

**BAZI TEK VE ÇOK KATMANLI İNCE FİLM YAPILARIN X-IŞINI
SAÇILMA VE X-IŞINI KIRINIMI YÖNTEMLERİ İLE İNCELENMESİ**

**STRUCTURAL INVESTIGATION OF SOME MONO AND MULTILAYER
THIN FILMS BY X-RAY SCATTERING AND X-RAY DIFFRACTION
METHODS**

Ural Kazan

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

Haziran 2012

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI'ında

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan :
Prof. Dr. Hüseyin Zafer Durusoy

Üye (Danışman) :
Prof. Dr. Semra İDE

Üye :
Prof. Dr. İbrahim Uslu

Üye :
Prof. Dr. Leyla Tatar Yıldırım

Üye :
Yrd. Doç. Dr. Akın Bacıoğlu

ONAY

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/...../..... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulunca/...../..... tarihinde kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Fatma SEVİN DÜZ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

BAZI TEK VE ÇOK KATMANLI İNCE FİLM YAPILARIN X-IŞINI SAÇILMA VE X-IŞINI KIRINIMI YÖNTEMLERİ İLE İNCELENMESİ

Ural Kazan

ÖZ

Katıhal fiziği araştırmalarında, ince film yapılar, elektrik, optik, manyetik, v.b. farklı fiziksel özelliklerinden dolayı teknolojik uygulamalarda dikkat çekici malzemelerdir. Veri depolama elemanlarından, yakıt hücreleri ve güneş enerji panellerinin yapımına kadar pek çok alanda kullanılan bu malzemeler, fiziksel ve kimyasal yöntemler ile hazırlanırlar. Hedeflenen özelliklere göre, tek ve çok katmanlı hazırlanan bu ince film yapıların, ayrıntılı karakterizasyonları yapılmadan teknolojik kazanımları mümkün olamamaktadır. Bu nedenle, XRPD (X-ışını toz kırınımı), qCM (Kuartz kristal görüntüleme), LEED (Düşük enerjili elektron kırınımı), RHEED (Yansımali yüksek enerjili elektron kırınımı), SAXS (Küçük açı X-ışını saçılması), GISAXS (Yüzeye yakın X-ışını saçılması), AFM (Atomik kuvvet mikroskobu), STM (Taramalı tünelleme mikroskobu), SEM (Taramalı elektron mikroskobu), TEM (tünellemeli elektron mikroskobu) v.b. pek çok deneysel yöntem kullanılarak, filmlerin tabaka kalınlıkları, yüzey morfolojileri, içerdikleri farklı oluşumlar, oluşum dağılımları, tabakalar arası yüzey alan şekillenimleri, farklı sıcaklıklarda faz geçişlerinin takibi yapılarak, uzun erimli mesafelerde yapıların kararlı ve homojen olup olmadıklarının incelenmesi gerekmektedir.

Bu tez kapsamında, ince film yapıların analizinde ülkemizde ilk kez, küçük ve geniş açı X-ışını saçılması (SAXS ve WAXS) yöntemleri birlikte kullanılmıştır. Bu analizlerde Gazi Üniversitesi, Anadolu Üniversitesi ve Hacettepe Üniversitesi'nde ince film konusunda uzman bilim insanları tarafından sentezlenen tek ve çok katmanlı ince filmler analiz edilmiştir. Böylece hazırlanan örneklerin ileri sevide yapılacak analizler için ve teknolojik kazanımlar için uygun olup olmadıkları belirlenmiştir.

Hacettepe Üniversitesinde hazırlanan CK7 kodlu ince film yapıda her biri 2' şer katman içeren 24 düzgün tabaka belirlenmiştir. Bu tabaka kalınlıkları 33,3-34,6 Å aralığında çok az değişen değerlere sahiptir.

Gazi Üniversitesinde hazırlanan, 8.Si-600 kodlu, silisyum üzerine Mn katkılanarak ZnO nano çubuk kaplamanın yapıldığı ve 600 °C de tavlandığı örnek çok ilgi çekici bulunmuştur. Bu örneğin, hem SAXS hem de WAXS analizlerinde zaman çözünürlü deneyler ile incelenebilecek, nano boyutta ve moleküler boyutta istenen kristalin özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: SAXS, WAXS ,İnce Filmler, Nano Oluşumlar

Danışman: Prof. Dr. Semra İDE, Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,

Fizik Mühendisliği Bölümü

STRUCTURAL INVESTIGATION OF SOME MONO AND MULTILAYER THIN FILMS BY X-RAY SCATTERING AND X-RAY DIFFRACTION METHODS

Ural Kazan

ABSTRACT

Thin film structures are remarkable matters in solid state physics and they can be widely used technological applications, because of their physical properties (such as electrical, optical, magnetic, etc.). These materials, which are used in many areas such as the data storage elements, fuel cells and solar panels have been prepared by several physical and chemical methods. According to targeted properties, these thin film structures can be prepared mono or multi layered forms. Therefore, the technological achievements of these materials are not possible without their detailed structural characterizations. Meanwhile, layer thickness, surface morphology, contained different aggregates, distribution of structural grains, surface area, interlayer shape must be examined by using many experimental methods (XRD (X-ray diffraction), QCM (Quartz crystal monitor), LEED (Low energy electron diffraction) , RHEED (Reflection high energy electron diffraction), SAXS (Small angle X-ray scattering), GISAXS (Grazing-incidence small angle X-ray scattering), AFM (Atomic force microscope), STM (Scanning-Tunneling microscope), SEM (Scanning electron microscope), TEM (Tunneling electron microscope), etc.). Their phase transitions at different temperatures and structural stabilities should be also investigated by these methods.

In this thesis, small and wide angle X-ray scattering (SAXS and WAXS) methods are simultaneously and firstly used for thin film analysis in Turkey. The studied mono and multi layered thin films have been prepared by scientists who are expertized about synthesis of thin films and from Gazi University, Anadolu University, Hacettepe University. Thus, whether the synthesized samples are convenient for advanced researches and technological achievements or not have been determined.

CK7 coded thin film (prepared in Hacettepe University) has twenty-four layers with each thickness range of 33,3 - 34,6 Å.

Mn doped ZnO nanofiber coating on silicon wafer and annealed at 600 °C (8.Si.600) has been found as noteworthy sample. Because this sample has a desired crystalline structures in nano and molecular dimensions. At the same time it has been obtained that they are also available for time resolved SAXS and WAXS analysis.

Keywords: SAXS, WAXS, Thin Films, Nano aggregations, X-ray Analysis

Advisor: Prof. Dr. Semra İDE, Hacettepe University, Faculty of Engineering

Department of Physics Engineering

TEŞEKKÜR

Yapmış olduğum alışmam boyunca sürekli yol gstererek, bilimsel bakış aımın gelişmesine yardımcı olan ve karşılaştığım tüm zorluklarda benden desteğini hiç esirgemeyen değerli hocam ve danışmanım Prof. Dr. Semra İde'ye çok teşekkür ederim.

Tez kapsamında incelediğim rnekleerin teminini sağlayan, Sayın Prof. Dr. İbrahim Uslu ve grubuna, Sayın Prof. Dr. Abidin Kılıç ve grubuna ve Sayın Yrd. Doç Dr. Akın Bacioğlu ve grubuna çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince hep yanımda olan ve yardımıma koşan, aynı laboratuarda grev yaptığım arkadaşlarım, Elif Hilal Şen, İlghar Orujalipoor ve Caner Tkel'e teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen anneme ve aileme çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZ	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1 Giriş	1
2 X-IŞINI SAÇILMASININ TEMEL PRENSİBİ	5
2.1 Seyrek Parçacıklı Sistem	11
2.1.1 Jirasyon Yarıçapı	12
2.1.2 Basit Geometrik Şekle Sahip Parçacıklardan Saçılma	16
2.1.2.i Küre	16
2.1.2.ii İnce Çubuk	17
2.1.2.iii İnce Dairesel Disk	17
2.1.3 Uzaklık Dağılım Fonksiyonu	18
2.1.4 Yoğunluk Etkisi	18
2.1.5 Guinier Yasası	20
2.2 İdeal İki Fazlı Model	22
2.2.1 Değişmez Tanımı (İnvariant) ve Porod Yasası	22
2.2.2 Porod Yasası	23
2.3 X-ışını Saçılması ve Kırınımı	25
3 DENEYSEL YÖNTEM	27
3.1 Deney düzeneği	27

3.1.1 İncelenecek Örneklerin Temini	29
3.1.2 İlk Ölçümler.....	29
3.1.3 Jirasyon Yarıçaplarının Hesaplanması	29
3.1.4 Fit İşlemleri	29
3.1.5 Uzaklık Dağılım Fonksiyonu ile Yapılan Analizler	30
3.1.6 WAXS Verisi ile Yapılan Analizler	30
4 İNCELENEN ÖRNEKLER VE YAPILAN ANALİZLER İLE İLGİLİ SİSTEMATİK BİLGİ	31
4.1 InAs-GaSb İnce Filmler	31
4.1.1 InAs-GaSb İnce Filmlerin SAXS Analizleri	32
4.2 PECVD-SİLİSYUM-ALTOKSİT ($a\text{-SiO}_x\text{:H}$, $x<2$) İnce Filmler	36
4.2.1 PECVD-SİLİSYUM-ALTOKSİT ($a\text{-SiO}_x\text{:H}$, $x<2$) İnce Filmlerin SAXS Analizleri	37
4.3 Silikon Üzerine Mn Katkılı ZnO Nanofiber Kaplanan Örnekler	43
4.3.1 İnce film kaplama yapılan katkı örneklerle ilgili analizler	44
5 SONUÇ ve TARTIŞMA.....	55
5.1 Bulgular	56
5.2 Tezin Bilimsel Çıktıları	58
Kaynaklar Dizini.....	59
EKLER	65
EK1: X-ışını Kırınımı ve Yöntemleri.....	65
Özgeçmiş.....	67

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SAXS	Küçük Açı X-Işını Saçılması
WAXS	Geniş Açı X-Işını Saçılması
SWAXS	Küçük ve Geniş Açı X-Işını Saçılması (Small and Wide Angle X-Ray Scattering)
XRD	X-ışını Toz Kırınımı (X-ray Diffraction)
\mathbf{q}	Saçılma vektörü
\mathbf{k}_0	Gelen ışınların dalga vektörü
\mathbf{k}	Saçılan ışınların dalga vektörü
\mathbf{E}	Elektrik alan
\mathbf{E}_π	Elektrik alanın pi polarizasyonu
\mathbf{E}_σ	Elektrik alanın sigma polarizasyonu
I	Saçılan ışın şiddeti
2θ	Saçılma açısı
R_g	Jirasyon yarıçapı
λ	Dalga boyu
$\rho(\mathbf{r})$	Konuma (\mathbf{r}) bağlı elektron yoğunluğu
$P(\mathbf{r})$	Uzaklık dağılım fonksiyonu
ϵ_0	Boş uzayın elektriksel geçirgenliği

e^-	Elektron yükü
Z	atom sayısı
c	Işık hızı
m	Elektron kütlesi
$P(\mathbf{q})$	Form faktörü
$S(\mathbf{q})$	Yapı faktörü
$f_0(\mathbf{q})$	Atomik yapı faktörü
N	Tanecik sayısı
L	İnce çubuğun uzunluğu
A	İnce çubuğun kesit alanı
r_e	Klasik elektron yarıçapı
Å	Angström ($1,0 \times 10^{-10}\text{m}$)
\mathbf{R}_0	Serbest haldeki bir elektronun saçılmadan önceki pozisyonu
\mathbf{R}	Serbest haldeki bir elektronun saçılmadan sonraki pozisyonu
V_p	Kristal yapı içerisindeki parçacıkların toplam hacmi
RF	Radyo Frekansı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Tek elektrondan saçılma	6
Şekil 2.2 Basit kübik yapıdaki kristalden meydana gelen X-ışını saçılması	9
Şekil 2.3 Basit kübik yapı Miller indisleriyle belirlenmiş (110) ve (111) düzlemleri ...	11
Şekil 2.4 Katmanlı filmlerde farklı oluşumlardan farklı şekillerde saçılan ve birbiri ile etkileşen ışınlar	15
Şekil 2.5 Yüzeye yakın oluşumların ve yüzey morfolojisini içeren saçılma şiddetlerinin iki boyutta kaydedilmesi	15
Şekil 2.6 Tek boyutta periyodik, iki ana bölgeden oluşan bir atomik dizilim için (üst), uzaklık dağılım fonksiyonunun (alt) elde edilmesi ve yapı ile ilgili bilgilerin elde edildiği parametrelerin gösterimi	18
Şekil 2.7 Guinier yasasıyla jirasyon yarıçapının bulunması	22
Şekil 2.8 Tek tip dağılıma sahip seyrek küreler için SAXS eğrisi	24
Şekil 2.9 Tek tip dağılıma sahip seyrek ve rastgele düzenlenmiş diskler için SAXS eğrisi	24
Şekil 2.10 Tek tip dağılıma sahip seyrek ve rastgele düzenlenmiş silindir için SAXS eğrisi	24
Şekil 2.11 İki dalğanın yol uzunlukları farkı oluşması	26
Şekil 3.1 Deney Düzenegi.....	27
Şekil 3.2 Deney sisteminin ve yan birimlerinin şematik gösterimi	28
Şekil 3.3 Çizgi kolimasyonu olarak da adlandırılan Kratky kolimasyonu	28
Şekil 3.4 İgor Pro 5 ile yapılan fit işlemi ve uzaklık dağılım fonksiyonu	30
Şekil 4.1 5 ve 6 nolu örneklerin WAXS profilleri (6 nolu örneğin daha iyi olduğu görülmektedir.)	34
Şekil 4.2 Üç farklı örneğin şematik gösterimi (Soldan sağa, CK5, CK6 ve CK7 örnek kodları kullanılmıştır)	37
Şekil 4.3 Üç örneğin içerdiği bölgesel oluşumlar	41
Şekil 4.4 Porod bölge analizi [Eğim, $1 < \text{eğim} < 3$ şartını sağlıyor]	42
Şekil 4.5 Silisyum alttaş üzerine kaplanan 8 ve 9 nolu örneklerin yapılarının SAXS bölgesindeki karşılaştırılmaları	52

Şekil 4.6 Aynı oranda Mn katkılamamanın yapıldığı 9 nolu örneğin cam ve silisyum alttaş üzerine kaplama yapılan örneklerin karşılaştırılması	53
Şekil 4.7 9 nolu örneğin Cam ve silisyum üzerine kaplama farkının WAXS bölgesinde incelenmesi	54

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 5 nolu örneğin Igor Pro 5 ile yapılan fit işlemi ve çift dağılım fonksiyonu	33
Çizelge 4.2 6 nolu örneğin Igor Pro 5 ile yapılan fit işlemi ve çift dağılım fonksiyonu	35
Çizelge 4.3 Hazırlanan örneklerin tabaka kalınlıkları, kırma indisleri ve tahmini film kalınlıkları	37
Çizelge 4.4 CK5 nolu örneğin Igor Pro 5 ile yapılan fit işlemi ve çift dağılım fonksiyonu	38
Çizelge 4.5 CK6 nolu örneğin Igor Pro 5 ile yapılan fit işlemi ve çift dağılım fonksiyonu	39
Çizelge 4.6 CK7 nolu örneğin Igor Pro 5 ile yapılan fit işlemi ve çift dağılım fonksiyonu	40
Çizelge 4.7 Silisyum alttaş üzerine kaplanan yapı bilgileri (8 nolu örnek).....	44
Çizelge 4.8 Silisyum alttaş üzerine kaplanan yapının 300°C de tavlama sonucu elde edilen yapısal bilgiler (8 nolu örnek)	45
Çizelge 4.9 Silisyum alttaş üzerine kaplanan yapının 400°C de tavlama sonucu elde edilen yapısal bilgiler (8 nolu örnek)	46
Çizelge 4.10 Silisyum alttaş üzerine kaplanan yapının 600°C de tavlama sonucu elde edilen yapısal bilgiler (8 nolu örnek)	47
Çizelge 4.11 Silisyum alttaş üzerine kaplanan yapı bilgileri (9 nolu örnek).....	48
Çizelge 4.12 Silisyum alttaş üzerine kaplanan yapının 300°C de tavlama sonucu elde edilen yapısal bilgiler (9 nolu örnek)	49
Çizelge 4.13 Silisyum alttaş üzerine kaplanan yapının 400°C de tavlama sonucu elde edilen yapısal bilgiler (9 nolu örnek)	50
Çizelge 4.14 Silisyum alttaş üzerine kaplanan yapının 600°C de tavlama sonucu elde edilen yapısal bilgiler (9 nolu örnek)	51

1 Giriş

İnce filmler, 2000'li yılların başından itibaren, gelişen deneysel olanaklar (uygun vakum ve fiziki koşullar, farklı deneysel yöntemler) ile elektronik ve optik aygıtlarda hafıza donanımlarında (Madan ve Shaw,1988; LeComber,1989), kaplama yapımlarında (Wang v.d., 1992; Monaghan v.d., 1993; Jianguo ve Braun, 1995) yaygın olarak kullanılmakta ve atomik boyuttan, nano ve mikrometre boyutuna kadar yapıları kontrol altında tutulabilen mükemmel ince filmler yapılabilmektedir. Hedeflenen özelliklere bağlı olarak ince filmler metal (Sudhama v.d., 1994), inorganik bileşikler (Kagan v.d., 1999; Mitzi, 2001), organik bileşikler (Aksay v.d., 1996) veya biyolojik moleküllerden (Francz v.d., 1999) yapılabilmektedir. Bu konuda çalışan bilim insanlarının üzerinde durdukları en önemli konu, ince filmin hazırlanması sürecinde, atomların altta ve tabakalar üzerinde amaçlanan işlevselliği yerine getirebilecek en uygun düzende yerleşmelerini sağlayabilmektir.

Bu tür örneklerin özelliklerinin belirlenebilmesi, öncelikle yapı analizleri ve karakterizasyon çalışmaları sonuçlarına dayanır. Çünkü yapı tam anlamı ile bilinmeden ve kontrol altına alınmadan istenen özelliklere ulaşılamaz. Tek bir örnek için üstün özellik belirlense bile, kontrolsüz yapılan sentez, tekrarlanma durumunda yeni hazırlanan ince film örneğinin aynı özellikleri başarı ile taşıması beklenemez.

Elektron mikroskopu, iyon demeti saçılması, tarama-tünelleme yöntemleri, manyetik rezonans, optik spektroskopi gibi pek çok yöntemle ince filmlerin yapıları incelenebilmektedir (Saran v.d., 2004; Legnard v.d., 2002; Bedja v.d., 2002; Camerero v.d., 1996; Kaplan v.d., 1985). Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda, ince filmlerin karakterizasyonu küçük ve geniş açı X-ışını saçılma (SAXS ve WAXS) yöntemleri ile yapılmıştır.

İnce filmlerin yapı analizinde bu yöntemin uygun oluşunun başlıca iki nedeni vardır:

- 1) X-ışınının dalga boyunun, malzemeyi oluşturan atomlar arasındaki uzaklıklara karşı duyarlı oluşu,
- 2) X-ışını saçılma yönteminin küçük açı bölgesinde 1- 800 Å, büyük açı bölgesinde ise 1-10 Å boyutlu oluşumlar hakkında bilgi edinebilme olanağıdır. Böylece, hem katman içi ve yüzeyi hem de katman ara yüzeyleri hakkında bilgiye ulaşılabilmektedir.

SAXS yöntemi, incelenen örnek içeriğinde bulunan, farklı elektron yoğunluklarına sahip oluşumların, ortalama boyutları, şekilleri, dağılımları ve buldukları yapı ile oluşturdukları ara yüzey alanları gibi yapısal parametrelerin de belirlenmesinde kullanılır. Katı, jel, sıvı, hatta yoğun gaz formunda olan örnekler de SAXS ve WAXS yöntemi ile incelenebilmektedir. Ayrıca bu farklı fazlardan kompozit formunda olan örnekler de SWAXS analizleri için uygun malzemelerdir (Nicolais, 2005). Sadece üç boyutlu hacimsel oluşumların değil, aynı zamanda düzenli iki boyutlu (tabakalı, düzlemsel yapılar, girintili-çıkıntılı ve adacıklardan oluşan fraktal yapılar, tek boyutlu iğne şeklinde oluşum içeren örneklerde yine çalışılabilen örnekler arasındadır (Holý, 1999). Geniş yelpazede çok farklı faz ve şekilde örneklerle çalışma olanağı, aynı zamanda farklı örnekler için tasarlanmış farklı örnek tutucuların da kullanımını zorunlu kılar. Sadece bu yöntemin kullanılabilmesi için, örnek üzerine gönderilen X-ışınının saçılma verisinin, fazla soğurma kaybına neden olmadan kaydedilebilmesi ve örnek içeriğinde, farklı elektron yoğunluğu olan oluşumların var olması gerekir (Pietsch, 2004). İnce filmlerin yapı analizinde, ayrıca, basınç ve sıcaklık gibi dış fiziksel etkiler altında faz geçişleri (sıvı fazı da kapsayacak şekilde) rahatlıkla incelenebilmektedir (Chien v.d., 1995).

Kristallerde meydana gelen X-ışını kırınımını açıklayan temel bağıntı, Bragg Kırınım Koşulu " $n\lambda=2d\sin\Theta$ " olarak ifade edilir (Mckie ve Mckie, 1986). Burada örnek üzerine gelen ve belirli bir kristalografik düzlemden kırınıma uğrayan iki ışın arasındaki yol farkı ($2d\sin\Theta$) kullanılan X-ışınının dalga boyunun tam katları şeklinde ise Bragg kırınım koşulu sağlanarak yapıcı girişim sonucu, şiddet kaydedilebilir. Kırınım şiddetleri (I), kırınım açısı 2Θ 'ya bağlı olarak elde edilebilir. Elde edilen $I(\theta)-2\theta$ verileri ile, kristalografik yapı ile ilgili (atomik konumlar, atomların ısı titreşimleri, moleküler yapı, birim hücre içinde molekülün yerleşimi yani kristal yapı, uzay simetrisi ve moleküller arası etkileşimler v.b.) bilgilere ulaşmak mümkün olur. Kırınım açısı küçüldükçe, Bragg kırınım koşulundan da görüldüğü üzere, yapı ile ilgili daha büyük d mesafeleri algılanabilir. Düzenli kristal yapının yanında, özellikle çok sayıda inorganik malzemede, gözlenen örgü boşlukları ya da safsızlıkların büyüklükleri de, çalışılan X-ışınının dalga boyu ile yine aynı mertebede olduğundan, aynı dalga boyulu saçılan demet içerisinde hem kırınım, hem de saçılma bilgileri bulunur.

Küçük açı X-ışını saçılması ile ilgili çalışmalar ise araştırılan malzemelerin düzenli katmanlarının (örgü düzlemlerinin) arasındaki mesafeler, atomlar arasındaki mesafelerin on katı veya yüz katı mertebelerde olmaya başladığı zaman önem kazanmıştır. Bu mertebedeki kristal düzlemleri arasındaki mesafelere özel mineraller, yeni tasarlanmış nanomalzemeler, büyük polimerler veya proteinler gibi karmaşık yapılarda sıkça rastlanır. Bu tür örnekler için büyük oluşumları ve düzlemleri algılamada çok daha küçük saçılma açılarında kırınım verisi ölçmeye ihtiyaç duyulur. Örneğin CuK_α ışını ile, 100 Å aralıklı bir uzaklık ölçülmek istendiğinde, Θ açısı 0.45° olmalıdır. Kristalografik düzlem yerleşim periyodu 1000 Å olduğunda ise, Θ açısı 0.045° gibi oldukça küçük bir açı değerine düşer. Teknolojik ve endüstriyel açıdan önemli yeni tasarımlı malzemelere üstün özellikler kazandırmak adına, atomik boyutlardan başlayarak, moleküler, nano ve mikro boyutta müdahaleler yapıldığı günümüzde bu yöntemin yaygınlaşmasına şaşılmanması gerekir. Nano boyutta bilginin SAXS, moleküler boyutta kristalografik bilginin WAXS yöntemi ile eş zamanlı ölçümü ise yöntemin sağladığı ayrı bir avantajdır.

Büyük oluşumların incelenmesinde küçük açı yerine, daha uzun dalga boyuna sahip bir X-ışını kaynağının kullanılabilmesi de matematiksel olarak bir kısıtlama getirmez. Ancak uzun dalga boylu X-ışını kaynağı kullanılması genellikle istenmez. Çünkü daha uzun dalga boyu, daha düşük enerjili X-ışını anlamına geldiği için ışının malzeme içerisinde soğurulması daha fazla olacaktır. Bu da hem veri sayısını hem de veri kalitesini azaltır.

Malzeme ve kaynak SWAXS analizleri için uygun olsa bile, saçılan ışın ile ilgili verilerin kaydedilmesinde detektörün önemi büyüktür. Çünkü küçük açı demek örnekten doğrudan geçen X-ışınlarına çok yakın bölgede veri toplamak anlamına gelir (Birkholz, 2006). Bu durumda detektörün yanmaması ve büyük oluşum bilgisinin algılanabilmesi için optimum ölçüm koşullarının sağlanması gerekir.

Çok az sayıda (~ 100) atom güçlü bağlarla bir araya geldiklerinde kusursuz bir yapı oluşturabilirler (Johnston., 2002). Bu tip yapıların yapı analizleri kolayca hassas bir biçimde yapılabilir. Ayrıca uzun erimli periyodikliği olan kristallerde çalışırken, sadece uygulanan deneysel yöntem farklı olmasına karşın, desenlerin analizinde kullanılan

temel prensipler olağan yapı analizleriyle aynıdır. Yine de karşılaşılan problemler kristal içerisindeki safsızlıkların ve birim hücrenin karmaşıklığının sonucu olarak çok daha zordur. Doğal olarak safsızlık içeren malzemeler ve makromoleküler yapıların analizinde sadece kusursuz yapılar için uygun bir yaklaşım olan küçük açı X-ışını tek kristal kırınımıyla sınırlı kalmayıp, daha büyük pencereden yapısal inceleme olanağı sağlayan küçük açı X-ışını saçılmasından da yararlanmak gerekir.

2 X-IŞINI SAÇILMASININ TEMEL PRENSİBİ

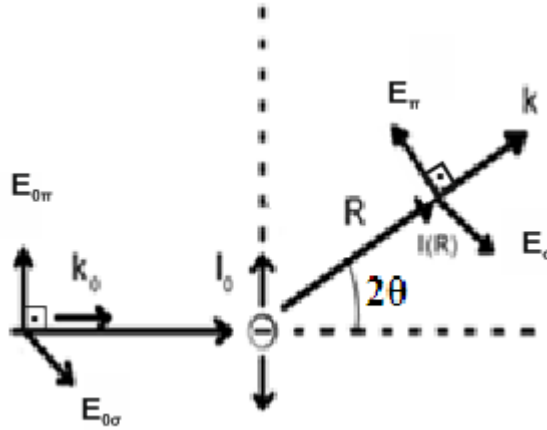
X-ışınlarının maddeyle etkileşimleri soğurulma dışında, üç temel şekilde olur. İlk olarak, X-ışını ile yapıda bulunan elektronlar arasında momentum ve enerji transferleri gerçekleşerek, elektronlar bağlı buldukları atomik düzeyden başka bir atomik düzeye geçebilir, ya da serbest kalabilir (metallerdeki fotoelektrik olay). Bu olaylar sırası ile atomik uyarılma ve “fotoiyonizasyon” olarak adlandırılır. Bu olaylar, esnek olmayan saçılma ile ifade edilir. İkinci bir esnek olmayan saçılma türü ise, X-ışını ile, elektron arasındaki enerji transferi atomdan elektron koparmadan gerçekleşen “Compton saçılmasıdır”. Son olarak, X-ışınları elektronlardan esnek saçılmaya uğrayabilir (Thomson Saçılması). Bu durumda elektron gelen demetin frekansında titreşmeye başlar. Elektronun bu titreşimi sonucu yayılan elektromanyetik dalga, saçılan demeti meydana getirir. Böylece titreşen elektron radyasyon kaynağı gibi davranmış olur ve saçılan demet ile gelen demetin dalga boyu ve frekansı aynı kalır.

Şekil 2.1, yükü e^- , kütlesi m olan ve \mathbf{R}_0 konumunda bulunan serbest bir elektrondan saçılmayı göstermektedir. Gelen demetin zamandan bağımsız $\mathbf{E}_0 \exp(-i\mathbf{k}_0 \mathbf{R}_0)$ şeklinde düzlem dalga olduğu varsayılır. Bu durumda \mathbf{E}_0 , elektrik alanı, \mathbf{k}_0 , dalga vektörünü temsil eder. \mathbf{k} ve \mathbf{k}_0 dalga vektörleri, $2\pi/\lambda$ büyüklüğünde olup sırasıyla gelen ve saçılan demetin dalga vektörleri olarak tanımlanabilir. Bu iki dalga vektörü saçılma sürecinde oldukça önemli rolleri üstlenir. Bu iki vektörün bulunduğu düzlem, saçılma düzlemi olarak adlandırılır. \mathbf{k} ve \mathbf{k}_0 dalga vektörleri arasındaki açı ise x-ışını kırınımının temeli olan 2Θ açısı olarak adlandırılır.

Titreşen elektronun gelen dalga ile aynı dalga boyuna sahip ışın yaydığı daha önce belirtilmişti. Aslında bu yayınlanan ışın 180° bir faz farkı meydana getirir ama her saçılan dalgada 180° faz farkı meydana geleceği için saçılma desenine herhangi bir etkisi olamaz. Buna göre saçılan dalganın \mathbf{R} mesafesindeki şiddeti Eşitlik 2.1 ile verilir.

$$\mathbf{E}(\mathbf{R}) = \mathbf{E}_0 \frac{1}{4\pi R \epsilon_0} \frac{e^2}{mc^2} \sin(\mathbf{E}_0, \mathbf{R}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}) \quad (2.1)$$

Burada, ϵ_0 ve c sırasıyla; vakumun dielektrik katsayısı ve ışık hızı olup değerleri $8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{N.m}^2$ ve $2,998 \times 10^8 \text{ m/s}$ ' dir.



Şekil 2.1 Tek elektrondan saçılma

Elektromanyetik dalgalarda olduğu gibi \mathbf{E} alan vektörü ve \mathbf{k} dalga vektörü birbirine diktir. Sinüslü terim ise iki uç kutuplaşmanın göstergesidir. Birincisi, E_0 alanı saçılma düzlemi üzerindeyken, diğeri saçılma düzleminin normali doğrultusundadır. Bu iki durum optikte π ve σ polarizasyonu olarak adlandırılır. Bu polarizasyonların alan vektörleri ise benzer şekilde \mathbf{E}_π ve \mathbf{E}_σ ile gösterilir. \mathbf{E}_σ ile \mathbf{R} her zaman birbirine diktir. Bu durumda, σ polarizasyonu için sinüslü terim "bire" eşit olur. π polarizasyonu durumunda ise, saçılma açısına dayanarak $\sin(\mathbf{E}_0, \mathbf{R}) = |\cos(2\theta)|$ ile ifade edilebilir (Als-Nielsen, 2000).

$$C = \begin{cases} 1 & \sigma \text{ polarizasyonu} \\ |\cos(2\theta)| & \pi \text{ polarizasyonu} \end{cases} \quad (2.2)$$

şeklinde olur ve toplam şiddet ifadesi bu vektörlerin karesi ile yeniden düzenlenirse,

$$\mathbf{I}(\mathbf{R}) = \left(\frac{1}{4\pi R \epsilon_0}\right)^2 \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 (\mathbf{E}_\pi^2 + \mathbf{E}_\sigma^2 |\cos(2\theta)|^2) \quad (2.3)$$

halini alır. Kutuplanmamış demette her iki polarizasyonun oluşma olasılığı aynı olduğundan ve $\overline{\mathbf{E}_\pi^2} = \overline{\mathbf{E}_\sigma^2} = I_0/2$ ile verilebildiğinden \mathbf{R} uzaklığındaki saçılma şiddeti,

$$I(\mathbf{R}) = I_0 \frac{r_e}{R^2} \frac{1 + \cos(2\theta)^2}{2} \quad (2.4)$$

olarak elde edilir.

Burada klasik elektron yarıçapı $r_e = e^2 / (4\pi\epsilon_0 mc^2)$ ile ifade edilir ve değeri 2.82×10^{-15} m'dir (Dyson, 1973). Saçılma şiddeti $I(\mathbf{R})$, R^{-2} ile orantılı olup $(r_e/R)^2$ ile değişir. R mesafesinin 10^{-1} m mertebesinde olduğuna göre bir elektrondan saçılma değerinin sıfıra doğru gittiği görülebilir.

Bulduğumuz eşitlik aynı zamanda çekirdekten meydana gelen saçılmalar için de önemli bir sonucu ortaya koymaktadır. Aslında Eşitlik 2.4'ü atom çekirdeğinden gelen saçılmalar için de kullanılabilir. Ancak elektronla çekirdek arasındaki kütle farkı en az 1836 kat olduğundan yaklaşık olarak 10^{-6} kat oranında daha küçük bir değer bulunur. Bu sebeple çekirdekten gelen katkılar da ihmal edilebilir. Benzer şekilde Z sayıda elektrondan oluşan sistemler için atomik modellemede kullanılabilir. Eşitlik 2.4' de r_e yerine "Thomson Saçılma Modeli"ndeki Zr_e konulursa, (tüm elektronların atomun merkezinde toplandığını farz edilerek) tüm elektrondan saçılmaları da hesaba katılmış olur. Bu durumda, atomun toplam saçıcı gücünü ifade eden,

$$f_0(\mathbf{q}) = \iiint dV \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.5)$$

Atomik form faktörü, f_0 tanımlanabilir ve $\rho(\mathbf{r})$ atomun elektron yoğunluğudur. Bu aşamada \mathbf{q} saçılma vektörünün ($\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$) büyüklüğü ile ilgili, $q \rightarrow 0$ limit durumu incelendiğinde, gelen dalga ile saçılan dalga arasındaki faz farkı küçük olur. Tüm saçıcılardan gelen katkılar toplanacağı için $f_0(q=0) = Z$ olur. Bu sonuca bağlı olarak, dalgaların birbirini güçlendirdiği, sıfır saçılma açısında saçılma şiddetinin en büyük değere ulaştığı görülür. Bir diğer limit durumunda, $q \rightarrow \infty$ limitinde, faz farkı büyür ve saçıcılardan gelen katkılar arasında yıkıcı girişim gözlenerek, $f_0(\mathbf{q} \rightarrow \infty) = 0$ olur. Saçılma şiddeti, $I(\mathbf{q}) = f_0 \cdot f_0^*$ şeklinde atomik saçılma faktörünün karmaşık eşleniğiyle çarpılmasıyla bulunur.

Kristal latisde atomların belirli bir periyodik düzende bulunduğu bir sistem için saçılmanın nasıl olduğunu incelerken özel bir durumu ele alarak başlanabilir. Şekil 2.2' de olduğu gibi her bir atomun "a" mesafesinde altı adet komşusu ve iki atomik

bağ arasındaki açısı 90° olsun ve bu kristal yapı λ dalga boyuna sahip x-ışını radyasyonu ile ışınlansın. Atomların kristal içerisindeki pozisyonlarını tanımlamak için; $\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \mathbf{c}_3$ kristalin koordinat sisteminin ortogonal birim vektörler olmak üzere, $\mathbf{r}_{n_1 n_2 n_3} = n_1 \mathbf{a} \mathbf{c}_1 + n_2 \mathbf{a} \mathbf{c}_2 + n_3 \mathbf{a} \mathbf{c}_3$ şeklinde bir öteleme vektörü tanımlayalım. Atomlar birbirine komşu sekiz kübün herbirine birim hücre içerisine bir atom olacak şekilde basit kübik yapı oluştursun. Kristalin merkezinden (\mathbf{r}_{000}) , \mathbf{R} mesafesindeki toplam saçılma şiddeti için Eşitlik 2.4' den yararlanarak tüm atomlardan gelen elastik saçılmalar hesaplanabilir. \mathbf{r}_{000} keyfi bir noktadır. Sadece tüm saçılmaların faz farkları için bir referans noktası oluşturarak herhangi bir başka örgü noktasına göre de hesapların yapılabilmesini sağlar.

Gelen demetin dalga vektörü \mathbf{k}_0 [100] doğrultusuna paralel olacak şekilde gelsin. Saçılma düzlemi \mathbf{k} ve \mathbf{k}_0 dalga vektörleri ile tanımlı bir (010) düzleminde bulunsun. $\mathbf{r}_{n_1 n_2 n_3}$ da bulunan atomdan meydana gelen saçılmanın \mathbf{R} mesafesindeki şiddeti,

$$I(\mathbf{R}) = E_0 \exp(-i \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}_{n_1 n_2 n_3}) \frac{Z r_e}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_{n_1 n_2 n_3}|} \sin(\mathbf{E}_0, \mathbf{R} - \mathbf{r}_{n_1 n_2 n_3}) \exp(-i \mathbf{k}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_{n_1 n_2 n_3})) \quad (2.6)$$

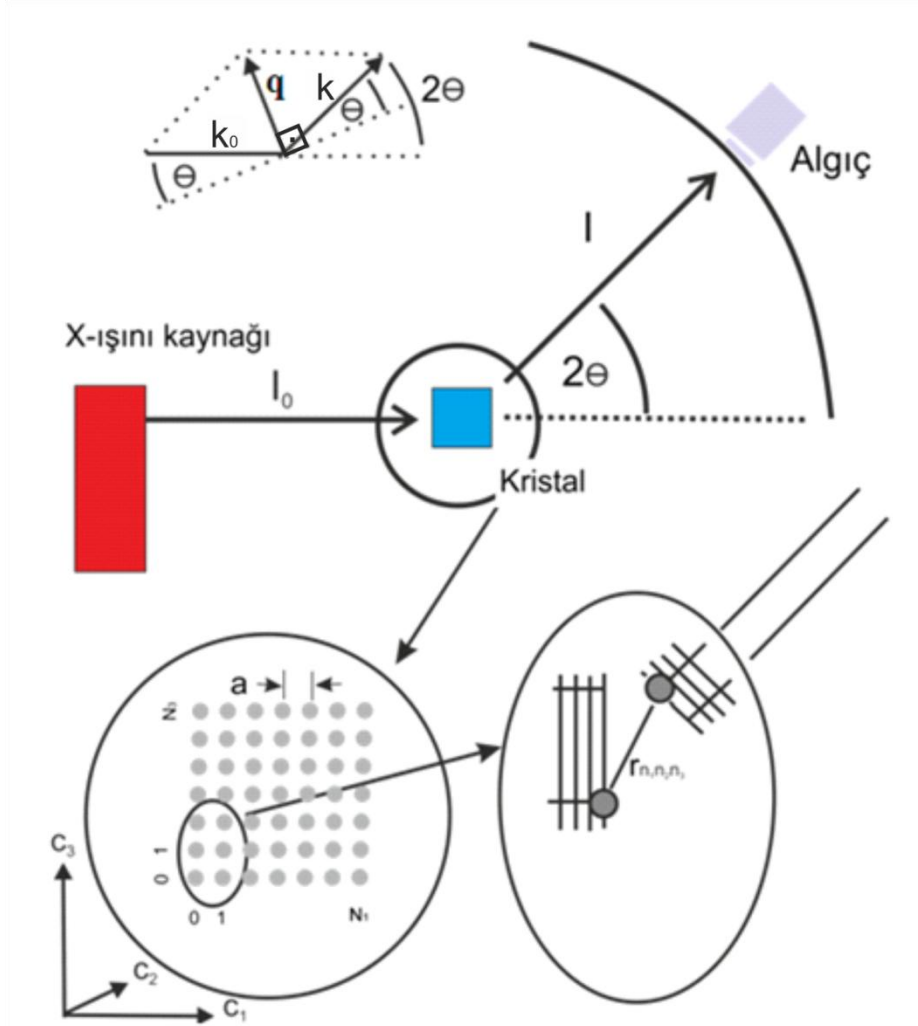
Bu eşitlik $n_1 = n_2 = n_3 = 0$ için, Eşitlik 2.1' e denk hale gelir.

Bulduğumuz eşitlikle amaç $N_1 \times N_2 \times N_3$ sayıda atom içeren kristaldeki toplam saçılmayı bulmaktır (Kabak, 2004). Bu noktada bir yaklaşım yapılabilir ve daha sade bir eşitlik elde edilebilir. $\mathbf{r}_{n_1 n_2 n_3}$ terimi $< 10^{-10}$ m mertebesinde olup \mathbf{R} ($< 10^{-1}$ m) terimine göre oldukça küçüktür. Bu nedenle $\mathbf{R} - \mathbf{r}_{n_1 n_2 n_3}$ ifadesinin yerine \mathbf{R} yazılırsa çok büyük bir hata yapılmamış olur. Ancak bu yaklaşımı uygularken atlanmaması gereken önemli bir nokta vardır. Atomlar arası mesafeler dalga boyunun katları ile orantılı olup dalga vektörüne $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{n_1 n_2 n_3} = 2\pi \cdot \mathbf{r}_{n_1 n_2 n_3} / \lambda$ bağıntısıyla bağlıdır. Bu sebeple sinüslü terimin içerisine bu yaklaşımı yapabilir ama exponansiyel terim için bu yaklaşım mümkün olamaz. Bu şartlar altında yaklaşımı Eşitlik 2.6' ya uygulandığında sinüslü terimin yerine polarizasyon faktörü gelir (Eşitlik 2.2) ve ifade;

$$I(\mathbf{R}) = E_0 \frac{Z r_e}{R} \exp(-i \mathbf{k} \mathbf{R}) \sum_{n_1 n_2 n_3} \exp(-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}_{n_1 n_2 n_3}) \quad (2.7)$$

Eşitlik 2.6' da yapılan yaklaşımı; saçıcı objelerin arasındaki mesafeler, detekte edilen mesafeye göre çok küçük olduğu durumda yapılan "Fraunhofer Kırınımı" olup saçıcı

objelerin hemen civarında yapılan “Fresnel Kırınımı”nın tam tersidir (Born, 1999). Fraunhofer yaklaşımı elde ettiğimiz Eşitlik 2.7 sayesinde saçıcı alanları iki faktörle ifade etmiş olduk. Birincisi; ilk exponansiyel terimle verilen küresel dalga ifadesi diğeri toplam ifadesinin içerisinde bulunan exponansiyel terim ile verilen dalga vektörleri ile latis vektörlerinin çarpım ifadesidir.



Şekil 2.2 Basit kübik yapıdaki kristalden meydana gelen X-ışını saçılması

Şekil 2.2'yi biraz daha yakından incelenirse, r_{000} ile $r_{n_1 n_2 n_3}$ noktalarından meydana gelen saçılmalar arasındaki faz farkı sırasıyla k_0 ile k dalga vektörleri tarafından belirlendiğini görürüz. Bu sebeple toplam saçılma bu dalga vektörlerinin kristal düzlemindeki doğrultularına bağlıdır. Bu da ;

$$\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0 \quad (2.8)$$

ile verilir.

Saçılma vektörü uzunluğun tersi boyutundadır (m^{-1}) ve doğrultusu saçılan ile gelen demetin birleştiği noktaya diktir. $|\mathbf{q}|$, θ ile saçılma olayının geometrisine ve x-ışının dalga boyuna (λ) bağlıdır. Bir üstte yazdığımız eşitliği daha iyi anlayabilmek için, \mathbf{q}' nun fiziksel anlamını mekanik ile benzetiş yaparak açıklayalım. Gazların kinetik teorisinden faydalanarak ve x-ışını fotonun e^- ile etkileşerek momentum aktarımı yapmasını, gaz moleküllerinin duvarla etkileşimi ve çarparak geri dönmelerinden sonraki momentum değişimiyle karşılaştıralım. Çarpışmadan önceki ve sonraki momentumların farkı $\mathbf{p}-\mathbf{p}_0$ ile momentum transferinin yönü, $|\mathbf{p} - \mathbf{p}_0|$ ile büyüklüğünü bulmak mümkün olur. Bizde mekanik momentumun yerine dalga vektörü \mathbf{k}' yi koyarak \mathbf{q}' nun neden momentum transferinin vektörü olduğunu açıklayalım. Bunu yapmadan belirtmeliyiz ki \mathbf{q}' nun fiziksel büyüklüğü deneysel olarak tamamen kontrol altındadır. Gelen demetin yönü \mathbf{k}_0 dedektörün pozisyonu \mathbf{k} ve x-ışının dalgaboyu önceden belirlenir.

Basit kübik kristalin geometrisinden faydalanarak Eşitlik 2.7' deki toplam ifadesini ayrı ayrı terimler halinde yazılırsa;

$$\sum_{n_1=0}^{N_1-1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \sum_{n_3=0}^{N_3-1} \exp(-i\mathbf{q} [n_1 a\mathbf{C}_1 + n_2 a\mathbf{C}_2 + n_3 a\mathbf{C}_3]) \quad 2.9$$

Toplam ifadesinin her üç terim için geometrik toplamını yazarak şiddet ifadesi için bir girişim fonksiyonu elde edebilir (Birkholz, 2006).

$$\gamma(\mathbf{q}) = \frac{\sin^2(N_1 a\mathbf{q}(c_1/2))}{\sin^2(a\mathbf{q}(c_1/2))} \cdot \frac{\sin^2(N_2 a\mathbf{q}(c_2/2))}{\sin^2(a\mathbf{q}(c_2/2))} \cdot \frac{\sin^2(N_3 a\mathbf{q}(c_3/2))}{\sin^2(a\mathbf{q}(c_3/2))} \quad 2.10$$

Bu bize saçılma şiddetinin kristal içerisindeki dağılımını verir. N_1 , N_2 ve N_3 çok büyük değerlere doğru giderken paydada bulunan \sin^2 'li ifadenin sıfırdan farklı olabilmesi için ifadenin payının π ile çarpılması gerekir. Bu da bize üç önemli koşul verir.

$$a\mathbf{q}c_1 = 2\pi h$$

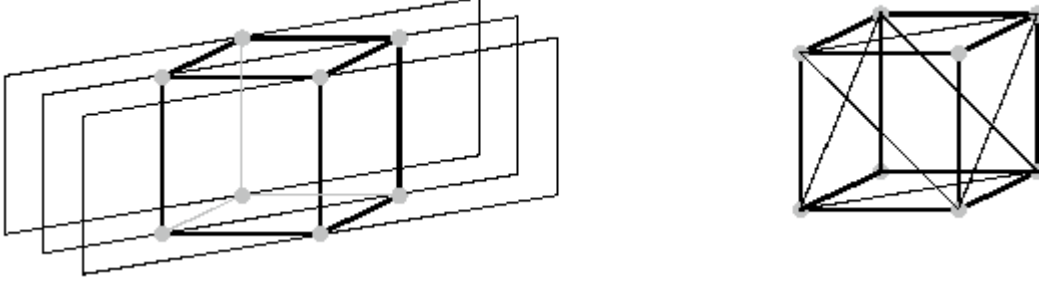
$$\gamma(\mathbf{q}) \rightarrow \text{maks} \quad a\mathbf{q}c_2 = 2\pi k \quad 2.11$$

$$a\mathbf{q}c_3 = 2\pi l$$

Bunlar Laue Koşulları olarak bilinir ve $l(\mathbf{R})$ değerinin maksimum olduğu durumda \mathbf{q} vektörünün büyüklüğü,

$$I(\mathbf{R}) \rightarrow \max \frac{|\mathbf{q}|}{2\pi} = \frac{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{a} \quad 2.12$$

Kristal içerisindeki latis düzlemleri bu h,k,l tam sayıları ile etiketlenebilir. Bu sayede kristal içerisindeki atomların geometrik düzenleri daha kolay anlaşılabilir (Ladd ve Palmer, 1985).



Şekil 2.3 Basit kübik yapı Miller indisleriyle belirlenmiş (110) ve (111) düzlemleri

İki bitişik düzlem arasındaki mesafe Miller indisleri ile ifade edilebilir. a örgü parametresi olmak üzere kübik bir latisi göz önünde bulundurursak,

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad 2.13$$

Eşitlik 2.13' de

$$2d_{hkl} \sin\theta = \lambda \quad (\text{Mckie ve Mckie, 1986}) \quad 2.14$$

olarak bulunur. Bu bulduğumuz sonucu Eşitlik 2.13' de yerine koyarsak;

$|\mathbf{q}| = 4\pi \sin\theta / \lambda$ bulmuş oluruz.

2.1 Seyrek Parçacıklı Sistem

Yapı içerisindeki parçacıklar ikinci bir yapı tarafından oluşturulmuş düzgün matrisin içerisine yayılmış olarak bulunurlar. Bu sistem içerisinde parçacıklar birbirleriyle herhangi bir etkileşimde bulunamayacak şekilde matris içerisine dağılmışlardır. Bu koşul altında meydana gelen saçılmanın şiddeti

$$I(\mathbf{q}) \sim \frac{N}{V} V_p^2 (\rho_1 - \rho_2)^2 P(\mathbf{q}) \quad 2.15$$

ile verilir ve her bir parçacıktan meydana gelen saçılmaların toplamı şeklinde ifade edilir. P(q) form faktörü olarak adlandırılır. Form faktörü şekil ve boyut hakkında bilgi içerir. Form faktörü P(q) boyutsuzdur. P(0) bire eşittir.

2.1.1 Jirasyon Yarıçapı

Jirasyon yarıçapı, R_g , kendi ağırlık merkezi etrafında makromolekülün kütle dağılımını açıklar. SAXS yöntemi ile elde edilen önemli bir yapısal parametre olan bu değer farklı yönelimlere sahip nano oluşumların etkin saçıcı büyüklüğünü tanımlar. Jirasyon yarıçapı parçacık içerisindeki saçıcı uzunluk dağılım $\rho(\mathbf{r})$ fonksiyonun integrali ile ilişkilidir (Moonen ve Vrij, 1988).

$$R_g^2 = \frac{\int r^2 \rho(\mathbf{r}) d(\mathbf{r})}{\int \rho(\mathbf{r}) d(\mathbf{r})} \quad 2.16$$

$\rho(\mathbf{r})$ saçıcı yoğunluğu olup kütle merkezi orijininin geçer. Bu nedenle ifade eylemsizlik momenti ifadesini hatırlatır.

$$R_g = \frac{1}{V} \int r^2 \sigma(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) \quad 2.17$$

V: Toplam parçacık hacim, $\sigma(\mathbf{r})$: Parçacık şekli ile ilgili fonksiyon

Jirasyon yarıçapı R_g , saçıcı yoğunluğunun merkezinde olan R ile aynı değildir ama ilişkilidir.

Nano Yapı **R ile İlişkisi**

Küre $R_g = \sqrt{\frac{3}{5}} R$

Katı Çubuk $R_g = \frac{L}{12} + \frac{R}{2}$ L: çubuğun uzunluğu

İnce Çubuk $R_g = \frac{1}{\sqrt{2}} R$

İnce film yapılar için R yarıçapı ne anlam ifade etmektedir? Sorusuna yanıt verilecek olursa, aşağıdaki açıklamalar sırası ile yapılabilir.

- İnce film katman içine bakıldığında, örnek hazırlanırken atomların yerleşimleri aşamasında pek çok farklı elektron yoğunluğu bölgesi oluşur. Bu oluşumlar atomik yığılmalar, kristalin yığılmalar, kusurlar ve gözenekler şeklinde oluşur. Bu farklı elektron yoğunluğu bölgeleri üç boyutlu ise küresel, iki boyutlu ise plaka (ya da disk), tek boyutlu ise ince çubuk olarak değerlendirilir. Bir ince film yapıda kristal tabakadan bahsedilirken bahsi geçen şekillerde nano oluşumlar gözlenirse bu örneğin hazırlanma aşamasında, her bir adımda SAXS analizleri yapılarak bu kusur ve yığılmaların kontrol altında tutulması sağlanabilir. Bu oluşumların şekil ve büyüklükleri küçük q yaklaşımı ile, Guinier Bölgesinde geçerli olan, aşağıdaki eşitlikleri sağlayan grafik analizleri ile belirlenir.

$$\text{Küresel nano oluşumlar için } I(q) = I(0) \exp \left[-\frac{q^2 R_g^2}{3} \right] \quad 2.18$$

$$\text{Çubuk nano oluşumlar için } I(q) \cdot q = I(0) \exp \left[-\frac{q^2 R_g^2}{2} \right] \quad 2.19$$

$$\text{Disk nano oluşumlar için } I(q) \cdot q^2 = I(0) \exp \left[-q^2 R_g^2 \right] \quad 2.20$$

(Popov v.d, 2003). Örneğin, SAXS deneyi sonucunda elde edilen $I(q)$ - q verileri kullanılarak $qR_g < 1$ sınırında $\ln [I(q) \cdot q] - q^2$ grafiği hesaplanabilen lineer değişim (negatif eğim) gösterirse, örnek R_g etkin yarıçaplı çubuk oluşumlar içerir. Çubuk oluşumun yarıçapı R , boyu L olduğu durumda çizilen grafikte lineer değişimin olduğu bölge sınırlarından ($2\pi/L < q < \pi R$) yararlanılarak oluşum boyut bilgilerine ulaşılır. Ayrıca çubuk oluşum için $R_g = \frac{R}{\sqrt{2}}$ koşulu da sağlanmalıdır.

- Bir diğer durumda ince film malzeme üzerinde kontrollü bir büyütme yapılarak istenen şekil ve büyüklükte nano oluşumlar oluşturulması amaçlanabilir. Bu durumda oluşan nano oluşumları şekil ve sayısına bağlı olarak yapısal modeller kurularak tüm veriyi kapsayan uyum analizleri yapılır. Bir sonraki bölümde bu farklı şekiller için geliştirilen yapı modellerinden bahsedilmektedir.
- Tek katmanlı filmlerde yüzey morfolojileri, çok katmanlı filmlerde ise ara yüzey morfolojileri incelenerek fraktal boyut analizi olarak tanımlanan bir yöntemden

yararlanılır. Bu analiz, genelde Porod bölgesi olarak tanımlanan büyük q bölgesine ait veri kullanılarak yapılır. Fraktal boyutun anlamını açıklamak gerekirse, iki farklı fazdan (elektron yoğunluğu farklı iki yapıdan) oluşan bir malzeme örnek verilebilir. Bir hamur topunun üzerini küçük bezelyelerle kapladığımızı düşünelim. Bu yapının fraktal yapısı kütle fraktalları ile tanımlanır. Aynı topçuk küçük düzlemsel cips parçacıkları gibi ufak plaka yığınları ile kaplanacak olursa fraktal yapı yüzey fraktalı olur. Eğer bu top büyük bir metal yapıya yapıştırılırsa ve yapışma anında ara yüzey şekli bozuk ve düzensiz olursa yapı gelişi güzel yüzey içermektedir denir.

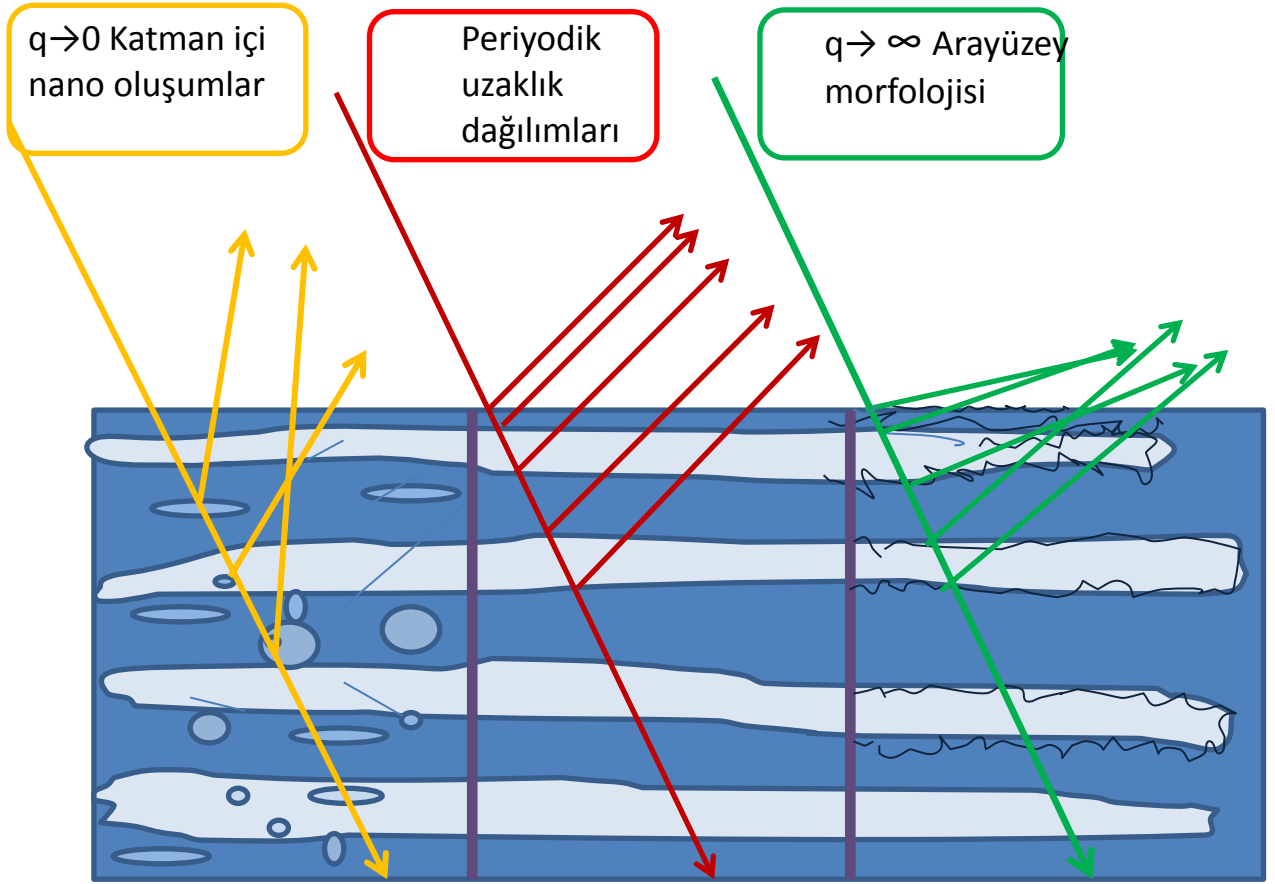
Fraktal yapı bilgisine, Porod bölgesinde bulunan verilerin yardımıyla, $\ln I(q)$ - $\ln q$ grafiği kullanılarak ulaşılır. Bu grafiğin negatif eğimi fraktal yapı bilgisini içerir.

Eğim=4 ise, ara yüzey, girinti - çıkıntısı fazla olmayan düzgün yüzeyli yapılar
(hamur topunun metal yüzeye yapışması gibi),

Eğim, $3 < \text{eğim} < 4$ bölgesinde kalıyorsa, yüzey fraktalları,

Eğim, $1 < \text{eğim} < 3$ şartını sağlıyorsa ise kütle fraktalları belirlenir (Sinko K., 2006).

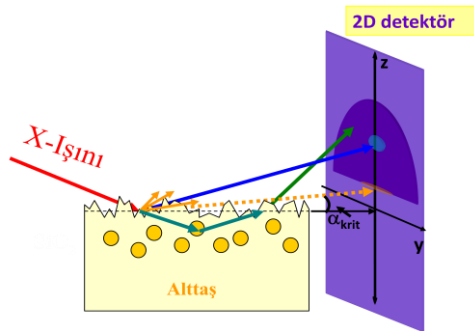
Tüm bu yapısal bilgiler q saçılma vektörünün farklı büyüklük bilgileri ve bu vektör büyüklüklerine karşılık gelen saçılma şiddeti değerlerinden yararlanarak bulunur. Şekil 2.4' de ince film üzerine düşürülen X-ışınları demetinde bulunan üç farklı renkle gösterilen ışınlar, tabakalı ince film yapıda üç farklı yapı ile etkileşerek esnek saçılma yapıyor. Bu şekilden de anlaşılacağı üzere saçılan ışınlar tüm yapısal bilgileri içinde barındırıyor.



Tabaka içerikleri Tabaka kalınlıkları Tabaka arayüzeyleri

Şekil 2.4 Katmanlı filmlerde farklı oluşumlardan farklı şekillerde saçılan ve birbiri ile etkileşen ışınlar

Altaş üzerine nanoboyutlu küresel kuantum noktalar ekilerek hazırlanan bir ince film için saçılan X-ışınından elde edilen bilgilerin iki boyutlu detektör ile kaydedilmesi Şekil 2.5’ de görülmektedir.



Şekil 2.5 Yüzeğe yakın oluşumların ve yüzey morfolojisini içeren saçılma şiddetlerinin iki boyutta kaydedilmesi

2.1.2 Basit Geometrik Şekle Sahip Parçacıklardan Saçılma

Eğer çok sayıda parçacık basit geometrik şekle sahip sürekli bir matrisin içindeyse herhangi bir yaklaşım yapmadan şiddet eğrisini elde etmemiz mümkündür. Işınlanan hacimdeki (V) tek bir parçacık tarafından saçılan dalga genliği,

$$A(\mathbf{q}) = \int_0^r \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d(r) \quad 2.19$$

Genelde incelenecek yapılarda nano sistemler oldukça karmaşık olmasına karşın basit olan şekillenimler için parçacık başına saçılma $I(\mathbf{q})$; genlik ifadesinin mutlak değerinin karesi ile bulunabilir

$$I(\mathbf{q}) = A(\mathbf{q})A(\mathbf{q})^* \quad 2.20$$

Böylece çok basite indirgenmiş matematiksel model geliştirilerek bunların farklı kombinasyonları ile gerçek yapıya ilişkin modeller elde edilebilir. Bunu yaparken parçacıkların bütün yönelimlerinin ortalaması,

$$e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} = \frac{\sin(qr)}{qr} \quad 2.21$$

eşitliği ile belirtilir (Debye, 1915).

2.1.2.i Küre

Kürenin sahip olduğu küresel simetriden dolayı şiddet ifadesinin eldesi oldukça kolaydır. Düzgün dağılmış saçıcı yoğunluğu olan R yarıçaplı katı bir küre için;

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \rho_0 & r \leq R \\ 0 & r > R \end{cases} \quad 2.22$$

elektron yoğunluğu dağılımı $\rho(\mathbf{r})$ 'nin \mathbf{r} konumunda bulunan Fourier dönüşümü bu izotropik örneğe uygulanırsa,

$$A(\mathbf{q}) = \int_0^\infty \rho(\mathbf{r}) 4\pi r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} d(r)$$

$$= \frac{\rho_0}{q} \int_0^R 4\pi r^2 \sin(qr) d(r) \quad 2.23$$

(Debye ve Bueche, 1949).Buradan;

$$A(\mathbf{q}) = \rho_0 V \frac{3(\sin qR - qR \cos qR)}{(qR)^3} \quad 2.24$$

$V_{küre} = (4/3)\pi R^3$ olduğuna göre;

$$I(\mathbf{q}) = \rho_0^2 V^2 \frac{9(\sin qR - qR \cos qR)^2}{(qR)^6} \quad 2.25$$

şiddet için ifadesi elde edilir.

2.1.2.ii İnce Çubuk

L uzunluğunda ve a kesit alanına sahip düzgün saçıcı dağılımı olan bir ince bir çubuk için ($a \ll L$) için Eşitlik 2.23;

$$A(\mathbf{q}) = \rho_0 a \int_{-L/2}^{L/2} e^{-iqr \cos(\theta)} d(\mathbf{r})$$

$$= \rho_0 a \frac{2}{q \cos(\theta)} \sin\left(\frac{qL}{2} \cos(\theta)\right) \quad 2.26$$

$$I(\mathbf{q}) = \rho_0^2 V^2 \left(\frac{2}{q \cos(\theta)}\right)^2 \sin^2\left(\frac{qL}{2} \cos(\theta)\right) \quad 2.27$$

2.1.2.iii İnce Dairesel Disk

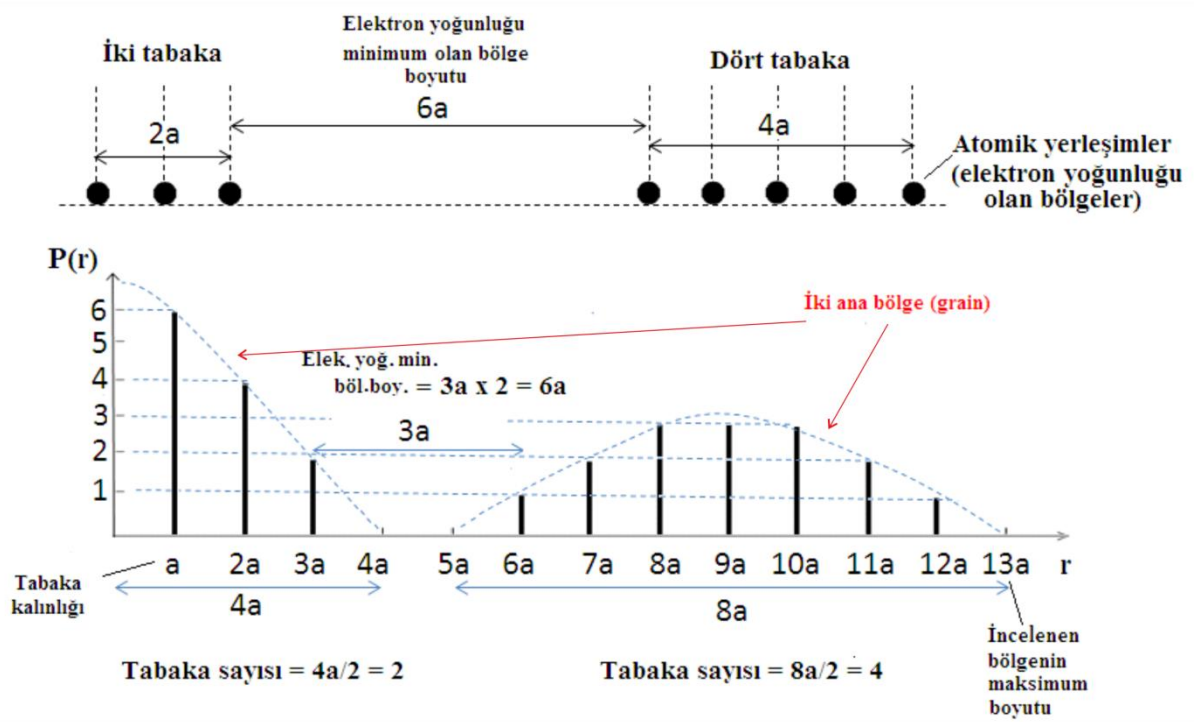
$$I(\mathbf{q}) = \rho_0^2 V^2 \frac{2}{q^2 R^2} \left[1 - \frac{J_1(2qR)}{qR}\right] \quad 2.28$$

J_1 : birinci dereceden Bessel Fonksiyonu

(Guinier, 1955)

2.1.3 Uzaklık Dağılım Fonksiyonu

Uzaklık dağılım fonksiyonu $P(r)$, nano oluşumların birbirine göre konumunun incelenebildiği bir fonksiyondur. Bu dağılımlar ile hangi yapısal bilgilere ulaşılabildiği, Şekil 2.6' da iki farklı oluşum bölgesi içeren tek boyutta elektron yoğunluklarına sahip bir yapı için açıklanmaya çalışılmıştır.



Şekil 2.6 Tek boyutta periyodik, iki ana bölgeden oluşan bir atomik dizilim için (üst), uzaklık dağılım fonksiyonunun (alt) elde edilmesi ve yapı ile ilgili bilgilerin elde edildiği parametrelerin gösterimi

Şekil 2.6 incelendiğinde, elektron yoğunluğu bölgelerinin arasındaki periyodik mesafesi a olanların sayısına bakılacak olursa, iki tabakalı bölgede 2 tane, dört tabakalı bölgede ise 4 adet olmak üzere, bu sayının toplam 6 olduğu görülür. $2a$ olanlar hesaplanacak olursa, iki tabakalı bölgede 1 tane, 4 tabakalı bölgede 3 tane olmak üzere 4 adet $2a$ mesafesine sahip elektron yoğunluğu dağılımı olduğu bulunabilir. Uzaklık dağılım fonksiyonu tabaka sayısı hakkında bilgi de içerir. Şekil 2.6' da iki ana bölge için tabaka sayılarının nasıl hesaplandığı da ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

2.1.4 Yoğunluk Etkisi

Önceki bölümlerde parçacıkların seyreltik bir çözelti şeklinde birbirleriyle etkileşmedikleri durumu ele alınmıştı. Ancak parçacık konsantrasyonu artııkça

sistemin toplam saçıcılığı farklılaşmaya başlar. Çünkü girişim etkisi artık göz ardı edilemez. Bu durumu daha kolay ele alabilmek için N parçacıklı küresel parçacıklardan oluşmuş R yarıçaplı ve düzgün saçıcı yoğunluğuna sahip bir yapı ele alınabilir. Saçıcı genliği Eşitlik 2.29 ile verilen,

$$A(\mathbf{q}) = \sum_{j=1}^N A_1(q) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j} \quad 2.29$$

r_j ; j'inci kürenin merkezinin rastgele seçilmiş bir orijine uzaklığını, $A_1(q)$ ise merkezi orijinde olan tek bir küreden saçılmayı temsil ettiği farz edilerek, şiddet $A(q).A^*(q)$ şeklinde verildiğine göre, toplam saçılma şiddeti,

$$I(q) = I_1(q) \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_{jk}} \right\rangle$$

$$\mathbf{r}_{jk} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$$

$$I(q) = I_1(q) \left[N + \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_{jk}} \right\rangle \right]$$

İlk terim bağımsız parçacıklardan saçılmayı ve ikinci terim parçacıklar arası etkileşimlerden gelen ortalama katkıları ifade etmektedir(Roetkile, 2000).

Şimdi ikinci terimi hesaplayabilmek için parçacıklar arası mesafelerin istatistiksel dağılımı hakkında bilgiye ihtiyaç vardır. Bu nedenler çift dağılım fonksiyonu $g(r)$ 'ye ihtiyacımız vardır.

$\langle n \rangle g(r) dr = r$ uzaklığının dr kadar kısmında başka bir parçacık bulunma olasılığı ve $\langle n \rangle$ de sistem içerisindeki parçacıkların ortalama yoğunluğu olacak şekilde Eşitlik 2.28' i tekrar yazarsak,

$$I(\mathbf{q}) = NI_1(\mathbf{q}) \left[1 + \langle n \rangle \left(\int \{g(\mathbf{r}) - 1\} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d(\mathbf{r}) \right) \right] \quad 2.30$$

eğer sistem izotropikse yani açığa bağımlılık yoksa; $g(r)$ sadece r 'nin büyüklüğüne bağlı bir hale dönüşür.

$$I(\mathbf{q}) = NI_1(\mathbf{q}) \left[1 + \langle n \rangle \left(\int_0^\infty 4\pi r^2 \{g(r) - 1\} \frac{\sin(\mathbf{q}\mathbf{r})}{\mathbf{q}\mathbf{r}} d(r) \right) \right] \quad 2.31$$

Bu ifadeyi küre için düzenlenirse;

$$I(\mathbf{q}) = NI_1(\mathbf{q}) \left[1 - 8\langle n \rangle v \frac{3(\sin(2\mathbf{qR}) - 2qR\cos(2\mathbf{qR}))}{(2\mathbf{qR})^3} \right] \quad 2.32$$

$\langle n \rangle v$ küreler tarafından doldurulan toplam hacmin tüm hacme oranıdır (Roetkile, 2000). Kürelerin konsantrasyonu arttıkça şiddette bir miktar azalma olmaya başlar çünkü girişim etkisi artık görülmeye başlar.

2.1.5 Guinier Yasası

Basit geometrik yapıya sahip parçacıklar için şiddet ifadesinin eldesine dair bazı örnekleri önceki başlıklarda verilmiştir. Ancak geometrinin bilinmediği yapılar için \mathbf{q} 'nin küçük değerlerinde şiddet ifadesi;

$$\begin{aligned} A(\mathbf{q}) &= \int_0^v \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d(\mathbf{r}) \\ &= \int \rho(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) - i \int \mathbf{q}\mathbf{r}\rho(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) - \frac{1}{2!} \int (\mathbf{q}\mathbf{r})^2 \rho(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) + \dots \end{aligned} \quad 2.33$$

İlk terim ρ_0 yani ortalama saçıcı yoğunluğuna eşittir. Eşitlik 2.33' de şiddet ifadesi orijinden bağımsızdır. Biz de orijin olarak parçacığın kütle merkezi alınabilir. Bu sayede 2. terim sıfıra gider ve 3. terim de;

$$(\mathbf{q}\mathbf{r})^2 = (q_x x + q_y y + q_z z)^2 \quad 2.34$$

şeklinde yazılabilir.

$$\overline{xy} = \frac{\int xy\rho(\mathbf{r})d(\mathbf{r})}{\int \rho(\mathbf{r})d(\mathbf{r})} = \frac{\int xy\rho(\mathbf{r})d(\mathbf{r})}{p_0 v} \quad 2.35$$

olduğuna göre

$$\begin{aligned} \frac{1}{2!} \int (\mathbf{q}\mathbf{r})^2 \rho(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) &= \frac{p_0 v}{2} \\ &\left(q_x^2 \overline{x^2} + q_y^2 \overline{y^2} + q_z^2 \overline{z^2} + 2q_x q_y \overline{xy} + 2q_y q_z \overline{yz} + 2q_z q_x \overline{zx} \right) \end{aligned} \quad 2.36$$

$$I(\mathbf{q}) = (p_0 v)^2$$

$$\left[1 - \langle q_x^2 \overline{x^2} \rangle + q_y^2 \overline{y^2} + q_z^2 \overline{z^2} + 2q_x q_y \overline{xy} + 2q_y q_z \overline{yz} + 2q_z q_x \overline{zx} \rangle + \dots \right] \quad 2.37$$

$$\langle \overline{x^2} \rangle = \langle \overline{y^2} \rangle = \langle \overline{z^2} \rangle = \frac{1}{3} R_g^2$$

$$\langle \overline{xy} \rangle = \langle \overline{yz} \rangle = \langle \overline{zx} \rangle = 0$$

Böylece Eşitlik 2.36

$$\begin{aligned} I(\mathbf{q}) &= p_0^2 V^2 \left(1 - \frac{1}{3} \mathbf{q}^2 R_g^2 + \dots \right) \\ &= \rho_0^2 V^2 \exp\left(-\frac{1}{3} \mathbf{q}^2 R_g^2\right) \end{aligned} \quad 2.38$$

şeklinde yazılır ve buna Guinier yasası denir (Guinier, 1963). Guinier yasası şekli ve boyutu bilinmeyen yapılar için R_g 'nin bulunmasını sağlar. Diğer bir gösterim de;

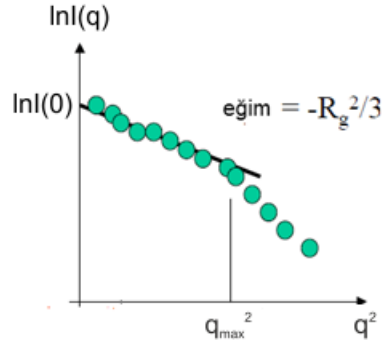
$$P(\mathbf{q})_{q \rightarrow 0} \cong P(0) \exp\left(-\frac{1}{3} \mathbf{q}^2 R_g^2\right) \quad 2.39$$

$P(0)$: sıfır saçılma açısındaki şiddet için yapı faktörü

Yani Guinier yasası bize hem R_g 'nin hem de şiddetin sıfır saçılma açısındaki değerinin bulunmasını sağlar. Ancak bu üç koşul altında bu yasa geçerlidir.

Bu koşullar:

- 1) $q < \frac{1}{R_g}$
- 2) Sistem seyreklik parçacıklı olmalı.
- 3) Saçıcı parçacıklar rastgele düzenlenimde yerleşmeli.



Şekil 2.7 Guinier yasasıyla jirasyon yarıçapının bulunması

Guinier yasası bu koşullar göz önüne alındığı zaman yapı analizi için oldukça önemli bilgiler içerir. $I(q)$ 'nin logaritmasının q^2 grafiğinin başlangıç eğimi $-R_g^2/3$ verir. $q \rightarrow 0$ limitinde gözlenen $I(0) = \rho_0^2 V^2$ bu da bize ortalama saçıcı parçacık yoğunluğu bilinen kimyasal yapılar için parçacık hacmini bulmamızı sağlar. Eğer hem jirasyon yarıçapı R_g hem de parçacık hacmi biliniyorsa, böylece parçacığın boyutu ve şekli bulunabilir.

2.2 İdeal İki Fazlı Model

2.2.1 Değişmez Tanımı (Invariant) ve Porod Yasası

Değişmez (invariant) Q saçılma şiddetinin tüm ters uzay üzerinden toplamını verir.

$$Q = \int I(\mathbf{s}) d\mathbf{s} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int I(\mathbf{q}) d\mathbf{q} \quad 2.40$$

Bu integralin sonucu elektron yoğunluğundaki dalgalanmanın ortalamasının karesiyle orantılıdır. İncelenen örnekte kayma, bozulma varsa kırınım deseni değişir. Fakat bu toplamın (integralin) değeri sabit kalır. Bu yüzden bu integral değeri “değişmez (invariant)” olarak tanımlanır ve saçılma eğrisi analizinde önemli bilgiler içerir.

İzotropik malzemeler için Eşitlik 2.40' daki şiddet değeri sadece s ' ye (ters örgü uzayı) bağlı olur. Bu durumda

$$Q = 4\pi \int_0^\infty s^2 I(s) ds = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty q^2 I(\mathbf{q}) dq \quad 2.41$$

olarak yazılabilir (Guinier,1963). Değişmez değerinin hesaplanması bize örnek içerisindeki homojen olmayan parçacıklardan gelen şiddeti verir. Ancak şunu unutmamak gerekir ki Q değerinin hesaplanabilmesi için şiddet ifadesinin kesin olarak tespiti önemlidir. Değişmez teriminin faydasını SAXS çalışmalarında ilk bulan Porod olmuştur (Porod,1951).

İdeal iki fazlı sistem için hacim yüzdeleri ϕ_1 ve $\phi_2 (= 1 - \phi_1)$ olsun.

$$\langle \rho \rangle = \phi_1 \rho_1 + \phi_2 \rho_2 \quad 2.42$$

n_1 ve n_2 sırasıyla

$$n_1 = \rho_1 - \langle \rho \rangle = \Delta \rho \phi_2 \quad 2.43$$

$$n_2 = \rho_2 - \langle \rho \rangle = -\Delta \rho \phi_1 \quad 2.44$$

Yoğunluk farkı;

$$\Delta \rho = \rho_1 - \rho_2 = n_1 - n_2 \quad 2.45$$

$$\begin{aligned} \text{Invariant } Q = V \langle n^2 \rangle &= V(n_1^2 \phi_1 + n_2^2 \phi_2) = V(\Delta \rho)^2 \phi_1 \phi_2 (\phi_2 + 1 - \phi_2) \\ &= V(\Delta \rho)^2 \phi_1 \phi_2 \end{aligned} \quad 2.46$$

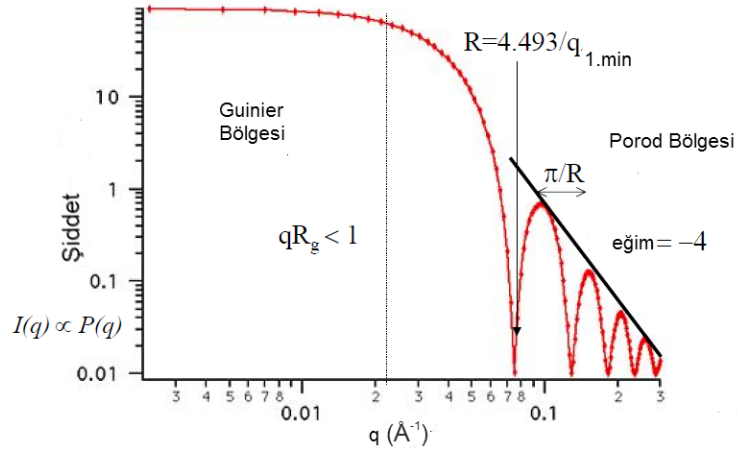
Böylece oldukça basit bir ilişkiden yola çıkarak değişmez terimini mutlak bilinen değerler cinsinden ifade etmiş oluruz. Örneğin iki tane miktarı bilinen örnek karıştırılırsa ikisi arasındaki elektron yoğunluğu farkını elde edebiliriz.

2.2.2 Porod Yasası

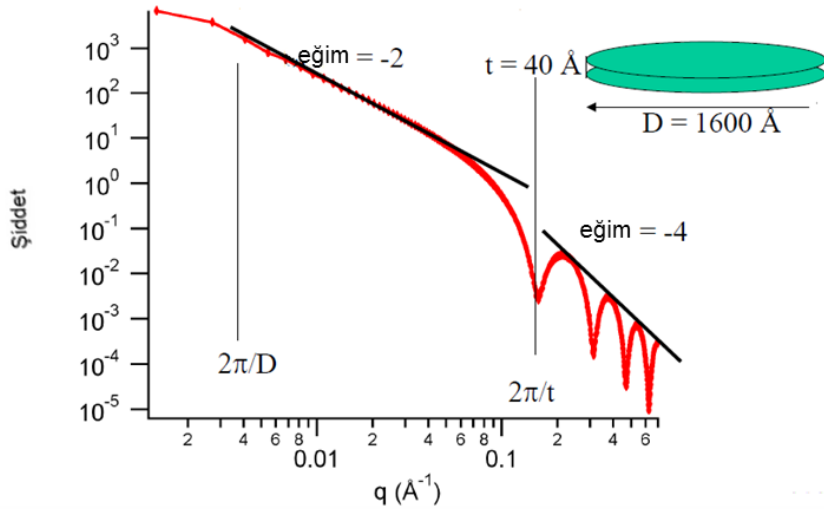
İki faz içeren yapılarda en önemli bilgiler grafiğin porod bölgesinden elde edilir. Bu bölgede, $I(q)$, q^{-4} ile orantılıdır ve orantı başka bir ifadeyle $q \rightarrow \infty$ limitinde

$$I(q) \rightarrow \frac{2\pi(\Delta \rho)^2 V}{q^4} \quad 2.47$$

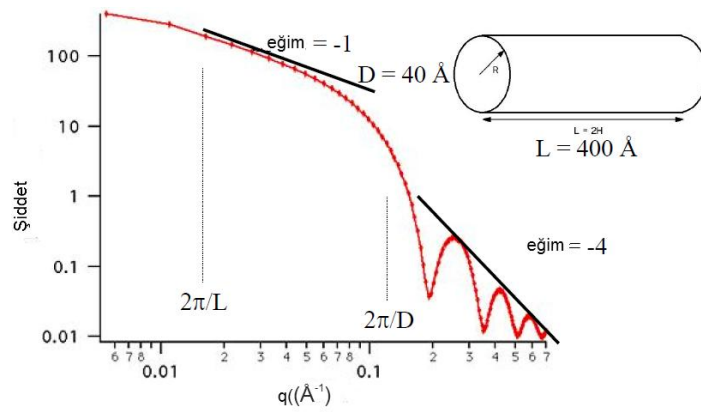
Bu ifade Porod Yasası olarak adlandırılır.(Debye v.d.,1981)



Şekil 2.8 Tek tip dağılıma sahip seyrek küreler için SAXS eğrisi



Şekil 2.9 Tek tip dağılıma sahip seyrek ve rastgele düzenlenmiş diskler için SAXS eğrisi



Şekil 2.10 Tek tip dağılıma sahip seyrek ve rastgele düzenlenmiş silindir için SAXS eğrisi

Şekil 2.8-10' da verilen ideal SAXS eğrileri incelendiğinde, orta q bölgesindeki eğimlerin sırasıyla -4, -2, -1 olup, nano oluşumların küre, silindir ve disk şeklinde oldukları kolayca belirlenebilir. SAXS eğrilerinin üzerinde nano oluşumların parçacık büyüklüğü hakkında nasıl bilgi verdiğini görebiliriz. Küre için kürenin yarıçap, diskler için kalınlık ve boyut, silindir için yarıçap ve yükseklik bilgilerine ulaşmak mümkün olur. Ayrıca disk ve silindir için Porod bölgelerinde eğim hesaplanarak fraktal yapı analizi sonucuna ulaşılabilir. Bu nano oluşumlar için hesaplanan eğim=-4 değeri düzgün yüzeyli yapılara işaret etmektedir (Batat, 2008).

2.3 X-ışını Saçılması ve Kırınımı

X-ışınlarının bir malzemeden kırınıma uğraması ile saçılması oldukça benzerlikler taşır. Şekil 2.2' de görülen saçılma vektörünün geometrisinden yararlanarak;

$$|\mathbf{k}^2| = |\mathbf{k}_0^2| + |\mathbf{q}^2| - 2|\mathbf{k}||\mathbf{q}|\cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) \text{ (Kosinüs teoremi)}$$

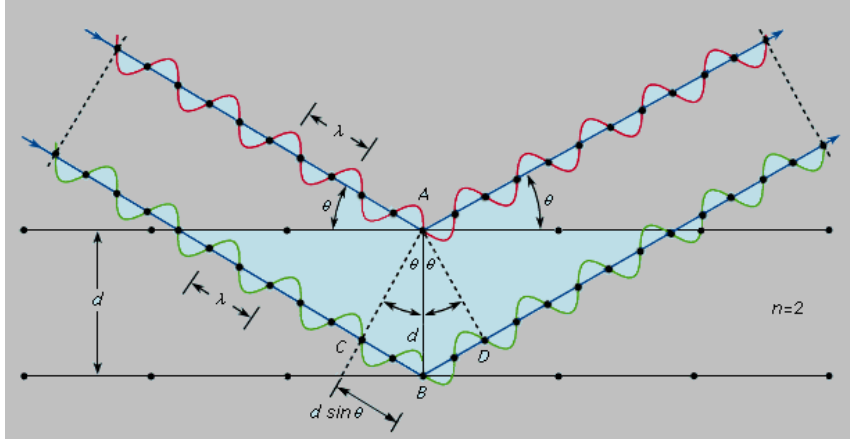
yazılabilir. Burada meydana gelen saçılma elastik saçılma olduğu için, $|\mathbf{k}^2| = |\mathbf{k}_0^2|$ yazılabilir ve $\cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) = \sin(\theta)$ olduğundan aynı eşitlik,

$|\mathbf{q}^2| = 2|\mathbf{k}||\mathbf{q}|\sin(\theta)$ haline dönüşür. $|\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ değeri yerine konulursa, saçılma vektörünün büyüklüğü,

$|q| = \frac{4\pi\sin\theta}{\lambda}$ şeklinde elde edilir. Bu ifade daha önce Bölüm 2' de tartışılmış ve Miller indisleri kullanılarak elde edilen düzlemler arası mesafelerden yararlanılarak aynı sonuca ulaşılmıştı. Aslında kırınım olayı, iki ya da daha fazla sayıda dalga arasındaki faz bağıntılarından ileri gelen bir olaydır. Dalgalar tarafından alınan yollar arasındaki fark, faz farkını oluşturur. İki dalganın yol uzunlukları farkının sıfır veya dalga boyunun tam katı olması durumunda ise bu iki dalganın aynı fazda olduğu söylenir.

Özetle kırınım olayı çok sayıda atomun katıldığı bir saçılma olayıdır. Gelen x-ışının dalgaboyu saçıcı merkezlerin yineleme uzaklıklarıyla aynı mertebede olduğu zaman kırınım olayı gerçekleşir. Saçıcı yapı periyodik düzen içerirse saçılma deseni kırınım desenini de içerir. Şekil 2.11' de periyodik düzlemler içeren bir kristal yapıdan [(001) düzlemlerinden] Bragg yansımasına uğrayan iki ışın görülmektedir. Bu ışınların yol

farkları (2λ) yapıcı girişim oluşacağını ve kırınım şiddetinin sıfırdan farklı olacağını gösterir.



Şekil 2.11 İki dalganın yol uzunlukları farkı oluşması

Kırınım ve saçılma olayları arasındaki temel farklar aşağıdaki şekilde açıklanabilir,

- 1) Kırınım olayı ile incelenecek bir malzemenin periyodik olarak sıralanmış atomlardan ya da moleküllerden oluşması gerekir. Saçılma olayında ise böylesi düzenli yapılara ihtiyaç duyulmaz. Genel olarak dalgalar veya fotonlar uzaysal olarak farklı konumlarda bulunan oluşumlardan saçılabilirler.
- 2) Kırınım olayında ise yapıda bir düzen içerisinde sıralanmış atomlar bulunduğu için, saçılma olayı ile birlikte girişim etkisi ile özel doğrultularda yapıcı ve yıkıcı girişimler meydana gelecek ve kırınım deseni farklı şiddetlerden kaynaklanan kesikli ve birbirinden kolayca ayırt edilebilen belirgin desenler verecektir.
- 3) Bir kristalden elde edilen kırınım deseninde düzlemler arası mesafelerin önemli olduğu belirli doğrultularda gerçekleşen özel yansımaların (Bragg yansımalarının) oluşturduğu şiddet değerleri etkindir. Saçılma olayında ise yapıdaki bir oluşumun içinde bulunan ve belirli uzaklıklarda olmayan saçıcıların da etkisi söz konusudur. Saçılma ve kırınım olaylarının her ikisinde de ışın maddenin atomları (özellikle elektronları) ile etkileşerek yönünü değiştirir. Koherent saçılma ve kırınım olayında saçılan dalganın dalga boyu (enerjisi) değişmez.

- 4) Saçılan X-ışınının şiddeti, kırınıma uğrayan X-ışını şiddetine nazaran gelen ışına göre çok daha zayıftır. Bu nedenle saçılma olaylarında küçük açının ve incelenecek örnek üzerine gönderilen X-ışını akısının önemi büyüktür.
- 5) Kırınım olayında sadece Bragg koşulunu sağlayan yansımalar dikkate alınır. Saçılma olayında ise sıvı ortamda bile gözlenen oluşumlar kristal benzeri bir yapı oluşturduklarında Bragg kırınım koşulu sağlanabilir ve hem saçılma hem de kırınım deseni kaydedilerek yapı hakkında ayrıntılı bilgiye ulaşılabilir.

3 DENEYSEL YÖNTEM

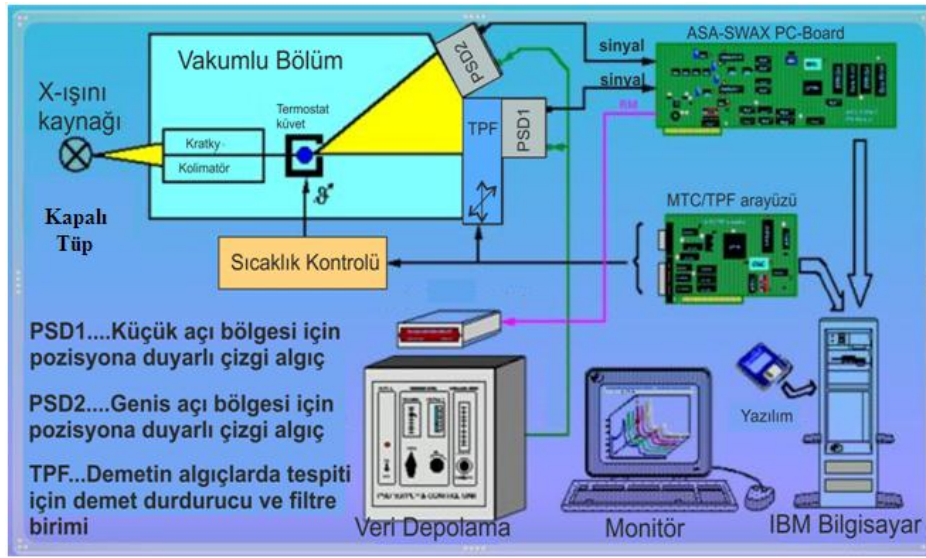
3.1 Deney düzeneği



Şekil 3.1 Deney Düzeneği

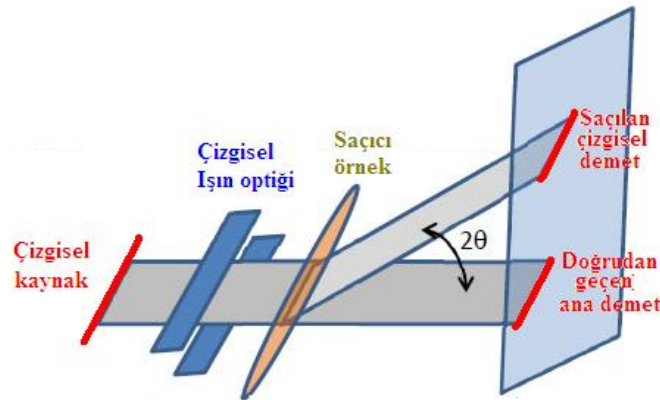
Küçük açı X-ışını saçılması deneylerinde kullanılan karakteristik ışınının dalga boyu genellikle, molibden K-alfa karakteristik ışınına ait 0,71 Å ile krom kaynağına ait 2,4 Å arasında değişir. Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü X-ışını

Laboratuvarında bulunan ve bu tez kapsamındaki analizlerde kullanılan, Hecus marka SWAXS sisteminin ayrıntılı gösterimi Şekil 3.2' deki gibidir.



Şekil 3.2 Deney sisteminin ve yan birimlerinin şematik gösterimi

Bu sistemde 1.2 kW' lık (40 kV ve 30 mA) konvensiyonel x-ışını tüpü ile elde edilen CuK_α ($\lambda = 0.1542 \text{ nm}$) karakteristik x-ışını kolimatöre geldikten sonra odaklanır ve düzgün çizgisel bir demet halinde örneğe gelir. Örnekte meydana gelen saçılmalar ise SAXS ve WAXS algıçlarıyla detekte edilir. Ardından bilgisayar kontrollü sistem tarafından veriler kaydedilir.



Şekil 3.3 Çizgi kolimasyonu olarak da adlandırılan Kratky kolimasyonu

Kolimasyon sistemleri içinde en basit geometriye sahip olanı çizgi kolimatördür. Kolimatörler yarıklardan oluşmuş düzeneklerdir. Bir çizgi kolimatörün içindeki yarığı

boyu ne kadar uzunsa ve yarığın genişliği ne kadar ince olursa çözünürlük o kadar yüksek olur. Kratky Kolimasyonu kullanılarak ince film analizlerinde yapılan güncel çalışmalara literatürde rastlamak mümkündür (Müller v.d., 2005)

3.1.1 İncelenecek Örneklerin Temini

Tez kapsamında incelenen örnekler Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünden Prof. Dr. İbrahim Uslu , Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünden Prof. Dr. Abidin Kılıç ve Hacettepe Üniveristesi Fizik Mühendisliği Bölümünden Yrd. Doç. Dr. Akın Bacioğlu tarafından hazırlanan ince filmler incelenmiştir.

3.1.2 İlk Ölçümler

Tez kapsamında incelenen tüm örnekler için saçılma verileri, Hecus S3-MICRO SWAXS sistemi kullanılarak elde edildi. Sistem çalıştırılmadan önce vakum düzeyi 1 mbar değerine ayarlandı. Ardından **ASA3** programı çalıştırıldı ve demet durdurucu konumu ayarlanarak gelen ana demetin çok küçük açıda saçıldığında algıçlara zarar vermemesi sağlandı. X-ışını kaynağı çalıştırılarak her bir örnek belirli bir süre $CuK\alpha$ ($\lambda = 0.1542$ nm) karakteristik x-ışını ile ışınlanarak saçılma verileri toplandı. Veriler 1024 kanallı konum duyarlı çizgi algıçlar tarafından alındı. Belirlenen süre tamamlandıktan sonra X-ışını kaynağı kapatıldı. ASA3 programı yardımıyla elde edilen verilerin dosya uzantıları "p00" uzantılı verilerdir. Bu dosya uzantıları **EASYSWAXS** programı yardımıyla "dat" dosyaları haline getirilerek başka programlar tarafından da işlenebilir formata çevirir.

3.1.3 Jirasyon Yarıçaplarının Hesaplanması

Easyswaxs programı sadece dosya uzantılarını değiştirmekle kalmaz ayrıca bize "Günier" bölgesinde (küçük q bölgesi) jirasyon yarıçaplarını hesaplar. Bu hesaplamayı yaparken çubuk, küresel, disk oluşumlar için R_g değerlerini verir. Bunlar yapı içerisindeki nano oluşumların etkin yarıçap değerlerini verir.

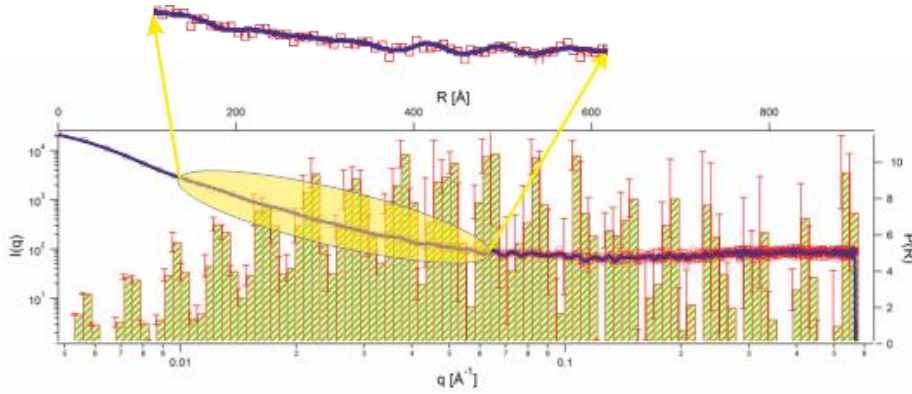
3.1.4 Fit İşlemleri

Easyswaxs ile uzantıları dat. haline getirilen veriler, IGOR Pro 5 programı ile değerlendirilmiştir (Box v.d., 1978; Clark v.d.,1987; Flannery v.d., 1988; Seber v.d., 1989; Shrager v.d., 1970; 1972). Değerlendirme aşamasında, giriş dosyalarında veri

toplama parametreleri ve küçük açı bölgesinde belirlenen öncü yapısal bilgiler kullanılmıştır. İnce film yapıyı modellemek için Igor Pro 5 programı “Moore Fourier Dönüşümü” yöntemini kullanmaktadır. Bu model ile oluşturulan saçılma verileri, deneysel verilere fit edilmiştir. Şekil 3.4 yapılan analiz sonuçlarını çok iyi özetleyebilen bir ikili grafikdir. Bu grafikte sol düşey ve alt yatay eksen (mavi ve kırmızı çizgilerle belirtilen) SAXS verilerinin $[I(q)-q]$ gösterimine, aynı grafikte görülen sağ düşey ve üst yatay eksen (histogram çubuklarını içeren) uzaklık dağılım fonksiyonuna işaret etmektedir. Şekil 3.4’ de görülen grafikten yararlanarak örneğin 18 tabakadan oluştuğu söylenebilir. Bu tabaka kalınlıkları ve aralarındaki uzaklıklar da yine grafikteki üst yatay eksenin kolayca takip edilebilir. Alışılmadık toz kırınım deseninde elde edilen, düzenli kristalin düzlemlerden kaynaklanan pikler, saçılma deseninde de bulunur. Bu piklerin her biri, ana saçılma pikinin üzerinde küçük dalgalanmalar halinde gözlemlenir. Bu dalgalanmaların her biri için düzlemler arası d mesafesi $d=2\pi/q$ değerinden belirlenir.

3.1.5 Uzaklık Dağılım Fonksiyonu ile Yapılan Analizler

$P(r)$ fonksiyonu, örnek içerisindeki tüm oluşumların birbirleri arasındaki mesafeleri ve dağılımlarını belirleyerek yapıların karakterizasyonunda ve yapısal değişimlerin incelenmesinde kullanılmaktadır.



Şekil 3.4 İgor Pro 5 ile yapılan fit işlemi ve uzaklık dağılım fonksiyonu

3.1.6 WAXS Verisi ile Yapılan Analizler

Hecus S3-MICRO SWAXS sistemi ile SAXS verisiyle eş zamanlı olarak WAXS verisi de WAXS algıcısı yardımıyla toplanmıştır. Kırınım, daha geniş skalada girişim etkisini de içeren özel bir saçılma şeklidir ve kırınım ile saçılma arasındaki benzerliklere

karşın temel farklılar vardır. WAXS bölgesinde yapı içerisine daha detaylı bakılabilir. SAXS 1-100 nm boyutundaki oluşumlara ışık tutarken WAXS 1-10 Å boyutlarında önemli bilgiler verir.

4 İNCELENEN ÖRNEKLER VE YAPILAN ANALİZLER İLE İLGİLİ SİSTEMATİK BİLGİ

İnce film yapılar, genellikle 5 – 50 µm arası kalınlıklarda olup, gelişen teknolojiyle birlikte, alttaş üzerine önceden belirlenmiş herhangi bir şekil veya geometride üretilir. İnce filmler fiziksel buhar biriktirme (Direnç ısıtma, Elektron demetiyle ısıtma, Püskürtme, İyon demetiyle, Lazer ısıtma vb.), fiziksel kopartma (Manyet yardımcı AC veya DC kopartma), kimyasal buhar biriktirme (Plazma yardımcı, Lazer yardımcı, UV yardımcı vb.), elektrolit veya elektrolit olmayan malzemelerle kaplama gibi tekniklerle hazırlanabilir. Bu tez kapsamında incelenen ince film yapıların hazırlanması ve karakterizasyonları ile ilgili ayrıntılı bilgiler, her bir örnek grubu için sırası ile, aşağıda uygun başlıklar altında verilmiştir.

4.1 InAs-GaSb İnce Filmler

Bu tip filmler elektron yoğunluğunun ve mobilitesinin yüksek olması nedeniyle manyetik davranışları ve kızılötesi ışığa tepkisi oldukça fazladır. Bu tip tabakalı ince filmler uzun latis periyotlarında yarı metal gibi, kısa erimli periyotlarda ise özellikle kuantum efekt etkisi dolayısıyla yarı iletken özellik gösterirler. Bu ince filmler ile oluşturulan yapılar sayesinde kızılötesi detektörlerde ve manyetizasyon çalışmalarında sıklıkla kullanılırlar.

Tez kapsamında incelenen ilk örnekler, Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümünden Yrd. Doç. Dr. Abidin Kılıç ve grubu tarafından hazırlanan InAs-GaSb ince filmlerdir.

Örneklerin sentezlenmesinde moleküler ışın epitaksiyel (MBE) yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem diğer yöntemlere göre daha fazla tercih edilmektedir. Çünkü bu yöntemle, tasarlanan ince film yapıları en iyi şekilde, en küçük boyutta elde edilebilmekte ve atomik tabaka geçişlerinde düzgün ara yüzeyler oluşturulabilmektedir. Bu yöntem, süper örgüler için istenilen düzgünlükte, kafes uyumunda, kontrollü katkı yoğunluklarında ve kalınlıkta üretim sağladığından, üretilen filmlerin optik ve

elektriksel özellikleri çok iyi olabilmektedir. Dezavantajları ise sınırlı sayıda uygulamasının olmasıdır. Deney sistemi pahalıdır ve üretim işlemi oldukça karmaşıktır. MBE işleminde kristal, katman, atomların veya moleküllerin termal demetlerinden elde edilir. Depolama oldukça düşük basınç (10^{-8} Pa) altında gerçekleşir. Alt taş sıcaklığı ise 400- 900 °C arasında değişir.

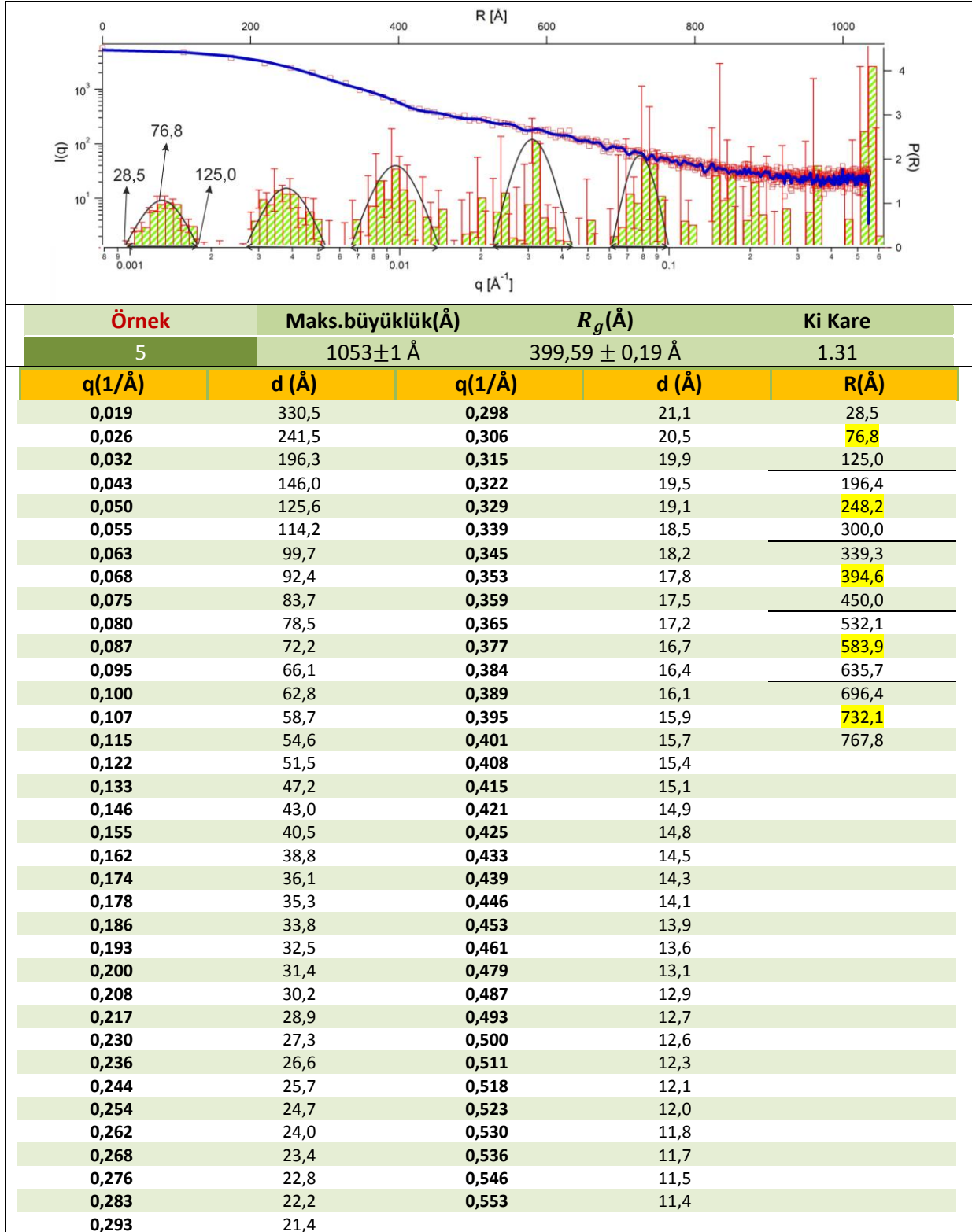
Daha önce de belirtildiği gibi Anadolu Üniversitesi'nde hazırlanan bu örnekler, bizim laboratuvarımıza yapısal analizler için getirilmiştir. Tabaka sayıları, tabakaların iç ve ara yüzeylerinin homojen ve düzgün olup olmadıkları gibi bilgilere ulaşılmak istenmiştir. İki farklı kod ile (5 ve 6) verilen örneklerin yapıları incelendiğinde, Çizelge 4.1 ve 4.2'ye ulaşılmıştır.

4.1.1 InAs-GaSb İnce Filmlerin SAXS Analizleri

Özellikle ilk 5 tabakanın daha düzenli bir yapıya sahip olduğu Çizelge 4.1' den görülmektedir. İlk 5 tabaka için kalınlık ve tabakalar arası mesafeler, gauss eğrileriyle sınırlandırılmış elektron yoğunluğu bölgelerinin başlangıç, bitiş ve tepe değerleri (sarı renkle gösterilen) R(Å) ile gösterilen sütunda üçerli gruplara ayrılarak gösterilmiştir. Seçilen herhangi bir tabaka için üçerli olarak gösterilmiş herhangi bir grubu ele aldığımız zaman ilk değer ile son değer arasındaki R(Å) değeri bize o tabakanın kalınlığını verir. Ardışık olarak seçtiğimiz iki tabakanın sarı renkle gösterdiğimiz tepe değerleri arasındaki farklar ise bu iki tabaka arasındaki mesafe bilgisine ulaşmamızı sağlar. Ayrıca elektron yoğunluğu içermeyen bölgelerin varlığı uzaklık dağılımının fonksiyonundaki histogramları incelediğimizde açıkça görmekteyiz. Bu elektron yoğunluğu olmayan bölgeler alttaş üzerinde filmin homojen olarak dağılmadığını, bunun yerine periyodik aralıklarla alttaş üzerinde tabakalı yapılar halinde toplandığını söyleyebiliriz. Ayrıca elektron yoğunluğu içermeyen bölgelerin başlangıç ve bitiş değerlerini hesaplayarak tıpkı tabaka kalınlığını bulabildiğimiz gibi bu bölgelerinde kalınlık bilgisine ulaşabiliriz. Fit eğrisine daha yakından bakıldığında (Şekil 3.4' de daha detaylı gösterilmiştir.) görülen piklere karşılık gelen q değerlerinden yararlanarak, toz kırınım desenindeki kristalografik düzlemler hesaplanmıştır.

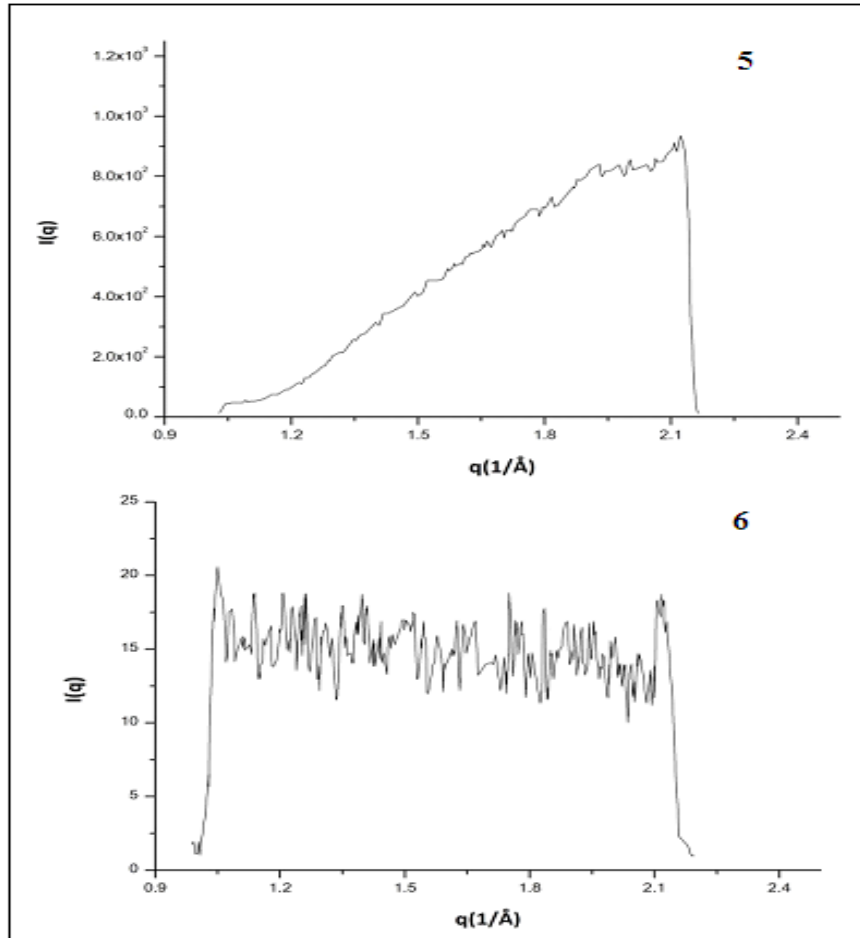
Çizelge 4.1'de en iyi yapı dağılımını veren bölgenin en büyük değeri maks büyüklük ile ifade edilmiştir. Maksimum büyüklüğün değeri; Igor Pro 5 programı ile yapılan arıtma işleminin sonunda elde edilen fit eğrisinin sonlandığı değere karşılık gelir.

Çizelge 4.1 5 nolu örneğin İgor Pro 5 ile yapılan fit işlemi ve çift dağılım fonksiyonu



5 nolu örneğin Çizelge 4.1 den de görüldüğü üzere, 7 büyük grup tabakaya sahip olduğu ve bunların da her birinin 4 iç tabakadan oluştuğu belirlenmiştir. Maksimum

tabaka kalınlığı 105 nm, ortalama nano oluşum büyüklüğü 40 nm olarak ölçülmüştür. Ayrıca hem kristalografik düzlemler, hem de nano boyutlu tabakalar arası uzaklıklar, aynı çizelgede ayrıntılı biçimde verilmiştir. Benzer çalışma 6 nolu örnek için yapıldığında her biri 1-3 aralığında katman içeren 21 tabakadan oluşmuş bir yapı ile karşılaşılmıştır. Mavi çizgi ile belirtilen ve kırmızı verilere uyumu araştırılan yapı modelinin arıtımları sonucunda her iki örnek için ulaşılan ki-kare değerleri kabul edilebilir (1-6) aralıkta bulunmaltadır.



şekil 4.1 5 ve 6 nolu örneklerin WAXS profilleri (6 nolu örneğın daha iyi oluştuğu görölmektedir.)

Tabaka yüzey ve ara yüzey morfolojilerinin incelenmesinde bölüm 4.2' de incelenen örnekler daha iyi sonuç verdiğinden o örnekler üzerine odaklanılmıştır. şekil 4.1' de ise bu gruptaki örneklerin kaydedilen WAXS desenleri görölmektedir.

Çizelge 4.2 6 nolu örneğin Igor Pro 5 ile yapılan fit işlemi ve çift dağılım fonksiyonu



4.2 PECVD-SİLİSYUM-ALTOKSİT ($a\text{-SiO}_x\text{:H}$, $x < 2$) İnce Filmler

PECVD-SİLİSYUM-ALTOKSİT ($a\text{-SiO}_x\text{:H}$, $x < 2$) ince filmler Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümünden Yrd. Doç. Dr. Akın Bacioğlu tarafından Amorf Yarıiletkenler Laboratuvarında üretilmiştir.

Hidrojenlendirilmiş amorf silisyum ($a\text{-Si:H}$), farklı yasak enerji aralıklı ve elektronik özelliklere sahip malzemeler üretilmesi amacıyla, karbon, azot ve oksijen gibi elementlerle alaşımlanabilmektedir (Street, 1991). Hidrojenlendirilmiş amorf silisyum-oksijen alaşımları diğer alaşımlar içinde elektriksel özellikler bakımından ayrıcalıklıdır (Rossi v.d., 1996, Janotta v.d., 2002, Bacioğlu, 2002). Yasak enerji aralıkları 1,7-3,2 eV arasında değiştirilebilir ve yüksek yasak enerji aralıklarına karşın elektriksel özellikleri, diğer alaşımlara kıyasla, fazla kayba uğramaz (Haga v.d., 1986, Janotta v.d., 2002, Bacioğlu v.d. 2003). Yüksek fotoiletkenliği nedeniyle güneş pillerinde üst pencere malzemesi olarak kullanılmaya adaydır (Matsumoto v.d., 1998).

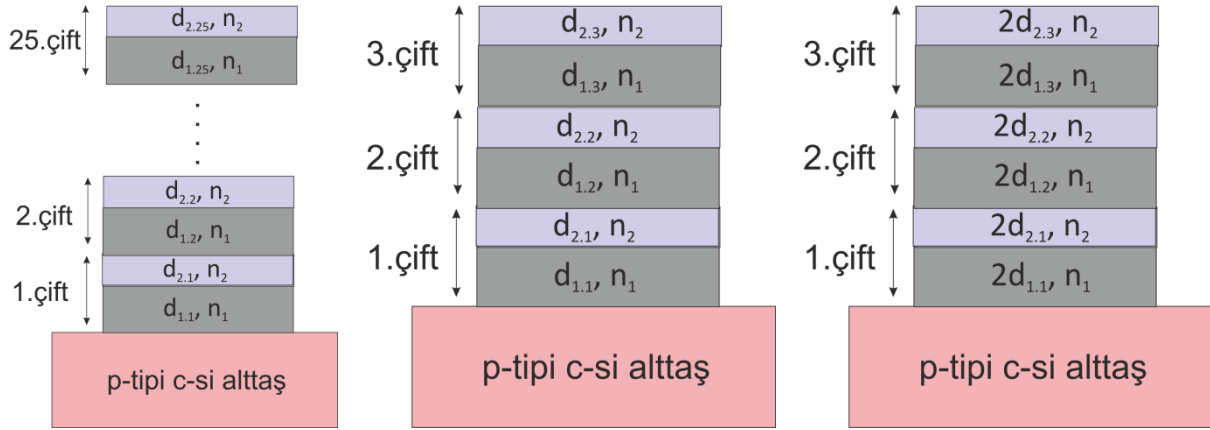
Hidrojenlendirilmiş amorf silisyum-oksijen alaşımı ince filmler, plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD) dizgesinde, hazırlanmıştır. Örnekler, koştut iki elektrot arasına akıtılan gaz karışımının RF plazmasının, elektrotlardan birinin üzerine tutturulmuş alttaşlar üzerine biriktirilmesi ile büyütülmüştür. Alttaşlar deney boyunca değişmez sıcaklıkta tutulmuştur. Toplam kazan basıncı 200 mTorr olarak seçilmiştir.

Örneklerin üretiminde kullanılan RF güç yoğunluğu, bir bilim uzmanlığı tezi (Bacioğlu, 2002) çerçevesinde en uygun deneysel hazırlama koşullarının bulunması amacıyla yapılan çalışmalar ile 70 mW/cm^2 olarak belirlenmiş (Bacioğlu v.d., 2004) ve bu dizgede hazırlanan tüm örneklerde bu güç kullanılmıştır. Gaz akış hızları iğne vanalar yardımıyla ayarlanmaya çalışılmış ve gaz karışım oranları kısmi basınçlar üzerinden hesaplanmıştır. Bu kümenin oluşturulmasında kullanılan PECVD deney düzeneğinin ayrıntıları ve çizimi çalışmalarında verilmiştir (Bacioğlu, 2002; Ay, 2000). Küme 1 örneklerinin hazırlanmasında 300°C alttaş sıcaklığı ve 200 mTorr toplam kazan basıncı, deneyler boyunca değişmez tutulmuştur. Örneklerinin hazırlanmasında 300°C alttaş sıcaklığı ve 200 mTorr toplam kazan basıncı, deneyler boyunca değişmez tutulmuştur. $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ örneklerin büyütülmesinde yapıya katılan

oksijen miktarları, kazan içine akıtılan CO₂ gazının SiH₄ + CO₂ gaz karışımına oranı ayarlanarak değiştirilmiştir.

4.2.1 PECVD-SİLİSYUM-ALTOKSİT (a-SiO_x:H, x<2) İnce Filmlerin SAXS Analizleri

Bu örnekler hazırlanırken, d₁ ve d₂ kalınlıklarına sahip sırasıyla a-SiO_{0.15}:H (% at.[O]=13) ve a-SiO_{0.32}:H (% at.[O]=27) ince filmler, katmanlar halinde ve çift çift büyütülerek çeşitli boyutlara ve tabakalara ulaşılmaya çalışılmıştır. Bu tez kapsamında yapılan analizlerle yine tabaka sayıları, kalınlıkları, homojenlikler, yüzey ve ara yüzey morfolojileri incelenmiştir. Şekil 4.2 ve Çizelge 4.3 bu üç örnekle ilgili bilgiler içermektedir. Örneklerin ara yüzey morfolojilerinin incelenmesinde, Porod bölge verisi kullanılmıştır.



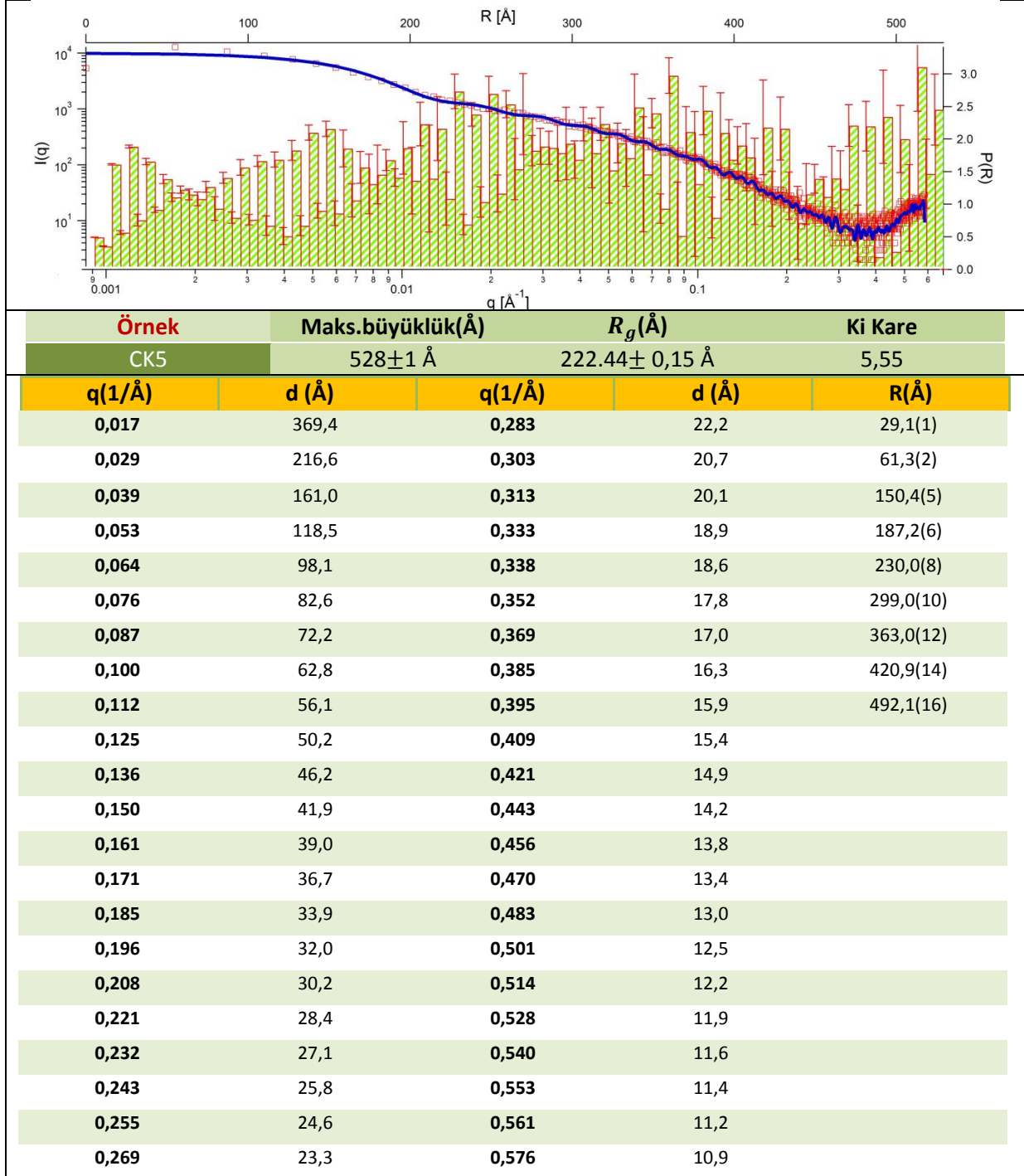
Şekil 4.2 Üç farklı örneğin şematik gösterimi (Soldan sağa, CK5, CK6 ve CK7 örnek kodları kullanılmıştır)

Çizelge 4.3 Hazırlanan örneklerin tabaka kalınlıkları, kırma indisleri ve tahmini film kalınlıkları

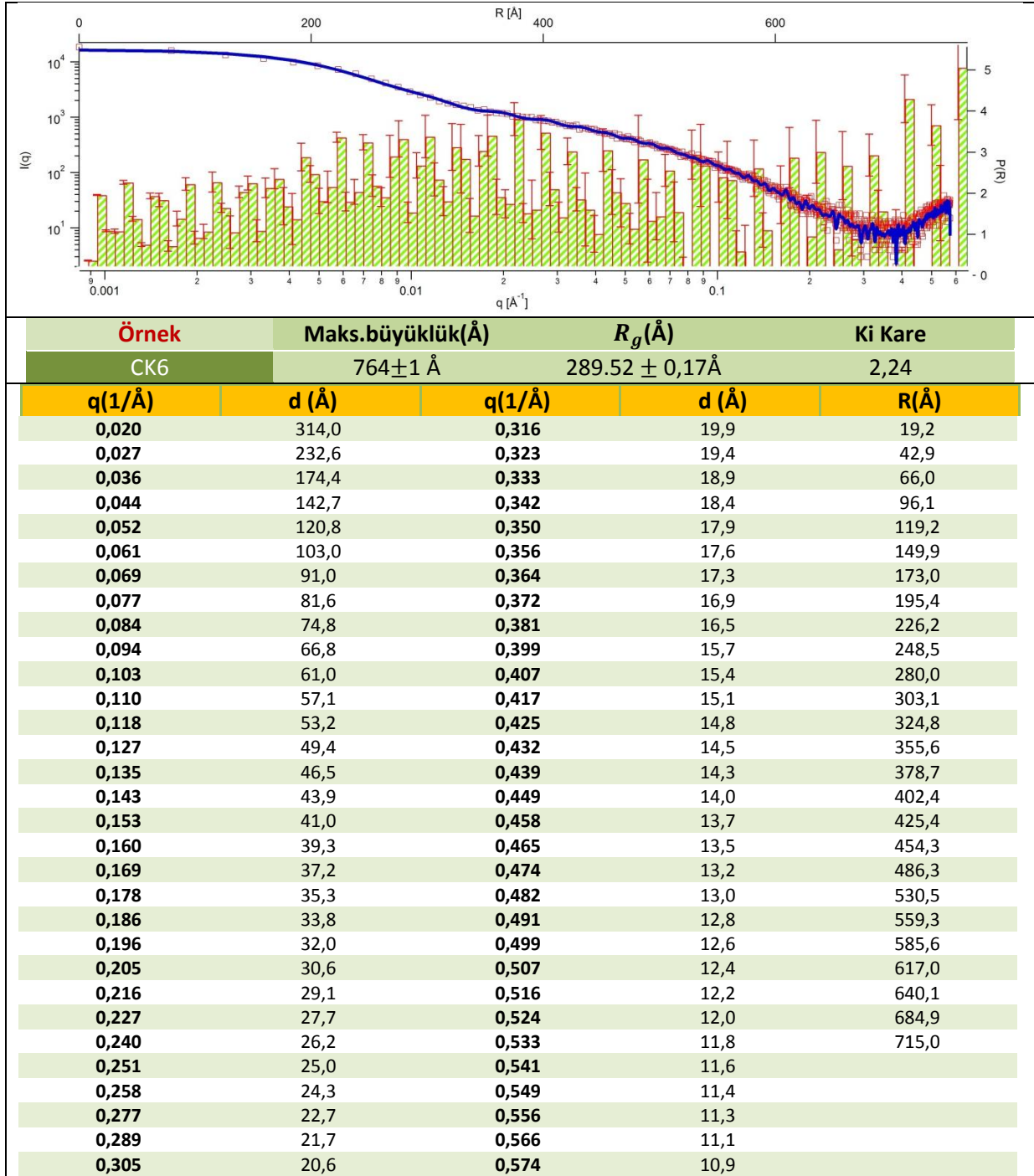
Hazırlanan Örnek	Çift Katman Sayısı	Kalınlık (nm)	Kırma İndisleri (580 nm)	Tahmini Toplam Kalınlık (nm)
CK-5	25 Çift	d ₁ = 61.4 d ₂ = 45.3	n ₁ =2.36 n ₂ =3.20	2670
CK-6	3 Çift	d ₁ = 61.4 d ₂ = 45.3	n ₁ =2.36 n ₂ =3.20	320
CK-7	3 Çift	d ₁ = 122.8 d ₂ = 90.6	n ₁ =2.36 n ₂ =3.20	640

Büyütme işlemi sırasında ilk olarak d_1 ve d_2 kalınlıkları sabit tutularak katman sayısı değiştirilmiştir (CK5 ve CK6). Ardından katman sayısı sabit tutularak d_1 ve d_2 kalınlıkları değiştirilmiştir (CK6 ve CK7). Her bir örnek için elde edilen bilgiler Çizelge 4.4-4.6 da verilmiştir.

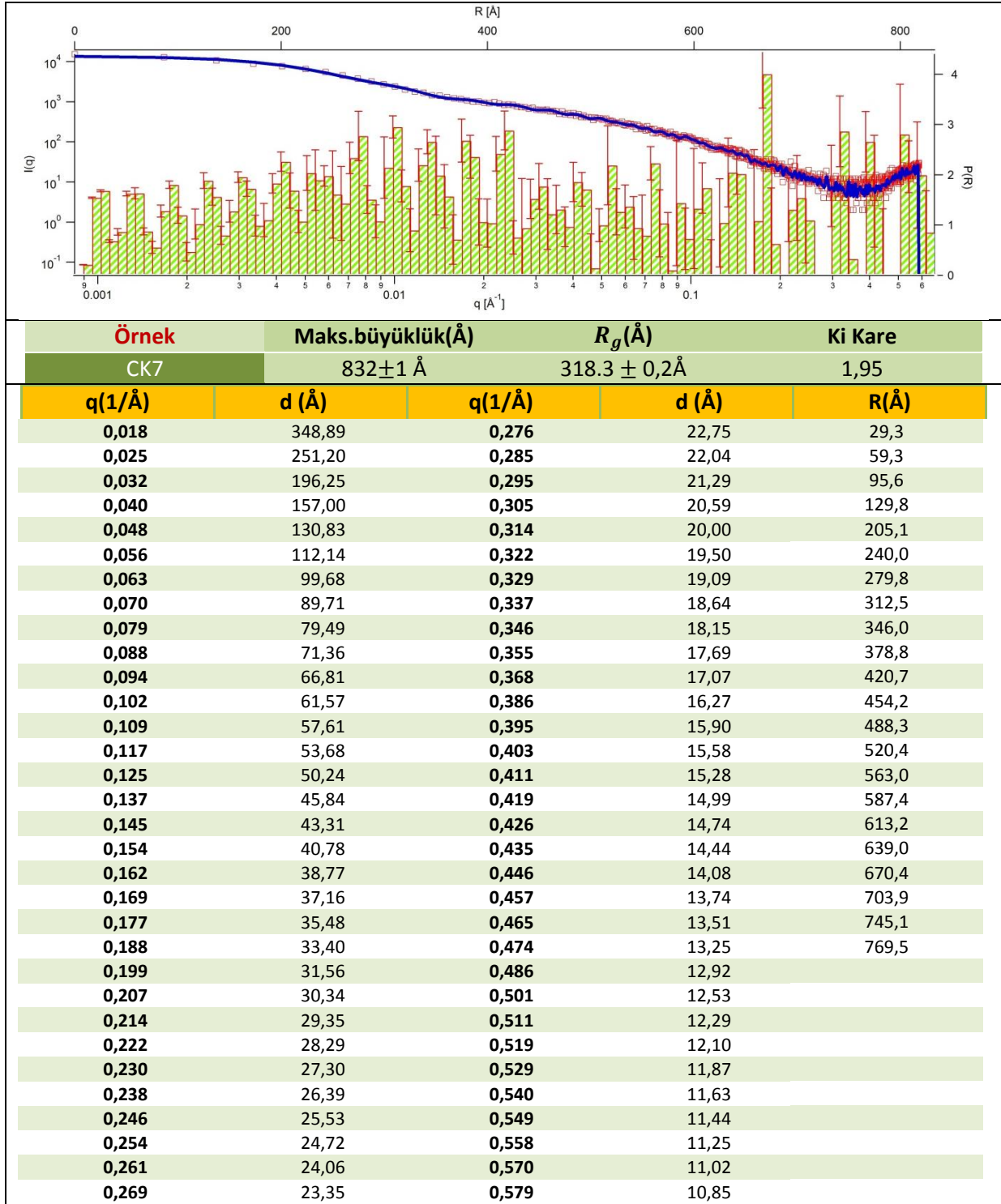
Çizelge 4.4 CK5 nolu örneğin İgor Pro 5 ile yapılan fit işlemi ve çift dağılım fonksiyonu



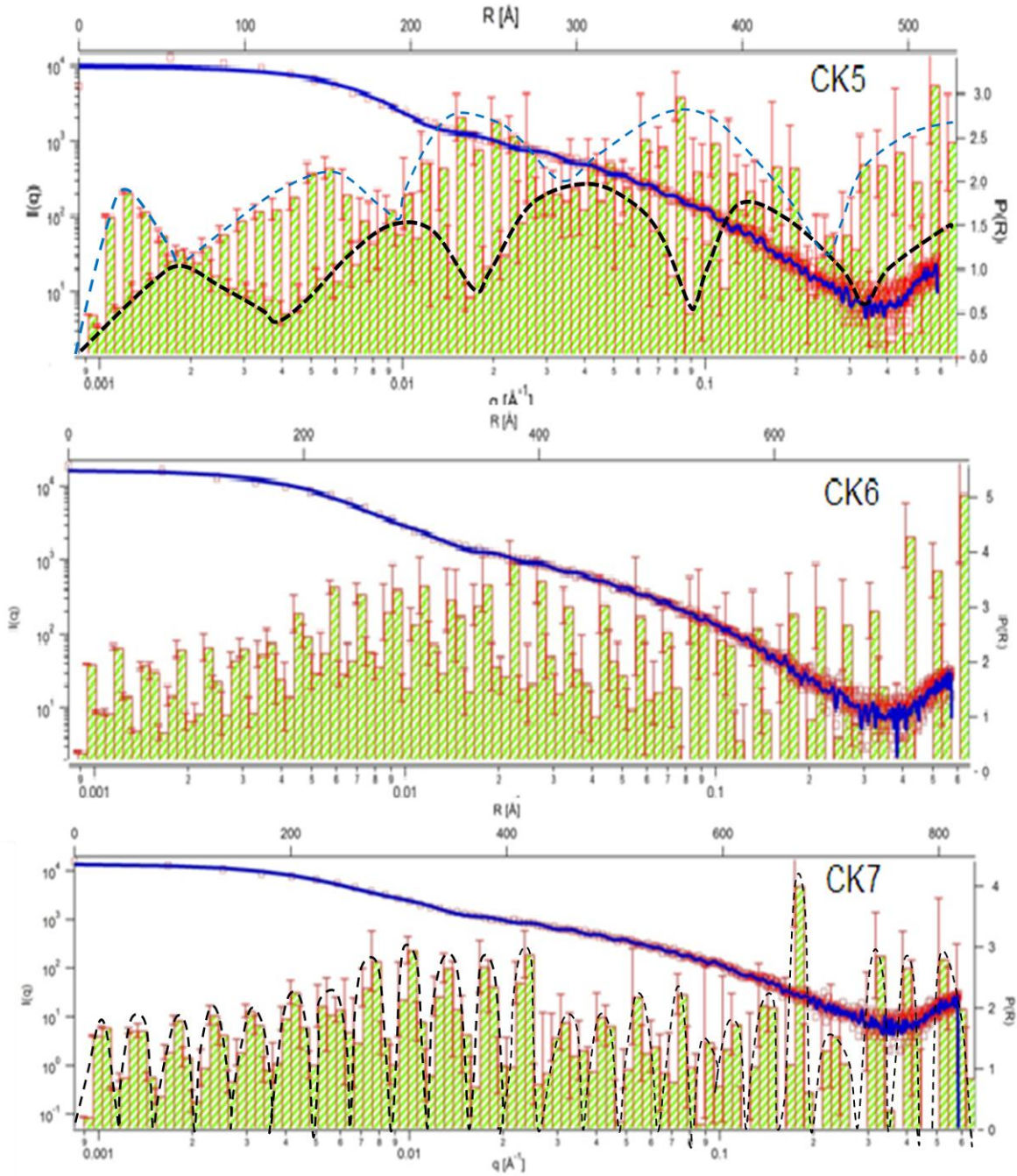
Çizelge 4.5 CK6 nolu örneğin İgor Pro 5 ile yapılan fit işlemi ve çift dağılım fonksiyonu



Çizelge 4.6 CK7 nolu örneğin İgor Pro 5 ile yapılan fit işlemi ve çift dağılım fonksiyonu



Bu üç örnek karşılaştırıldığında en başarılı hazırlanmış örneğin CK7 ile kodlanan örnek olduğu görülmüştür. Şekil 4.2' de örneklerin içerdiği oluşum bölgeleri (Farklı grainler) kesikli çizgilerle gösterilmiştir.

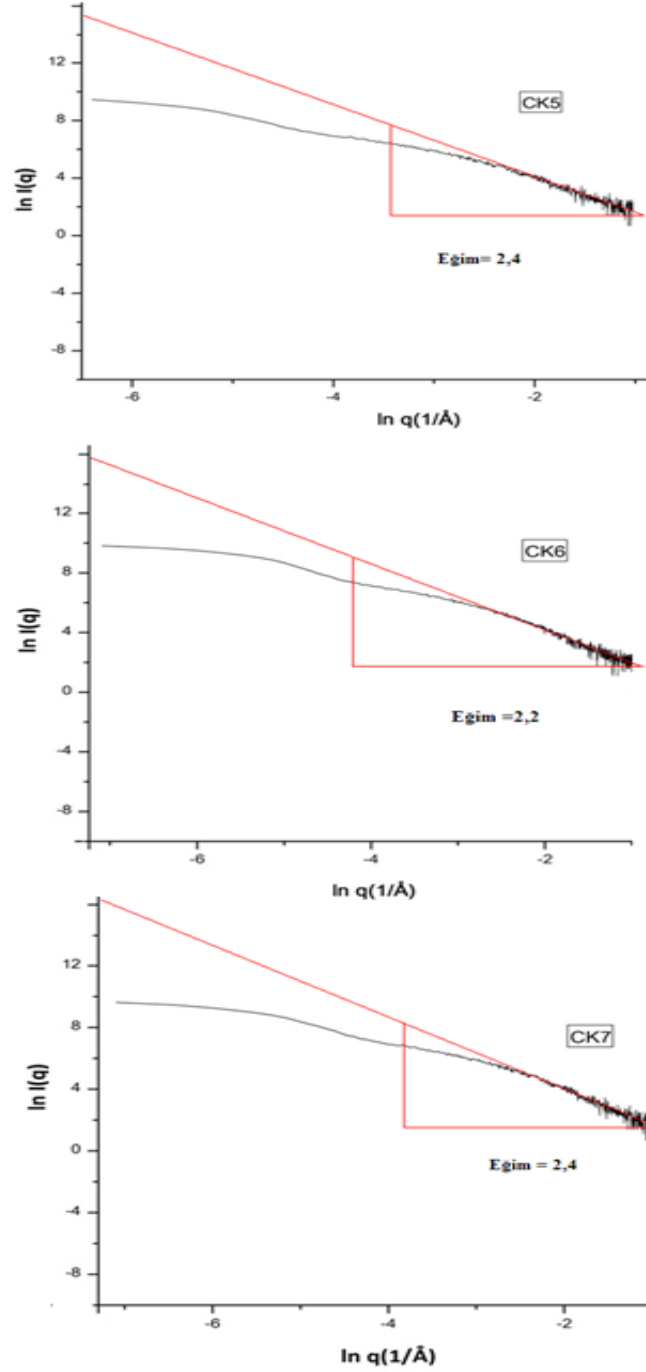


Şekil 4.3 Üç örneğin içerdiği bölgesel oluşumlar

CK5 kodlu örnek kalınlıkları yaklaşık 100 nm olan 10 farklı bölge içerir. Bu bölgelerin siyah kesikli çizgilerle gösterilenleri yaklaşık 10 civarında katman içermektedir.

CK7 kodlu örnekte her biri 2'şer katman içeren 24 düzgün tabaka belirlenmiştir. Bu tabaka kalınlıkları 33,3-34,6 Å aralığında değişen değere sahiptir. Bu tabakalın her biri yine yaklaşık 16 Å kalınlığında 2 alt tabaka içermektedir.

Tabaka ara yüzeylerinin morfolojisi incelendiğinde, daha önce bahsedilen büyük q bölgesi için $\ln I(q)$ - $\ln q$ grafikleri Şekil 4.4' de çizilmiştir. Grafiklerin eğimlerinden ulaşılan Porod sabiti kullanılarak kütle fraktalı bilgisine ulaşılmıştır.



Şekil 4.4 Porod bölge analizi [Eğim, $1 < \text{eğim} < 3$ şartını sağlıyor]

4.3 Silikon Üzerine Mn Katkılı ZnO Nanofiber Kaplanan Örnekler

Çinko oksit (ZnO) yapılar çok kullanışlı elektronik ve optik özelliklere sahiptirler. Özellikle kuvvetli eksiton bağları (i.e 60 meV) ve sahip oldukları bant genişlikleri nedeniyle (oda sıcaklığında 3.37 eV) gaz sensörleri, katalizörler, ince film bazlı elektronik ve elektro-optik aygıtlar gibi birçok uygulamada sıklıkla kullanılırlar. Çinko oksit yapıların içerisine küçük miktarlarda magnezyum oksit gibi metal oksit malzemeler katkılanırsa daha yüksek bant genişlikleri elde edilebilir. Bu durumda da kuantum kuyuları için elverişli yapılar elde etmek mümkün olur.

Daha önce de belirtildiği gibi bu gruptaki örnekler Gazi Üniversitesi'nde Prof. Dr. İbrahim Uslu' nun araştırma grubu tarafından hazırlanmıştır.

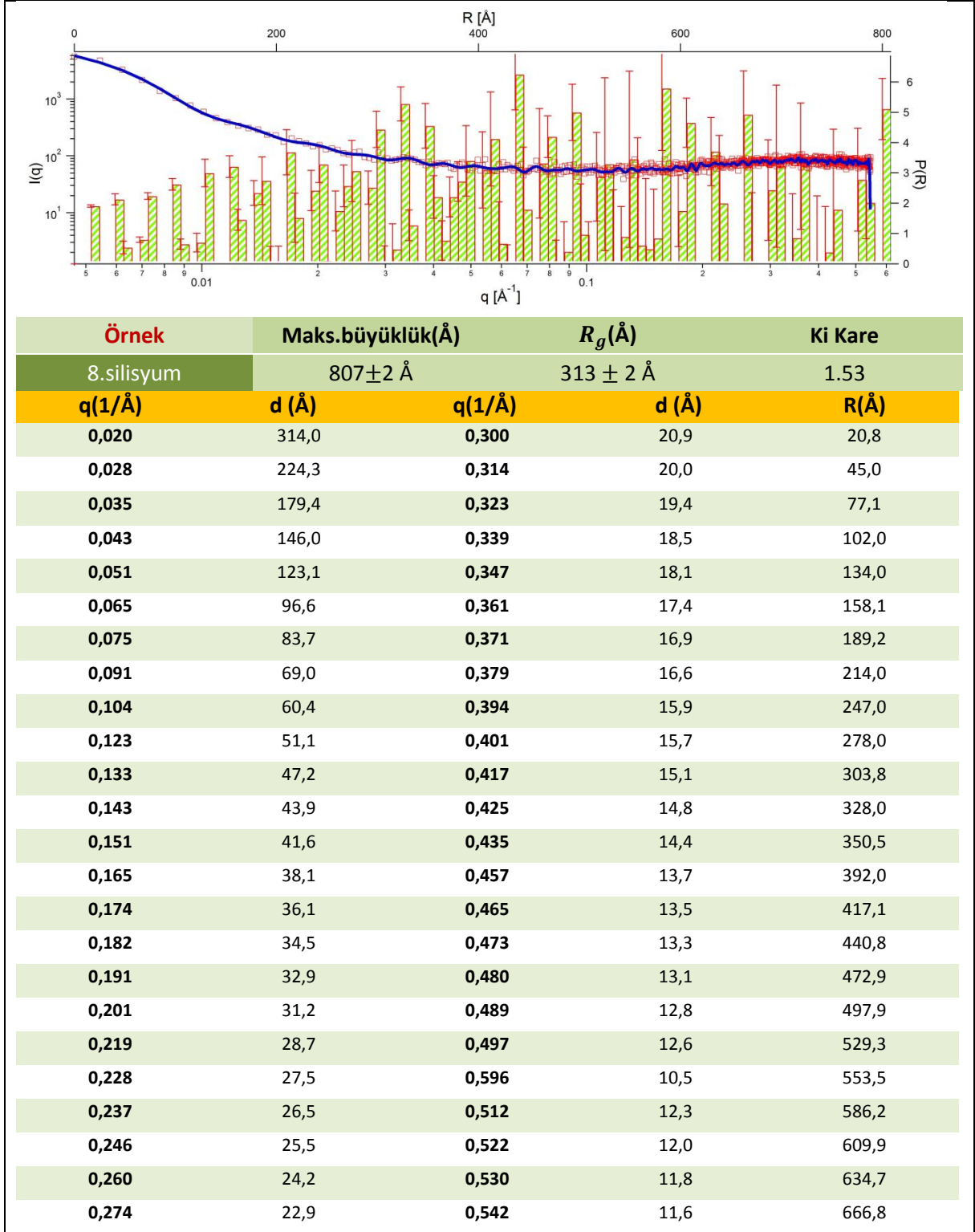
Bu grupta incelenen, 8 ve 9 kodlu örnekler cam ve silisyum alt taşlar üzerine kaplama yapılarak hazırlanmıştır. Kaplama yapılırken kullanılan çinko asetat miktarları tüm örnekler için aynı (2 g) olup 8 ve 9 nolu örneklerde Mangan asetat miktarları sırası ile 0.0315 ve 0.0631 g olarak alınmıştır. Yani 8 nolu örnek daha az Mn ile, 9 nolu örnek ise biraz daha fazla miktarda Mn ile katkılanmıştır. Her iki örnek grubundan dörder kaplama elde edildikten sonra biri ayrılarak diğerleri 300, 400 ve 600 °C de tavlansmıştır.

Bu örnek grubunda,

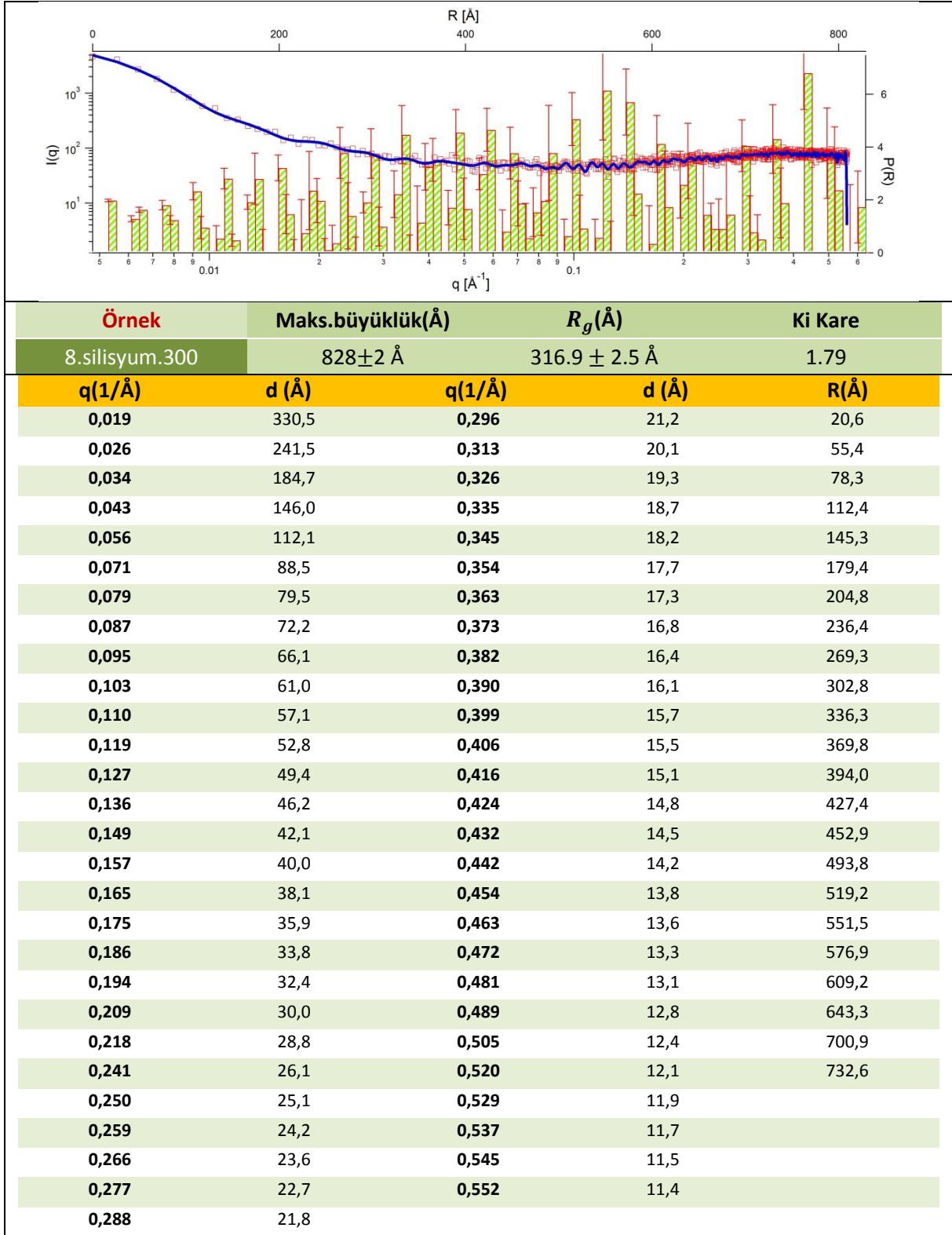
- Her bir film kaplamanın farklı sıcaklıklarda yapısal bilgilerine ulaşılması,
- Cam ve silisyum alttaş yapının, kaplama üzerine etkilerinin karşılaştırılarak incelenmesi
- Farklı miktarlarda Mn katkılamanın, (Silisyum alttaş için) yapılan kaplamaya etkisinin incelenmesi gibi bilgilere ulaşılması amaçlanmıştır.

4.3.1 İnce film kaplama yapılan katkılı örneklerle ilgili analizler

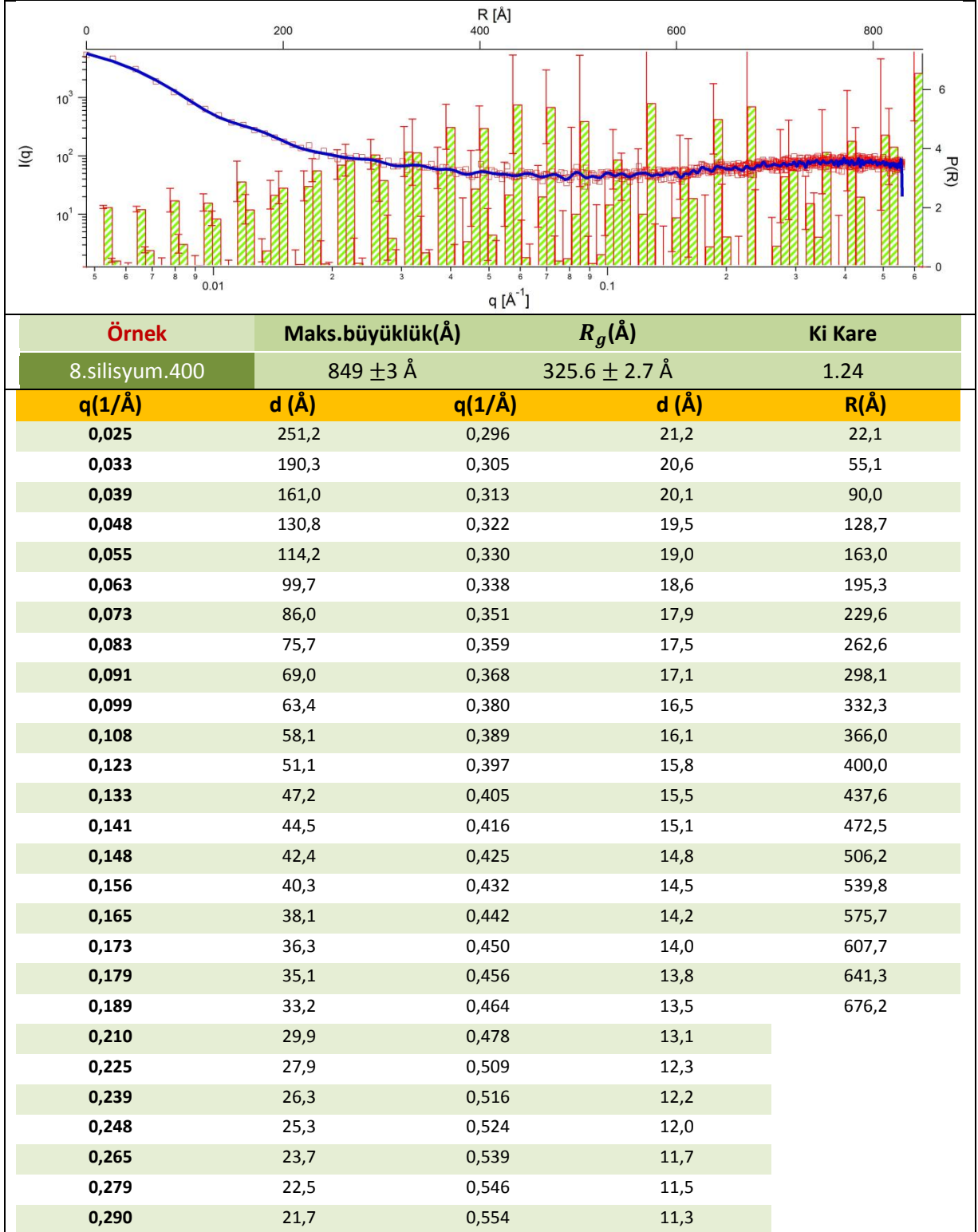
Çizelge 4.7 Silisyum alttaşı üzerine kaplanan yapı bilgileri (8 nolu örnek)



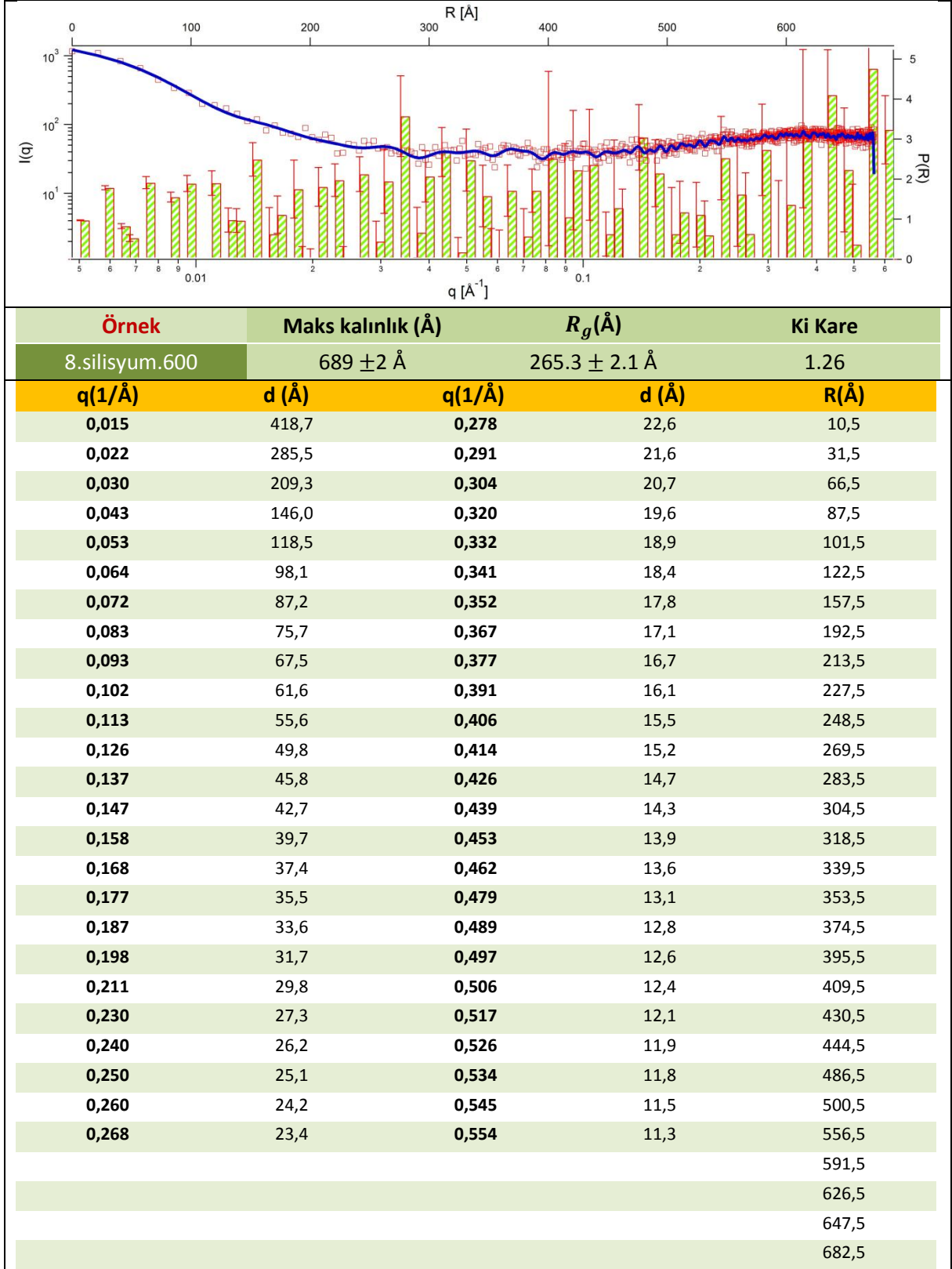
Çizelge 4.8 Silisyum alttaş üzerine kaplanan yapının 300°C de tavlama sonucu elde edilen yapısal bilgiler (8 nolu örnek)



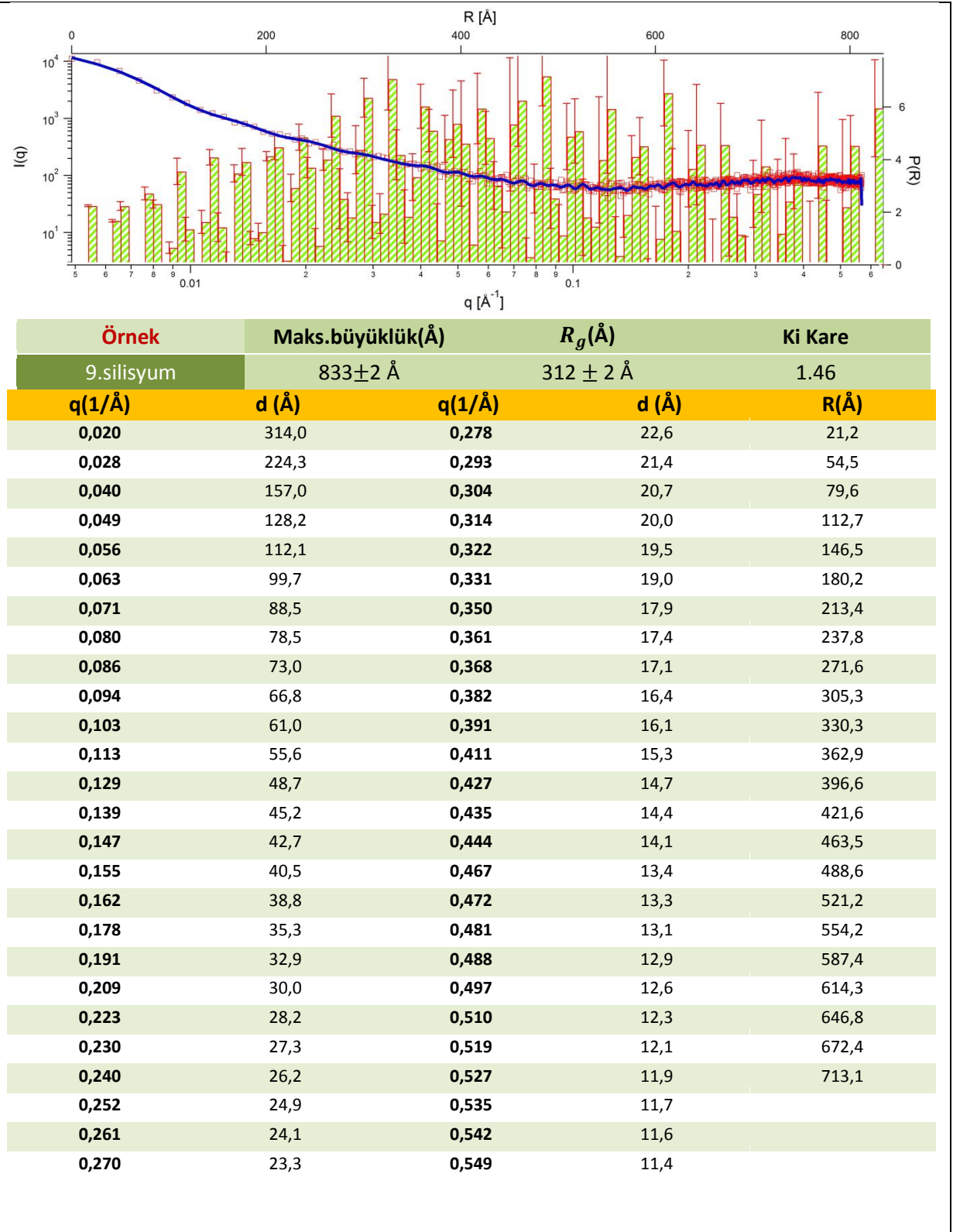
Çizelge 4.9 Silisyum alttaş üzerine kaplanan yapının 400°C de tavlama sonucu elde edilen yapısal bilgiler (8 nolu örnek)



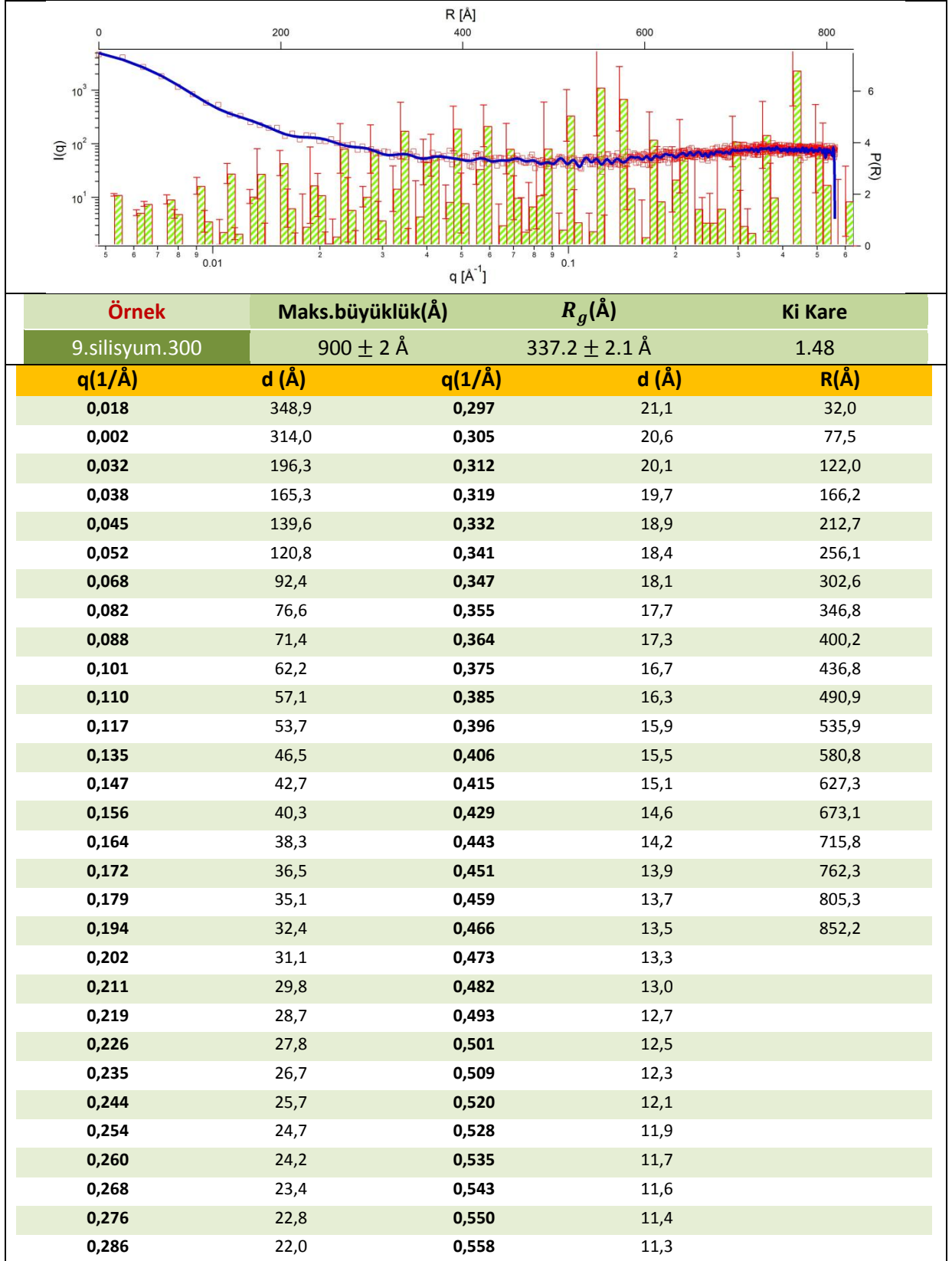
Çizelge 4.10 Silisyum alttaş üzerine kaplanan yapının 600°C de tavlama sonucu elde edilen yapısal bilgiler (8 nolu örnek)



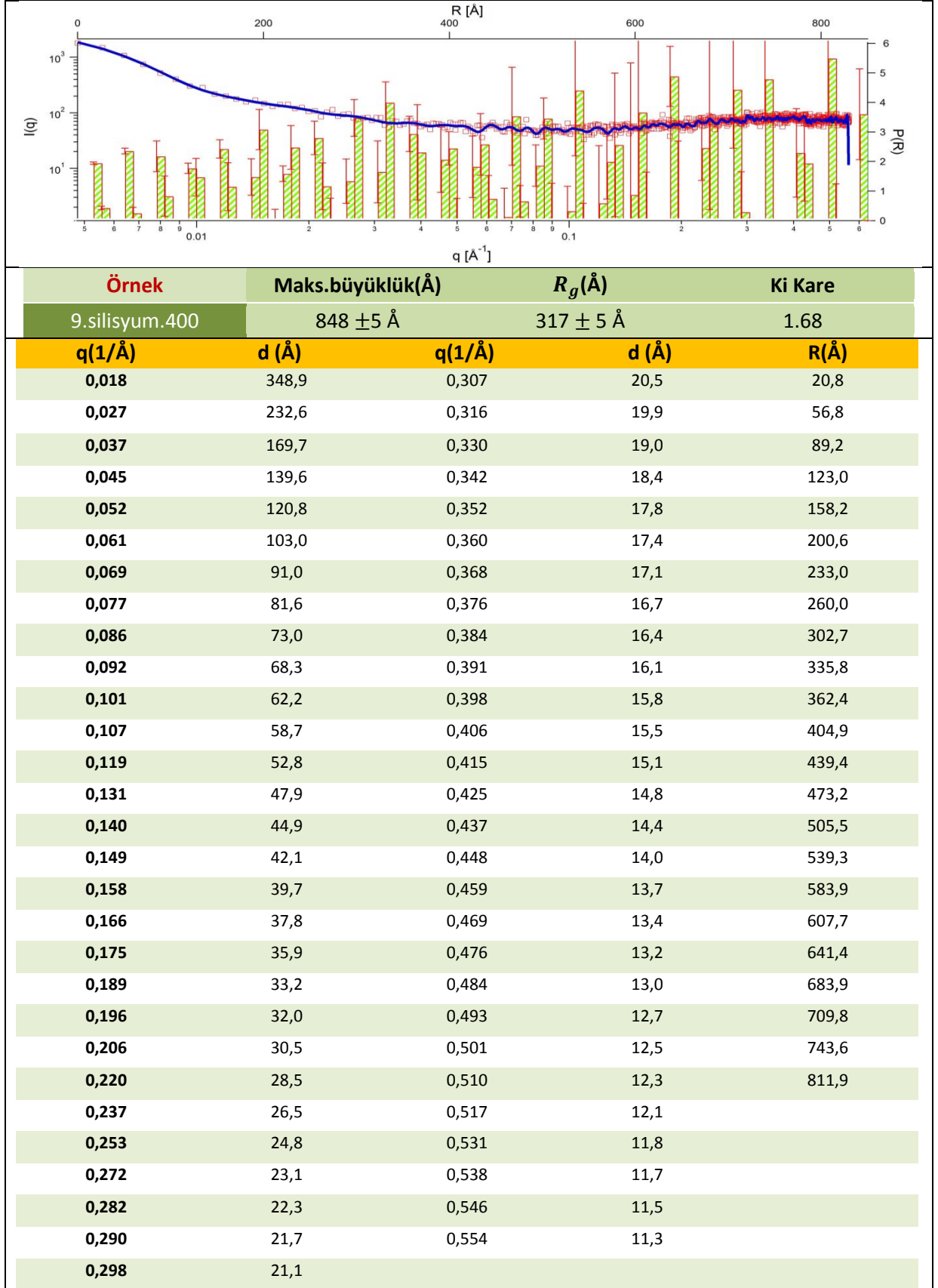
Çizelge 4.11 Silisyum alttaş üzerine kaplanan yapı bilgileri (9 nolu örnek)



Çizelge 4.12 Silisyum alttaş üzerine kaplanan yapının 300°C de tavlama sonucu elde edilen yapısal bilgiler (9 nolu örnek)

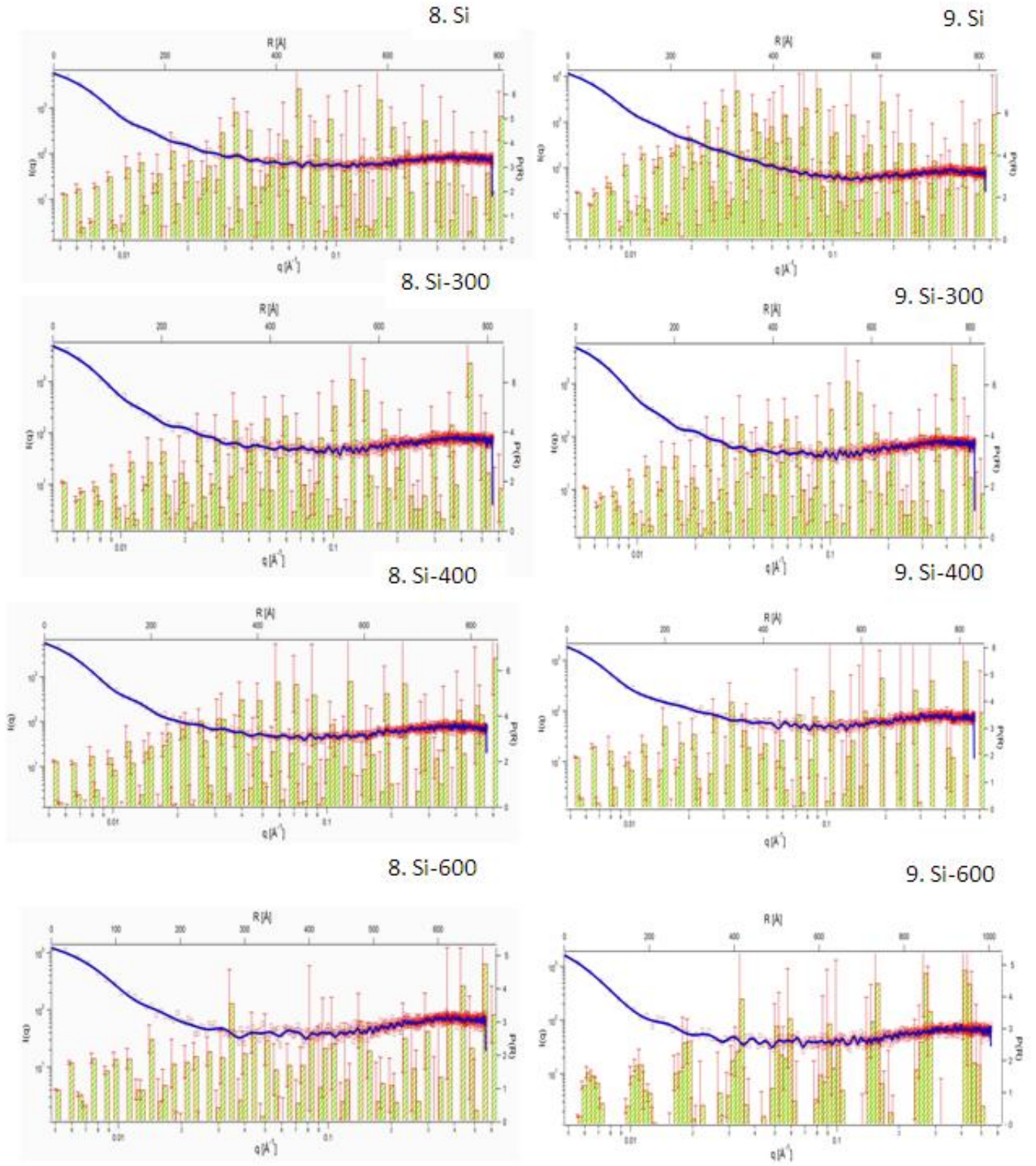


Çizelge 4.13 Silisyum alttaş üzerine kaplanan yapının 400°C de tavllanması sonucu elde edilen yapısal bilgiler (9 nolu örnek)



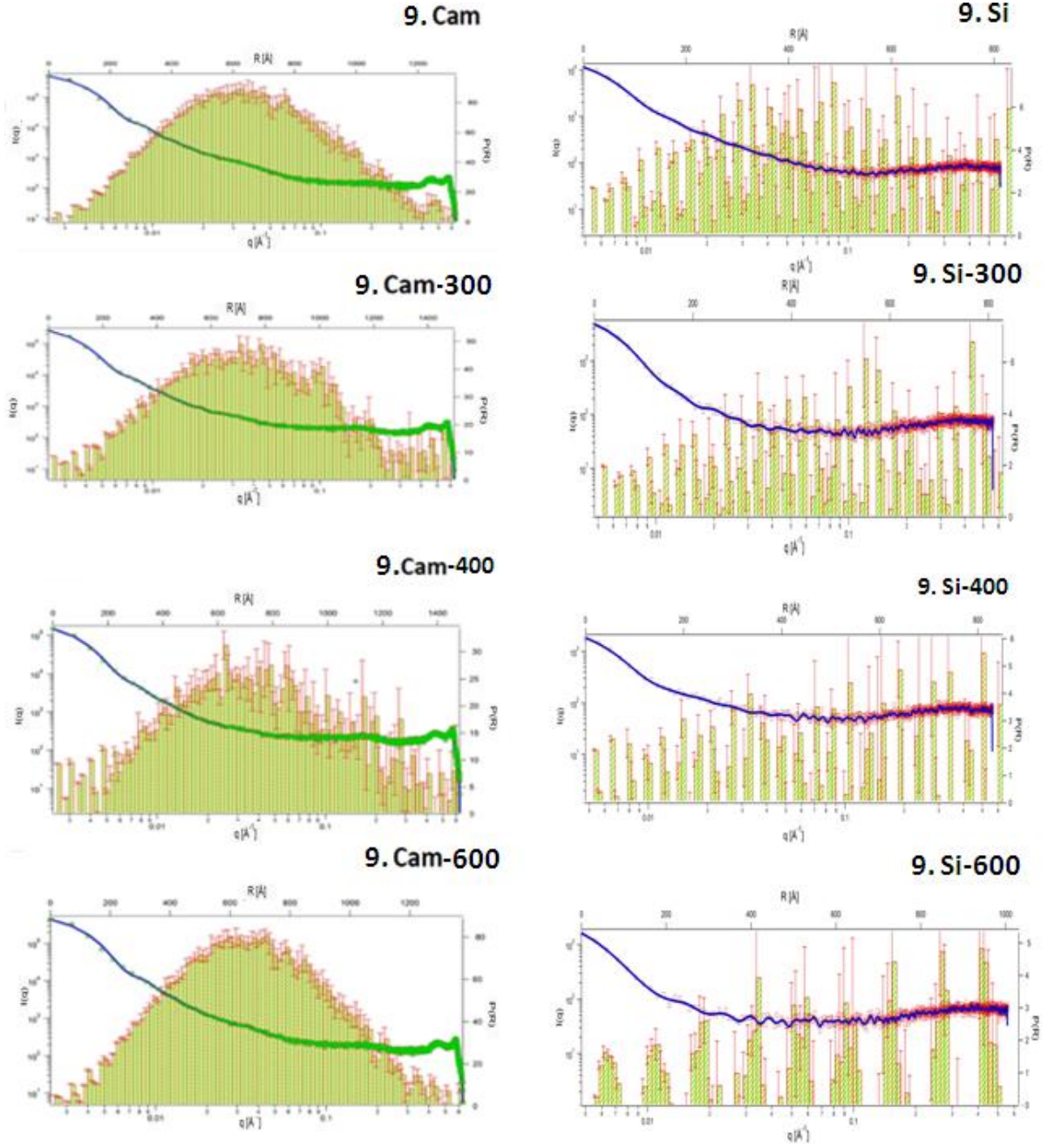
Çizelge 4.14 Silisyum alttaş üzerine kaplanan yapının 600°C de tavlama sonucu elde edilen yapısal bilgiler (9 nolu örnek)





Şekil 4.5 Silisyum alttaş üzerine kaplanan 8 ve 9 nolu örneklerin yapılarının SAXS bölgesindeki karşılaştırmaları

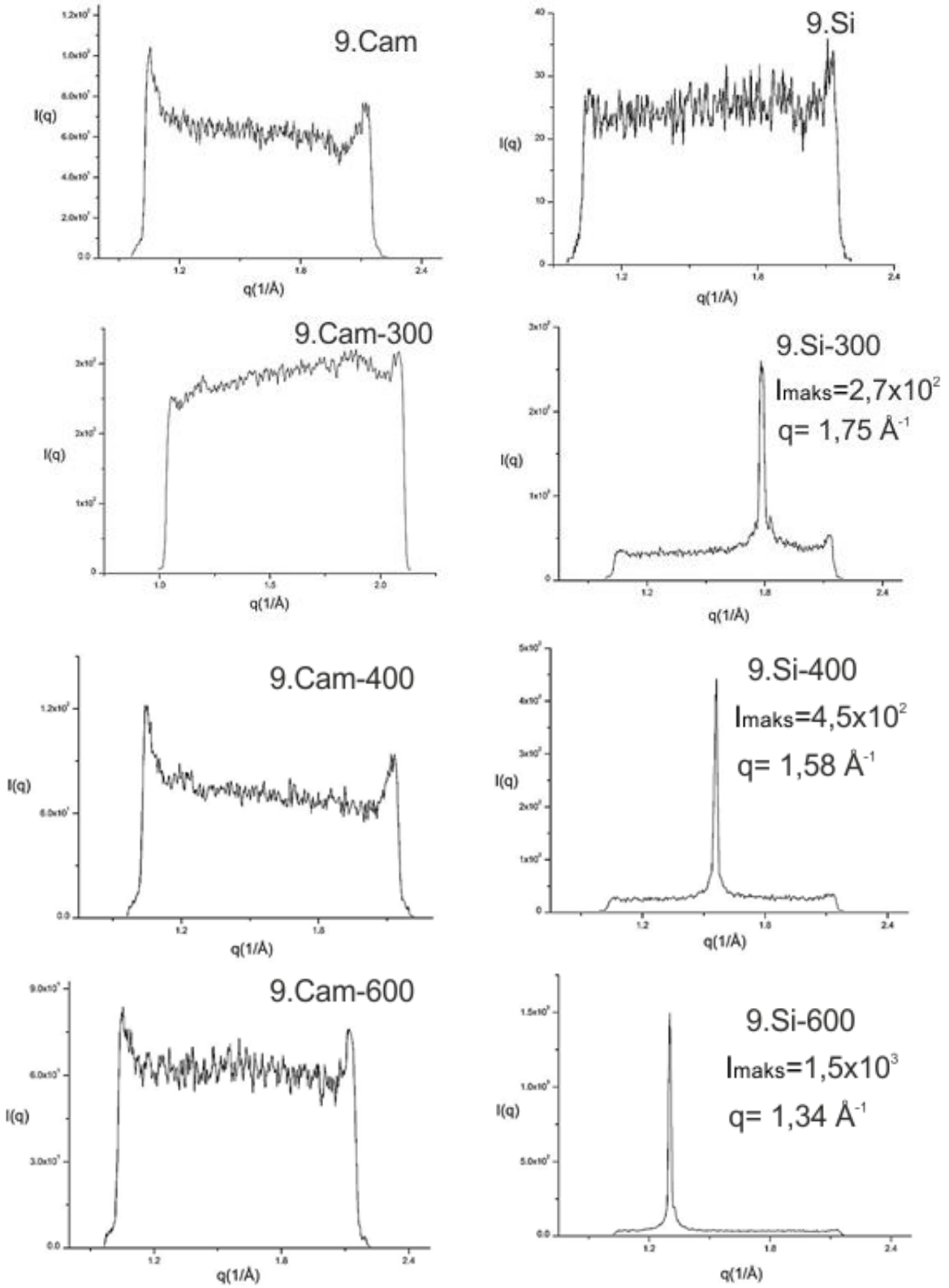
Mn katkılarına arttıkça sıcaklığa bağlı olarak tabakalı oluşumlar bir araya gelmekte ve nano boyutta katmanlı oluşumlar ortaya çıkmaktadır. 9.Si-600 kodlu örnek bu durumla ilgili çok iyi tabakalı yapı vermektedir.



Şekil 4.6 Aynı oranda Mn katkılarının yapıldığı 9 nolu örneğin cam ve silisyum alttaş üzerine kaplama yapılan örneklerin karşılaştırılması

Cam üzerine yapılan kaplamalar homojen bir dağılım göstermektedir. Ancak kaplama yüzeyinde homojen nano oluşuma neden olmak istenirse, cam alt taş tercih

edilmemelidir. Camın etkisi kaplamanın etkisini gölgelemekte ve malzemeye farklı bir özellik kazandıramayacağı öngörülmektedir.



Şekil 4.7 9 nolu örneğin Cam ve silisyum üzerine kaplama farkının WAXS bölgesinde incelenmesi

Silisyum, kübik kristal siteminde (FCC) Fd3m uzay grubunda $a=5,431 \text{ \AA}$ örgü parametresine sahip birim hücre oluşturmaktadır. Örnek sıcaklığı tavlama ile artırıldığında 9.Si-300 kodlu örneğin WAXS deseninde belirgin bir pik $q= 1,75 \text{ \AA}^{-1}$ de (yani $q=2\pi/d$ ilişkisinden) $d= 3,58 \text{ \AA}$ mesafeli kristalografik düzlemlerin oluştuğunu göstermektedir. Kristalografide toz kırınım desenlerinin belirlenmesi, deneysel bulgularla fit edilmesi için yaygın olarak kullanılan CELLREF paket programı (Beta Versiyonu, Laugier ve Bochu, 2004) yardımı ile WAXS bölgesindeki pikin Silisyum kristal yapıdan kaynaklanıp kaynaklanmadığı araştırılmıştır. Kullanılan alttaş için, bilinen kristal birim hücre parametreleri, uzay grubu, açı aralığı ve kullanılan ışın dalga boyu CELLREF programına girişi yapılarak, en küçük kırınım açısı aralığında (111) kristalografik düzlemine ait bir pikin varlığı belirlenmiştir. Bu pik düzlemler arası uzaklığı $3,1356 \text{ \AA}$ olan, $q= 2.002 \text{ \AA}^{-1}$ saçılma vektörünün büyüklüğüne karşılık gelen bir pik olarak tanımlanmıştır. Bu nedenle WAXS deseninde bulunan pikin alt taş kaynaklı değil de, kaplanan filminden geldiği sonucuna ulaşılmıştır.

Bu pik tavlama sıcaklığı arttıkça sırası ile 300, 400 ve 600 °C sıcaklıklar için yine sırası ile maksimum $2,7 \times 10^2$, $4,5 \times 10^2$ ve $1,5 \times 10^3$ a.u şiddet değerine sahip olmaktadır. Konumları artan sıcaklıkla küçük q bölgesine yani SAXS bölgesine doğru kayan (düzlemler arası mesafenin büyüdüğü), düzlemlerde yerleşen elektron yoğunluklarının ise artan sıcaklıkla arttığı ve şiddetlerde büyümeye neden olduğu belirlenmiştir. Bir kristal örgüde artan sıcaklık ile düzlemler arası mesafenin artması beklenirken, atomik düzensizlikten dolayı saçılma şiddetinin dağılarak azalması beklenir. Bu durumda şiddetteki artış malzemeye nano boyutta düzenli tabakalar halinde bir yapılanma kazandırılarak bu yapılanma tavlama ile daha da kararlı hale getirilmiştir denilebilir.

5 SONUÇ ve TARTIŞMA

Elde edilen yapısal sonuçlar 4. bölümde her bir farklı grup örnek için “analizler “ başlıkları kapsamında kısaca verilmiştir. Bu sonuçlar, genel çerçevede, aşağıda değerlendirilmektedir.

5.1 Bulgular

Bu tez kapsamında yapılan çalışma ile üç farklı üniversitede, üç farklı araştırma grubu tarafından farklı amaçlar için hazırlanmış tek ve çok katmanlı ince filmler üzerine ilk kez SAXS ve WAXS analizleri yapılmıştır. Aslında küçük X-ışını saçılma deneyleri, bir malzemeye büyük bir pencereden, iyi bir gözlükle (Fourier Analizi ile) bakabilme olanağı sağlar. Büyük yapısal oluşumları görmek için, küçük q bölgesinde toplanan verilerden, küçük oluşumları görebilmek için de büyük q verilerinden yararlanılır. WAXS bölgesinde ise, oluşumların daha da içine girerek moleküler düzeyde düzenli (kristalin) yapı bulunup bulunmadığı eş zamanlı ölçümlerle belirlenebilir.

Böylesi bir analiz ile hem düzenli yapı kaynaklı kırınım, hem de düzensiz yapılardan kaynaklanan saçılma bilgilerine ulaşılır. Bu durum, büyük bir yağlı boya tabloya baktığınızda Vincent van Gogh tarafından iri fırça darbeleri ile yapılan ana resmin içerisinde, çok hassas ince fırçalarla Bruegel gibi ressamlar tarafından mikroskopik boyutlarda yapılan resim bölümlerini görmek gibidir.

Yapılan analizler ile ilgili ulaşılan bulgular genel olarak sıralanacak olursa,

- ilk grupta yapılan analizler, 6 nolu örneğin çok iyi katmanlardan oluştuğu hem SAXS hem de WAXS analizlerinden belirlenmiştir. Katmanlı ince filmler gibi karmaşık yapılarda beklenen WAXS deseni pek çok kırınım pikinin yatay eksen boyunca bir arada olduğu şekillerdir. Nano boyutta kristal düzenlenim istenmediğinde bu piklerin keskin olması beklenir. 6 nolu örnek, bu hali ile X-ışını soğurma durumlarının da incelenmesi doğru olacağı için yüksek akıllı SR ışını kullanılarak daha ayrıntılı bir biçimde karakterize edilebilir.
- İkinci grupta çalışılan CK7 kodlu örnek yine diğer örneklerin yanında teknolojik uygulamalara taşınabilecek bir örnektir. Farklı sıcaklık ve basınç etkileri ile örneğin kararlılığı ve faz geçişleri incelenbilir. Ayrıca bu örnek SR analizleri için istenen özelliklerde olduğu için, optik ve mekanik özellikleri de yine SR merkezlerinde yüksek akıllı X-ışınları kullanılarak araştırılabilir.

Özellikle bu gruptaki örneklerin arayüzey yapıları incelemeye müsaittir. Ara yüzeylerde kütle fraktalları belirlenmiştir. Aynı zamanda ilgili üç örnek için Guinier bölge analizlerinde boyutları 112- 280 Å aralığında değişen çubuk nano oluşumlar gözlenmiştir. Bu nano oluşumlar ara yüzeyde kütle fraktallarının oluşumunu bulgusunu da desteklemektedir.

- Son grup örnekler içinde özellikle Si alttaş üzerine 2 g çinko asetat ve 0.0631 g Mangan asetat kullanılarak yapılan kaplama 600°C ısıtıldığında elde edilen 9.Si-600 kodlu örnek değerli bulunmuştur. Bu örneğin hem SAXS hem de WAXS bölgesinde yapısal değişimlerini eş zamanlı inceleyebilmemiz, hem kristalin yapıda hem de nano boyutta farklı yapısal özellikler taşıması heyecan vericidir.

Tez kapsamında yapılan çalışmalar bir yıl gibi kısa sürede ve SAXS-WAXS yöntemleri ile ilk kez yapıldığı için, elde edilen bu bilgilerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Ulaşılan bilgiler, bizlere, iyi hazırlanmış örnekleri belirleyebilme ve teknolojik kazanımlar için ileri analizlere taşıma olanağını sağlamaktadır. Özellikle, Sinkrotron Işın kullanımı ile yapılan çalışmalarda alan detektörler de kullanılabilirdiği için yönelime bağlı saçılma verileri, çok daha ayrıntılı analizler yapılmasını sağlar (Babkevich v.d., 2002). Bu tür örnekler için SR kullanımının bir diğer avantajı, SAXS demet hatlarında, ince filmler için yapılan, tamamlayıcı bilgilere ulaşılmasını sağlayan, HRXRD (Yüksek çözünürlü X-ışını kırınım) ve X-ışını kırılma-yansıma yöntemlerinin de SWAXS deneyleri ile birlikte yapılabilmesidir (Windower v.d., 2000).

Bu tez kapsamında, SR kullanımı için uygun oldukları belirlenen örneklerle ilgili proje teklifleri hazırlanarak, işbirliği içinde olduğumuz ELETTRA-İtalya ve NSRRC-Tayvan da bulunan SAXS demet hatlarından beamtime isteğinde bulunulabilir.

5.2 Tezin Bilimsel Çıktıları

*Structural Characterization of Thin Films by Using X-Ray Scattering Methods

Semra İde, E.H. Soylu, U. Kazan, A. Kılıç, Y. Ergün

Turkish Physical Society, 27th International Physics Congress, 14-17 September 2010, Istanbul, Turkey. (sözlü sunum)

* Structural Analysis of Nanostructured Materials by A New Installed Laboratory Type SWAXS System

Ural Kazan, S. İde, E.H.Şen, I. Orujalipoor, C. Tükel

Turkish Physical Society, 28th International Physics Kongress, Bodrum Turkey,6-9 September 2011, 03_OP54 (Sözlü bildiri)

* Synchrotron Radiation Requirement for X-ray Analysis at Hacettepe University

Ural Kazan, Zeynep Gürlük, Semra İde, Süheyla Özbey

First International Workshop on Machine and Research Aspects of the proposed Turkish Light Sources, 4-6 July 2011, Istanbul, Turkey (Poster Bildiri)

* Structural investigation on InAs-GaSb thin films

Ural Kazan, Ayça Güzel, Abidin Kılıç, Caner Tükel, Semra İde, Yüksel Ergün

XXII Congress and Assembly of the International Union of Crystallography (IUCr 2011), Madrid, Spain, 22-30 Ağustos 2011, MS04.P08 (C237) (Poster Bildiri)

Kaynaklar Dizini

- Aksay I.A., Trau M., Manne S., Hanma I., Yao N., Zhou L., Fenter P., Eisenberger P.M., Gruner S.M., 1996, Biomimetic Pathways for Assembling Inorganic Thin Film, Science, Vol 273
- Als-Nielsen J., McMorrow D, 2000, Elements of Modern X-ray Physics, John Willey&Sons, New York
- Ay, İ., 2000, Hidrojenlendirilmiş amorf silisyum-azot alaşımı ince filmlerin optik ve elektronik özellikleri, Bilim Uzmanlığı Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 75s.
- Babkevich, Cowley R A., Mason N.J., 2002, X-ray scattering from epitaxial GaSb/InAs thin films below and above the critical thickness, Journal of Physics: Condensed Matter , 14, 30 .
- Bacıoğlu, A ., 2002, Hidrojenlendirilmiş Amorf Silisyum-Oksijen ($a\text{-SiO}_x\text{:H}$ $x<1$) Alaşımlarının Elektronik ve Optik Özellikleri, Bilim Uzmanlığı Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 72s.
- Bacıoğlu, A ., Kodolbaş. A.O. ve Öktü, Ö., 2004, Optimisation of the RF power density to obtain good quality hydrogenated amorphous silicon films in a home-made glow discharge system, Optical Materials, 25, 335-339.
- Bagnall D. M., Chen Y. F., Zhu Z., T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen, and T. Goto, Appl. Phys. Lett. 70, 2230 1997].
- Batat P., 2008, Bazı Hidrojellerin ve Polimerlerin Kaplı Nanomanyetik Parçacıkların Yapılarının Saks Yöntemi ile İncelenmesi, Hacettepe Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi.
- Bedja I., Hotchandani S., Kamat P.V., 1994, Preparation and Photoelectrochemical Characterization of Thin SnO_2 Nanocrystalline Semiconductor Films and Their Sensitization with Bis(2,2'-bipyridine) (2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid)ruthenium(11) Complex, *J. Phys. Chem.*, 98, 4133-4140

- Birkholz, M. 2006, Thin Film Analysis by X-Ray Scattering, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- Born, E. W. 1999, Principle of Optics, Cambridge University Press, New York
- Box G.E.P., Hunter W.G., Hunter J.S., 1978, Statistics for Experimenters, JohnWiley & Sons.
- Camarero J., Graf T., Miguel J.J., Miranda R., Kuch W., Zharnikov M., Dittschar A., Schneider C.M., Kirschner J., 1996, Surfactant-Mediated Modification of the Magnetic Properties of CoyCu(111) Thin Films and Superlattices, Phy. Rev. Let. Vol 76, 23
- Chien A.T., Speck J.S., Lange F.F., Daykin A.C., Levi C.G., 1995, Low temperature/low pressure hydrothermal synthesis of barium titanate: Powder and heteroepitaxial thin films, J. Mater. Res., Vol. 10, 7
- Clark J. C., 1987, Microstructure of Physically Crosslinked Polymer Gels, Thesis for Doctor of Philosophy, Faculty of the Graduate School, University of Minnesota, p311
- Clarke D. R., 1999, J. Am. Ceram. Soc. 82, 485,
- Debye, P. 1915, Zerstreung von röntgenstrahlen. Scattering from noncrystalline substances. Ann. Phys 46, 809-823.
- Debye, P. and Bueche, A. M., 1949, J. Appl. Phys., 20, 518
- Dubček P., , 2005, Nanostructure as seen by the SAXS, Vacuum, Volume 80, 1-3.
- Dyson, N. A. 1973, X-rays in atomic and nuclear physics. Longman.
- Flannery B.P., Teukolsky S.A., and Vetterling W.T., 1988, Numerical Recipes in C, Cambridge University Press.
- Francz G., Schroeder A., Hauert R., 1999, Surf. Interface Anal. 28, 3

- Glusker J.P., Trueblood K.N., 1972, Crystal Structure Analysis, Oxford University Press, London, Toronto
- Guinier, A., Fournet, G., 1955, Small Angle Scattering of X-Rays. New York: Wiley.
- Guinier, A., 1963, X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect and Amorphous Bodies, Freeman, San Francisco,
- Haga, K., Yamamoto, K., Kumano, M. ve Watanabe, H., 1986, Wide optical gap a-Si:O:H Film Prepared from SiH₄-CO₂ Gas Mixture, Japan.J.Appl.Phys. 25-1(1986)L-39-L41.
- Holý, U. P. 1999, High-resolution X-ray scattering from thin films and multilayers, Sprinberg - Verlag, Newyork
- Janotta, A., Janssen, R., Schmidt, M., Graf, T., Görgens, L., Hammerl, C., Schreiber, S., Dollinger, G., Bergmaier, A., Stritzker, B. ve Stutzmann, M. 2002, Dependence of the doping efficiency on material composition in n-type a-SiO_x:H, J.Non-Cryst.Solids 299–302 (2002) 579–584.
- Johnston R.L., 2002, Atomic and Molecular Clusters. London: Taylor & Francis.
- Jianguo D. ve Braun M., Diamond Relat. Mater. 4, 936 ~1995
- Ladd M.F.C., Palmer R.A., 1985., Structure Determination by X-Ray Crystallography, Plenum Press, Newyork
- Kabak, M. 2004, X-Işınları Kristalografisi. Bıçaklar Yayınevi.
- Kagan C.R., Mitzi D.B., Dimitrakopoulos C.D., 1999, Organic - Inorganic Hybrid Materials as Semiconducting Channels in Thin Film Field - Effect Transistors, Vol 286, 5441, 945 - 947
- Kaplan S., Jansen F., Machonkin M., 1985, Characterization of amorphous carbon-hydrogen films by solid-state nuclear magnetic resonance, Applied Physics Letters, Vol 47, 7, 750 - 753

- Laugier J., Bochu B., 2003, CELLREF, Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique de l'École Supérieure de Physique de Grenoble, France.
- Lavcevic M.L., Turkovic A., Dubcek P., Bernstorff S., Nanostructured CeO₂ thin films : A SAXS Study of the Interface Between Grains and Pores, Thin Solid Films, Vol 515, 14, 5624-5626.
- Legrand-Buscema C., Malibert C., Bach S., 2001, Elaboration and characterization of thinfilms of TiO₂ prepared by sol-gel process, Vol 418, 2, 79-84
- Matsumoto, Y., Melendez, F. ve Asomoza, R., 1998, Plasma CVD deposited p-type SiO_x wide bandgap material for solar cells, Sol.En.Mat&Sol.Cells 52 (1998) 251-260.
- Matsuoka M., Jpn. J. Appl. Phys. 10, 736, 1971.
- Mckie D., Mckie. C., 1986, Essentials of Crystallography, Blackwell Scientific Publications, London
- Mitzi D.B., 2001, Thin-Film Deposition of Organic-Inorganic Hybrid Materials, Chem. Mater., 13, 3283-3298
- Monaghan D.P., Teer D.G., Logan P.A., Efeoglu I., ve Arnell R.D., 1993, Surf. Coat. Technol. 60, 525
- Moonen J. ve Vrij A., 1988, Colloid Polym. Sci., 266, 1068
- Müller J., Löthman P., Meyer D.C. , 2004, Small angle X-ray transmission characterisation of nanometer-sized Pt-clusters in a ceramic thin film on metal substrate, Crystal Research and Technology, 40
- Nicolais, G. C. 2005, Metal-Polymer Nanocomposites, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey
- Ohta H., Kawamura K., Orita M., Hirano M., Sarukura N., and Hosono H., 2000, Appl. Phys. Lett. 77, 475

- Pietsch, V. H. 2004, High-Resolution X-Ray Scattering: From Thin Films to Lateral Nanostructures, Springer - Verlag, Newyork
- Popov V.P., Safronov L.N., Nikiforov A.I., 2003, Laboratory of Physical Fundamentals of Silicon Material Science Laboratory of Molecular Beam Epitaxy of Elementary Semiconductors and A_3B_5 Compounds, A.V. RZHANOV INSTITUTE OF SEMICONDUCTOR PHYSICS, Siberian branch of the RAS
- Roeetkile R., 2000, Methods of X-ray and Neutron Scattering in Polymer Science, syf 172,
- Rossi, M.C., Brandt, M.S. ve Stutzmann, M.1996, Optical and electrical properties of $a\text{-SiO}_x$ with visible room temperature PL, Applied Surface Science 102(1996)323-326.
- Saran N., Parikh K., Suh D., Munoz E., Kolla H., Manohar S.K., 2004, Fabrication and Characterization of Thin Films of Single-Walled Carbon *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (14), pp 4462–4463
- Seber G.A.F., Wild C.J., 1989, Nonlinear Regression, John Wiley & Sons.
- Shrager, Richard, 1972, Quadratic Programming for Nonlinear Regression, AdCommunications of the ACM, v. 15, pp. 41-45.
- Sudhama, C., Campbell A.C., Maniar P.D., Jones R.E., Moazzami R., Mogab C.J., Lee J.C., 1994, A model for electrical conduction in metal-ferroelectric-metal thin-film capacitors, Vol 75, 2, 1014 - 1024
- Sinko K., T. V. 2006, Characterization of Porous Nanostructures. Materials Science Forum Vols., 1191-1195.
- Street, R.A., 1991, Hydrogenated amorphous silicon, Cambridge University Press, Cambridge 417p.
- U-Ser Jeng, Chiu Hun Su, Chun-Jen Su, Kuei-Fen Liao, Wei-Tsung Chuang, Ying-Huang Lai, 2009 A small/wide-angle X-ray scattering instrument for

structural characterization of air–liquid interfaces, thin films and bulk specimens, , Journal of Applied Crystallography, ISSN 0021-8898.

Wang M., Schmidt K., Reichel K., Dimigen H., ve Hubsch H., 1992, J. Mater. Res. 7, 667

Zhou B., Liu F., Gu J., 2006, Nano-structure in micro-crystalline silicon thin films studied by small-angle X-ray scattering, Thin Solid Films, 501, 1-2

EKLER

EK1: X-ışını Kırınımı ve Yöntemleri

Aslında bu tez kapsamında yapılan deneyler genel anlamı ile saçılma deneyleri olup, X-ışını kırınımı olaylarını da içeriğinde barındırır. Tez içeriğinde bu iki fiziksel olay ile ilgili karşılaştırmalar yapılmakla birlikte X-ışını kırınımı olayını da açıklamak adına bu bölüm hazırlanmıştır.

Kristal, kendisini oluşturan atom ya da moleküllerin düzenli olarak, tüm uzayı boşluk bırakmadan doldurabilecek bir şekilde periyodik olarak yerleşmeleri ile oluşan katı yapılar olarak tanımlanabilir. Bu mükemmel düzen aynı zamanda farklı simetrik uygulamaları da yapılarında barındırır. Bir X-ışını demeti böyle düzenli bir oluşum üzerine düşürüldüğü zaman genel bir saçılım oluşur ve bu saçılım belirli doğrultularda ve koşullarda gerçekleşen girişim olayını da içerir. Düzenli yapılarda kristalografik düzlemlerde yerleşmiş elektronlar, dolayısı ile atomlar ile etkileşen ışınlar farklı yollar aldıklarından kırınım deseni oluşturabilirler. Bu kırınım olayı ile yapı arasındaki ilişki İngiliz fizikçi Lawrence Bragg tarafından açıklanmıştır. X-ışınlarının kristalden kırınımına uğramasını araştırırken, λ dalga boylu X-ışını demetinin, düzlemler arası mesafesi d olan kristale, Θ açısı yapacak şekilde geldiğinde meydana gelen yapıcı girişim olma şartını,

$$n\lambda = 2d \sin \Theta$$

olarak elde etmiştir. Bu eşitlik Bragg Yasası olarak bilinir ve X-ışını kırınımının temelini oluşturur (Glusker v.d., 1972).

λ : kullanılan x-ışını radyasyonun dalgaboyu,

d : kristal içindeki iki örgüdüzlemi arasındaki mesafe,

n : kırınımın mertebesini gösteren tam sayı,

Θ : gelen ve saçılan ışının düzlem ile yaptığı açı,

olarak verilir ve Şekil 2.11' de gösterilmiştir.

Özetle, dalga boyu bilinen bir X-ışını demeti, düzlemler arası mesafesi d_{hkl} olan bir kristale düşürüldüğünde bu düzlem takımından kırınıma uğrayan ışınların θ_{hkl} kırınım açısında yapıcı girişim oluşturduğu belirlenir. Her bir kristalografik düzlem ancak bir kırınım verisi elde edilmesini sağlar. Simetrik yapılarda bu kırınım verileri bazen çok şiddetli olur, bazen de sönüme uğrayabilir. X-ışını kırınımı sonucu toplanan veriler göreceli şiddetlerdir. Şiddet (I), her yansıma için h , k , l indisleriyle 2θ saçılma açısı değerlerine bağlı olarak elde edilir. Şiddet değerleri, deney sırasında kullanılan sistem ve çevre koşulları ile ilgili olarak bazı düzeltmeler yapıldıktan sonra yapı faktörü olarak tanımlanan bir genlik ifadesine ulaşılmasını sağlar. Yapı faktörü ifadesi, kristal simetrisini de kapsayan birim hücre içeriğinde bulunan atomların cinsi, sayıları ve konumlarını ifade edebilen bir matematiksel bağıntı ile tanımlanır. Bu matematiksel bağıntının kompleks konjügesi ile çarpımı kırınım şiddet verisi ile ilişkilidir.

Kısaca, şiddet, d_{hkl} , kırınım açıları, simetri bilgisi (uzay grubu) ve faz belirleme yöntemleri yardımı ile üç boyutlu elektron yoğunlukları elde edilerek yapı analizi yapılabilir.

Saçılma deneylerinde şiddet ifadesi, kırınım olayında tanımlanan atomik yapı faktörü (f_i) yerine, nano oluşumların form faktörü olarak adlandırılan ve bu oluşumların şeklini ifade eden bir fonksiyon (F) ile ilişkilendirilir. Yapıdaki düzene ve dağılıma göre kırınım analizlerindeki F_{hkl} yapı faktörü ifadesi yerine yine başka bir eşitlik ile tanımlanan S yapı faktörü ifadesi kullanılır.

İşin özünde, hem saçılma hem de kırınım olayları, X-ışınının elektronlarla etkileşimi sonucunda gerçekleşir ve yapıda bulunan elektron yoğunluklarının dağılımı yani yapı hakkında bilgiler içerir.

Özgeçmiş

Adı Soyadı : Ural Kazan

Doğum Yeri : İstanbul

Doğum Yılı : 1986

Medeni Hali : Bekar

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise : Nişantaşı Anadolu Lisesi 2000 – 2004

Lisans : Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü 2004 – 2009

Yabancı Dil : İngilizce

İş Tecrübesi : Araştırma Görevlisi 2010 –