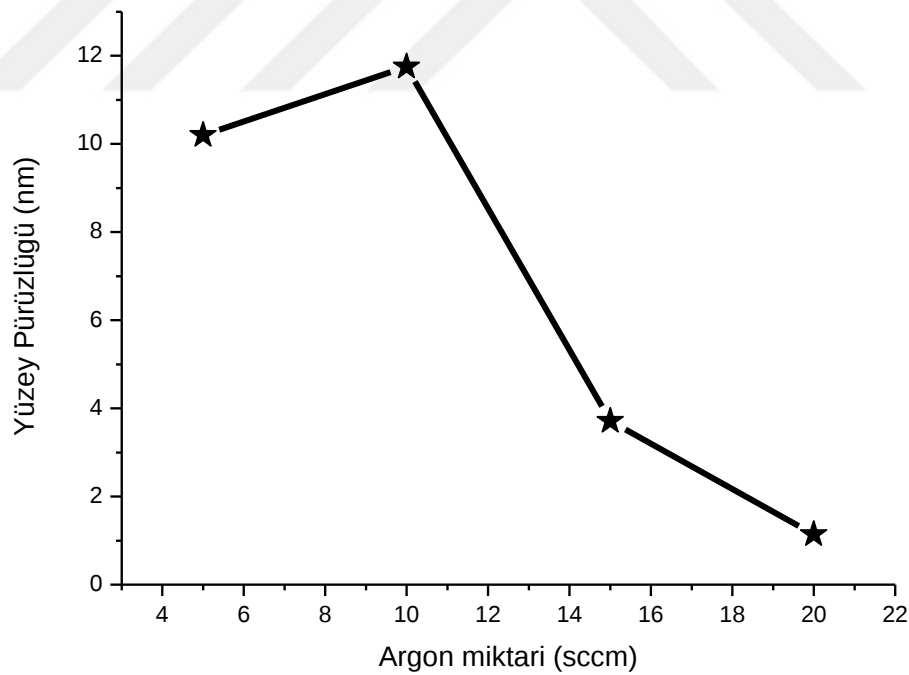
4.1.3. Morfolojik incelemeler

Cam alttaşlar üzerine oluşturulan zirkonyum oksit ince filmlerin yüzey morfolojik incelemeleri atomik kuvvet mikroskobu tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Şekil 4.3’de dört farklı argon gazı akışında elde edilen ince filmlerin AFM görüntüleri verilmektedir.



Şekil 4.3. Argon miktarına bağlı olarak AFM görüntüleri (5 sccm, 10 sccm, 15 sccm ve 20 sccm)

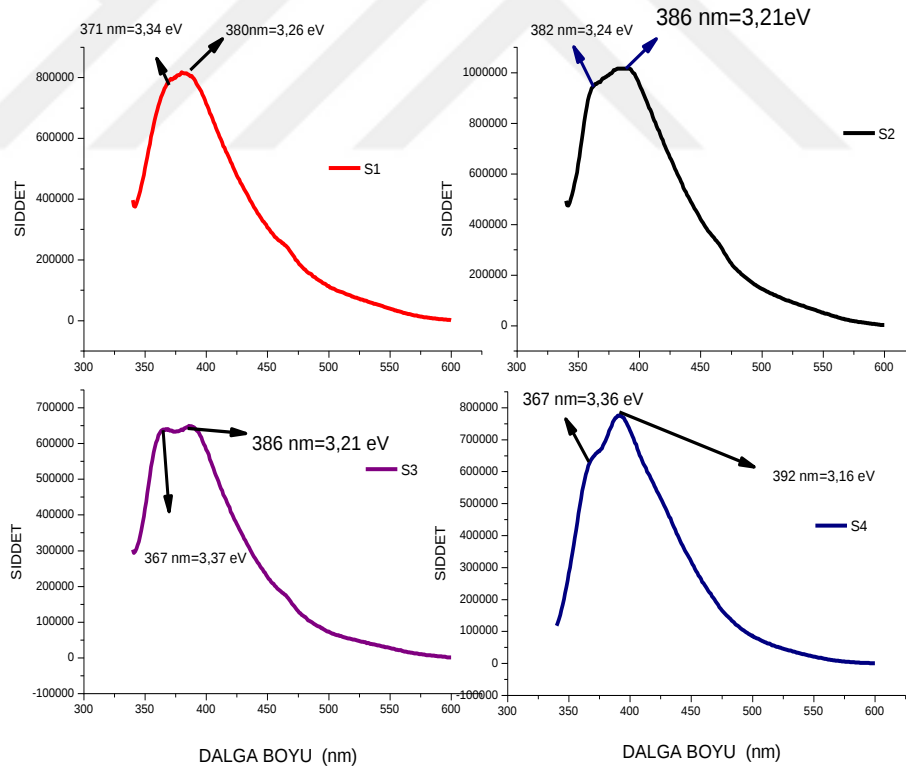
Ayrıca Şekil 4.4’de gösterildiği gibi argon gazı değişimine bağlı olarak oluşan ince filmlerin yüzey pürüzlülüğü sırasıyla 10,2-11,75- 3,71 ve 1,14 nm olmak üzere argon miktarı ile ters orantılı olarak azaldığı görülmektedir. Bu değerlerden de anlaşılaacağı üzere yüzey pürüzlülüğü belirgin bir oranda azalmaktadır. 15 sccm ve 20 sccm değerleri için elde edilen yüzey pürüzlülük değerleri bu yöntemle literatür de bildirilen değerler arasında oldukça iyi bir yerdedir (Kım *et al.* 2006; Ko *et al.* 2006 Park *et al.* 2010;). Ortamdaki iyon miktarının artmasıyla iyonlar birbirleri ile daha fazla çarpışarak yüzeye ulaşan iyon miktarının azalmasına neden olmaktadır. Dolayısıyla allttaşa ulaşan iyon miktarı da azalmaktadır. Bunun sonucu olarak maksimum Ar^+ iyonlarının oluşturulduğu 20 sccm de yüzey pürüzlülüğü minimum olmaktadır. Literatürde oksijen miktarındaki değişikliğe bakılarak yürütülen çalışmalarda hemen hemen aynı sonucun gözlemlenmesi bu gerekçeği desteklemektedir (Ko *et al.* 2007 and Zhao *et al.* 2014).



Şekil 4.4. Argon miktarına bağlı olarak ince filmlerin yüzey pürüzlülük değerleri.

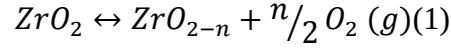
4.1.4. Fotolüminesans spektroskopisi

Dört farklı argon gaz miktarında hazırlanan örnekler için fotoemiyon spektroskopisi kullanıldı. Emiyon spektrumu yakın band kenarı (near-band-edge (NBE)) ve derin seviye (deep level (DE)) iki kategoriye ayrılabilir. Şekil 4.5’de gösterildiği gibi 370 nm ve 390 nm civarında iki tane emiyon PL bandı gözlemlenmektedir. (Cao *et al.* 2004) ilk başta tek bir pik gibi gözüken spektrum artan Ar miktarına bağlı olarak yarılarak belirgin bir şekilde iki ayrı pik oluşturmaya başlıyor. Oluşan bu piklerin istem dışı kirliliklerden değil sadece yapı içerisinde oluşan oksijen boşluklarından dolayı yakın band kenarı emiyonundan kaynaklandığı ve oksijen boşluklarının yasak enerji aralığında yeni enerji seviyelerinin oluşmasına yol açtığı düşünülmektedir.

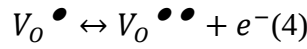
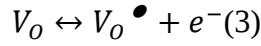
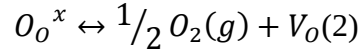


Şekil 4.5. Dört farklı numune için Fotolüminesans (PL) Spektrumu

Oksijen boşluklarının oluşmasını aşağıdaki gibi tanımlayabiliriz.



veya



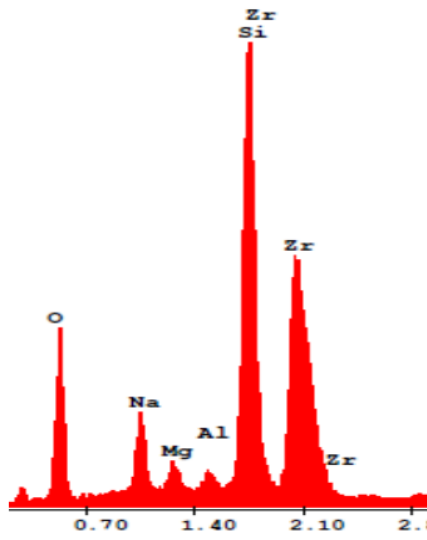
Şeklinde yazılabilir. Burada V_o nötr oksijen boşluğu, $V_o^{\bullet}$ bir kere iyonize olmuş oksijen boşluğu, $V_o^{\bullet\bullet}$ ikidefa iyonize olmuş oksijen boşluğu, O_o^x oksit anyonu ve e^{-} ise iletkenlik bandında bulunan elektron. PL spektrumunda 387 nm de gözlemlenen pik; ZrO_2 nanopartiküllerin de 387 nm de gözlemlenen pik ile oldukça uyum içerisindedir (Emeline *et al.* 1998).

Lüminesans malzemeler katod ışın tüplerinde, flöresans lambalarda ve renkli plazma display panellerinde kullanılabilir. Ayrıca mavi ışık yayan diyot ve kısa dalga boyu lazer diyotlar etkin bir şekilde üretilmek istenen aygıtlar arasında yer almaktadır. Elde edilen bu sonuçlara göre ZrO_2 bu alanda kullanım olanağına sahiptir.

4.1.5. Enerji Dağılımlı X-Işınları Analizi (EDS)

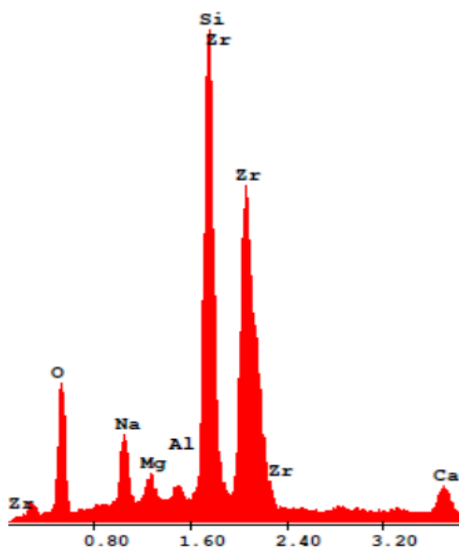
Argon miktarındaki değişime bağlı olarak yürütülen çalışmada dört farklı argon gazı miktarında elde edilen numunenin Enerji Dağılımlı X-Işınları Analizi analizi sonuçları sırasıyla Şekil 4.6; 4.7; 4.8 ve 4.9'da grafiksel ve tablo şeklinde verilmiştir. EDS analiz sonuçları incelendiği zaman ortamda bulunan argon gazı miktarına bağlı olarak değişim gösterdiği görülmektedir. 5sccm den itibaren artan argon gazı miktarı ile yapıdaki zirkonyum miktarının arttığı 10 sccm ve 15 sccm argon gazı miktarında alınan EDS analiz verilerinde yapıda bulunan zirkonyum miktarının maksimum olduğu görülmüştür. 20 sccm de yapıdaki zirkonyum miktarı minimumdur. Ortamda oluşan

Ar^+ iyonlarının artması ile iyonların çarpışma sayısı artmakta ve Zr yüzeyine daha az iyon ulaşmakta ve dolayısıyla yüzeyden daha az Zr atomunun kopmasına sebep olduğu düşünülmektedir. Bu durumun takibinde yüzeyden kopan Zr iyonlarının cam yüzeye ulaşma oranında bir azalma olmaktadır. Bu sonuçlar elde edilen XRD ve AFM sonuçlarının paralelindedir.



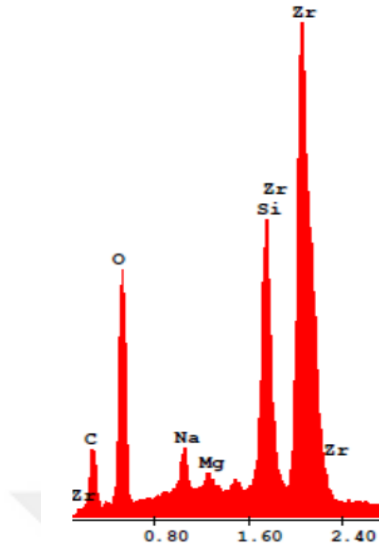
Element	Ağırlık %	Atomik %
ZrK	40,34	13,88

Şekil 4.6. 5 sccm (6,4 mT) argon gazı miktarı için EDS analizi



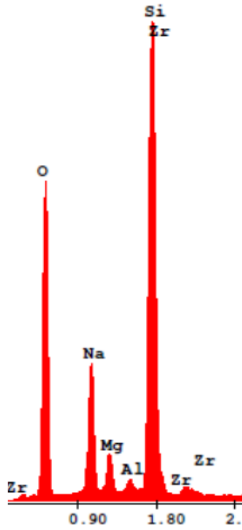
Element	Ağırlık %	Atomik %
ZrK	47,42	17,90

Şekil 4.7. 10 sccm (12 mT) argon miktarı için EDS analizi



Element	Ağırlık %	Atomik %
ZrK	47,91	14,30

Şekil 4.8. 15 sccm (18 mT) argon miktarı için EDS analizi



Element	Ağırlık %	Atomik %
ZrK	0,34	0,08

Şekil 4.9. 20 sccm (26,2 mT) argon miktarı için EDS analizi

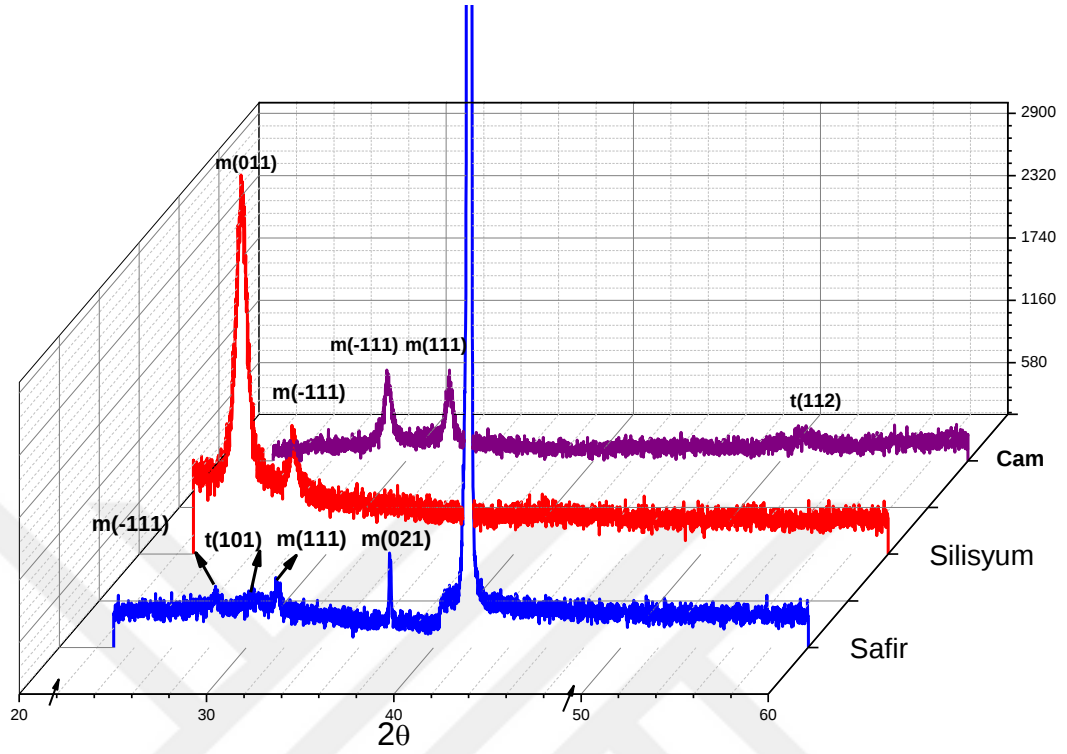
4.2. Farklı Yüzeyler Üzerine Büyütülen Zirkonya İnce Filmlerin Özelliklerinin Karşılaştırılması

Tez çalışmamızda son olarak ZrO_2 ince filmler camın yanı sıra silisyum ve safir gibi farklı yüzeylerin üzerine büyütüldü. Filmler, büyütülme parametreleri önceki bölümde

kullanılan değerler ile aynı olmak kaydıyla, 15 sccm argon gazı akışında oluşturuldu. Böylelikle üzerine büyütülen yüzeyin filmler üzerindeki etkisi incelendi. Elde edilen ince filmlerin özellikleri XRD ve AFM karakterizasyon teknikleri ile analiz edildi.

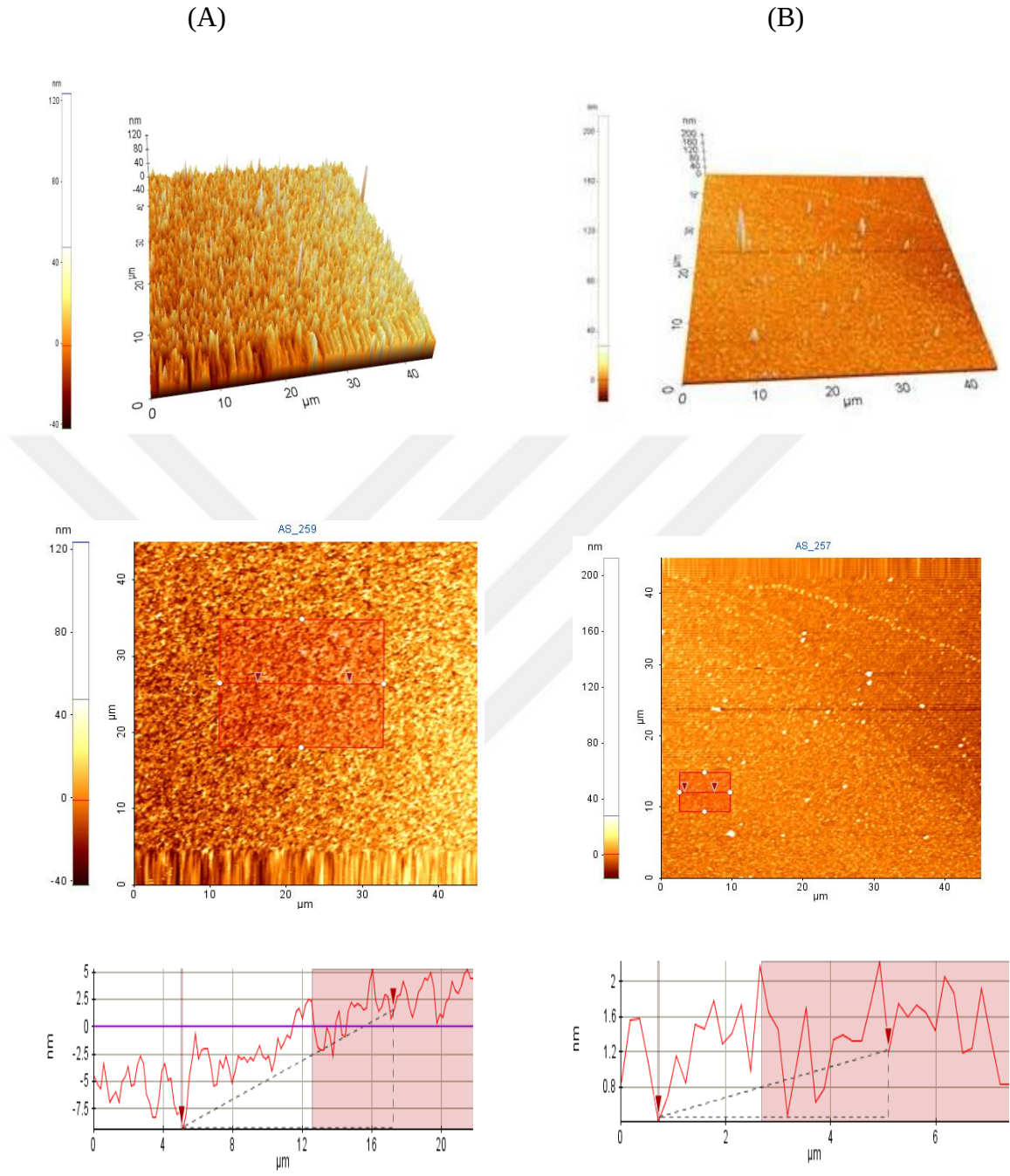
Büyütme işlemine başlanmadan önce silikon ve safirin üzerlerinde bulunan organik kirliliklerden kurtulmak amacıyla, silikon için piranha çözeltisi ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{SO}_4$ / 1:3) hazırlanarak 5 dk boyunca 70°C de çözelti içerisinde bekletildi. Daha sonra deiyonize su ile durulanarak azot gazı ile kurutuldu. Safir ise sırasıyla aseton ve izopropil alkol ile ultrasonik banyoda 5 dakika süre ile temizlendikten sonra deiyonize su ile yıkandı. Takibinde azot ile kurutularak rf magnetron sıçratma sistemine yerleştirildi.

Elde edilen zirkonyum oksit ince filmlerin kristal yapı inceleme sonuçları Şekil 4.10'da verildi. Analiz sonuçları incelendiğinde üç farklı yüzey üzerine büyütülen filmlerin farklı kristal yapı özelliklerine sahip olduğu görüldü. Cam üzerine büyütülen numunelerin XRD sonuçlarında $2\theta=28.97^\circ$, 32.3° , 50.3° de sırasıyla m(-111), m(111) ve t(112) düzlemlerine ait pikler görülmesine karşın, silikon üzerine büyütülen filmlerde $2\theta=25.4^\circ$ m(011) ve $2\theta=28.9^\circ$ m(-111) ve safir üzerine oluşturulan filmlerde ise $2\theta=28.8^\circ$ m(-111), $2\theta=30.32^\circ$ t(101), $2\theta=32.2^\circ$ m(111) ve $2\theta=37.64^\circ$ m(021) düzlemlerine ait pikler göze çarpmaktadır.



Şekil 4.10. Cam, Safir ve Silisyum üzerine 15 sccm argon gazı akışında büyütülen zirkonyum oksit ince filmlerin XRD sonuçları

Son olarak oluşturulan filmlerin yüzey morfolojileri AFM ile incelendi. Şekil 4.11’de farklı yüzeyler üzerine oluşturulan filmlerin yüzey görüntüleri verilmektedir. Yüzey pürüzlülüğü incelemelerinde, safir üzerine oluşturulan filmin yüzey pürüzlülüğünün silisyum üzerine oluşturulan filminden daha fazla olduğu görüldü.



Şekil 4.11. Silisyum ve safir üzerine 15 sccm argon gazı akışında oluşturulan zirkonyum oksit ince filmlerin AFM görüntüleri safir (A) ve silikon (B)

5. SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında ilk olarak, ZrO_2 ince filmler cam alttaşlar üzerine radyo frekans magnetron sıçratma yöntemi ile büyütüldü. Büyütme işlemi sırasında Zr kaynağı olarak Zr metali, oksit kaynağı olarak oksijen gazı hızlandırıcı olarak argon gazı kullanıldı. Sıcaklık, güç ve oksijen miktarı gibi büyütme parametreleri sabit tutulmasına karşın ortamda bulunan gaz karışımı içeriğindeki argon miktarı 5,10,15 ve 20 sccm olarak değiştirildi. Bu değişimin oluşturulan ince filmlerin yapısal, optiksel, morfolojik ve yüzeysel özellikleri üzerindeki etkisi incelendi.

Elde edilen ince filmlerin kristal yapı karakterizasyonu x-ışını difraksiyon ölçümleri yapılarak incelendi. Yapılan ölçümlerde 5 sccm $2\theta = 34^\circ$ ve $2\theta = 50^\circ$ değerinde sırasıyla monoklinik ve tetragonal fazlara ait m(211) ve t(220)-t(221) iki pikin olduğu görüldü. Artan argon gazına bağlı olarak kristal yapının değiştiği ve $2\theta = 34^\circ$ oluşan pikin kaybolarak 10 sccm den itibaren $2\theta = 28,3$ ve $2\theta = 31,6$ de monoklinik faza ait sırasıyla m(-111) ve m(111) düzlemlerine ait pikler olduğu görüldü. Ayrıca maksimum pik şiddetine 15 sccm ulaşıldığı belirlendi.

Büyütülen ince filmlerin yüzey morfolojik özellikleri atomik kuvvet mikroskobu ile incelendi. Yapılan incelemeler sonucunda 5sccm argon gazı değerinden 10 sccm argon gazı değerine geçişte yüzey pürüzlülüğünün arttığı buna karşın 15 ve 20 sccm argon gazı akışı değerlerinde giderek azaldığı gözlemlendi. Argon gazının maksimum olduğu 20 sccm değerinde yüzey pürüzlülüğü minimum değeri almaktadır. Bunun artan argon miktarına bağlı olarak oluşan aşırı iyon çarpışmaları sonucu yüzeye ulaşan iyon sayısında meydana gelen azalmadan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Elde edilen ince filmlerin optiksel özellikleri için fotoluminesans ölçümleri gerçekleştirildi. Ortamdaki argon miktarında oluşan artışa bağlı olarak yarılarak belirgin bir şekilde iki ayrı pik oluşturmaya başlıyor. Oluşan bu piklerin istem dışı kirliliklerden değil sadece yapı içerisinde oluşan oksijen boşluklarından dolayı yakın band kenarı

emisyondan kaynaklandığı ve oksijen boşluklarının yasak enerji aralığında yeni enerji seviyelerinin oluşmasına yol açtığı düşünülmektedir.

EDS analizlerinden 5 sccm den itibaren argon miktarı ile oluşturulan ince filmdeki Zr metalinin arttığı, maksimum argon miktarında yapıda bulunan Zr metalinin minimum olduğu görüldü. Buda yüzeye ulaşan iyon sayısının bu değerde minimum olduğu fikrini desteklemektedir.

Son olarak tez çalışmasının ikinci etabında camın yanı sıra silikon ve safir gibi farklı destekleyici yüzeyler üzerine büyütülen ince filmler üzerinde alttaşın etkisi incelendi. Kristal yapı analizlerinde üç farklı destekleyici yüzey üzerinde bulunan filmlerin farklı kristal yapı sergilediği görüldü. Cam ve safir üzerine büyütülen filmlerde monoklinik ve tetragonal faza ait pikler karşımıza çıkmasına rağmen silikon üzerine büyütülen filmde sadece monoklinik faza ait pikler olduğu görüldü. Ayrıca üç farklı alttaş üzerinde bulunan filmlerin morfolojik incelemeleri AFM ile gerçekleştirildi. Yüzey pürüzlülüğü incelemelerin de cam üzerine oluşturulan filmlerin maksimum yüzey pürüzlülüğüne sahip iken silisyum üzerindeki filmlerde bu değer minimumdur. Bütün analiz işlemleri sonucu, aynı şartlarda oluşturulan filmlerin üzerinde, kullanılan alttaşın oldukça fazla etkili olduğu sonucuna varıldı.

KAYNAKLAR

- Andreiotelli, V. M., 2006. Survival rate and fracture resistance of zirconium dioxide implants after exposure to the artificial mouth: An in-vitro study. Doktora Tezi, Albert-Ludwing Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Freiburg.
- Arkel, A., E., 1924. Physica, 4, 286.
- Arkel, A., E. and Boer, J. de., 1924. Z. Anorg. Chem., 148, 324
- Asiltürk, M., Burunkaya, E., Sayılkan, F., Kiraz, N., Arpaç, E., 2011. Structural and optical properties of thin films prepared from surface modified ZrO₂. Journal of Non-Crystalline Solids, 357, 206–210.
- Atkins and Jones, P.L., 1998. Temel Kimya 1, Oxford University, University of Northern Colorado, Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Ayrancı B., 1989. Zirkonia (Zirkon Toprağı) Analizlerinde hızlı bir Ayırıştırma (Dekompozisyon) Metodu, MTA Dergisi 109, 141-145.
- Berlin, I. J., Sujatha lekshmy, S., Ganesan, V., Thomas, P.V., Joy, K., 2014. Effect of Mn doping on the structural and optical properties of ZrO₂ thin films prepared by sol-gel method. Thin Solid Films, 550, 199–205.
- Bilgi, S., 2006. Photoluminescence Study Of Ge-Implanted Gase And Inse Single Crystals Grown By Bridgman Method. Y. Lisans Tezi, ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, ANKARA.
- Cao, B. H., Qiu, X., Luo, B., Liang, Y., Zhang, Y., Tan, R., Zhao, M. and Zhu, Q., 2004. Synthesis And Room-Temperature Ultraviolet Photoluminescence Properties of Zirconia Nanowires. Adv. Funct. Mater, 14, 243-246.
- Carvalho, J. M., Rodrigues Lucas, C. V., Felinto Maria, C. F. C., Nunes Luiz, A. Jorma Hořsa, O., Brito Hermi, F., 2015. Structure–property relationship of luminescent zirconia nanomaterials obtained by sol–gel method. J Mater Sci., 50, 873–881.
- Cheema, T.A. and Garnweitner, G. 2014. Phase-controlled synthesis of ZrO₂ nanoparticles for highly transparent dielectric thin films. CrystEngComm, 16, 3366-3375.
- Chen, F. and Park, S.-S., 2015. Preparation and Properties of Y₂O₃-Doped ZrO₂ Films on Etched Al Foil by Sol-Gel Process. Korean J. Mater. Res., 25, 2.
- Chen, L.-M., Lai, Y.-S., Chen, J.S., 2007. Influence of pre-deposition treatments on the interfacial and electrical characteristics of ZrO₂ gate dielectrics. Thin Solid Films, 515, 3724-3729.
- Chen, S.-G., Liu, H.-Q., Wang, L.-L., Zou, B.-S., 2008. Optical properties of nanocrystal and bulk ZrO₂: Eu⁺³. Journal of Alloys and Compounds, 448, 336-339.
- Conrad, HJ, Seong, WJ and Pesun, IJ., 2007. Current ceramic materials and system with clinical recommendations: A systematic review. J Prosthet Dent, 98, 389-404.
- Çörekçi, S., 2008. Grup III-V Bileşik Yarıiletkenlerde AFM Yüzey Karakterizasyonu. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- Emeline, A., Kataeva, G.V., Litke, A.S., Rudakova, A. V., Ryabchuk, V. K., and Serpone, N., 1998. Spectroscopic and Photoluminescence Studies of a Wide Band Gap Insulating Material: Powdered and Colloidal ZrO₂ Sols. Langmuir, 14, 5011-5022.

- Fan, Z., Deng, J., Wang, J., Liu, Z., Yang, P., Xiao, J., Yan, X., Dong, Z., Wang, J. and Chen, J., 2016. Ferroelectricity emerging in strained (111)-textured ZrO₂ thin films. *Applied Physics Letters*, 108, 012906
- Fidelus, J.D., Grigorjeva, L., Lojkowski, W., Millers, D., Oplalinska, A., Sarakovskis, D.A., Smits, K., 2010. Europium doped zirconia luminescence. *Optical Materials*, 32, 827-831.
- Binnig, G. and Quate, C. F., 1988 Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, 56, 9.
- Giuri, C., Perrone, M.R. and Piccinno, V., 1997. Output coupler design of unstable cavities for excimer lasers. *Appl. Opt.*, 36, 1143-1148.
- Gueorguiev, V.K., Aleksandrova, P.V., Ivanov, T.E., Koprinarova, J.B., 2009. Hysteresis in metal insulator semiconductor structures with high temperature annealed ZrO₂/SiO_x layers. *Thin Solid Films* 517, 1815-1820.
- Hara, A., 1994. Surface Modification Technologies VII Sudarshan, T.S., Ishizaki, K., Takata, M., Kamata, K., (ed) p, 266.
- Hassan N.B., Ghuson, H. Mohamad and Murtada M. Abd-A., 2014. Influence of Annealing Temperature on Morphology and Electrical Properties of ZrO₂:CuO Thin Films Prepared by Pulse Laser Deposition. *International Journal of Current Engineering and Technology*, 4,3.
- He, D., Ding, Y., Luo, H., Li, C., 2004. Effects of zirconia phase on the synthesis of higher alcohols over zirconia and modified zirconia. *J. Molecular Catalysis A: Chemical* 208, 267-271.
- Hembram, K.P.S.S., Mohan Rao, G., 2007. Properties of zirconia thin films prepared by reactive magnetron sputtering. *Materials Letters*, 61, 502-505.
- Ko, J. H., Kim, S. H., JeeSeung, H. and Yoon, Young, S., 2006. Characteristics of ZrO₂ Thin Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering. *Journal of the Korean Physical Society*, 50 (6), 1843-1847.
- Kondaiah, P., Mohan, R. G. and Uthanna S., 2012. Preparation of magnetron sputtered ZrO₂ films on Si for gatedielectric application. *Journal of Physics: Conference Series*, 390, 012031.
- Köç, P., Tekmen, S., Baltakesmez, A., Tüzemen, S., Meral, K., and. Onganer, Y., 2013. Stimulated electroluminescence emission from n-ZnO/p GaAs:Zn heterojunctions fabricated by electro-deposition. *AIP Advances*, 3, 122107.
- Kumar, A., Dhiman, P., Singh, M., 2016. Effect of Fe-doping on the structural, optical and magnetic properties of ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Ceramics International*, 42, 7918-7923.
- Liu, Y. and Claus, R. O. 1997. Blue Light Emitting Nanosized TiO₂ Colloids. *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 5273-5274.
- Maneesha, M., Kuppusami, P., Murugesan, S., Chanchal, G., Divakar, R., Akash Singh, Mohandas, E., 2015. Thermal stability and thermal expansion behaviour of ZrO₂/Y₂O₃ multilayers deposited by pulsed laser deposition technique. *Materials Chemistry and Physics*, 162, 592-607.
- Mason, T.D., Perry, N.H., 2010. Grain core and grain boundary electrical/dielectric properties of yttria-doped tetragonal zirconia polycrystal (TZP) nanoceramics. *Solid State Ionics*, 181, 276-284.
- Massalski, T.B. and Okamoto, H., 1994. *J. Phase Equilibria*, 15, 5.

- Pamu, D., Sudheendran, K., Krishna, M.G., James, Raju, K.C., Bhatnagar, A.K., 2009. Ambient temperature stabilization of crystalline zirconia thin films deposited by direct current magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 517, 1587-1591.
- Park, J., Kook, J., and Kang, Y.-C., 2010. The properties of RF sputtered zirconium oxide thin films at different plasma gas ratio. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 31(2), 397.
- Proyer, S. and Stangl, E., 1995. Time-Integrated Photography of Laser- Induced Plasma Plumes. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 60(6), 573-580.
- Rani, S., Kumar, M., Sharma, S., Kumar, D. 2014. Role of graphene in structural transformation of zirconium oxide. *J Sol-Gel Sci Technol*, 71, 470-476.
- Shao, S.Y., Fan, Z.X., Shao, J.D., He, H.B., 2003. Evolutions of residual stress and microstructure in ZrO thin films 2 deposited at different temperatures and rates. *Thin Solid Films*, 445 (1), 59-62.
- Taguchi, M., Nakane, T., Matsushita, A., Sakka, Y., Uchikoshi, T., Funazukuri, T., Naka T., 2014. One-pot synthesis of monoclinic ZrO₂ nanocrystals under subcritical hydrothermal conditions. *J. of Supercritical Fluids* 85, 57– 61.
- Tamm, A., Kozlova, J., Aarik, L., Aidla, A., Lu, J., Kiisler, A., Kasikov, A., Ritslaid, P., Mändar, H., Hultman, L., Sammelselg, V., Kukli, K., and Aarik, J., 2013. Atomic layer deposition of ZrO₂ for graphene-based multilayer structures: In situ and ex situ characterization of growth process. *Phys. Status Solidi A* 211(2), 397–402.
- Utt, K., Lange, S., Mandar, M., H., Kanarjov, P., Sildos, I., 2010. Structure and optical properties of Sm-doped ZrO₂ microrolls. *Optical Materials*, 32, 823-826.
- Qi, H. J., Huang, L.H., Tang, Z. S., Cheng, C. F., Shao, J. D., Fan, Z. X., 2003. *Thin Solid Films*, 444 (1–2), 146.
- Qi, W.-J., Nieh, R., Lee, B. H., Kang, L., Jeon, Y., and Lee, J.C., 2000. Electrical and reliability characteristics of ZrO₂ deposited directly on Si for gate dielectric application. *Applied Physics Letters*, 77, 20.
- Wang, C.-M., Fan, K.-N., Liu, Z.-P., 2007. Origin of oxide sensitivity in gold-based catalysts: a first principle study of CO oxidation over Au supported on monoclinic and tetragonal ZrO₂. *J. American Chemical Society*, 129, 2642–2647.
- Wang, G., Meng, F., Ding, C., Chu, P.K., Liu, X., 2010. Microstructure, bioactivity and osteoblast behavior of monoclinic zirconia coating with nanostructured surface. *Acta Biomaterialia*, 6, 990–1000.
- Wasa, K. and Hayakawa S., 1992. *Handbook Of Sputter Deposition Technology*, Noyes Publications, Osaka, 304p.
- Yacobi, B.G., 2002. *Semiconductor Materials*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow,
- Yu, P. Y., Cardona, M., 2001. *Fundamentals of Semiconductors*. New York, Springer.
- Zhao, X., Jin, J., Cheng, J.-C., Lee, J.-W., Wu, K.-H., Lin, K.-C., Tsai, J.-R., Liu, K.-C., 2014. Structural and optical properties of zirconia thin films deposited by reactive high-power impulse magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 570, 404–411.

ÖZGEÇMİŞ

ADI-SOYADI	Pınar KÖÇ
LİSANS 1 (MEZUN)	Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi/Fizik Bölümü
LİSANS 2 (DEVAM)	Erzurum Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi /Elektrik Elektronik Mühendisliği
1.MASTIR (MEZUN)	Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü/Katıhal Fiziği
2.MASTIR	Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Nanobilim Ve Nanoteknoloji Mühendisliği/Nanomalzeme
DOKTORA (DEVAM)	Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü/Katıhal Fiziği